Von einfachen Carbonylverbindungen zu funktionalisierten Carba- und Heterocyclen – Einführung von Fluoralkylsubstituenten mit Hilfe einer Building-Block-Strategie

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades eines

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock

von

Dipl.-Biochem. Stefan Büttner

geboren am 29.08.1982 in Greifswald

Rostock, 28. Januar 2010

urn:nbn:de:gbv:28-diss2010-0106-5

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Chemie der Universität Rostock von Mai 2007 bis Januar 2010 angefertigt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Peter Langer, Institut für Chemie, Universität Rostock

Zweitgutachter: Prof. Dr. Günter Haufe, Organisch-Chemisches Institut, Universität Münster

Datum der Verteidigung: 06. Juli 2010

ERKLÄRUNG

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen dazu verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Stefan Büttner

Rostock, den 27.01.2010

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das Potential von fluorierten Carbonylverbindungen hinsichtlich der Synthese fluorierter Aromaten und Heterocyclen untersucht. Ausgehend von fluorierten 1,3-Dicarbonylverbindungen konnten erfolgreich fluoralkylsubstituierte Phenole und Biaryle, γ-Alkyliden-butenolide sowie oligocyclische Verbindungen wie Fluorene, Dihydrophenanthrene, Dibenzofurane, Benzochromene und Indane synthetisiert werden. Des Weiteren wurden fluorierte 1,3,5-Tricarbonyl-verbindungen sowie strukturell verwandte fluorierte Pyran-4-one dargestellt und erfolgreich in der Synthese fluorierter Pyrazole eingesetzt. Alle Produkte, ausgenommen 6-(*n*Heptafluorpropyl)-2-methyl-4*H*-pyran-4-on, wurden bisher nicht auf anderem Weg dargestellt und sind durch die gängigen analytischen Methoden charakterisiert worden.

Aim of the present thesis was the exploration of the synthetic potential of fluorinated carbonyl compounds towards the synthesis of fluorinated carba- and heterocycles. Starting with fluorinated 1,3-dicarbonyl compounds, flouroalkylated phenols and biaryls, γ-alkyliden-butenolides and oligocyclic compounds like fluorenes, dihydrophenanthrenes, dibenzofuranes, benzochromenes and indanes could be obtained successfully. Also fluorinated 1,3,5-tricarbonyl compounds and pyran-4-ones, which can be regarded as structural analogues of 1,3,5-tricarbonyl compounds, have been synthesized and, afterwards, used in the synthesis of pyrazoles. All reported products, except 6-(*n*heptafluoropropyl)-2-methyl-4*H*-pyran-4-one, are not readily available by others methods and have been characterized by various spectroscopic methods.

Danksagung

Ich möchte mich bedanken bei

Herrn Prof. Langer für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante Themenstellung und die stets gewährte Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit,

Herrn Dr. Michalik für die Anfertigung der zweidimensionalen NMR-Spektren und für seine Unterstützung bei NMR-spektroskopischen Fragestellungen,

Herrn Prof. Reinke und Herrn Dr. Villinger für die Anfertigung der Röntgen-kristallstrukturanalysen,

den Mitarbeitern des Servicebereiches des Instituts für Chemie und des Leibniz-Instituts für Katalyse e.V. für die freundliche Zusammenarbeit, insbesondere Frau Schimanski, Frau Goronzi, Frau Weihs, Frau Roßmeisel, Frau Schicht und Frau Dr. Fischer,

bei Dr. habil Lalk für die Untersuchung meiner Verbindungen auf ihre biologischen Aktivitäten und

bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Langer für das angenehme und produktive Arbeitsklima und für die schöne Zeit in Rostock auch ausserhalb der Arbeitszeit, insbesondere bei Anne-Katrin Hallmann, Claudia Vinke, Franziska Bendrath und Willi Desens.

Franziska Bendrath, Dr. Jennifer Hefner und Dr. Martin Hein möchte ich für die Korrektur dieser Arbeit danken.

Meiner Familie und meiner Freundin Nicole danke ich für die immerwährende Unterstützung und den Rückhalt während des gesamten Studiums.

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung 1

II. Synthese fluorierter phenolartiger Verbindungen 8

1. Einleitung 8

2. Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution 9

2.1. Einleitung 9

2.2. Trifluormethylsubstituierte Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution 10

2.2.1. Darstellung der trifluormethylierten 1,3-Diketone mit *n*-Alkylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether 10

2.2.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den *n*-Alkyl-Trifluormethyl-Aromaten 11

2.2.3. Strukturaufklärung der *n*-Alkyl-Trifluormethyl-Aromaten 12

2.2.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 14

2.3. Perfluoralkylsubstituierte Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution 16

2.3.1. Darstellung der perfluoralkylierten 1,3-Diketone mit *n*-Alkylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether 16

2.3.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den *n*-Alkyl-Perfluoralkyl-Aromaten 17

2.3.3. Strukturaufklärung der *n*-Alkyl-Perfluoralkyl-Aromaten 18

2.3.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 21

3. Biaryle 22

3.1. Einleitung 22

3.2. Darstellung der fluoralkylierten 1,3-Diketone mit Arylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether 23

3.3. [3+3]-Cyclokondensation zu den fluoralkylsubstituierten Biarylen 24

3.4. Strukturaufklärung der fluoralkylsubstituierten Biaryle 26

3.5. Diskussion des Reaktionsmechanismus 28

III. Synthese fluorierter Butenolide 29

1. Einleitung 29

2. Darstellung der fluorierten 1,3-Diketone und Überführung in die korrespondierenden Bis-Silylenolether 31

3. Darstellung der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide 32

4. Strukturaufklärung der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide 33

5. Diskussion des Reaktionsmechanismus 35

IV. Synthese fluorierter oligocyclischer Verbindungen 37

1. Einleitung 37
2. Darstellung der fluorierten cyclischen 1,3-Diketone und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether 38
3. Synthese trifluormethylsubstituierter Fluorene 40
3.1. Einleitung 40
3.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten Fluorenen 41
3.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten Fluorene 43
3.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 44
4. Synthese trifluormethylsubstituierter Dibenzo[*b,d*]furane 46
4.1. Einleitung 46
4.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten Dibenzo[*b,d*]furanen 47
4.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten Dibenzo[*b,d*]furane 48
4.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 50
5. Synthese trifluormethylsubstituierter 9,10-Dihydrophenanthrene 50
5.1. Einleitung 50
5.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrenen 51
5.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrene 52
5.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 53
6. Synthese trifluormethylsubstituierter 6*H*-Benzo[*c*]chromene 54
6.1. Einleitung 54
6.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten 6*H*-Benzo[*c*]chromenen 54
6.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten 6*H*-Benzo[*c*]chromene 56
6.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 57
7. Synthese perfluoralkylsubstituierter Indane 58
7.1. Einleitung 58
7.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den perfluoralkylsubstituierten Indanen 59
7.3. Strukturaufklärung der perfluoralkylsubstituierten Indane 60

7.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus 61
8. Funktionalisierung ausgewählter fluorierter oligocyclischer Verbindungen durch Suzuki-Kreuz-Kupplungs-Reaktion 62
8.1. Einleitung 62
8.2. Darstellung der Triflate 62
8.3. Durchführung der Suzuki-Kreuz-Kupplung 63
V. Synthese fluorierter 3,5-Diketoester und Pyran-4-one 65
1. Einleitung 65
2. Fluorierte 3,5-Diketoester 66
2.1. Darstellung der fluorierten 3,5-Diketoester 66
2.2. Strukturaufklärung der fluorierten 3,5-Diketoester 68
3. Fluorierte Pyran-4-one 69
3.1. Darstellung der fluorierten Pyran-4-one 69
3.2. Strukturaufklärung der fluorierten Pyran-4-one 71
4. Synthese von N-Heterocyclen auf Grundlage fluorierter 3,5-Diketoester und Pyran-4-one 73
4.1. Darstellung der Pyrazolderivate 73
4.2. Strukturaufklärung der Pyrazolderivate 75
4.3. Erweiterung des Einsatzspektrums der fluorierten 3,5-Diketoester und Pyran-4-one für die Synthese von N-Heterocyclen 77
VI. Zusammenfassung 78
VII. Experimenteller Teil 83
1. Allgemeines 83
1.1. Verwendete Geräte und Techniken 83
1.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften 85
2. Spezielle Synthesen 88
2.1. Synthese fluorierter 1,3-Dicarbonylverbindungen 88
2.2. Synthese fluorierter *n*-Alkyl-Aromaten 93
2.3. Synthese fluorierter Biaryle 113
2.4. Synthese fluorierter α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide 135
2.5. Synthese fluorierter oligocyclischer Verbindungen 141
2.6. Synthese fluorierter 3,5-Diketoester, Pyran-4-one und Pyrazole 169
VIII. Literaturverzeichnis 181
IX. Anhang 188
1. Abkürzungsverzeichnis 188
2. Abbildungsverzeichnis 189

3. Tabellenverzeichnis 193
4. Daten der Einkristallstrukturanalysen 193
4.1. Verbindung 10c 193
4.2. Verbindung 10d 195
4.3. Verbindung 10f 196
4.4. Verbindung 14ad 197
4.5. Verbindung 14ag 198
4.6. Verbindung 20g 199
4.7. Verbindung 22d 200
4.8. Verbindung 23 201
4.9. Verbindung 25a 202
5. Lebenslauf 204
6. Publikationsliste 205

I. Einleitung

Die Chemie hat sich seit ihren Anfängen als generalistische, philosophisch-spirituell orientierte Alchemie stetig in Richtung einer hochspezialisierten Wissenschaft entwickelt, die heute mit ihrem Wirken in den meisten Bereichen unseres Lebens unverzichtbar geworden ist. Gerade in der Entwicklung neuer Pharmazeutika spielt sie eine Schlüsselrolle, seien es neue Antibiotika gegen multiresistente Bakterienstämme oder Therapeutika gegen, infolge zunehmender Lebenserwartung vermehrt auftretende, altersbedingte Erkrankungen zum Beispiel des Herz-Kreislauf-Systems oder des zentralen Nervensystems. Waren potente Heilmittel zu Zeiten der Alchemisten vorrangig Zubereitungen verschiedener Pflanzenbestandteile, deren Wirkung primär auf Erfahrungswerten beruhte, so sind die meisten gegenwärtig eingesetzten Pharmazeutika synthetischen Ursprungs und besitzen scharf eingegrenzte Wirkungen. Sie basieren allerdings nach wie vor auf biogenen Verbindungen, da viele Wirkstoffe Naturstoffanaloga darstellen. Die Bereitstellung effizienter Syntheserouten zu Naturstoffen und ihren Analoga stellt folglich eine der Hauptaufgaben der organischen Chemie im Rahmen der Entwicklung neuer Pharmazeutika dar.

Mit zunehmender Komplexität der gewünschten Syntheseprodukte ergeben sich für lineare Synthesestrategien, bei denen über viele Reaktionsschritte ein Zielmolekül auf-gebaut wird, Probleme, wie abnehmende Gesamtausbeuten, steigender Aufwand durch mehrfache Aufreinigungen oder unerwünschte Nebenreaktionen bei der Einführung funktioneller Gruppen. Viele Zielstrukturen sind über diesen „klassischen" Weg gar nicht zugänglich.

Einen Lösungsansatz für diese Problematik liefert die retrosynthetische Zerlegung der Zielstruktur in relativ leicht zugängliche Synthesebausteine, die auch als Building Blocks bezeichnet werden. Der Vorteil liegt hier zum einen in der deutlich leichteren Funktionalisierung des Zielmoleküls, durch die Verwendung gut verfügbarer und entsprechend funktionalisierter Building Blocks und zum anderen lassen sich mit dieser Methode vergleichsweise einfach Bibliotheken unterschiedlich substituierter Zielstrukturen anlegen, was vor allem für den pharmakologischen Forschungsbereich von großem Interesse ist.

Um von den so dargestellten Building Blocks zur Zielstruktur zu gelangen, müssen in vielen Fällen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen geknüpft werden, wofür der modernen Synthesechemie eine breite Palette von Reaktionen zur Verfügung steht. Friedel-Crafts-Acylierung bzw. -Alkylierung, Aldolreaktionen, Michael-Addition sowie Übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktionen seien hier als Beispiele genannt. Im einfachsten Fall reagieren 2 Moleküle mit je einem reaktiven Zentrum unter Ausbildung eines linearen Produktes miteinander. Für die Synthese von cyclischen Verbindungen bietet sich beispielsweise der Einsatz von Ausgangsstoffen mit zwei Reaktionszentren an, die über eine intramolekulare Cyclisierung zum Produkt führen oder der Einsatz zweier Reaktionspartner, die jeweils zwei Reaktionszentren besitzen und miteinander durch Knüpfung von zwei Bindungen cyclisieren. In der Arbeitsgruppe von Prof. LANGER steht seit einigen Jahren die Synthese cyclischer Systeme durch Umsetzung von Dinukleophilen mit Dielektrophilen im Fokus[1]. Durch die Verwendung zweier Reaktanden, von denen einer zwei nucleophile Zentren und der andere zwei electrophile Zentren besitzt, lassen sich einige Nebenreaktionen vermeiden, die bei Ausgangsstoffen auftreten können, die zwei Reaktionszentren entgegengesetzer Polarität besitzen, wie beispielsweise die unerwünschte Bildung von Di- und Oligomeren. Werden die Reaktionspartner zudem so ausgewählt, dass sich die jeweiligen Reaktionszentren auch in ihrer Stärke voneinander unterscheiden, ergibt sich eine Möglichkeit zur regiochemischen Steuerung des Reaktionsverlaufs. Einige grundsätzliche Reaktionen werden in Abbildung 1 gezeigt.

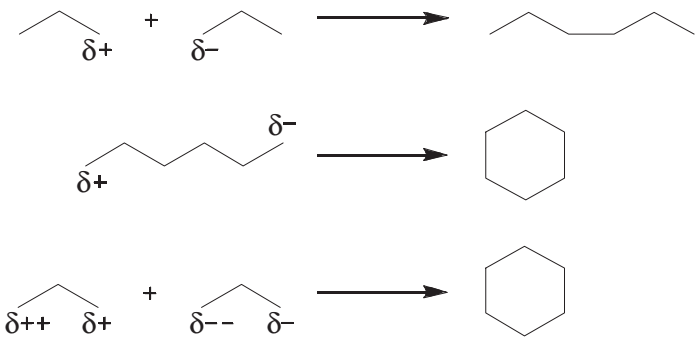


Abb. 1: Grundkonzepte der Produktsteuerung.

Eine wichtige Grundlage für die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen liegt in der von CHAN und BROWNBRIDGE beschriebenen Cyclisierungsreaktion von 1,3-Bis(silyloxy)-1,3-butadienen, welche als Dinukleophile reagieren und nachfolgend als 1,3-Bis-Silylenolether bezeichnet werden, mit Dielektrophilen, wie 1,1,3,3-Tetraethoxypropan oder 4-Silyloxy-pent-3-en-2-on[2] (Abb. 3). Sowohl 1,3-Bis-Silylenolether als auch substituierte 4-Silyloxy-pent-3-en-2-one, nachfolgend als Mono-Silylenolether bezeichnet, leiten sich formal von 1,3-Dicarbonylverbindungen ab und lassen sich als maskierte Äquivalente der Di- beziehungsweise Mono-Anionen auffassen (Abb. 2).

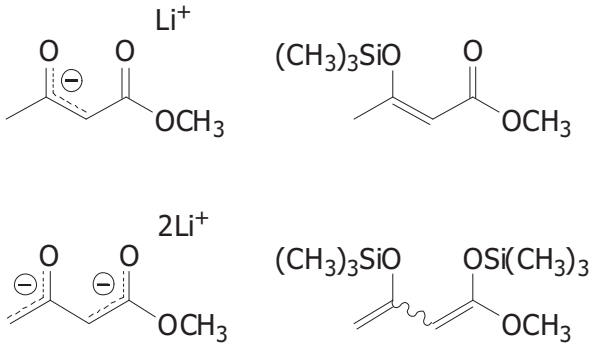


Abb. 2: Mono- und Di-Anion sowie korrespondierende Silyl-Verbindung des Acetessigsäuremethylester.

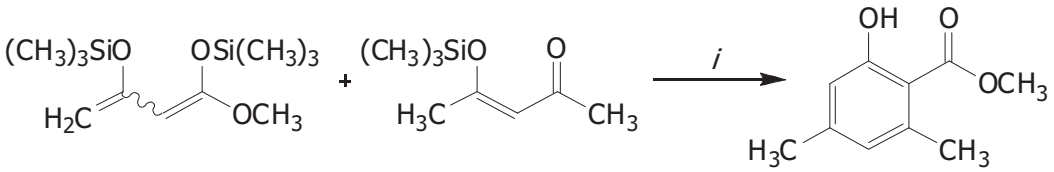


Abb. 3: Formale 3+3-Cyclokondensation nach CHAN; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Die Silylenolether sind prinzipiell weniger reaktiv als die korrespondierenden Anionen, was in vielen Reaktionen eine vorausgehende Aktivierung der Reaktionspartner beispielsweise durch Lewis-Säuren notwendig macht. Sie sind aufgrund der geringeren Reaktivität allerdings auch weniger anfällig für Nebenreaktionen, wie beispielsweise Säure-Base-Reaktionen, Eliminierungen oder Single-Electron-Transfer-Reaktionen, die bei 1,3-Dicarbonyl-Dianionen auftreten können[3].

Die Synthese der Silylverbindungen erfolgt vorrangig über zwei Wege.

CHAN und MOLANDER beschreiben eine, sowohl für 1,3-Diketone als auch für β-Ketoester nutzbare, zweistufige Synthese, bei der im ersten Schritt die 1,3-Dicarbonylverbindung mit Triethylamin deprotoniert und mit Chlortrimethylsilan in den Mono-Silylenolether überführt wird. Aus diesem wird in einem zweiten Schritt nach Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid und Silylierung mit Chlortrimethylsilan der entsprechende Bis-Silylenolether erhalten[1b],[4] (Abb. 4).

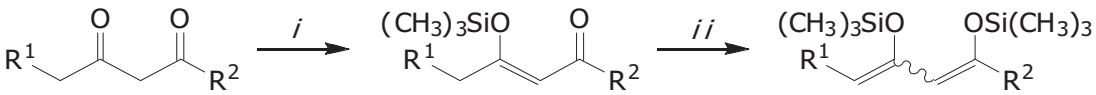


Abb. 4: Darstellung der Mono- und Bis-Silylenolether nach CHAN und MOLANDER; *i*: NEt_3, TMSCl, *n*-Pentan, 20 °C, 72h; *ii*: LDA, TMSCl, THF, −78 → 20 °C, 24 h.

Eine andere Methode wird von SIMCHEN und KRÄGELOH beschrieben, welche als Silylierungsreagenz Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester nutzen. Diese Methode ist auf 1,3-Diketone beschränkt, aus denen sich je nach eingesetzten Mengen an Triethylamin und Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in einer einstufigen Synthese wahlweise Mono-Silylenolether oder Bis-Silylenolether darstellen lassen[5] (Abb. 5).

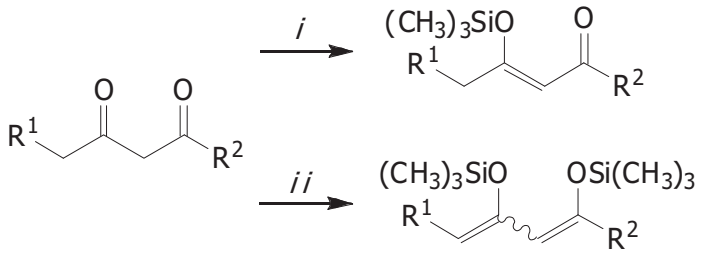


Abb. 5: Darstellung der Mono- und Bis-Silylenolether nach SIMCHEN und KRÄGELOH; *i*: NEt_3 (1.0 eq), TMSOTf (0.95 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72h; *ii*: NEt_3 (3.0 eq), TMSOTf (3.0 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

Neben den von CHAN beschriebenen Synthesen von Aromaten, Lactonen und substituierten 1,3-Dicarbonylverbindungen[1] können 1,3-Bis-Silylenolether unter anderem auch in der Synthese von Pyranonen unter Beteiligung des Sauerstoffs am C-3[6], in [3+2]-Cyclokondensationen[7] und in [4+2]-Cyclokondensationen[8] eingesetzt werden (Abb. 6).

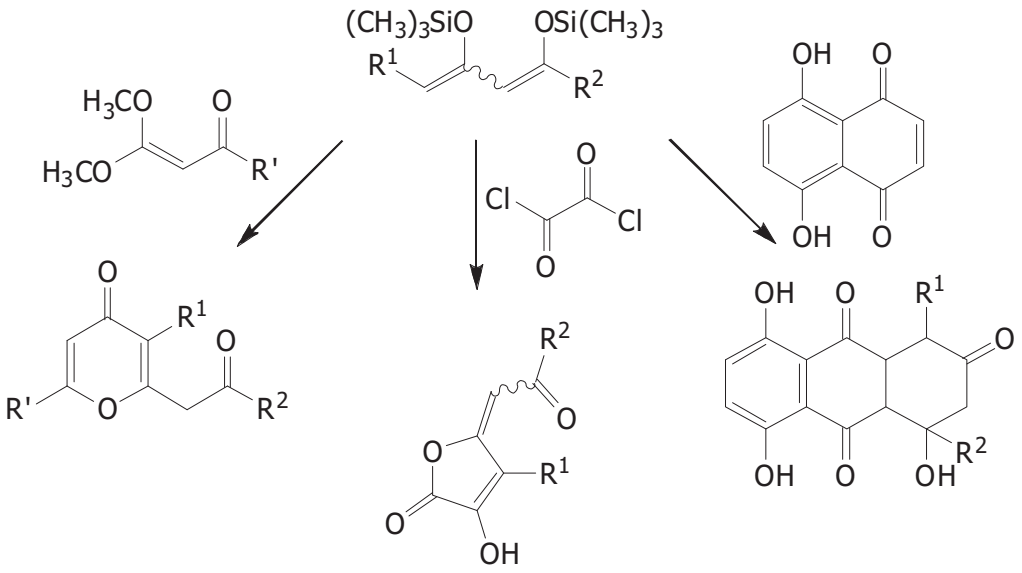


Abb. 6: Cyclisierungsreaktionen von Bis-Silylenolethern.

Die Vielzahl bereits in der Literatur beschriebener 1,3-Dicarbonylverbindungen liefert, ebenso wie die gute Anwendbarkeit von Synthesen für 1,3-Dicarbonylverbindungen auf neue Substrate, die Möglichkeit, die oben beschriebenen Cyclisierungsreaktionen zur Zugänglichmachung einer ganzen Bandbreite von interessanten Produktklassen zu nutzen. Eine besondere Bedeutung kommt dieser Strategie im Hinblick auf die Synthese fluorierter Verbindungen zu, die zunehmend im Fokus der pharmakologischen Forschung stehen. Fluor ist als Substituent hinsichtlich des van der Waals'-Radius vergleichbar mit Wasserstoff (F: 1.35 Å, H: 1.2 Å), was mit Blick auf die Interaktionen zwischen fluorierten Verbindungen und Enzymen, Rezeptoren sowie biologischen Transportsystemen eine wichtige Rolle spielt. Es unterscheidet sich von Wasserstoff aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluor hinsichtlich der physiko-chemischen Eigenschaften allerdings gravierend, was sich beispielsweise in

einer Veränderung der Metabolisierung, sowie einer Steigerung der Lipohilie fluorierter Verbindungen niederschlägt. Daraus ergeben sich eine Reihe interessanter Anwendungsgebiete für Organo-Fluor-Verbindungen, unter anderem als Enzyminhibitoren für die HIV-Protease, als Cytostatika in der Krebstherapie, als Neuropharmaka sowie in der Bekämpfung von Viren, Bakterien und Pilzen. Fluorierte Aminosäuren werden als Sonden zur Strukturaufklärung von Proteinen eingesetzt, über Difluormethylengruppen verknüpfte Phosphonsäuren besitzen elektronisch ähnliche Eigenschaften wie Phosphorsäureester und können als hydrolysestabile Analoga aufgefasst werden, was ihnen mit Blick auf Phosphatase-abhängige Signalprozesse eine mögliche Rolle als Inhibitoren eröffnet[9].

Für die direkte Einführung von Fluor in organische Verbindungen existieren eine Vielzahl von Methoden. So lassen sich beispielsweise aromatische Nitroverbindungen nach Balz und Schiemann durch Reduktion und Überführung in Diazoniumsalze zu den analogen Organo-Fluorverbindungen umsetzen. Antimontrifluorid bzw. Antimondibromidtrifluorid sind unter anderem von Swarts für eine Vielzahl von Synthesen verwendet worden. Schwefeltetrafluorid, Dialkylaminoschwefeltrifluoride und Bis(dialkylamino)schwefel-difluoride stellen nützliche Reagenzien dar, um funktionelle Gruppen zu transformieren; beispielsweise Ketogruppen in Difluormethylgruppen. Haufe et al. beschreiben die Einführung von Fluor in organische Verbindungen durch Halofluorierung mit N-Halogensuccinimid und Triethylamin Tris-Hydrofluorid und anschließende Reduktion[10].

Einen Zugang zu trifluormethylsubstituierten Aromaten bietet die Umsetzung von halogenierten Aromaten mit Trifluormethyl-Kupfer[11a]. Als nucleophiles Trifluormethylierungsreagenz wird vielfach Trifluormethyl(trimethyl)silan, auch als Rupperts Reagens bezeichnet, verwendet[11b,c]. Für die Einführung von Pentafluorethylgruppen kann 2-Trifluormethyl-1,3-dithianylium-trifluormethansulfonat als elektrophiles Fluoralkylierungsreagenz verwendet werden[11d].

Chlortrifluormethyl-diazirin kann für die Synthese trifluormethylierter Pyridine aus Pyrrolen verwendet werden[12]. Die Synthese perfluoralkylierter Aromaten ausgehend

von Butadienen und fluorierten α,β-ungesättigten Ketonen wurde von Portella et al. berichtet[13a]. Zanatta bzw. Mamat gelang die Synthese von trifluormethylierter Aromaten durch Umsetzung von α,β-ungesättigten Trifluormethylketonen mit Dianionen bzw. Bis-Silylenolethern[13b,c]. Analog dazu konnte Mamat auch den Mono-Silylenolether des 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandions für die Cyclisierung mit Bis-Silylenolethern nutzbar machen[13d].

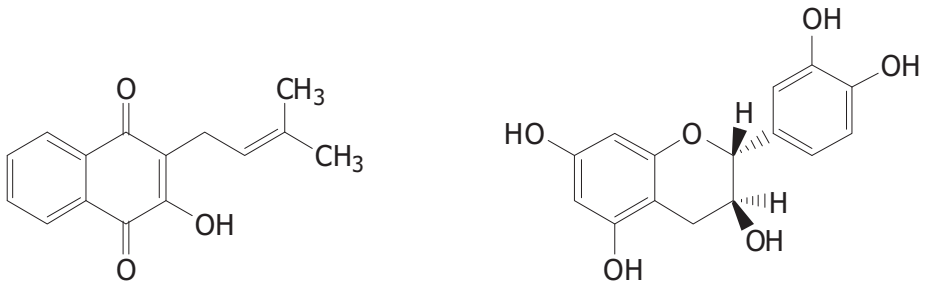
Ziel dieser Arbeit war, ausgehend von einfachen Carbonylverbindungen, wie beispielsweise Trifluoressigsäureestern, zunächst die Darstellung von Di- bzw. Tricarbonylverbindungen mit Trifluormethyl- bzw- Perfluoralkylsubstitution. Im Anschluss sollte das Potentials dieser Verbindungen als Building Blocks für die Synthese komplexerer fluorierter Carba- bzw. Heterocyclen erkundet werden.

II. Synthese fluorierter phenolartiger Verbindungen

1. Einleitung

Neben den drei großen Gruppen organischer Verbindungen, die in biologischen Systemen schon allein aufgrund ihres Mengenanteils eine dominante Rolle spielen, Proteine, Kohlehydrate und Fette, spielen, vor allem mit Blick auf die vielfältigen Möglichkeiten ihrer Verwendung, aromatische Verbindungen eine Schlüsselrolle in der pharmakologischen Forschung.

α-Tocopherol und seine Analoga, denen eine wichtige Rolle im Abbau freier Radikale zukommt[14], das antiproliferative, aus *Tebebuia avellanedae* Lorentz *ex.* Griseb isolierte, Lapachol[15] und die Gruppe der Catechine, die antibakterielle und antivirale Wirkungen besitzen und aus *Carnellia sinensis* isoliert werden können[16], sind nur eine kleine Auswahl bioaktiver, natürlich vorkommender Sekundärmetabolite mit aromatischem Grundgerüst.



Lapachol (-)-Catechin

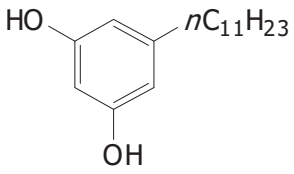
Abb. 7: Auswahl biogener Aromaten.

Die Darstellung von aromatischen Naturstoffen und deren Analoga erfolgt in vielen Fällen über die Funktionalisierung kommerziell verfügbarer Aromaten wie Iodbenzen und Phenol oder durch Cyclisierungsreaktionen, wie beispielsweise die Bergman-Cyclisierung.

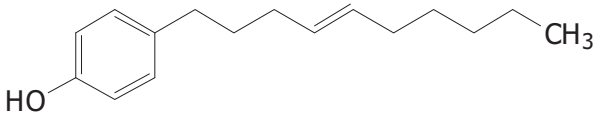
2. Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution

2.1. Einleitung

Alkylsubstituierte Phenole bilden innerhalb der Sekundärmetabolite eine kleine, aber durchaus interessante Gruppe. Aus *Piper gibbilimbum* können eine Reihe alkylierter Phenole, Gibbilimbol A-D, isoliert werden, die cytotoxische und antibakterielle Eigenschaften besitzen[17] und deren Totalsynthese ABE et al. gelang[18]. 5-Alkyl-Resorcinole, die unter anderem aus Proteaceaen, Ginkogoaceaen und Graminaen isoliert wurden, besitzen enzyminhibtorische Eigenschaften und sind, ebenso wie 3-Alkyl-Catechole, die unter anderem aus *Toxicodendron diversilobum* (L.) KUNTZE isoliert wurden, in der Lage, DNA-Stränge zu spalten[19]. Die aus *Myristica maingayi* und *Myristica malabarica* isolierten Malabaricone A-C besitzen cytotoxische Eigenschaften[20]. Eine Auswahl ist nachfolgend in Abbildung 8 dargestellt.



5-Undecyl-resorcinol



Gibbilimbol A

Abb. 8: Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Alkyl-Phenole.

Weitere synthetische Zugänge zu alkylierten Phenolen sind die säurekatalysierte Umsetzung von 2-Alkanoyl-2,5-dimethoxy-tetrahydrofuranen[21], die Umsetzung alkylsubstituierter 1,1,3,3-Tetraethoxypropane[22] mit 1,3-Bis-silylenolethern sowie die Cyclisierung alkylsubstituierter 1,3-Bis-Silylenolether mit Mono-Silylenolethern[23]. Unter Berücksichtigung dieser Methodologie wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht, inwieweit sich 1,3-Diketone, substituiert sowohl mit Fluoralkylrest als auch mit Alkylrest, dazu eignen, fluorierte Alkylaromaten darzustellen.

2.2. Trifluormethylsubstituierte Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution

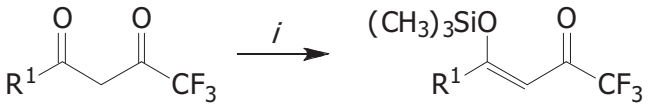
2.2.1. Darstellung der trifluormethylierten 1,3-Diketone mit *n*-Alkylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether

Eine von HUCKIN und WEILER[24] beschriebene Reaktion von 1,3-Dicarbonyl-Dianionen ist die Umsetzung dieser Spezies mit Alkylhalogeniden. Diese Methode wurde auf das kommerziell leicht verfügbare 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion übertragen, um zu den alkylsubstituierten 1,3-Diketonen **2a-d** zu gelangen (Abb. 9), von denen in der Literatur bisher nur Verbindung **2b** beschrieben wurde[25].

1 **2a-d**

Abb. 9: Kettenverlängerung des 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandions (**1**); *i*: 1) LDA, THF, 0 °C, 1h; 2) R-I, −78 → 20 °C, 16 h.

Die 1,3-Diketone **2a-d** wurden analog zu der Methode nach SIMMCHEN[5] in Diethylether-Lösung mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in Gegenwart von Triethylamin als Base in die Mono-Silylenolether **3a-d** überführt (Abb. 10, Tab. 1).



2a-d **3a-d**

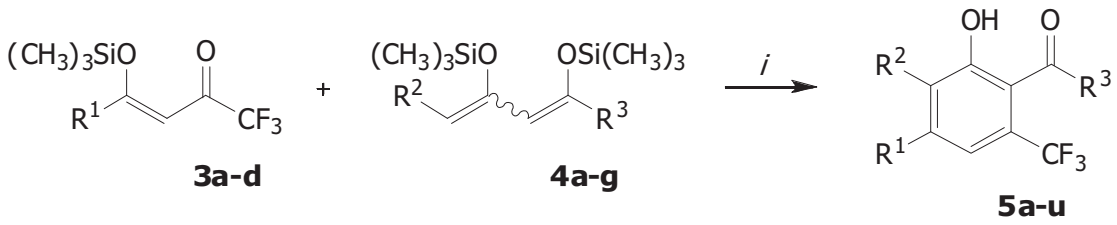
Abb. 10: Synthese der Mono-Silylenolether **3a-d**; *i*: NEt_3 (1.0 eq), TMSOTf (0.95 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

Tab. 1: Synthese der Verbindungen **2** und **3**.

2,3	R^1	Ausbeute **2** in %	Ausbeute **3** in %
a	C_7H_{15}	42	94
b	C_9H_{19}	59	92
c	$C_{11}H_{23}$	41	95
d	$C_{13}H_{27}$	55	93

2.2.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den *n*-Alkyl-Trifluormethyl-Aromaten

Die Synthese der Salicylsäureester bzw. Phenole erfolgt, analog zu den von CHAN[2] beschriebenen Bedingungen für die formale [3+3]-Cyclokondensation, durch $TiCl_4$-vermittelte Umsetzung der Mono-Silylenolether **3a-d** mit den Bis-Silylenolethern **4a-g** (Abb.11).



3a-d **4a-g** **5a-u**

Abb. 11: [3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **5a-u**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, −78 → 20 °C, 16 h.

Die Mono-Silylenolether **3a-d** wurden mit 1.0 Äquivalenten eingesetzt, $TiCl_4$ und die Bis-Silylenolether **4a-g** mit jeweils 1.1 Äquivalenten. Die Umsetzung fand bei −78 °C in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung (2 ml je mmol) statt; nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion erfolgte eine Reinigung der Produkte durch Säulenchromatographie. Eine Übersicht der Produkte **5a-u** findet sich in Tabelle 2.

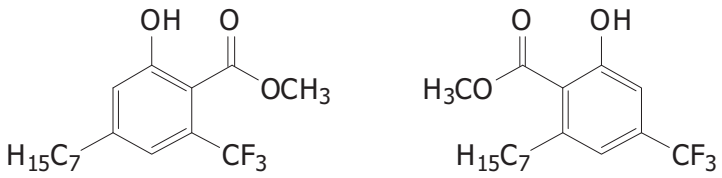
Tab. 2: Synthese der Phenole **5a-u**.

3	**4**	**5**	R^1	R^2	R^3	Ausbeute **5** in %
a	a	a	C_7H_{15}	H	OCH_3	66
a	b	b	C_7H_{15}	CH_3	OCH_3	65
a	c	c	C_7H_{15}	C_2H_5	OCH_3	66
a	d	d	C_7H_{15}	C_3H_7	OCH_3	57
a	e	e	C_7H_{15}	H	CH_3	80
a	f	f	C_7H_{15}	OCH_3	OCH_3	60
b	a	g	C_9H_{19}	H	OCH_3	32
b	b	h	C_9H_{19}	CH_3	OCH_3	66
b	c	j	C_9H_{19}	C_2H_5	OCH_3	60
b	e	k	C_9H_{19}	H	CH_3	62
c	a	l	$C_{11}H_{23}$	H	OCH_3	39
c	b	m	$C_{11}H_{23}$	CH_3	OCH_3	51
c	c	n	$C_{11}H_{23}$	C_2H_5	OCH_3	47
c	d	o	$C_{11}H_{23}$	C_3H_7	OCH_3	49
c	e	p	$C_{11}H_{23}$	H	CH_3	67
d	a	q	$C_{13}H_{27}$	H	OCH_3	34
d	b	r	$C_{13}H_{27}$	CH_3	OCH_3	35
d	c	s	$C_{13}H_{27}$	C_2H_5	OCH_3	43
d	d	t	$C_{13}H_{27}$	C_3H_7	OCH_3	45
d	g	u	$C_{13}H_{27}$	H	C_6H_5	66

2.2.3. Strukturaufklärung der *n*-Alkyl-Trifluormethyl-Aromaten

Prinzipiell sind bei der Umsetzung der Mono-Silylenolether **3a-d** mit den Bis-Silylenolethern **4a-g** zwei Regioisomere möglich. Das reaktivere terminale Reaktionszentrum des Bis-Silylenolethers kann entweder das, der Trifluormethyl-Gruppe unmittelbar benachbarte, Kohlenstoffatom angreifen oder aber Kohlenstoffatom C-4. Das zentrale Kohlenstoffatom des Bis-Silylenolether würde dann das jeweils andere unter Ausbildung eines Ringes angreifen. Die beiden möglichen

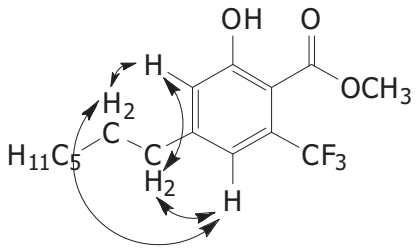
Produkte A und B der Umsetzung von **3a** mit **4a** sind in Abbildung 12 dargestellt.



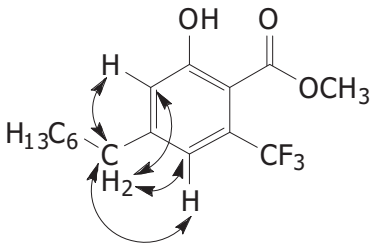
Regioisomer A Regioisomer B

Abb. 12: Mögliche Regioisomere für Verbindung **5a**.

Aus dem Rohprodukt der aufgearbeiteten Umsetzung wurde nur eine Substanz mittels Säulenchromatographie isoliert werden, deren Struktur mithilfe zweidimensionaler NMR-Spektroskopie aufgeklärt werden konnte. Im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum finden sich Korrelationen beider aromatischer Wasserstoffatome mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppe, die direkt an den aromatischen Ring geknüpft ist, sowie schwächere Korrelationen mit den Wasserstoffatomen der beiden benachbarten Methylengruppen. Desweiteren lassen sich dem $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum Korrelationen beider aromatischer Wasserstoffatome mit dem Kohlenstoffatom der an den aromatischen Ring geknüpften Methylengruppe sowie Korrelationen der Wasserstoffatome dieser Methylengruppe mit den aromatischen Kohlenstoffatomen, die mit Wasserstoff substituiert sind, entnehmen. Diese Ergebnisse deuten allesamt auf das Vorliegen der Regioisomers A hin.



$^{1}H,^{1}H$-NOESY-
Korrelationen von **5a**



$^{1}H,^{13}C$-HMBC-
Korrelationen von **5a**

Abb. 13: Korrelationen für Verbindung **5a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum.

Zusätzlich wurden auch für die Verbindungen **5b,c,h** und **j** $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektren angefertigt, die Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen der jeweilige Alkylsubstituenten aufweisen, was auch bei diesen Verbindungen auf das Vorliegen des Regioisomers A hinweist.

Für die Verbindungen **5a,e,g,k,l,p,q** und **u** lässt sich zudem noch ein weiterer Hinweis auf die Struktur A finden. Die Fluoratome der Trifluormethyl-Gruppe verursachen eine Aufspaltung der Signale räumlich naher Kohlenstoffatome im ^{13}C-Spektrum. Für eines der Signale der Wasserstoff-substituierten-Kohlenstoffatome im aromatischen Bereich lässt sich eine solche Aufspaltung finden, ebenso für zwei der quartären Kohlenstoffatome; zum einen das mit der Trifluormethylgruppe substituierte Kohlenstoffatom und zum anderen ein weiteres quartäres Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes. Läge Struktur B vor, wäre indes eine Aufspaltung der Signale beider wasserstoffsubstituierter Kohlenstoffatome zu erwarten.

2.2.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Ein möglicher Mechanismus für die Synthese der Trifluormethyl-Alkyl-Phenole soll anhand von Abbildung 14 diskutiert werden.

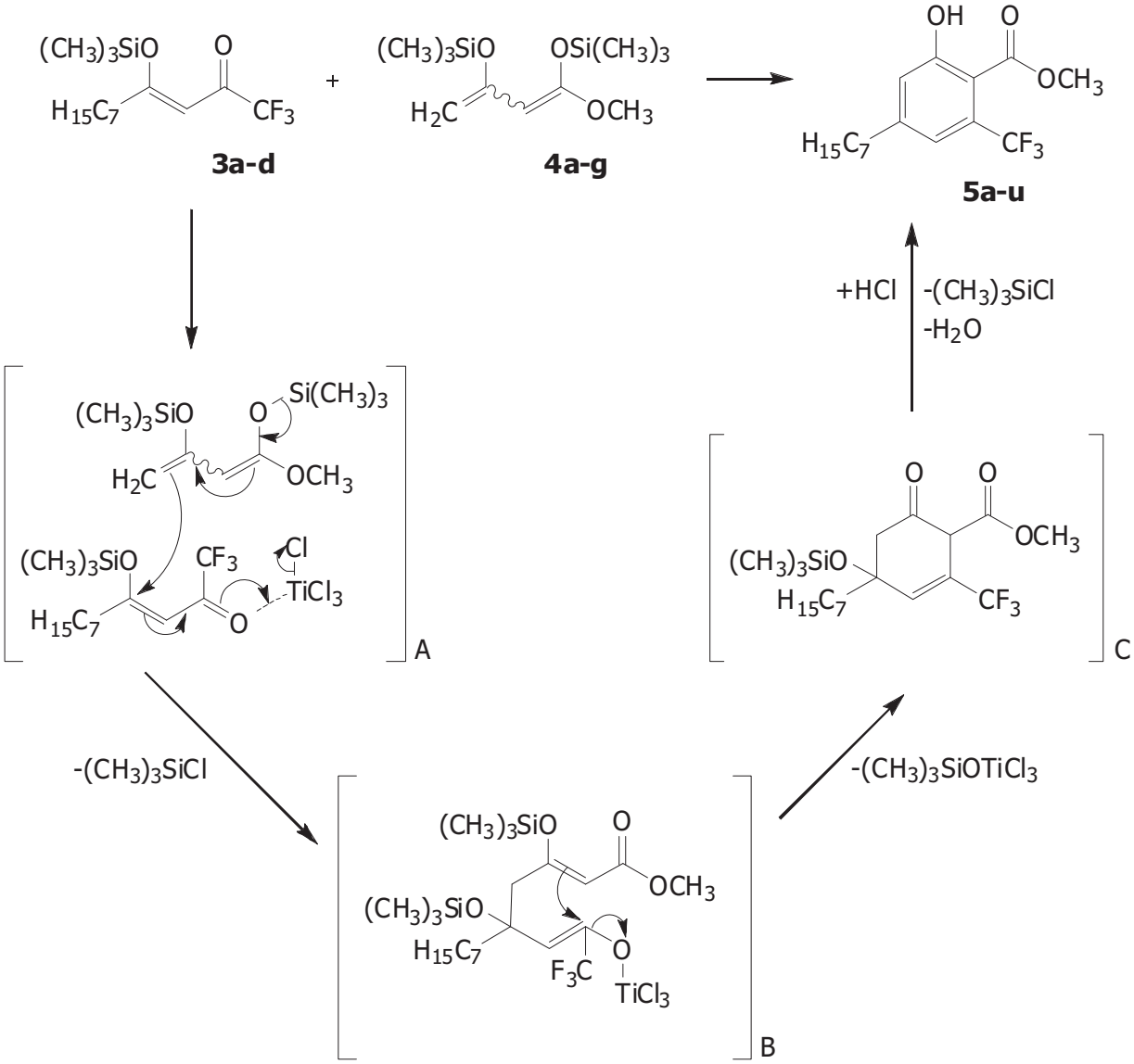


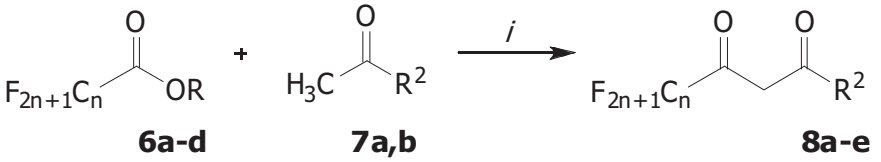
Abb. 14: Möglicher Mechanismus für die 3+3-Cyclokondensation.

In einem ersten Schritt findet eine Aktivierung des Mono-Silylenolethers durch $TiCl_4$ statt, gefolgt von einem Angriff des terminalen Kohlenstoffatoms des Bis-Silylenolethers auf die silylierte Carbonylgruppe des Mono-Silylenolethers unter Freisetzung von Chlortrimethylsilan. Im zweiten Schritt erfolgt der Ringschluss durch den Angriff des zentralen Kohlenstoffs des ursprünglichen Bis-Silylenolethers auf die aktivierte Carbonylgruppe des ursprünglichen Mono-Silylenolethers im Sinne einer MUKAIYAMA-Aldol-Kondensation. Im Zuge der sauren wässrigen Aufarbeitung erfolgt unter Abspaltung von Wasser und Chlortrimethylsilan die Aromatisierung zum Salicylsäureester **5a**.

2.3. Perfluoralkylsubstituierte Aromaten mit *n*-Alkylsubstitution

2.3.1. Darstellung der perfluoralkylierten 1,3-Diketone mit *n*-Alkylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether

Anders, als bei der Synthese der trifluormethylsubstituierten 1,3-Diketone **2a-d**, die bereits von einem 1,3-Diketon ausgeht, welches mit Alkylhalogeniden umgesetzt wird, ist für die Synthese analoger Perfluoralkylverbindungen, bedingt durch die schlechte kommerzielle Verfügbarkeit perfluoralkylierter 1,3-Diketone, ein anderer Weg gewählt worden. Die Perfluorsäureester **6a-d** wurden mit Aceton bzw. 2-Pentanon unter basischen Bedingungen im Sinne einer Claisen-Kondensation umgesetzt (Abb. 15). Neben den in der Literatur bekannten Verbindungen **8a-d**[26] konnte auch die bisher nicht beschriebene Verbindung **8e** dargestellt werden.

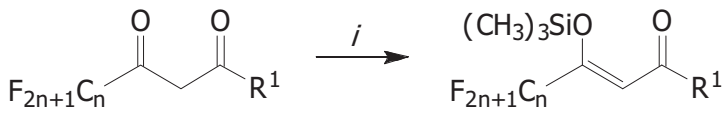


6a-d **7a,b** **8a-e**

R = CH_3, C_2H_5

Abb. 15: Synthese der 1,3-Diketone **8a-e**; *i*: Na, CH_3OH, 0 → 20 °C, 16 h.

Die Darstellung der Mono-Silylenolether **9a-e** erfolgte analog zu der im vorigen Kapitel beschriebenen Darstellung in Diethylether mit Triethylamin als Base und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester als Silylierungsreagenz (Abb. 16, Tab. 3).



8a-e **9a-e**

Abb. 16: Synthese d Mono-Silylenolether **9a-e**; *i*: NEt_3 (1.0 eq), TMSOTf (0.95 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

Tab. 3: Synthese der Verbindungen **8** und **9**.

8,9	C_nF_{2n+1}	R^2	Ausbeute **8** in %	Ausbeute **9** in %
a	C_2F_5	C_3H_7	59	92
b	C_3F_7	CH_3	47	82
c	C_3F_7	C_3H_7	80	80
d	C_6F_{13}	CH_3	70	92
e	C_7F_{15}	C_3H_7	70	94

2.3.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den *n*-Alkyl-Perfluoralkyl-Aromaten

Die Cyclisierung der Mono-Silylenolether **9a-e** mit den Bis-Silylenolethern **4a,c,e,h** zu den Verbindungen **10a-m** wurde in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung bei –78 °C in Gegenwart von $TiCl_4$ analog zu den Bedingungen nach CHAN[2] durchgeführt. Eine Übersicht über die Produkte liefern Abbildung 17 und Tabelle 4.

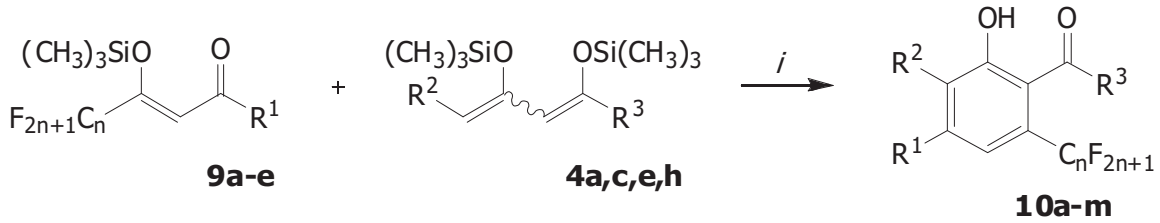


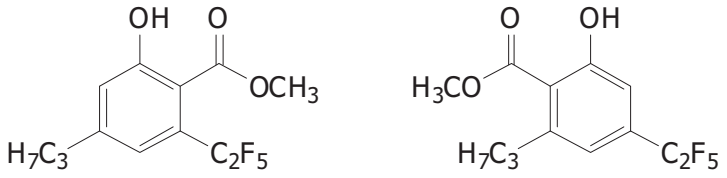
Abb. 17: [3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **10a-m**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Tab. 4: Synthese der Phenole **10a-m**.

9	**4**	**10**	C_nF_{2n+1}	R^1	R^2	R^3	Ausbeute **10** in %
a	a	a	C_2F_5	C_3H_7	H	OCH_3	46
a	e	b	C_2F_5	C_3H_7	H	CH_3	42
a	h	c	C_2F_5	C_3H_7	CH_3	C_2H_5	33
b	a	d	C_3F_7	CH_3	H	OCH_3	45
b	c	e	C_3F_7	CH_3	C_2H_5	OCH_3	65
b	e	f	C_3F_7	CH_3	H	CH_3	40
b	h	g	C_3F_7	CH_3	CH_3	C_2H_5	37
c	a	h	C_3F_7	C_3H_7	H	OCH_3	40
c	h	j	C_3F_7	C_3H_7	CH_3	C_2H_5	31
d	a	k	C_6F_{13}	CH_3	H	OCH_3	42
d	e	l	C_6F_{13}	CH_3	H	CH_3	41
e	h	m	C_7F_{15}	C_3H_7	CH_3	C_2H_5	41

2.3.3. Strukturaufklärung der *n*-Alkyl-Perfluoralkyl-Aromaten

Auch bei dieser Cyclisierungsreaktion sind wieder zwei Regioisomere A und B möglich, die am Beispiel von Verbindung **10a** in Abbildung 18 gezeigt werden.

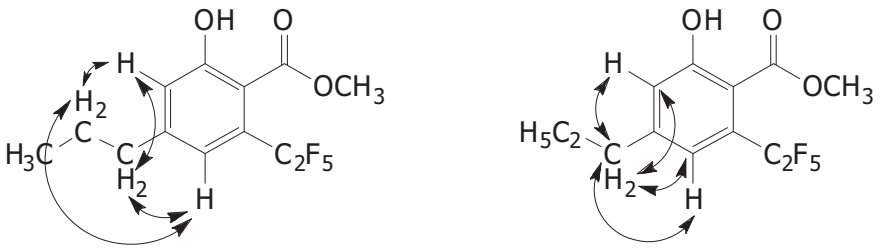


Regioisomer A Regioisomer B

Abb. 18: Mögliche Regioisomere für Verbindung **10a**.

Aus dem Rohprodukt der Umsetzung wurde analog zu den Trifluormethyl-Phenolen nur eine Verbindung isoliert. Zur Ermittlung der Struktur von Verbindung **10a** wurde

ein $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Experiment durchgeführt, bei dem sich Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen der Alkylkette und beiden aromatischen Wasserstoffatomen finden lassen. In einem parallel durchgeführtes $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Experiment konnten Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylengruppe, die direkt an den aromatischen Ring geknüpft ist mit beiden wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatomen sowie Korrelationen der beiden aromatischen Wasserstoffatome mit dem Kohlenstoffatom der an den aromatischen Ring geknüpften Methylengruppe beobachtet werden. Beide NMR-Experimente weisen auf das Vorliegen des Regioisomers A hin (Abb. 19).



$^{1}H,^{1}H$-NOESY-Korrelationen von **10a**

$^{1}H,^{13}C$-HMBC-Korrelationen von **10a**

Abb. 19: Korrelationen für Verbindung **10a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum.

Bei den Umsetzungen der Mono-Silylenolether **9a-e** mit den Bis-Silylenolethern **4a** und **4e** finden sich in den ^{13}C-Spektren analog zu den Trifluormethyl-Alkyl-Phenolen nur Aufspaltungen für die Signale je eines wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffs, was ebenfalls für die Bildung von Regioisomer A und gegen die Bildung von Regioisomer B spricht, bei welchem eine Aufspaltung der Signale beider wasserstoffsubstituierter Kohlenstoffatome im Ring zu erwarten wäre.

Von den Verbindungen **10c,d** und **f** konnten Röntgen-Einkristall-Strukturanalysen angefertigt werden (Abb. 20-22), die das Vorliegen des Regioisomers A anzeigen. Zwischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe findet sich bei allen drei Verbindungen eine Wasserstoffbrücke. Die zugehörigen Abstände sind in Tab. 5 abgebildet (d in Å).

Tab. 5: Intramolekulare Wasserstoffbrücken bei den Verbindungen **10c,d** und **f**.

10	d(O-H···O)	d(O···O)
c	2.03	2.750
d	1.95	2.747
f	1.96	2.775

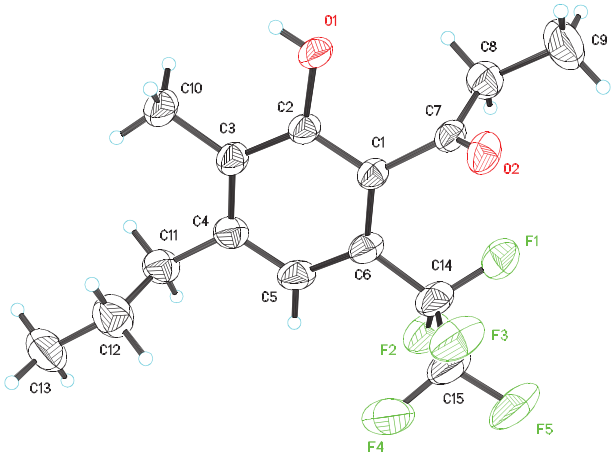


Abb. 20: ORTEP-Darstellung von **10c** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

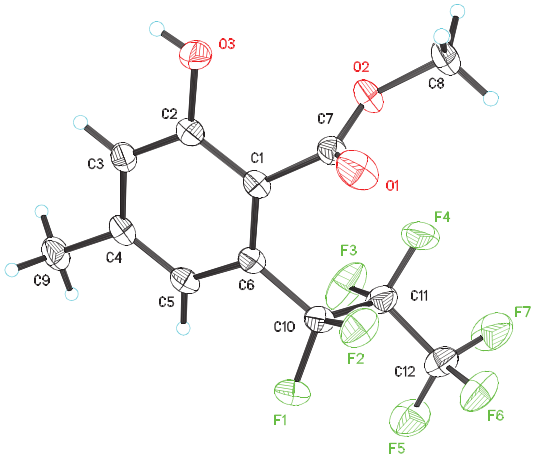


Abb. 21: ORTEP-Darstellung von **10d** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

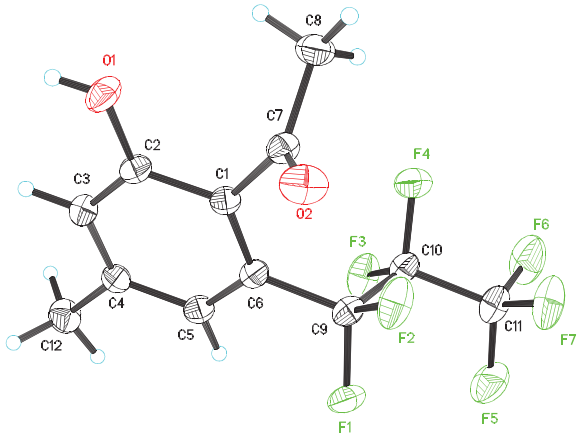


Abb. 22: ORTEP-Darstellung von **10f** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

2.3.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Aufgrund der strukturellen Analogien sowohl hinsichtlich der Ausgangsstoffe, als auch hinsichtlich der Produkte, wird für die Synthese der perfluoralkylierten Verbindungen **10a-m** davon ausgegangen, dass der Mechanismus jenem entspricht, der für die Synthese der Trifluormethyl-Phenole **5a-u** in Kapitel 2.2.2.4. diskutiert wird.

3. Biaryle

3.1. Einleitung

Biaryle bilden eine weitere Gruppe aromatischer Sekundärmetabolite, die ein weitreichendes pharmakologisches Potential besitzt. Magnolol und Honokiol verhindern die Metastasenbildung bestimmter Krebszelllinien, Magnolol wirkt darüber hinaus antiinflammatorisch und fungiert als Radikalfänger[27]. Das antibakterielle Garcibiphenyl E, das aus *Garcinia linii* isoliert werden kann[28] und die cytotoxischen Verbindungen Incargutin 1 und 2, aus *Incarvillea arguta* isoliert, stellen weitere Beispiele natürlich vorkommender Biaryle dar[29].

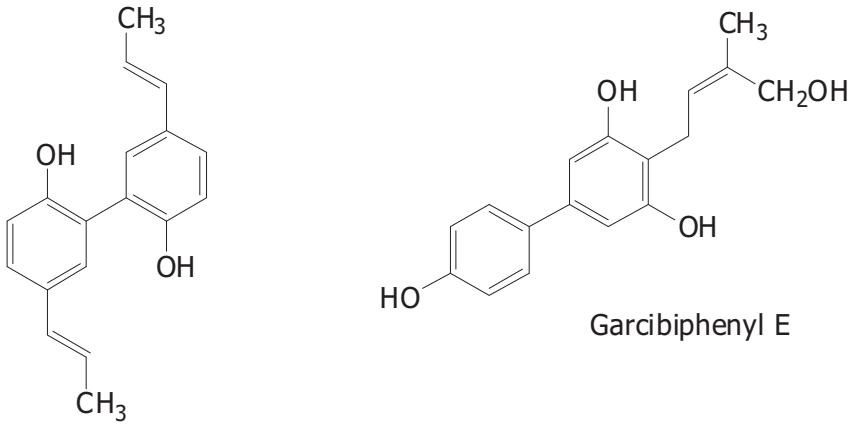


Abb. 23: Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Biaryle.

Die Darstellung von Biarylen kann über eine Vielzahl von Kupplungsreaktionen wie die Palladium(0)-katalysierte SUZUKI- oder die ULLMANN-Kupplung stattfinden[30]. HARROWVEN et al. beschreiben eine radikalische Synthese von Biarylen ausgehend von substituierten Benzylethern[31]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Zugang zu fluoralkylsubstituierten Biarylen entwickelt, der auf der Cyclisierung geeigneter Mono-Silylenolether mit Bis-Silylenolethern beruht.

3.2. Darstellung der fluoralkylierten 1,3-Diketone mit Arylsubstituent und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether

Für die Darstellung der Edukte, die die Grundlage für die Synthese der fluoralkylierten Biaryle bilden, wird von den Acetophenonen **11a-h** und den Säureestern **6a,b,d und e** ausgegangen, die in einer CLAISEN-Kondensation miteinander in Gegenwart von Natriummethanolat umgesetzt werden (Abb. 24). Die so dargestellten Dicarbonyle **12a-k** sind in der Literatur bereits bekannt[32],[2a] und bilden dort die Grundlage für die Synthese verschiedener Stickstoffheterocyclen[33].

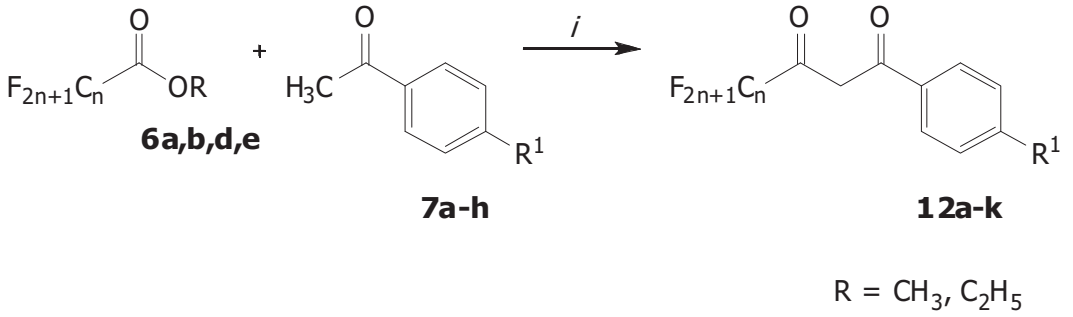


Abb. 24: Synthese der 1,3-Diketone **12a-k**; *i*: Na, CH_3OH, 0 → 20 °C, 16 h.

Die Synthese der Mono-Silylenolether **13a-k** erfolgt nach den Bedingungen von SIMCHEN in Diethylether mit Triethylamin als Base und Trifluormethansulfonsäuretrimethyl-silylester als Silylierungsreagenz (Abb. 25, Tab. 6).

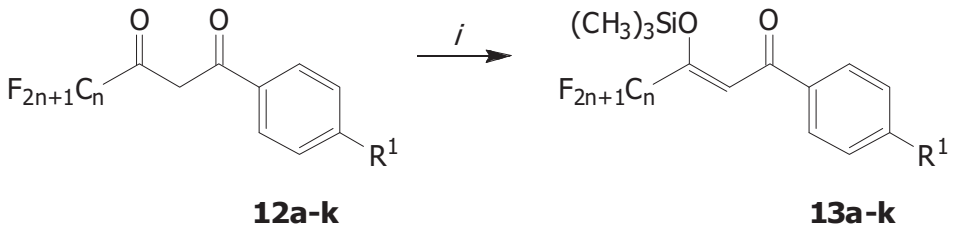


Abb. 25: Synthese d. Mono-Silylenolether **13a-k**; *i*: NEt_3 (1.0 eq), TMSOTf (0.95 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

Tab. 6: Synthese der Verbindungen **12** und **13**.

12,13	C_nF_{2n+1}	R^1	Ausbeute **12** in %	Ausbeute **13** in %
a	CF_3	F	41	88
b	CF_3	Br	87	84
c	CF_3	NO_2	35	82
d	CF_3	CF_3	63	95
e	CF_3	OCH_3	43	90
f	CF_3	CH_3	72	90
g	CF_3	C_6H_5	56	85
h	C_2F_5	H	60	90
j	C_3F_7	H	80	87
k	C_7F_{15}	H	62	85

3.3. [3+3]-Cyclokondensation zu den fluoralkylsubstituierten Biarylen

Die Mono-Silylenolether **13a-k** werden in CH_2Cl_2 bei –78 °C mit den Bis-Silylenolethern **4a,b,c,e,f,h** und **j** in Gegenwart von $TiCl_4$ zu den Biarylen **14a-aj** umgesetzt (Abb. 26, Tab 7).

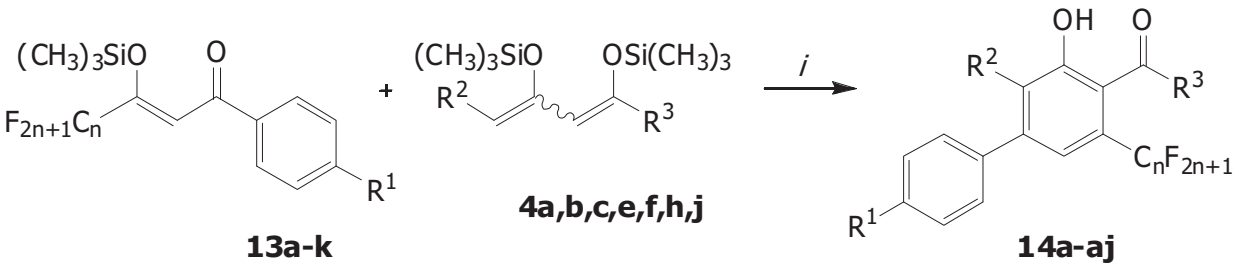


Abb. 26: [3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **14a-aj**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Tab. 7: Synthese der Phenole **14a-aj**.

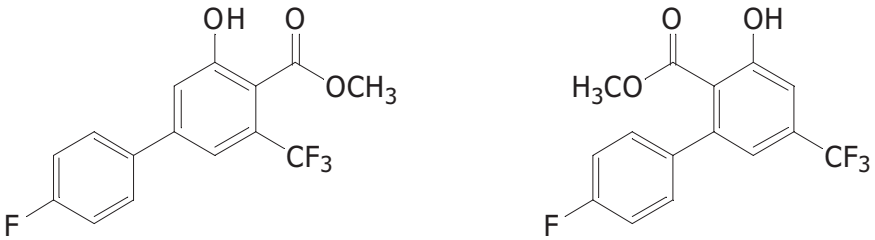
13	**4**	**14**	C_nF_{2n+1}	R^1	R^2	R^3	Ausbeute **14** in %
a	j	a	CF_3	F	H	OC_2H_5	32
a	a	b	CF_3	F	H	OCH_3	53
a	b	c	CF_3	F	CH_3	OCH_3	61
a	c	d	CF_3	F	C_2H_5	OCH_3	55
a	e	e	CF_3	F	H	CH_3	68
b	b	f	CF_3	Br	CH_3	OCH_3	65
b	f	g	CF_3	Br	OCH_3	OCH_3	31
b	e	h	CF_3	Br	H	CH_3	68
b	h	j	CF_3	Br	CH_3	C_2H_5	61
c	a	k	CF_3	NO_2	H	OCH_3	71
c	b	l	CF_3	NO_2	CH_3	OCH_3	51
c	e	m	CF_3	NO_2	H	CH_3	64
d	a	n	CF_3	OCH_3	H	OCH_3	66
d	b	o	CF_3	OCH_3	CH_3	OCH_3	51
d	f	p	CF_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3	67
e	a	q	CF_3	CH_3	H	OCH_3	52
e	b	r	CF_3	CH_3	CH_3	OCH_3	42
e	f	s	CF_3	CH_3	OCH_3	OCH_3	44
e	e	t	CF_3	CH_3	H	CH_3	49
e	h	u	CF_3	CH_3	CH_3	C_2H_5	32
f	a	v	CF_3	CF_3	H	OCH_3	69
f	b	w	CF_3	CF_3	CH_3	OCH_3	72
f	c	x	CF_3	CF_3	C_2H_5	OCH_3	63
f	e	y	CF_3	CF_3	H	CH_3	54
f	h	z	CF_3	CF_3	CH_3	C_2H_5	70
g	b	aa	CF_3	C_6H_5	CH_3	OCH_3	70
g	c	ab	CF_3	C_6H_5	C_2H_5	OCH_3	41
g	f	ac	CF_3	C_6H_5	OCH_3	OCH_3	42
h	a	ad	C_2F_5	H	H	OCH_3	45
h	e	ae	C_2F_5	H	H	CH_3	41
h	h	af	C_2F_5	H	CH_3	C_2H_5	37

Fortsetzung Tab. 7:

13	**4**	**14**	C_nF_{2n+1}	R^1	R^2	R^3	Ausbeute **14** in %
j	a	ag	C_3F_7	H	H	OCH_3	47
k	a	ah	C_7F_{15}	H	H	OCH_3	36
k	h	aj	C_7F_{15}	H	CH_3	C_2H_5	49

3.4. Strukturaufklärung der fluoralkylsubstituierten Biaryle

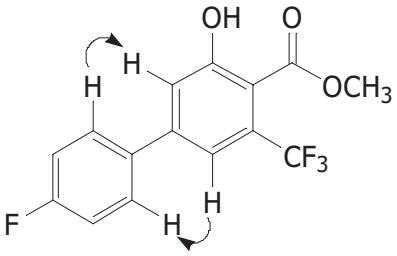
Für die dargestellten Verbindungen **14a-aj** sind zwei Regioisomere möglich, die exemplarisch für Verbindung 14a in Abb. 27 dargestellt sind. Aus den Rohprodukten der Cyclisierungsreaktionen wurde nur jeweils ein Produkt isoliert.



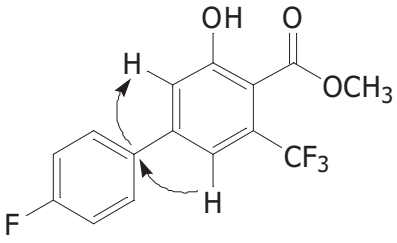
Regioisomer A Regioisomer B

Abb. 27: Mögliche Regioisomere für Verbindung **14b**.

Die Aufklärung der Struktur erfolgt hier analog zu den vorherigen Cyclisierungen durch Anfertigung von $^1H,^1H$-NOESY-Spektren. Für Verbindung **14b** lassen sich hier Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen des aromatischen 4-Fluor-phenyl-Ringes und beiden Wasserstoffatomen des Phenol-Ringes beobachten, die auf das Vorliegen des Regioisomers A hinweisen. Ein ebenfalls durchgeführtes $^1H,^{13}C$-HMBC-Experiment bestätigt diese Annahme durch Korrelationen zwischen dem quartären Kohlenstoffatom des 4-Fluor-phenyl-Ringes, welches mit dem Phenolring verknüpft ist und dem beiden Wasserstoffatomen des Phenol-Ringes (Abb. 28).



$^{1}H,^{1}H$-NOESY-Korrelationen von **14b**



$^{1}H,^{13}C$-HMBC-Korrelationen von **14b**

Abb. 28: Korrelationen für Verbindung **14b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum.

Für die Verbindungen **14c,f** und **w** wurden $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Experimente durchgeführt, die eine Korrelation zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und denen des in 4-Position substituierten Phenyl-Ringes aufweisen, was auch für diese drei Verbindungen auf das Vorliegen des Regioisomers A hinweist.

Für die Biaryle die aus den Cyclisierungen der Mono-Silylenolether mit den Bis-Silylenolethern **4a,e** und **j** hervorgehen, findet sich in den ^{13}C-Spektren nur für eines der Signale der wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome eine, durch den Fluoralkylrest verursachte, Aufspaltung, was ebenfalls auf das Vorliegen des Regioisomers A hinweist.

Von den Verbindungen **14ad** und **14ag** konnten Röntgen-Einkristall-Strukturanalysen angefertigt werden (Abb. 29 und 30), die das Vorliegen des Regioisomers A bestätigen. Auch hier finden sich wieder Wasserstoffbrücken wischen dem Sauerstoffatom der Carbonylgruppe und dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe. Die zugehörigen Abstände sind in Tab. 8 abgebildet (d in Å).

Tab. 8: Intramolekulare Wasserstoffbrücken bei den Verbindungen **14ad** und **14ag**.

14	d(O-H···O)	d(O···O)
ad	1.875	2.707
ag	1.91	2.775

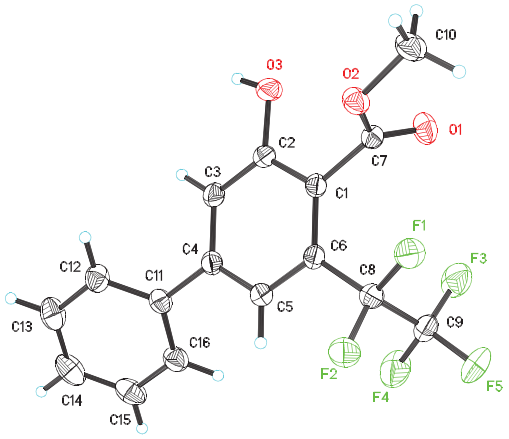


Abb. 29: ORTEP-Darstellung von **14ad** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

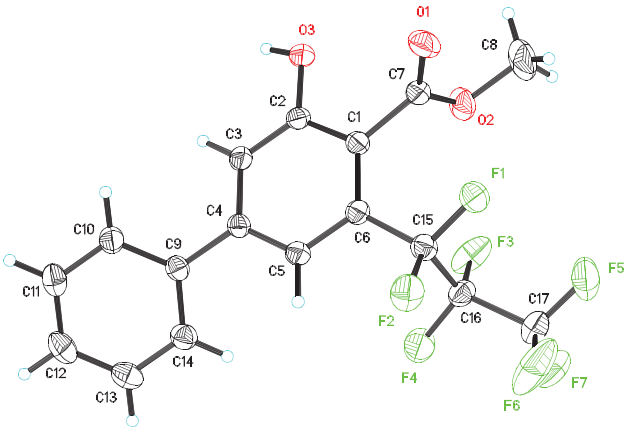


Abb. 30: ORTEP-Darstellung von **14ag** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

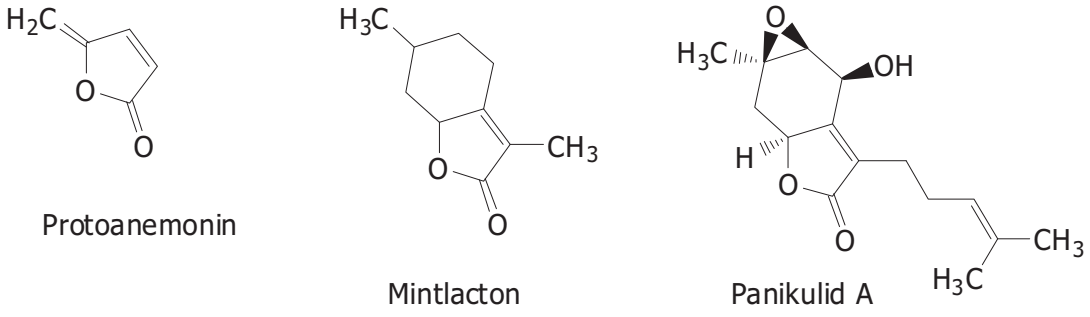
3.5. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Darstellung der Biaryle wird aufgrund der Analogien hinsichtlich der Edukte und der Regioselektivität ein Mechanismus angenommen, der zu dem, in Kapitel 2.2.2.4. für die Synthese der alkylsubstituierten Trifluormethyl-Phenole diskutierten, analog ist.

III. Synthese fluorierter Butenolide

1. Einleitung

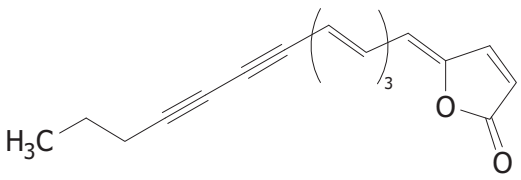
Eine überaus interessante Stoffklasse stellen die Butenolide dar, die biosynthetisch teilweise aus Fettsäuren metabolisiert werden, wie beispielsweise das Protoanemonin, die allerdings zum überwiegenden Teil aus der Terpenoid-Biosynthese hervorgehen, wie das Mintlacton oder Panikulid A[34].



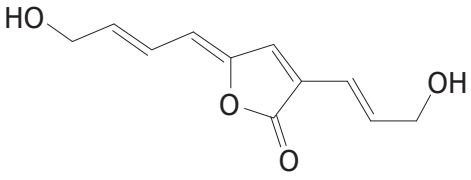
Protoanemonin Mintlacton Panikulid A

Abb. 31: Auswahl biogener Butenolide.

Butenolide bilden wichtige Intermediate in der Synthese pharmakologisch interessanter Stoffe wie Erythronolid A und für Vorstufen einiger Nactine, einer Gruppe von Makrotetrolid-Antibiotika[35]. Darüber hinaus besitzen viele γ-Alkylidenbutenolide selbst pharmakologische Eigenschaften, wie beispielsweise Dihydroxerulin, das als nichttoxischer Inhibitor der Cholesterol-Biosynthese wirkt und dessen Totalsynthese von Siegel und Brückner beschrieben wurde[36], die cytotoxischen Goniobutenolide A und B[37], sowie das antibiotisch aktive Tetrenolin[38] (Abb. 32). Akolacton A, ein aus *Litsea akoensis* isoliertes Butenolid[39], besitzt cytotoxische Eigenschaften und wurde von Makabe et al. totalsynthetisch dargestellt[40].



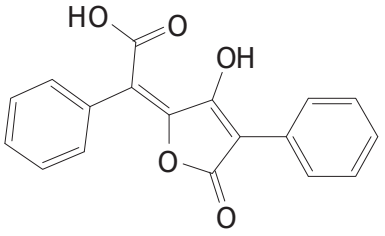
Dihydroxerulin



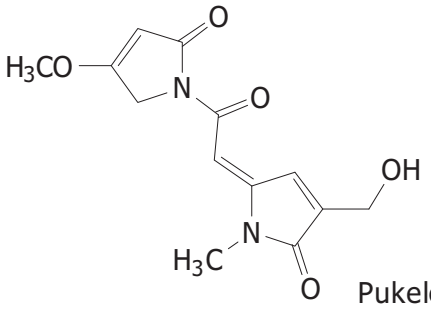
Tetrenolin

Abb. 32: Pharmakologisch relevante Butenolide.

Mit Blick auf die Funktionalisierbarkeit kommt α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenoliden eine besondere Bedeutung zu. Diese Unterklasse der Butenolide wurde in der Vergangenheit erfolgreich für die Synthese verschiedener Naturstoffe[41a] wie Pulvinsäure[6b], Pinastrinsäure[6c] und Vorstufen des Pukeleimids A[6d] eingesetzt. Zugang zu dieser, mit der Isotetronsäure verwandten, Stoffklasse bietet die Umsetzung von 1,3-Dicarbonylen mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Magnesiumchlorid nach Saalfrank und Lutz[42], die Umsetzung von 1,3-Dicarbonyl-dianionen mit Oxalsäurederivaten nach Langer und Stoll[43] sowie die Umsetzung von 1,3-Bis-Silylenolether mit Oxalylchlorid, ebenfalls nach Langer, Stoll und Schneider[44].



Pulvinsäure



Pukeleimid A

Abb. 33: Aus α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenoliden zugängliche Naturstoffe.

Unter Verwendung der Cyclisierungsstrategie nach Langer, Stoll und Schneider wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein Zugang zu α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenoliden mit Fluoracyl-Substitution entwickelt.

2. Darstellung der fluorierten 1,3-Diketone und Überführung in die korrespondierenden Bis-Silylenolether

Für die Synthese der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide aus Oxalylchlorid und den 1,3-Bis-Silylenolethern **15a-l** wurden zunächst fluoralkylierte 1,3-Diketone dargestellt. Dies erfolgt zum einen durch die Umsetzung des Dianions von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion (**1**) mit Alkylhalogeniden bzw. Benzylbromid und zum anderen durch die CLAISEN-Kondensation von Perfluorsäureestern mit Aceton bzw. 2-Pentanon (Abb. 34), die teilweise in Kapitel 2.2.1. und 2.3.1. vorgestellt wurden.

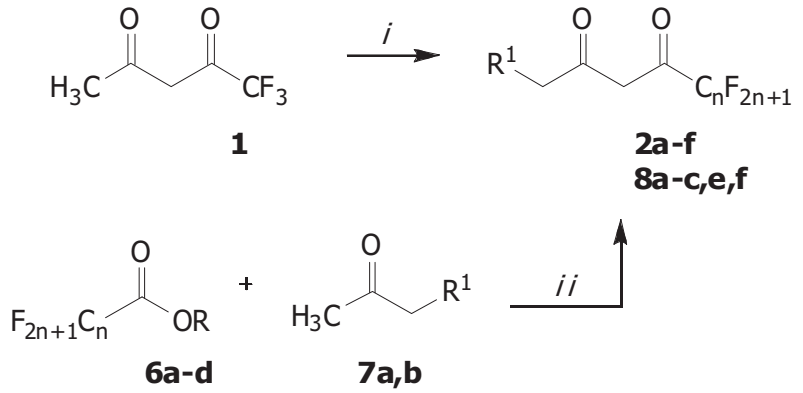


Abb. 34: Synthese der 1,3-Diketone **2a-f** und **8a-c,e,f**; *i*: 1) LDA, THF, 0 °C, 1h; 2) R-I, –78 → 20 °C, 16h; *ii*: Na, CH_3OH, 0 → 20 °C, 16 h.

Die Synthese der Bis-Silylenolether **15a-l** aus den 1,3-Diketonen erfolgt nach den Bedingungen nach SIMCHEN in Diethylether mit Triethylamin als Base und Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester als Silylierungsreagenz (Abb. 35, Tab. 9).

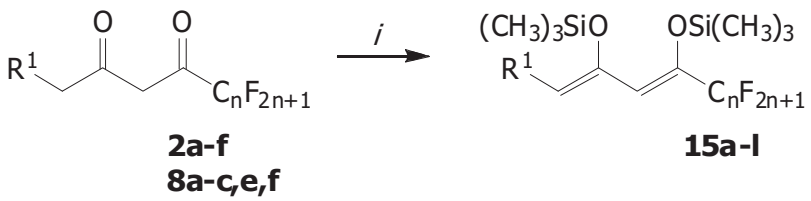


Abb. 35: Synthese der Bis-Silylenolether **15a-l**; *i*: NEt_3 (3.0 eq), TMSOTf (3.0 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

Tab. 9: Synthese der 1,3-Diketone **2** und **8**, Synthese der Bis-Silylenolether **15**.

	15	C_nF_{2n+1}	R^1	Ausbeute **2,8** in %	Ausbeute **15** in %
2e	a	CF_3	C_4H_9	33	98
2a	b	CF_3	C_6H_{13}	42	96
2b	c	CF_3	C_8H_{17}	59	75
2c	d	CF_3	$C_{10}H_{21}$	41	95
2d	e	CF_3	$C_{12}H_{25}$	55	94
2f	f	CF_3	CH_2Ph	40	91
8a	g	C_2F_5	C_2H_5	59	80
8b	h	C_3F_7	H	47	97
8c	j	C_3F_7	C_2H_5	80	80
8f	k	C_6F_{13}	C_2H_5	78	77
8e	l	C_7F_{15}	C_2H_5	70	73

3. Darstellung der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide

Die Umsetzung der Bis-Silylenolether **15a-l** mit Oxalylchlorid wurde in CH_2Cl_2 in Gegenwart von Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester durchgeführt (Abb. 36).

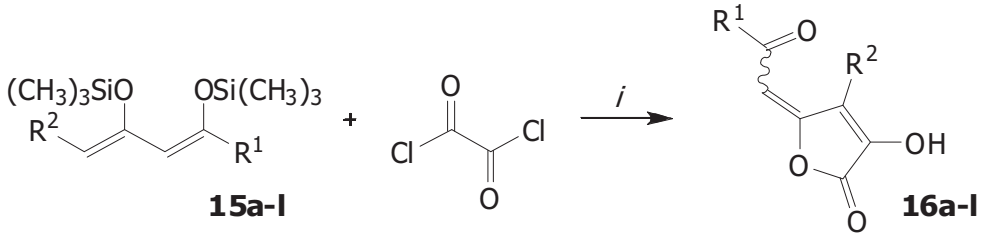


Abb. 36: Synthese der Butenolide **16a-l**; *i*: TMSOTf, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Oxalylchlorid wurde mit 1.0 Äquivalenten eingesetzt, die Bis-Silylenolether **15a-l** mit jeweils 2.0 und Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester mit 0.5 Äquivalenten. Die

Umsetzung fand bei –78 °C in verdünnter DCM-Lösung (10 ml je mmol) statt; nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Diethylether erfolgte eine Reinigung der Produkte durch Umkristallisation. Eine Übersicht der Produkte findet sich in Tabelle 10.

Tab. 10: Synthese der Butenolide **16**.

16	C_nF_{2n+1}	R^1	Ausbeute **16** in %
a	CF_3	C_4H_9	67
b	CF_3	C_6H_{13}	60
c	CF_3	C_8H_{17}	35
d	CF_3	$C_{10}H_{21}$	42
e	CF_3	$C_{12}H_{25}$	19
f	CF_3	CH_2Ph	52
g	C_2F_5	C_2H_5	53
h	C_3F_7	H	68
j	C_3F_7	C_2H_5	50
k	C_6F_{13}	C_2H_5	40
l	C_7F_{15}	C_2H_5	54

4. Strukturaufklärung der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide

Die dargestellten Produkte **16a-l** können prinzipiell E- oder Z-konfiguriert vorliegen. Für Verbindung **16a** sind in Abbildung 37 beide Konfigurationen gezeigt.

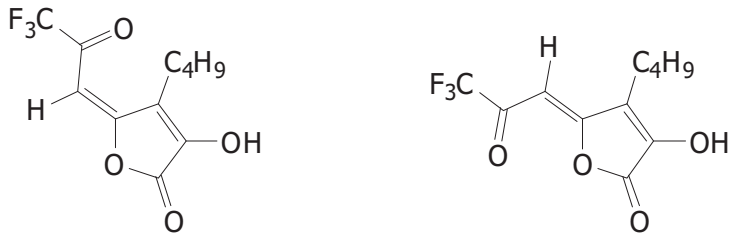


Abb. 37: Mögliche Konfigurationen von **16a**.

Zur Aufklärung der vorliegenden Struktur wurde ein $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum für Verbindung **16a** angefertigt. Zwischen dem olefinischen Wasserstoffatom und den Wasserstoffatom der Methylengruppe, die direkt mit dem Fünfring verknüpft ist sowie den Wasserstoffatomen der benachbarten Methylengruppe finden sich schwache Korrelationen (Abb. 38).

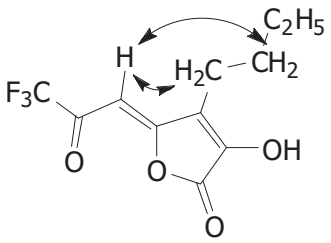


Abb. 38: Korrelationen für Verbindung **16a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum.

In den $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektren der Verbindungen **16g** und **16j** finden sich analoge Korrelationen, die in ihrer Intensität stärker sind, als bei Verbindung **16a**, was mit der geringeren Beweglichkeit der Ethylgruppe von Verbindung **16g** bzw. **16j** im Vergleich zur Butylgruppe von Verbindung **16a** erklärt werden kann. Die beobachteten Korrelationen weisen auf das Vorliegen der Z-Konfiguration hin. Für Verbindung **16h** lässt sich keine Korrelation zwischen den beiden Wasserstoffatomen finden, was auf das Vorliegen der E-Konfiguration hindeutet. Diese Beobachtungen entsprechen denen, die bei literaturbekannten Bis-Silylenolether-basierten Butenolidsynthesen gemacht wurden[44]. Eine Erklärung für die Struktur der Produkte wird zusammen mit dem Mechanismus in Unterkapitel 5. diskutiert.

5. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Ein möglicher Mechanismus für die Synthese der Butenolide soll stellvertretend für Verbindung **16a** anhand von Abbildung 39 diskutiert werden.

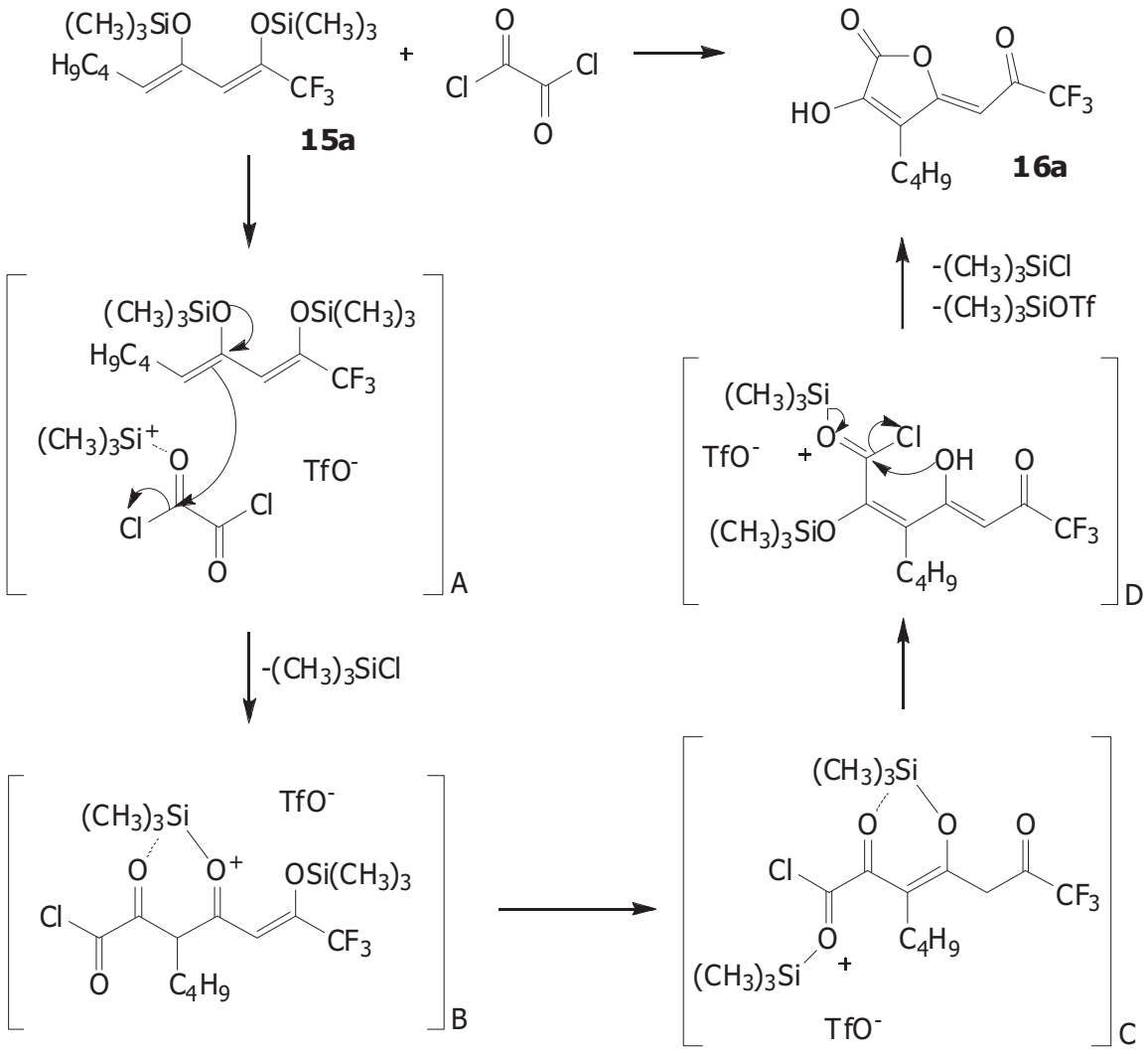


Abb. 39: Mechanismus für die Synthese des Butenolids **16a**.

In einem ersten Schritt greift der Bis-Silylenolether an eines der Carbonyl-kohlenstoffatome eines durch Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester aktivierten Oxalylchloridmoleküls unter Abspaltung von Chlortrimethylsilan an. Durch intra-molekulare Verschiebung der Trimethylsilylgruppe erfolgt zum einen die Ausbildung der Keto-Gruppe in Nachbarschaft zur Trifluormethylgruppe und zum anderen die

Aktivierung der zweiten Säurechloridfunktion. Das so aktivierte Carbonylkohlenstoffatom wird anschließend durch das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe unter Ausbildung des Fünfringes angegriffen, infolge dessen Chlortrimethylsilan und Trifluormethansulfon-säuretrimethylsilylester abgespalten werden.

Die Stereoselektivität der Reaktion in Anhängigkeit von der terminalen Substitution der Bis-Silylenolether lässt sich zum einen über sterische Effekte erklären, die bei Vorhandensein eines Substituenten die Z-Konfiguration begünstigen. Zum anderen ist vorstellbar, dass bei nichtsubstituierten Bis-Silylenolethern zwischen dem Wasserstoffatom am ursprünglichen terminalen Kohlenstoffatom des Bis-Silylenolethers und dem Sauerstoffatom der Keto-Gruppe eine Wasserstoffbrücke ausbildet, die die Ausbildung der E-Konfiguration begünstigt. Dieser begünstigende Effekt einer Wasserstoffbrücke fehlt im Falle einer terminalen Substitution (Abb. 40).

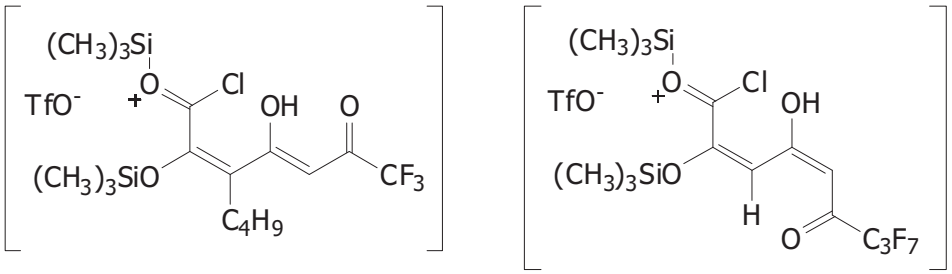


Abb. 40: Vergleich der angenommenen Übergangszustände von **16a** und **16h**.

IV. Synthese fluorierter oligocyclischer Verbindungen

1. Einleitung

Anellierte Zwei- bzw. Mehr-Ring-Systeme stellen eine in der Natur weit verbreitete Stoffklasse dar. Zu diesen Verbindungen gehören beispielsweise die Purinbasen Adenin und Guanin, die Alkaloide Coffein, Chinin, Psilocybin und Solanin sowie das β-Lactam Penicillin.

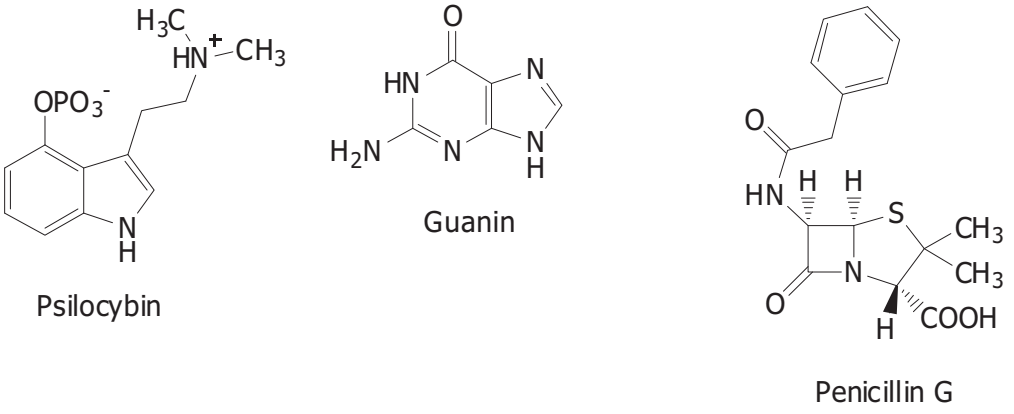
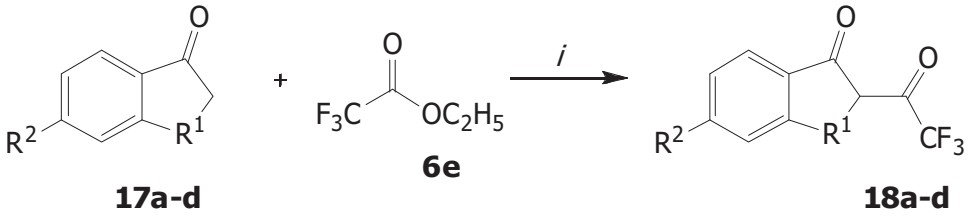


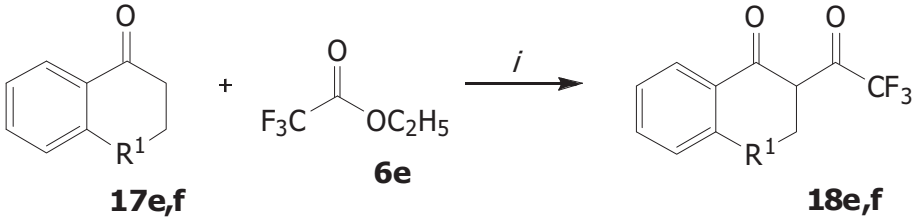
Abb. 41: Biogene bicyclische Verbindungen.

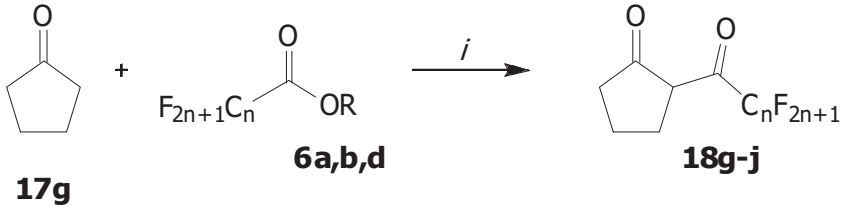
Einhergehend mit den vielfältigen Anwendungen anellierter Verbindungen unter anderem im pharmakologischen Bereich besteht ein großes Interesse an Syntheserouten zur Darstellung von Naturstoffen bzw. funktionaliserter Analoga. Ein Zugang zu fluoralkylierten anellierten Verbindungen mithilfe einer Building-Block-Strategie wird in diesem Kapitel beschrieben.

2. Darstellung der fluorierten cyclischen 1,3-Diketone und Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether

Für die Synthese der trifluormethyl- bzw. perfluoralkylsubstituierten anellierten bi- bzw. oligocyclischen Verbindungen werden zunächst die Diketone **18a-j** durch CLAISEN-Kondensation der cyclischen Ketone **17a-g** mit den Säureestern **6a-e** dargestellt (Abb. 42).



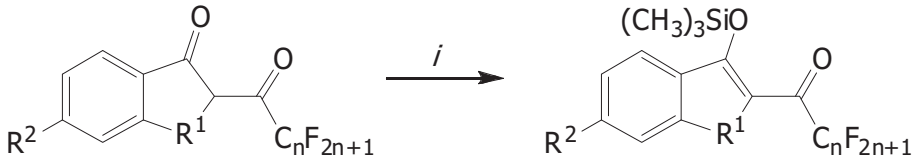




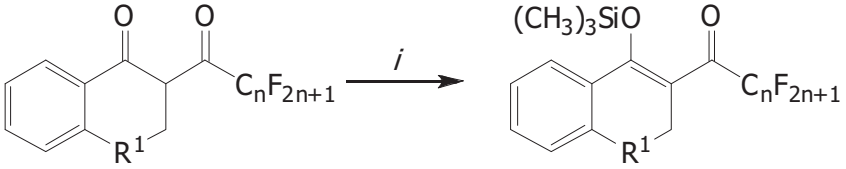
R = CH_3, C_2H_5

Abb. 42: Synthese der Diketone **18a-j**; *i*: Na, CH_3OH, 0 → 20 °C, 16 h.

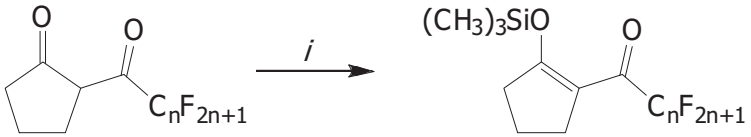
Aus den so dargestellten 1,3-Diketonen wird gemäß den Bedingungen nach SIMCHEN mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in Gegenwart von Triethylamin als Base in etherischer Lösung silyliert (Abb. 43, Tab. 11).



18a-d **19a-d**



18e,f **19e,f**



18g-j **19g-j**

Abb. 43: Darstellung der Mono-Silylenolether **19a-j**; *i*: NEt_3 (1.0 eq), TMSOTf (0.95 eq), $(C_2H_5)_2O$, 20 °C, 72 h.

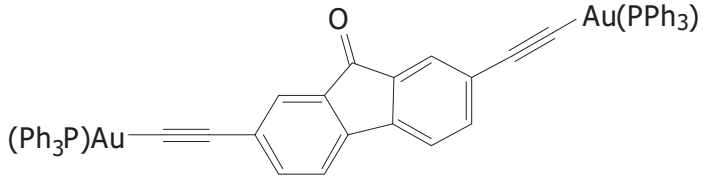
Tab. 11: Übersicht der Diketone **18a-j** und der Mono-Silylenolether **19a-j**.

17	**18,19**	R^1	R^2	C_nF_{2n+1}	Ausbeute **18** in %	Ausbeute **19** in %
a	a	CH_2	H	CF_3	56	84
b	b	CH_2	Br	CF_3	68	86
c	c	CH_2	OCH_3	CF_3	66	92
d	d	O	H	CF_3	37	94
e	e	CH_2	-	CF_3	52	93
f	f	O	-	CF_3	54	86
g	g	-	-	C_2F_5	57	88
g	h	-	-	C_3F_7	68	84
g	j	-	-	C_7F_{15}	69	95

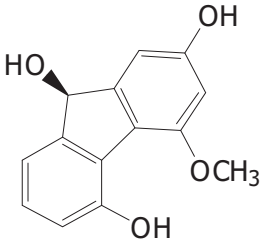
3. Synthese trifluormethylsubstituierter Fluorene

3.1. Einleitung

Bei Fluoren handelt es sich um eine tricyclische Verbindung, die aus Steinkohleteer gewonnen werden kann und die zur Herstellung von Fluorenon, von Pharmaka und Insektiziden verwendet wird[45]. Das Fluoren-Grundgerüst findet sich unter anderem in Verbindungen, die zur Herstellung von organischen LEDs verwendet werden[46] und in cytotoxischen Verbindungen, die als potentielle Therapeutika für die Behandlung von Krebs in Frage kommen[47]. Ein natürlich vorkommendes Fluorenderivat, (9R)-4-Methoxy-9*H*-fluoren-2,5-9-triol, kann aus *Dendrobium chrysotoxum* Lindl., einer Orchideenart isoliert werden[48].



Fluorenon-Gold-Verbindung als Cytostatikum



(9R)-4-Methoxy-
9*H*-fluoren-2,5,9-triol

Abb. 44: Synthetische und biogene Fluorenderivate.

Die Darstellung von substituierten Fluorenen erfolgt über die Funktionalisierung von Fluoren[49] und über die intramolekulare Friedel-Crafts-Acylierung von Biaryl-Carbonsäuren zu Fluorenonen und anschließende Reduktion[50].

3.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten Fluorenen

Die Cyclisierung der Mono-Silylenolether **19a-c** mit den Bis-Silylenolethern **4a-f** erfolgt analog zu den Bedingungen nach CHAN[2] (Abb. 45).

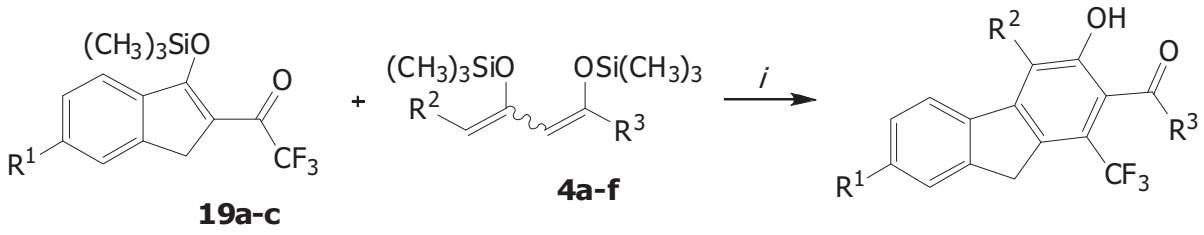


Abb. 45: Synthese der Fluorene **20a-o**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Die Mono-Silylenolether **19a-d** wurden mit 1.0 Äquivalenten, $TiCl_4$ und die Bis-Silylenolether **4a-f** mit jeweils 1.1 Äquivalenten eingesetzt. Die Umsetzung fand bei –78 °C in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung (2 ml je mmol) statt; nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion erfolgte eine Reinigung der Produkte durch Säulenchromatographie. Eine Übersicht über die erhaltenen Produkte bietet Tabelle 12.

Aus der Umsetzung des Mono-Silylenolethers **19b** mit dem Bis-Silylenolether **4a** konnten im Zuge der säulenchromatographischen Aufreinigung zwei Substanzen isoliert werden, die sich spektroskopisch als Regioisomere identifizieren ließen (Abb. 46). Bei den anderen Umsetzungen wurde jeweils nur ein Produkt isoliert.

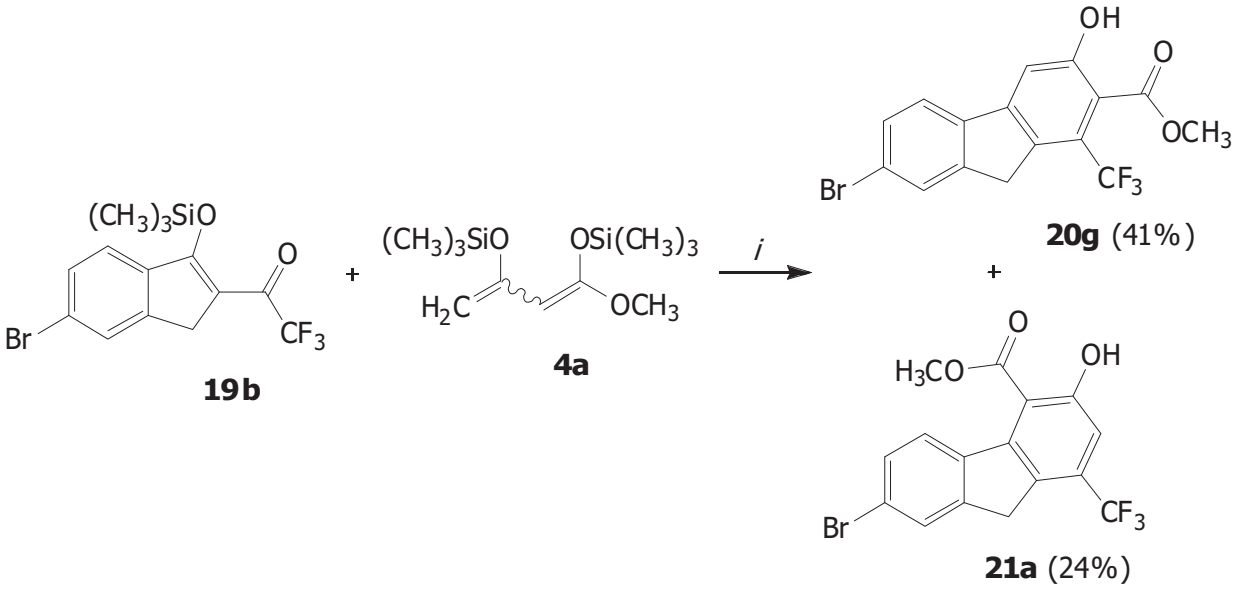


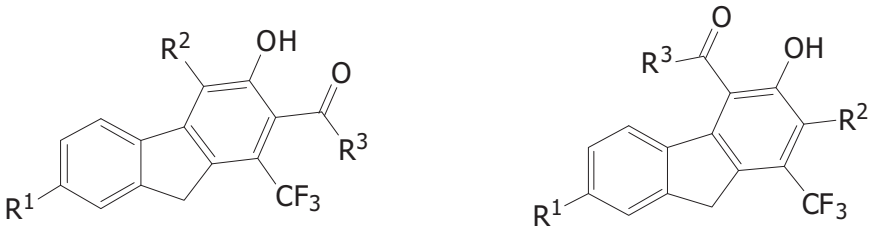
Abb. 46: Regioisomere bei der Umsetzung von **19b** mit **4a**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Tab. 12: Synthese der Fluorene **20a-o** und **21**.

19	**4**	**20,21**	R^1	R^2	R^3	Ausbeute **20,21** in %
a	a	**20a**	H	H	OCH_3	43
a	b	**20b**	H	CH_3	OCH_3	48
a	c	**20c**	H	C_2H_5	OCH_3	46
a	d	**20d**	H	C_3H_7	OCH_3	54
a	e	**20e**	H	OCH_3	OCH_3	67
a	f	**20f**	H	H	CH_3	39
b	a	**21**	Br	-	-	24
b	a	**20g**	Br	H	OCH_3	41
b	b	**20h**	Br	CH_3	OCH_3	62
b	c	**20j**	Br	C_2H_5	OCH_3	50
b	d	**20k**	Br	C_3H_7	OCH_3	60
c	a	**20l**	OCH_3	H	OCH_3	69
c	b	**20m**	OCH_3	CH_3	OCH_3	50
c	c	**20n**	OCH_3	C_2H_5	OCH_3	37
c	d	**20o**	OCH_3	C_3H_7	OCH_3	43

3.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten Fluorene

Prinzipiell sind für die Cyclisierungen zwei Regiosiomere möglich, die in Abbildung 47 gezeigt werden.



Regioisomer A Regioisomer B

Abb. 47: Mögliche Regioisomere für die Fluorene.

Für die Aufklärung der Struktur der Cyclisierungsprodukte wurden von den Verbindungen **20b,h** und **m** $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektren angefertigt, bei denen jeweils Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe und einem aromatischen Wasserstoff auftreten (Abb. 48), was auf das Vorliegen des Regioisomers A hinweist.

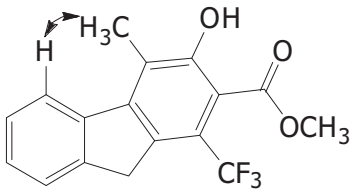


Abb. 48: Korrelationen für Verbindung **20b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum.

Für die Verbindungen **20a,f,g** und **l** lässt sich aus den jeweiligen ^{13}C-Spektren ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des Regioisomers A entnehmen. Das Signal des wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatoms, welches ursprünglich das terminale Kohlenstoffatom des Bis-Silylenolethers war, sollte im Falle des

Regioisomers B durch die Trifluormethylgruppe in ein Quartett aufgespalten sein. Eine derartige Aufspaltung lässt sich den entsprechenden ^{13}C-Spektren nicht entnehmen, wohl aber dem ^{13}C-Spektrum der Verbindung **21**, was für diese Verbindung auf das Vorliegen des Regioisomers B hindeutet.

Von Verbindung **20g** konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

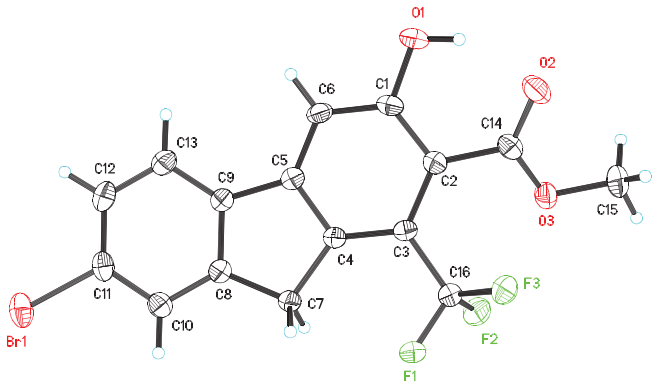


Abb. 49: ORTEP-Darstellung von **20g** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

3.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Synthesen der Verbindungen **20a-o** wird angenommen, dass sie dem in Kapitel 2.2.2.4. vorgeschlagenen Mechanismus folgen. Für die als Nebenprodukt bei der Darstellung von **20g** auftretende Verbindung **21** wird nachfolgend ein Mechanismus vorgeschlagen (Abb. 50).

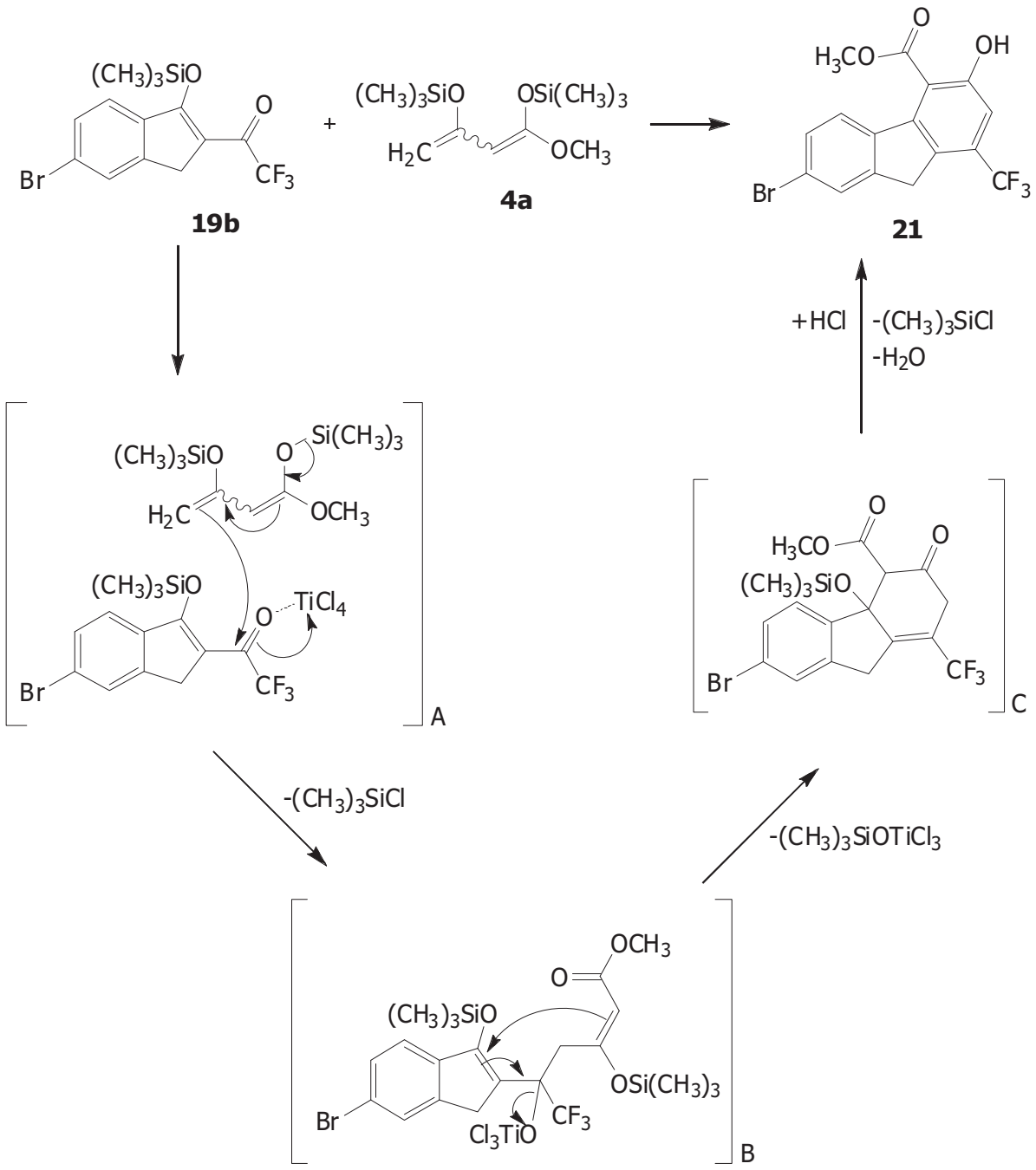


Abb. 50: Möglicher Mechanismus für die Synthese von **21**.

Vergleicht man beide Reaktionswege, so lässt sich die Ausbildung der verschiedenen Regioisomere auf die Aktivierung der Mono-Silylenolether durch $TiCl_4$ zurückführen (Abb. 51).

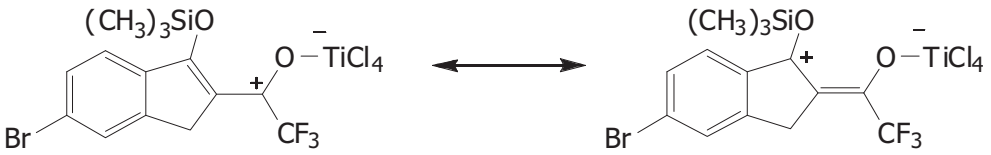


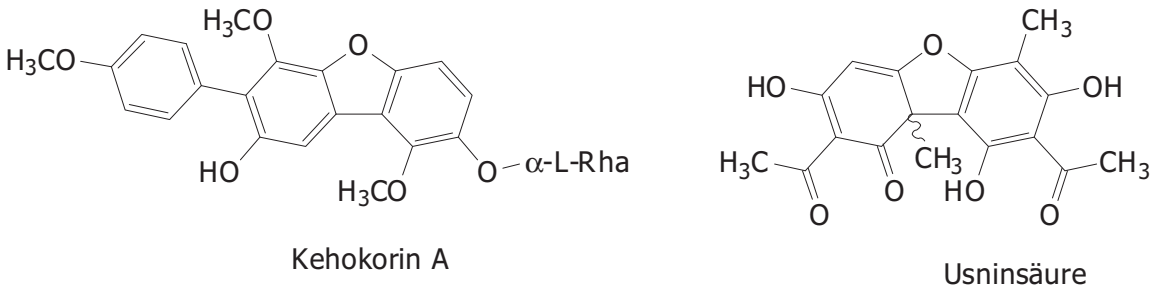
Abb. 51: $TiCl_4$-aktivierter Monosilylether **19b**.

Je nach Lage der positiven Ladung im aktivierter Mono-Silylenolether erfolgt der nucleophile Angriff des terminalen Kohlenstoffatoms des Bis-Silylenolether entweder am Kohlenstoffatom des Fünfringes oder am Carbonyl-Kohlenstoffatom der Trifluoracetyl-Funktion. Das Auftreten beider Regioisomere bei der Umsetzung von **19b** mit **4a** indiziert für dieses Edukt das Vorliegen beider Resonanzstrukturen in signifikanten Anteilen, allerdings konnte bei den Umsetzungen von **19b** mit den terminal substituierten Bis-Silylenolethern **4b-d** nur jeweils ein Regioisomer isoliert werden.

4. Synthese trifluormethylsubstituierter Dibenzo[*b,d*]furane

4.1. Einleitung

Dibenzofuran kann analog dem Fluoren aus Steinkohleteer gewonnen werden. Natürlich vorkommende Verbindungen mit Dibenzofurangerüst sind beispielsweise das 2-Chlor-3,7-dihydroxy-1,9-dimethyldibenzofuran, isoliert aus der Flechte *Lecanora cinereocarnea*, und das cytotoxische Kehokorin A, das aus dem Schleimpilz *Trichia favoginea* var. *persimilis* isoliert werden kann. Die antibiotisch, antiviral, antileukämisch und antiinflammatorisch aktive Usninsäure kann als Derivat des Dibenzofurans aufgefasst werden[51].



Kehokorin A

Usninsäure

Abb. 52: Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Dibenzofuranderivate.

Literaturbekannte Darstellungen von Benzofuranen sind die Umsetzung von 4-Bromphenolen mit Arylhalogeniden[52] und die Kupfer(II)chlorid-katalysierte Darstellung aus Phenolen[53].

4.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten Dibenzo[*b,d*]furanen

Der Mono-Silylenolether **19d** und die Bis-Silylenolethern **4a-d** werden nach den Bedingungen von CHAN umgesetzt[2] (Abb. 53).

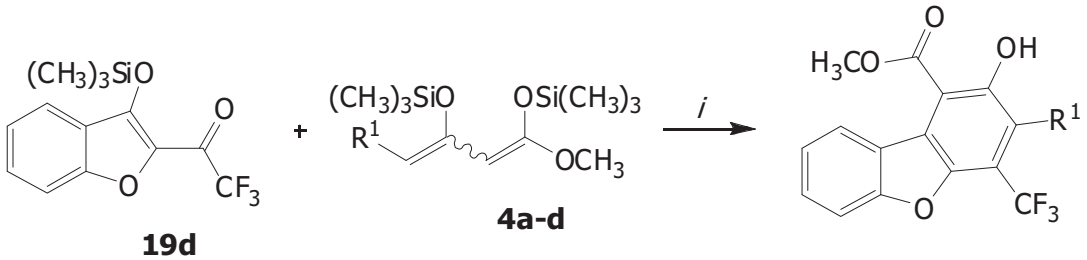


Abb. 53: Synthese der Dibenzofurane **22a-d**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Die Umsetzungen werden in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung (2 ml je mmol) bei –78 °C in Gegenwart von $TiCl_4$ (1.1 Äquivalente) durchgeführt. Der Monosilylenolether **19d**

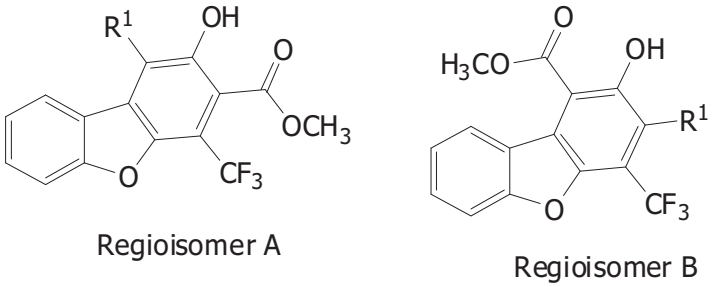
wird mit 1.0 Äquivalenten eingesetzt, die Bis-Silylenolether **4a-d** mit 1.1 Äquivalenten. Nach wässriger Aufarbeitung wird säulenchromatographisch aufgereinigt. Die erhaltenen Produkte sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tab. 13: Synthese der Dibenzofurane **22a-d**.

19	**4**	**22**	R^1	Ausbeute **22** in %
d	a	a	H	44
d	b	b	CH_3	48
d	c	c	C_2H_5	31
d	d	d	C_3H_7	51

4.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten Dibenzo[*b,d*]furane

Für die Dibenzofurane ist prinzipiell die Bildung von zwei Regioisomeren möglich, die nachfolgend in Abbildung 54 gezeigt werden.

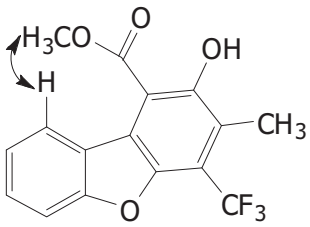


Regioisomer A Regioisomer B

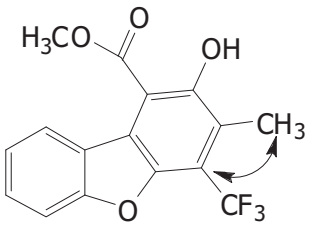
Abb. 54: Regioisomere für die Dibenzofurane **22a-d**.

Für die Verbindungen **22b** und **22c** wurden $^1H,^1H$-NOESY-Experimente durchgeführt, die eine Korrelation zwischen den Wasserstoffatomen der Methoxygruppe und einem

aromatischen Wasserstoffatom aufweisen, was auf das Vorliegen des Regioisomers B hindeutet (Abb. 55). Im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum von **22b** findet sich eine Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen der direkt an den aromatischen Ring substituierten Methylgruppe und dem aromatischen Kohlenstoffatom das mit der Trifluormethylgruppe substituiert ist (Abb. 55). Eine analoge Beobachtung findet sich im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum von **22c** hinsichtlich der Wasserstoffatome der Methylengruppe und dem mit der Trifluormethylgruppe substituierten aromatischen Kohlenstoffatom. Die Auswertung der $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektren führt ebenfalls zur Annahme, dass das Regioisomer B vorliegt.



$^{1}H,^{1}H$-NOESY-Korrelationen von **22b**



$^{1}H,^{13}C$-HMBC-Korrelationen von **22b**

Abb. 55: Korrelationen für Verbindung **22b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum.

Ein dritter Hinweis auf das Vorliegen des Regioisomers B ist den ^{13}C-Spektren zu entnehmen. Für Verbindung **22a** findet sich für eines der Signale der wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome eine durch die Trifluormethylgruppe verursachte Aufspaltung in ein Quartett, für **22b-d** finden sich schwache Aufspaltungen der Signale der Kohlenstoffatome der direkt an den aromatischen Ring geknüpften Methyl- bzw- Methylengruppen, die auf eine Kopplung der jeweiligen Kohlenstoffatome mit den Fluoratomen der Trifluormethylgruppe über den Raum hinweisen. Bei Verbindung **22b** ist das Signal der Methylgruppe im 1H-Spektrum, ebenfalls in ein Quartett aufgespalten. Diese Kopplungsmuster weisen ebenfalls auf Regioisomer B hin.

Von Verbindung **22d** konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

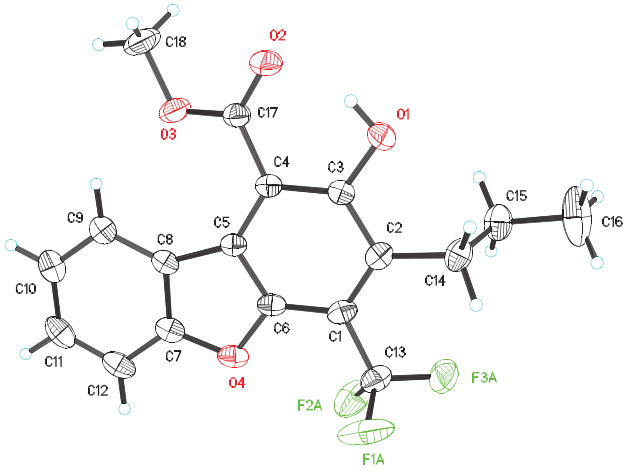


Abb. 56: ORTEP-Darstellung von **22d** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

4.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für den Reaktionsverlauf der Umsetzung des Mono-Silylenolethers **19d** mit den Bis-Silylenolethern **4a-d** wird der im Kapitel 4.3.4. für die Synthese von Verbindung **21** vorgeschlagene Mechanismus als wahrscheinlicher Mechanismus angenommen.

5. Synthese trifluormethylsubstituierter 9,10-Dihydrophenanthrene

5.1. Einleitung

Das tricyclische Dihydrophenanthren-Grundgerüst ist Bestandteil einer ganzen Reihe von Naturstoffen. So können aus *Spiranthes sinensis* (Pers.) Ames. die Sinensole A-H isoliert werden[54] und aus *Stemona* cf. *pierrei* die Stemanthrene A-C[55].

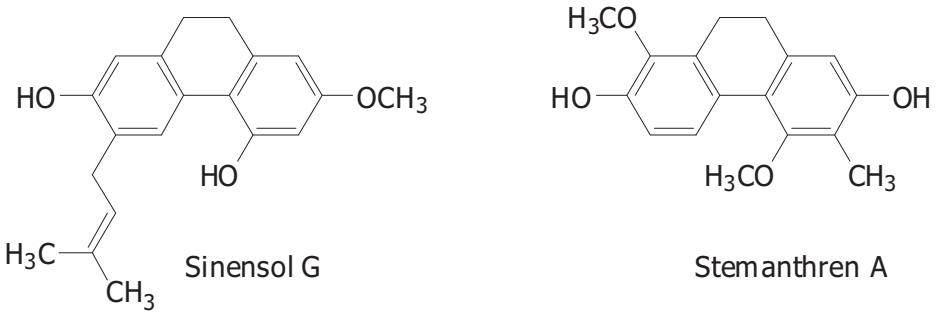


Abb. 57: Biogene Dihydrophenanthrene.

Einen synthetischen Zugang zu dieser Verbindungsklasse bietet die Palladium- bzw. Nickel-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition von Alkenen mit, aus 2-(Trimethylsilyl)-phenyltriflaten darstellbaren, Arynen[56]. DELLAGRECA et al. beschreiben die Synthese von Dihydrophenanthrenen durch Nickel-vermittelte Kreuz-Kupplung von Iod-substituierten Phenylethanolen mit Iod-Xylenen[57]. REIM et al. beschreiben einen synthetischen Zugang zu Dihydrophenanthrenen durch $TiCl_4$-vermittelte [3+3]-Cyclokondensation[59], an den sich die hier vorgestellte Synthese der fluorierten Dihydrophenanthrene anlehnt.

5.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrenen

Für die Synthese der Dihydrophenanthrene **23** und **24** wurde der Mono-Silylenolether **19e** mit dem Bis-Silylenolether **4a** nach den Bedingungen nach CHAN umgesetzt[2].

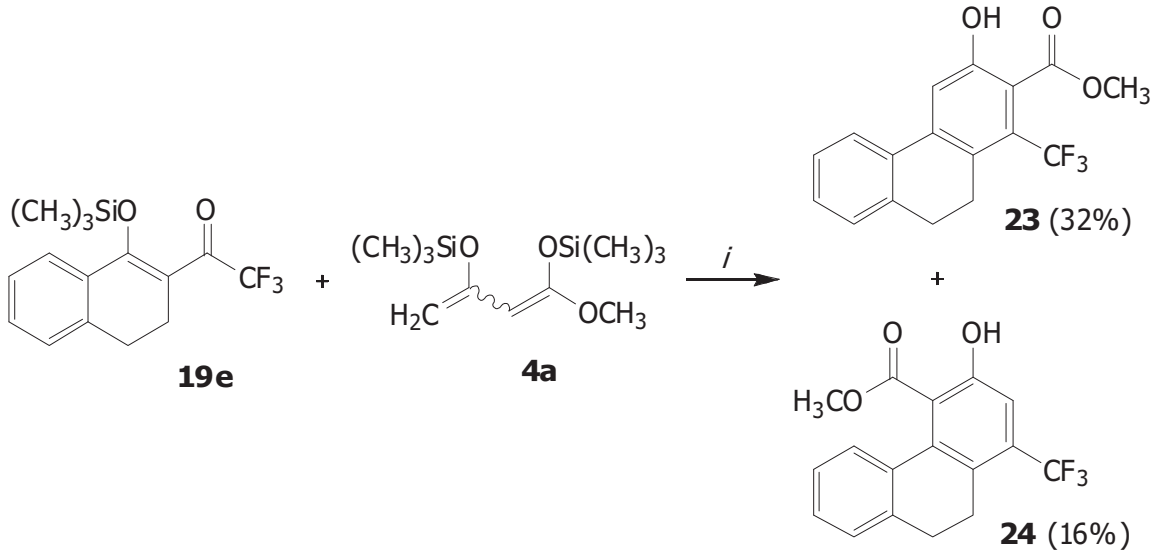


Abb. 58: Synthese der Dihydrophenanthrene **23** und **24**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

Die Umsetzung fand in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung bei –78 °C statt (2 ml je mmol), $TiCl_4$ und der Bis-Silylenolether **4a** wurden mit 1.1 Äquivalenten eingesetzt, der Mono-Silylenolether **19e** mit 1.0 Äquivalenten. Nach wässriger Aufarbeitung wurden die beiden Verbindungen **23** und **24** mit 32% bzw 16% isoliert (Abb. 58). Nachfolgende Umsetzungen mit anderen Bis-Silylenolethern blieben leider erfolglos.

5.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten 9,10-Dihydrophenanthrene

Die Aufklärung der Struktur beider Verbindungen erfolgt anhand der spezifischen Aufspaltungsmuster der Signale in den jeweiligen ^{13}C-Spektren. Bei Verbindung **23** findet sich für das Signal des aromatischen Kohlenstoffatoms, das mit der Säureesterfunktion substituiert ist, eine Aufspaltung in ein Quartett. Bei Verbindung **24** fehlt diese Aufspaltung erwartungsgemäß, hingegen lässt sich hier eine Aufspaltung des Signals eines wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatoms finden.

Von Verbindung **23** konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

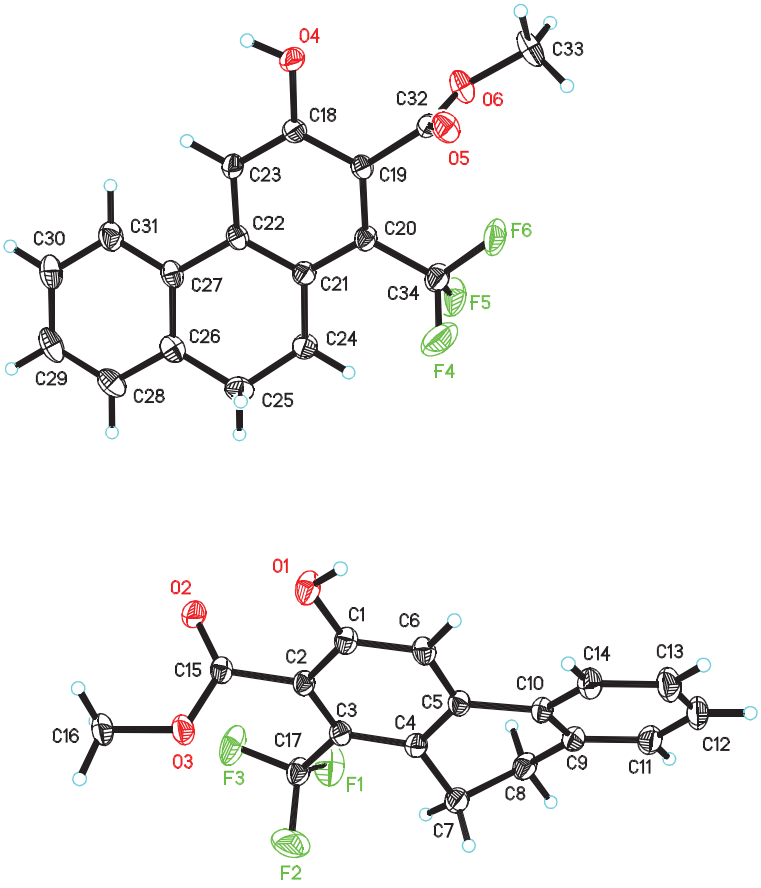


Abb. 59: ORTEP-Darstellung von **23** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

5.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Reaktion kann analog zur Umsetzung der Verbindung **19b** mit dem Bis-Silylenolether **4a** ein Gleichgewicht zwischen den beiden kationischen Resonanzstrukturen des Lewis-Säure-aktivierten Mono-Silylenolethers diskutiert werden, der über die in Kapitel 2.2.2.4. und 4.3.4. vorgeschlagenen Wege zu den beiden Produkten **23** und **24** führt.

6. Synthese trifluormethylsubstituierter 6*H*-Benzo[*c*]chromene

6.1. Einleitung

Benzo[*c*]chromen und seine Derivate spielen in der Naturstoffchemie aufgrund ihrer Seltenheit eine relativ kleine Rolle. Das sich hinter dem Trivialnamen Δ^1-Tetrahydrocannabinol verbergende (6a*R*,10a*R*)-6,6,9-Trimethyl-3-pentyl-6a,7,8,10a-tetrahydro-6*H*-benzo[c]chromen-1-ol kann als ein mehrfach hydriertes Benzochromen-derivat aufgefasst werden.

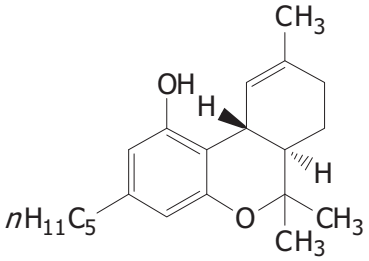


Abb. 60: Δ^1-Tetrahydrocannabinol.

6.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den trifluormethylsubstituierten 6*H*-Benzo[*c*]chromenen

Analog zu den bereits beschriebenen Synthesen für andere anellierte Systeme wird der Mono-Silylenolether **19f** mit den Bis-Silylenolether **4a,c** und **d** nach den Bedingungen von CHAN umgesetzt[2] (Abb. 61).

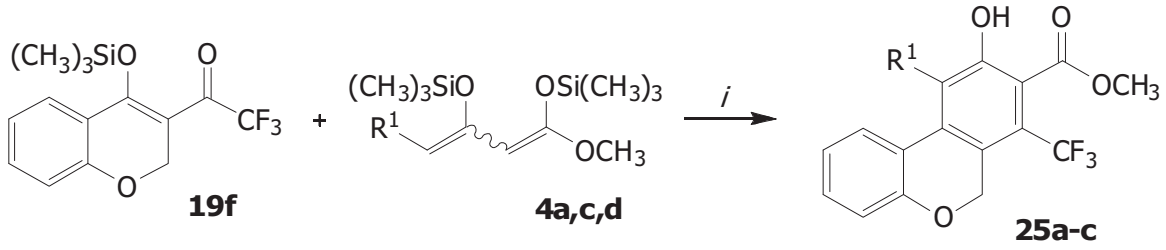


Abb. 61: Synthese der Benzo[*c*]chromene **25a-c**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, –78 → 20 °C, 16 h.

1.0 Äquivalente des Mono-Silylenolethers **19f** wurden in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung (2 ml je mmol) mit 1.1 Äquivalenten Bis-Silylenolether und 1.1 Äquivalenten $TiCl_4$ bei −78 °C umgesetzt, anschließend wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt.

Aus dem Rohprodukt der Umsetzung des Mono-Silylenolethers **19f** mit dem Bis-Silylenolether **4a** wurde neben dem Produkt **25a** auch dessen Regioisomer **26** isoliert (Abb. 62). Die Umsetzung von **19f** mit den Bis-Silylenolethern **4c** und **4d** ergab nur die Produkte **25b** und **25c**.

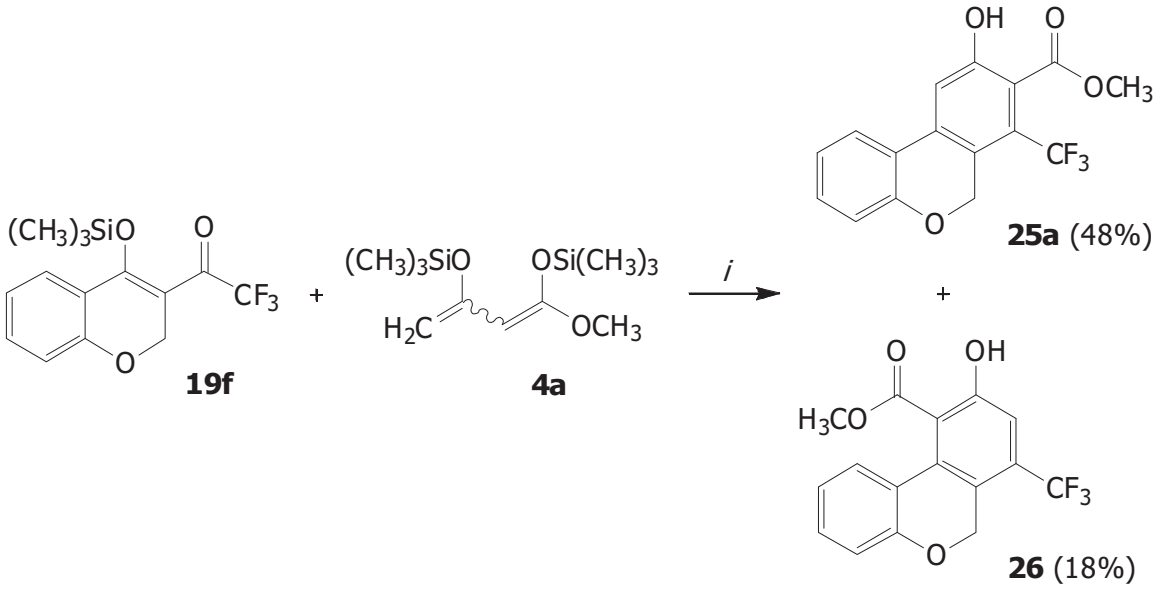


Abb. 62: Regioisomere bei der Umsetzung von **19f** mit **4a**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, −78 → 20 °C, 16 h.

Tab. 14: Synthese der Benzo[*c*]chromene **25a-c**.

19	**4**	**25**	R^1	Ausbeute **25** in %
f	a	a	H	48
f	c	b	C_2H_5	53
f	d	c	C_3H_7	51

6.3. Strukturaufklärung der trifluormethylsubstituierten 6*H*-Benzo[*c*]chromene

Für die Verbindung **25a** und deren Regioisomer **26** lassen sich die Strukturen aus den Aufspaltungsmustern der ^{13}C-Spektren ableiten. Bei Verbindung **25a** findet sich im ^{13}C-Spektrum eine Aufspaltung des Signals des aromatischen Kohlenstoffatoms, das mit der Säureesterfunktion substituiert ist. Bei Verbindung **26** dagegen ist eines der Signale der wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatome aufgespalten. Diese beiden Aufspaltungen weisen auf das Vorliegen der in Abb. 63 dargestellten Strukturen hin. Für Verbindung **25b** wurde ein $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum angefertigt, dass Korrelationen zwischen den Wasserstoffatomen der Ethylgruppen und einem aromatischen Wasserstoffatom aufweist.

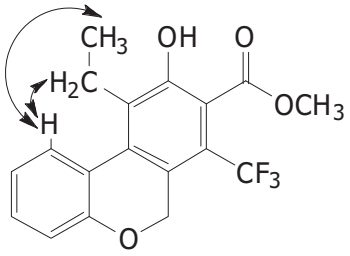


Abb. 63: Korrelationen für Verbindung **25b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum.

Von Verbindung **25a** konnte eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt werden.

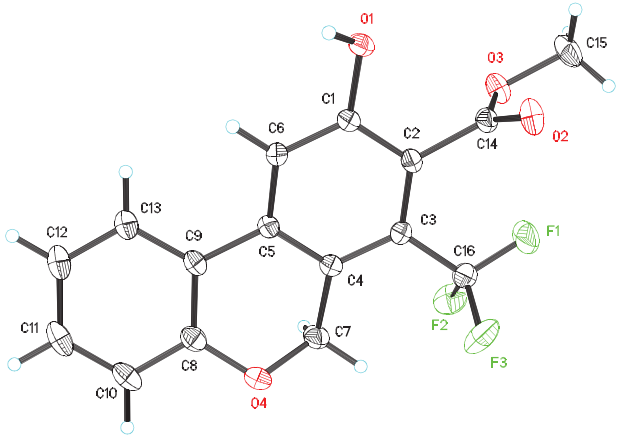


Abb. 64: ORTEP-Darstellung von **25a** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide.

6.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Synthese der Benzochromene **25a-c** und **26** werden die selben Reaktionsmechanismen angenommen, die für die Synthese der Fluorene **20a-o** und **21** in Kapitel 4.3.4. diskutiert werden. Auf eine gesonderte Diskussion wird daher verzichtet.

7. Synthese perfluoralkylsubstituierter Indane

7.1. Einleitung

Naturstoffe mit einem Indan-Gerüst lassen sich aus einer Vielzahl biologischer Quellen isolieren. Aus den Blättern von *Barbeya oleoides* SCHWEINF., die im arabischen und nordafrikanischen Raum zur Behandlung von Fieber und Entzündungen verwendet werden, lässt sich das Indan-Derivat Barbeyol isolieren[59].

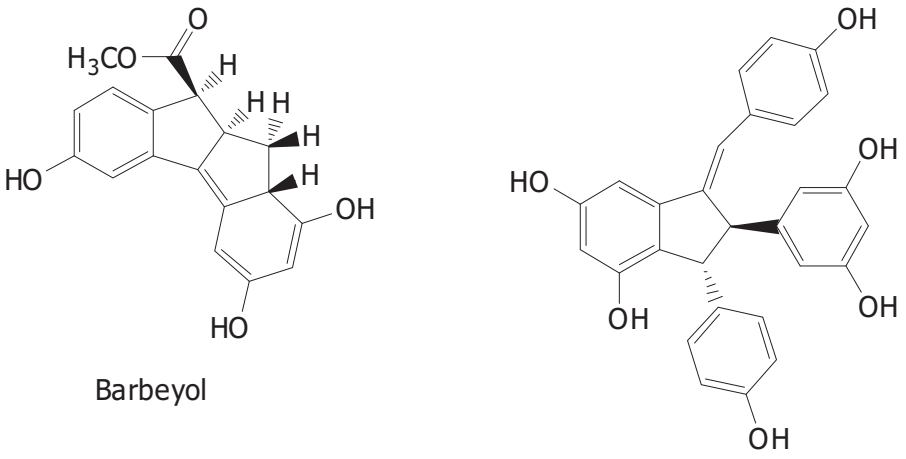


Abb. 65: Biogene Indan-Derivate.

Quadrangularin A, das aus *Cissus quadrangularis* isoliert werden kann, wurde von HOU et al. totalsynthetisch dargestellt, wobei das Indangerüst in einer Peroxidase-vermittelten Reaktion durch die Dimerisierung eines Stilbens aufgebaut wird[60]. Ausgehend von α,α'-Dibrom-o-Xylenen und Isocyanessigsäureethylester lassen sich Aminosäure mit Indan-Gerüst darstellen[61]. Andere Synthesen funktionalisierter Indane gehen entweder von substituierten Benzaldehyden, die über die Aryl-propionyl-chloride in Indanone überführt werden oder von kommerziell verfügbaren Indanonen aus[62].

7.2. [3+3]-Cyclokondensation zu den perfluoralkylsubstituierten Indanen

Die Umsetzung der perfluoralkylsubstituierten Mono-Silylenolether **19g-j** mit den Bis-Silylenolethern **4a,c,e** und **h** erfolgt nach den Bedingungen von CHAN[2] (Abb. 66, Tab. 15).

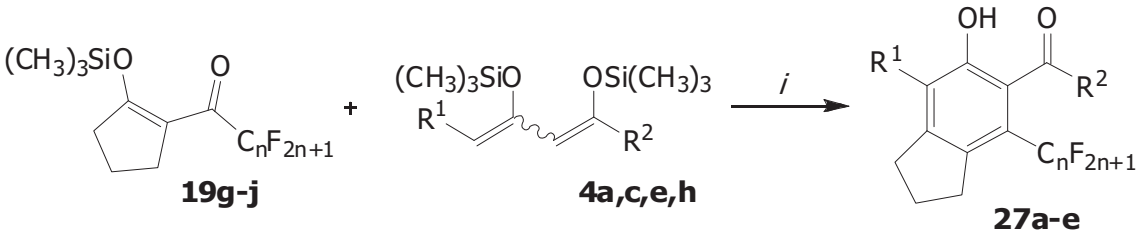


Abb. 66: Synthese der Indane **27a-e**; *i*: $TiCl_4$, CH_2Cl_2, −78 → 20 °C, 16 h.

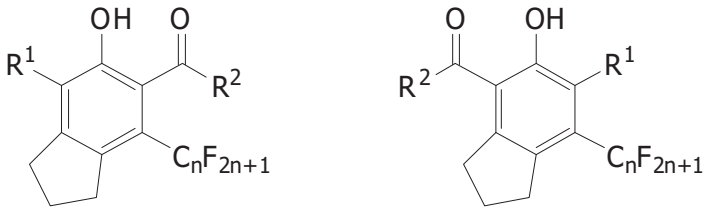
Die Mono-Silylenolether **19g-j** wurden mit 1.0 Äquivalenten eingesetzt, $TiCl_4$ und die Bis-Silylenolether **4a,c,e** und **h** mit je 1.1 Äquivalenten. Die Reaktion wurde in konzentrierter CH_2Cl_2-Lösung (2 ml je mmol) bei −78 °C durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte eine säulenchromatographischer Aufreinigung.

Tab. 15: Synthese der Indane **27a-e**.

19	**4**	**27**	C_nF_{2n+1}	R^1	R^2	Ausbeute **27** in %
g	a	a	C_2F_5	H	OCH_3	57
g	c	b	C_2F_5	C_2H_5	OCH_3	50
g	e	c	C_2F_5	H	CH_3	40
h	a	d	C_3F_7	H	OCH_3	41
j	h	e	C_7F_{15}	CH_3	C_2H_5	30

7.3. Strukturaufklärung der perfluoralkylsubstituierten Indane

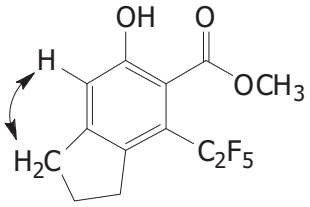
Prinzipiell sind auch bei dieser Reaktion zwei verschiedene Regioisomere möglich, die nachfolgend in Abbildung 67 gezeigt werden.



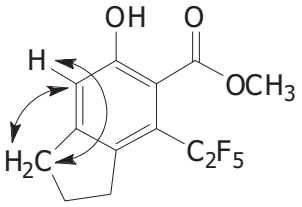
Regioisomer A Regioisomer B

Abb. 67: Mögliche Regioisomere für die Indane **27a-e**.

Zur Aufklärung der Struktur wurden mit Verbindung **27a** $^{1}H,^{1}H$-NOESY- und $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Experimente durchgeführt. Dem $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum ist eine Korrelation des aromatischen Wasserstoffatoms mit den Wasserstoffatomen einer Methylengruppe des Fünfringes zu entnehmen. Im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum finden sich Korrelationen des wasserstoffsubstituierten aromatischen Kohlenstoffatoms mit den Wasserstoffatomen einer Methylengruppe und eine Korrelation des Kohlenstoffatoms dieser Methylengruppe mit dem aromatischen Wasserstoffatom. Beide Experimente sprechen für das Vorliegen des Regioisomers A. Für Verbindung **27c** durchgeführte $^{1}H,^{1}H$-NOESY- und $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Experimente weisen analoge Ergebnisse auf.



$^{1}H,^{1}H$-NOESY-Korrelationen von **27a**



$^{1}H,^{13}C$-HMBC-Korrelationen von **27a**

Abb. 68: Korrelationen für Verbindung **27a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum.

Zudem lässt sich aus den Signalaufspaltungen der ^{13}C-Spektren der Verbindungen **27a,c** und **d** ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen des Regioisomers A entnehmen. In den Spektren dieser drei Verbindungen finden sich neben der Aufspaltung des aromatischen Kohlenstoffatoms, welches mit dem Perfluoralkylrest substituiert ist, zwei weitere aufgespaltene Signale, die quartären aromatischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind. Im Falle des Regioisomers B wären diese Aufspaltungen für ein quartäres und für ein wasserstoffsubstituiertes aromatisches Kohlenstoffatom zu finden.

7.4. Diskussion des Reaktionsmechanismus

Für die Synthese der Indane **27a-e** wird ein, dem für die Fluorene **20a-o** in Kapitel 4.3.4. diskutierten, analoger Mechanismus vorgeschlagen.

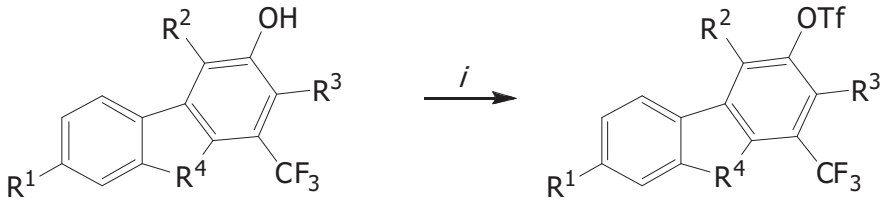
8. Funktionalisierung ausgewählter fluorierter oligocyclischer Verbindungen durch Suzuki-Kreuzkupplungs-Reaktion

8.1. Einleitung

Wie schon in Kapitel 2.3. beschrieben, stellen Biaryle eine pharmakologisch interessante Stoffklasse dar. Neben der Darstellung durch die Verwendung von Building Blocks lassen sich Biaryle beispielsweise auch durch Suzuki-Kupplung von Arylboronsäuren und Aromaten mit einem Substituenten, wie beispielsweise Brom oder Iod, der sich als Abgangsgruppe eignet, darstellen.

8.2. Darstellung der Triflate

Neben Halogenen eignen sich unter anderem Triflat-Substituenten als gute Abgangsgruppen für die Suzuki-Kupplung. Die Triflate lassen sich in guten Ausbeuten aus den korrespondierende Hydroxy-Verbindungen darstellen (Abb. 69, Tab. 16).



20a,l
22a
25b,c

28a-e

Abb. 69: Synthese der Triflate **28a-e**; *i*: 1) Pyridin, CH_2Cl_2, −78 °C, 10min; 2) Tf_2O, −78 → 0 °C, 4 h.

Die Ausgangsstoffe **20a**, **20l**, **22a**, **25b** und **25c** (1.0 Äquivalente) werden zunächst bei −78 °C für 10 Minuten mit 2.0 Äquivalenten Pyridin in CH_2Cl_2-Lösung umgesetzt, anschließend erfolgt Zugabe des Trifluormethansulfonsäureanhydrids (1.2 Äquivalente). Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 4 Stunden auf 0°

C erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt.

Tab. 16: Synthese der Triflate **28a-e**.

	28	R^1	R^2	R^3	R^4	Ausbeute **28** in %
20a	a	H	H	$COOCH_3$	CH_2	95
20l	b	OCH_3	H	$COOCH_3$	CH_2	98
22a	c	H	$COOCH_3$	H	O	92
25b	d	H	C_2H_5	$COOCH_3$	CH_2-O	98
25c	e	H	C_3H_7	$COOCH_3$	CH_2-O	95

8.3. Durchführung der Suzuki-Kreuzkupplung

Die Triflate **28a-e** werden nach klassischen Suzuki-Bedingungen in Dioxan-Lösung mit den Boronsäuren **29a-c** in Gegenwart von Kaliumphosphat und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) als Katalysator umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung, Extraktion mit Diethylether und säulenchromatographischer Reinigung können die Kupplungsprodukte **30a-g** isoliert werden (Abb. 70, Tab. 17).

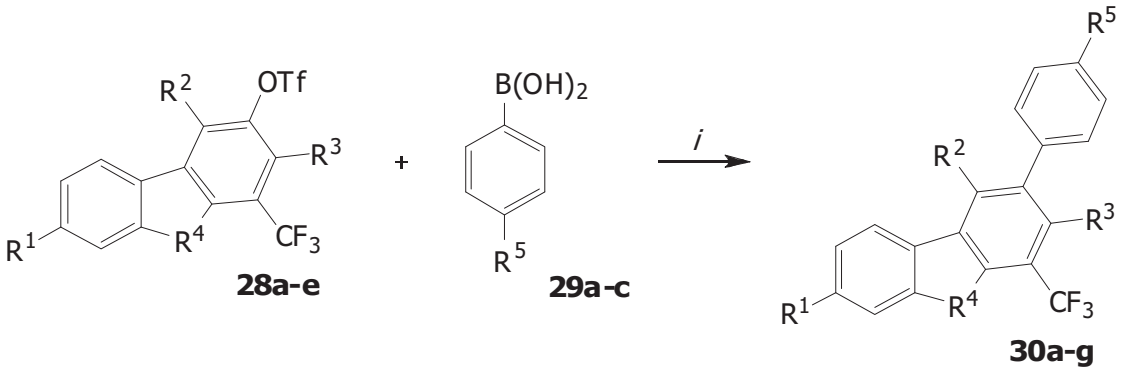


Abb. 70: Suzuki-Kupplung zu den Verbindungen **30a-g**; *i*: K_3PO_4, $Pd(0)(PPh_3)_4$, Dioxan, 90 °C, 5 h.

Tabelle 17: Kupplungsprodukte **30a-g**.

28	**29**	**30**	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Ausbeute **30** in %
a	a	a	H	H	$COOCH_3$	CH_2	H	68
b	b	b	OCH_3	H	$COOCH_3$	CH_2	CH_3	85
	c	c	OCH_3	H	$COOCH_3$	CH_2	Cl	71
c	a	d	H	$COOCH_3$	H	O	H	90
	b	e	H	$COOCH_3$	H	O	CH_3	99
d	b	f	H	C_2H_5	$COOCH_3$	CH_2-O	CH_3	95
e	a	g	H	C_3H_7	$COOCH_3$	CH_2-O	H	59

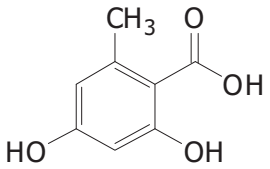
Die durchgeführten Kupplungsreaktionen geben einen exemplarischen Einblick in die Funktionalisierbarkeit der dargestellten Aromaten **20, 22** und **25** mittels Kreuzkupplungs-reaktionen, die in guten bis sehr guten Ausbeuten abliefen.

V. Synthese fluorierter 3,5-Diketoester und Pyran-4-one

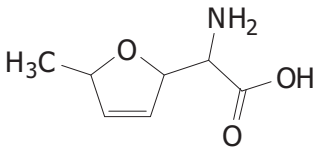
1. Einleitung

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln der Einsatz von 1,3-Dicarbonylverbindungen als Building Blocks in der Synthese einer Reihe von fluorierten Carba- und Heterocyclen beschrieben wurde, soll sich das folgende Kapitel mit der Nutzbarmachung von fluorierten 1,3,5-Tricarbonylverbindungen beschäftigen, die man in die Gruppe der Polyketide einordnen kann.

Polyketide erfüllen in biologischen Systemen eine wichtige Funktion als Vorstufe sowohl von aromatischen Systemen, wie beispielsweise Orsellinsäure, als auch von Heterocyclen, beispielsweise dem antibiotisch aktiven Furanomycin[63].



Orsellinsäure



Furanomycin

Abb. 71: Polyketidstämmige Naturstoffe.

In der Literatur findet sich eine Vielzahl von Publikationen, die, basierend auf bekannten bzw. vermuteten Stoffwechselwegen, neue Syntheserouten zu Naturstoffen und deren Analoga beschreiben. Die Synthese von Polyketiden durch Umsetzung von Weinreb-Amiden als auch von Carbonsäureestern mit den Anionen verschiedener Oligo-Carbonylverbindungen wird von Harris et al. beschrieben[64], ebenso hierauf aufbauende Synthesen von aromatischen Systemen, wie beispielsweise Emodin und Chrysophanol[65]. Yamaguchi et al. beschreiben die Synthese von Phenolen ausgehend von β,β',δ,δ'-Tetraoxo-alkandisäure-diestern, die ihrerseits durch lewissäurevermittelte Claisen-Kondensation von Carbonsäureamiden bzw. -estern und 1,3-Dicarbonyl-dianionen zugänglich sind[66]. Die Darstellung fluorierter Triketide durch Claisen-Kondensation von fluorierten Säureestern und Ketonen ist von

Röschenthaler und Chizhov beschrieben worden[67].

Einen Zugang zu O-Heterocyclen bietet beispielsweise die säurevermittelte intramolekulare Kondensation von 1,3,5-Triketonen zu Pyran-4-onen[68] sowie die intramolekulare Cyclisierung von 3,5-Diketo-estern zu Pyran-2-onen[69]. Die Umsetzung von Bis-Silylenolethern mit Carbonsäurechloriden zu Polyketiden bzw. polyketidartigen Phenolen dient unter anderem in der Synthese von Δ^1-Tetrahydrocannabinol[70]. Die Synthese fluoralkylierter Pyran-2-one ist über die Umsetzung von fluorierten α,β-ungesättigten Ketonen mit N-Acylglycinen möglich[71].

Ausgehend von Pyranonen lassen sich eine ganze Reihe von N-Heterocyclen wie Lutidone[71] oder Pyrazolo[1.5-c]pyrimidine[73] darstellen. Die Umsetzung von 1,3,5-Triketonen mit Aminopyrazolen führt zu Pyrazolo[1.5-a]pyrimidinen[74]. Pyrazolylacetate sind über die Umsetzung von 3,5-Dioxo-hexansäuremethylester zugänglich[75].

Trotz des umfangreichen Wissens über die Chemie von Tri- und Oligoketiden, gibt es bis dato nur sehr wenige Erkenntnisse über deren Potential in der Synthese von fluorierten Aromaten und Heterocyclen. Die Reaktion des Dianions von Acetessigsäuremethylester mit Trifluoressigsäuremethylester und die anschließende Umsetzung des resultierenden 3,5-Diketo-esters mit Hydrazin zu (3-Trifluormethylpyrazol-5-yl)-essigsäuremethylester, der antifungale Eigenschaften besitzt, wird in einer Patentschrift beschrieben[76]. Von Tyvorskii et al. wurde die Darstellung einiger 2-Fluoralkyl-4*H*-pyran-4-one ausgehend von den entsprechenden fluorierten Säureestern und 2-Acetyloxiranen bzw. auf 1,3-Dicarbonylverbindungen basierenden Alkylenolethern berichtet[77].

2. Fluorierte 3,5-Diketoester

2.1. Darstellung der fluorierten 3,5-Diketoester

Die Darstellung der 3,5-Diketo-ester **32a-h** erfolgt in einer einstufigen Synthese durch Umsetzung der 1,3-Dianionen der β-Ketoester **31a** und **31b** mit den Säureestern **6a,b,e** und **f** bei −78 °C in einer Lösung aus Tetrahydrofuran. Nach

wässriger Aufarbeitung und Extraktion mit Diethylether wird das Produkt durch Destillation isoliert (Abb. 72, Tab. 18).

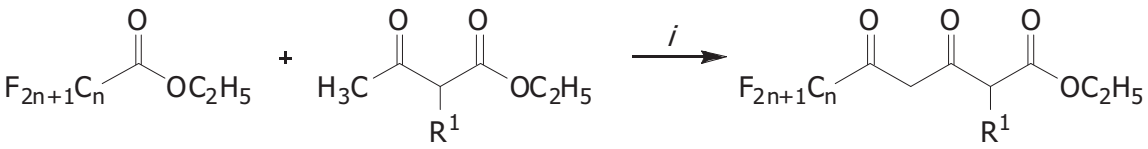


Abb. 72: Synthese der 3,5-Diketo-ester **32a-h**; *i*: 1) LDA, THF, 0 °C, 1h; 2) **6**, –78 → 20 °C, 16 h.

Tab. 18: Übersicht über die Verbindungen **32a-h**.

6	**31**	**32**	C_nF_{2n+1}	R^1	Ausbeute **32** in %
e	a	a	CF_3	H	68
e	b	b	CF_3	Cl	55
a	a	c	C_2F_5	H	74
a	b	d	C_2F_5	Cl	75
b	a	e	C_3F_7	H	96
b	b	f	C_3F_7	Cl	77
f	a	g	C_4F_9	H	95
f	b	h	C_4F_9	Cl	75

Wie der Tabelle zu entnehmen ist, laufen die Umsetzungen in guten bis sehr guten Ausbeuten ab. Auf die Generierung von Intermediaten wie Mono-Anionen oder Bis-Silylenolethern kann in dieser einstufigen Synthese verzichtet werden.

2.2. Strukturaufklärung der fluorierten 3,5-Diketoester

Für die Struktur des 3,5-Diketo-ester **32a** sind drei Tautomere denkbar.

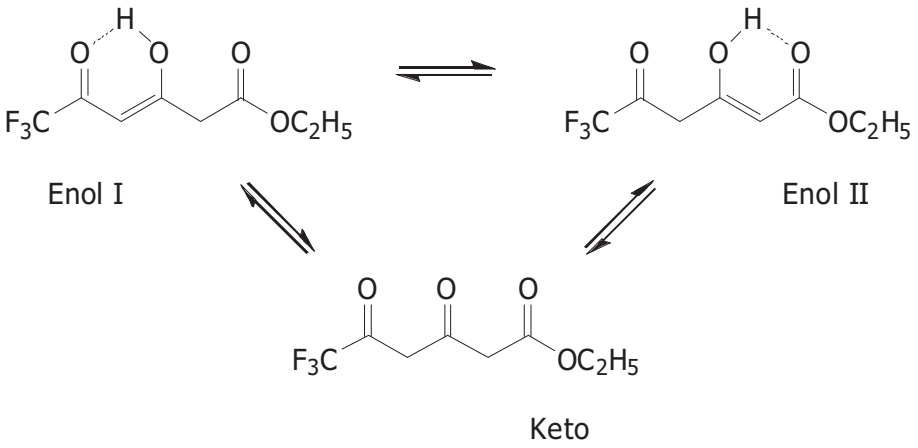


Abb. 73: Tautomere für die Verbindung **32a**.

Für die beiden Tautomere Enol I und Enol II sind jeweils zwei Enolisierungen möglich, wobei im Fall von Enol II aufgrund der thermodynamischen Stabilität vorrangig eine Enolisierung der Keto-Gruppe zu erwarten wäre, während im Fall von Enol I beide Keto-Gruppen abwechselnd enolisiert vorliegen müssten. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlich starken Wirkung von Keto-Gruppe und Säureester-Gruppe als Protonenakzeptor.

Anhand der ^{13}C- und der ^{1}H-NMR-Spektren von **32a** lässt sich zunächst feststellen, dass in deuteriertem Chloroform von den drei möglichen Tautomeren nur eines zu finden ist bzw. eines der drei Tautomere als dominante Form mit 99% oder mehr vorliegt. Neben den charakteristischen Signalen der Ethoxy-Gruppe finden sich im ^{1}H-NMR-Spektrum eine Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 3.48 ppm mit einem Integral von 2 sowie ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.09 ppm mit einem Integral von 1, was auf das Vorliegen einer enolisierten Form hindeutet. Bestärkt wird diese Annahme durch die Signale im ^{13}C-NMR-Spektrum. Bei einer chemischen Verschiebung von 44.9 ppm findet sich das Signal einer

Methylengruppe. Das Signal des olefinischen Kohlenstoffatoms bei einer chemischen Verschiebung von 97.2 ppm weist eine Aufspaltung in ein Quartett auf, was für das Vorliegen des Tautomers Enol I spricht, bei dem, im Gegensatz zu Enol II, eine solche Aufspaltung durch die räumliche Nähe der Trifluormethylgruppe zum olefinischen Kohlenstoff zu erwarten ist.

Analoge Beobachtungen treten bei den 3,5-Diketo-Estern **23b-h** auf.

3. Fluorierte Pyran-4-one

3.1. Darstellung der fluorierten Pyran-4-one

Die Umsetzungen der Dianionen der 1,3-Diketone **33a** und **33b** mit Trifluoressigsäureethylester (**6e**) bei –78 °C in einer Lösung aus Tetrahydrofuran ergeben nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung des festen Rohproduktes nicht die zu den 3,5-Diketo-ester **32a** und **32b** analogen 1,3,5-Triketone, sondern die cyclischen Verbindungen **34a** und **34b** die durch intramolekulare Halbacetalbildung der jeweils nicht isolierten 1,3,5-Triketone gebildet werden (Abb. 74, Tab. 19).

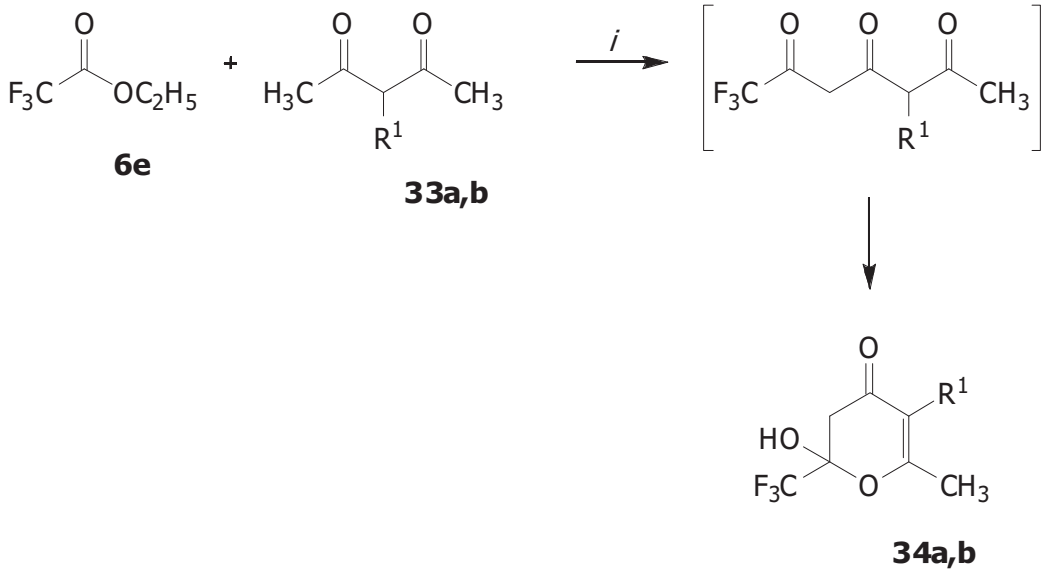


Abb. 74: Synthese der Verbindungen **34a** und **34b**; *i*: 1) LDA, THF, 0 °C, 1 h; 2) **6e**, –78 → 20 °C, 16 h.

Die Umsetzungen der höhermolekularen Säureester **6b,g** und **h** mit den 1,3-Diketonen **33a** und **33b** unter analogen Reaktionsbedingungen liefern nach wässriger Aufarbeitung flüssige Rohprodukte, aus denen nach Aufreinigung durch Destillation die Pyranone **35a-f** isoliert werden (Abb. 75, Tab. 19).

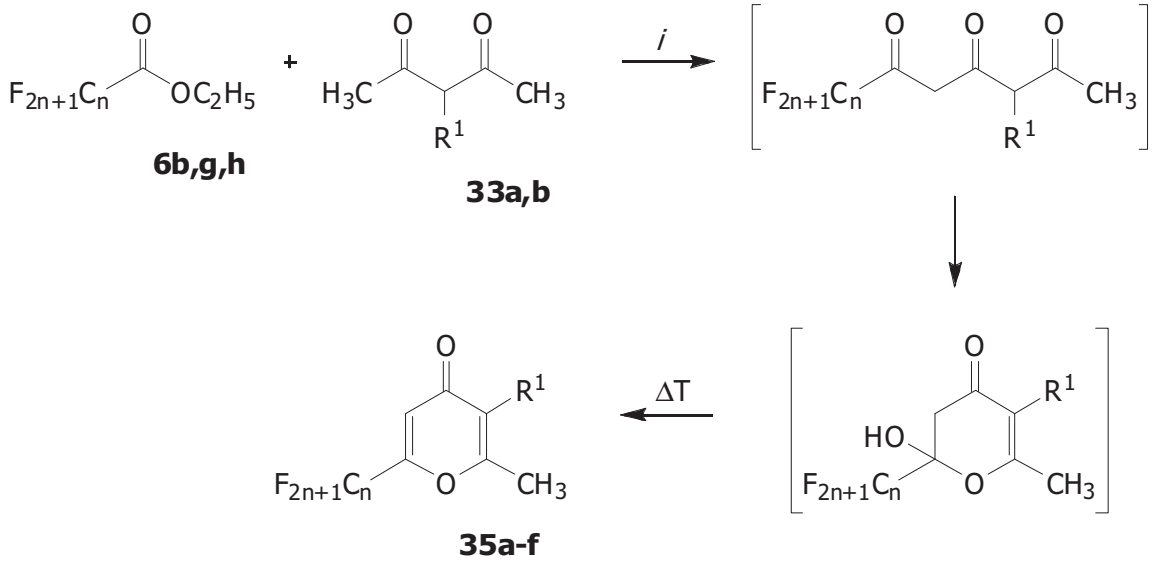


Abb. 75: Synthese der Pyranone **35a-f**; *i*: 1) LDA, THF, 0 °C, 1 h; 2) **6a**, –78 → 20 °C, 16 h.

Der gegenüber der Trifluormethylgruppe stärkere –I-Effekt der Perfluoralkylketten sowie die Aufreinigung durch Vakuumdestillation begünstigen die Eliminierung von Wasser.

Tab. 19: Übersicht über die Verbindungen **34** und **35**.

6	**33**	**34,35**	R^1	R^2	Ausbeute **34,35** in %
e	a	**34a**	H	CF_3	24
e	b	**34b**	Cl	CF_3	44
g	a	**35a**	H	C_2F_5	56
g	b	**35b**	Cl	C_2F_5	61
b	a	**35c**	H	C_3F_7	27
b	b	**35d**	Cl	C_3F_7	46
h	a	**35e**	H	C_4F_9	67
h	b	**35f**	Cl	C_4F_9	75

3.2. Strukturaufklärung der fluorierten Pyran-4-one

Das Vorliegen einer cyclischen Struktur für die Verbindung **34a** lässt sich durch Kombination mehrerer spektroskopischer Methoden schlussfolgern. Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Untersuchungen bestätigen die Summenformel $C_7H_7F_3O_3$ und somit die erfolgreiche Kondensation des Dianions mit dem Säureester. Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 2.03 ppm, das der Methylgruppe zugeordnet werden kann, ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 5.50 ppm, das einem olefinischen Wasserstoffatom zugeordnet werden kann und ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 8.72 ppm, das der Hydroxygruppe zugeordnet werden kann, auf. Desweiteren finden sich zwei Dubletts, die bei einer chemischen Verschiebung von 2.52 ppm bzw. 2.98 ppm liegen und die beide eine Kopplungskonstante von 16.6 Hz besitzen. Dies weist

zum einen darauf hin, dass es sich um Kopplungspartner handelt und zum anderen legt die Höhe der Kopplungskonstante den Schluss nahe, dass hier eine geminale Kopplung vorliegt, was durch ein sich anschließendes zweidimensionales NMR-Experiment bestätigt wird. Diese Beobachtungen können mit der Annahme einer offenkettigen Struktur nicht mehr in Deckung gebracht werden, wohl aber mit einer intramolekularen Halbacetalbildung. Während die Wasserstoffatome der Methylengruppe in einer linearen Molekülanordnung chemisch äquivalent wären, bedingt das benachbarte chirale Zentrum der cyclischen Molekülanordnung eine Nichtäquivalenz im chemischen Sinne und bietet damit eine Erklärung für das vorliegende Signalmuster.
Analoge Beobachtungen lassen sich für die Verbindung **34b** machen; das Signal des olefinischen Wasserstoffatoms im ^{1}H-NMR-Spektrum sowie das entsprechende Signal des Kohlenstoffatoms im DEPT-Spektrum fehlen mit Blick auf den Chlorsubstituenten zwingenderweise.

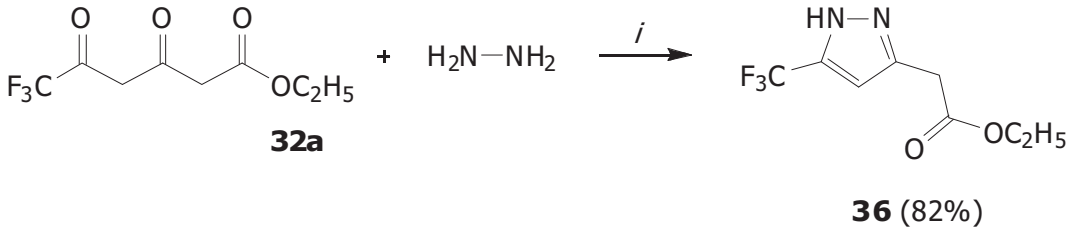
Für die Verbindungen **35a** ergibt sich nach massenspektrometrischen Untersuchungen die Zusammensetzung $C_8H_5F_5O_2$, während das offenkettige Kondensationsprodukt bzw. das cyclische Halbacetal die Zusammensetzung $C_8H_7F_5O_3$ hätte. Dieses Ergebnis indiziert die Eliminierung von Wasser aus dem cyclischen Halbacetal. Bestätigt wird diese Vermutung durch die NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Neben dem Signal der Methylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von 2.32 ppm finden sich zwei Signale mit einem Integral von 1 bei 6.41 ppm bzw. 6.95 ppm, die den beiden olefinischen Wasserstoffatomen zugeordnet werden können. Ein Signal für eine Hydroxy-Gruppe findet sich nicht, ebenso wenig die beiden Dubletts für die Methylengruppe. Weiter bestätigt wird die Eliminierung von Wasser durch das ^{13}C-NMR- bzw- das DEPT-Spektrum, in denen sich neben der Methylgruppe 2 Signale für Kohlenstoffatome finden, die mit einem einzelnen Wasserstoffatom verknüpft sind.

Analog hierzu verhalten sich die Verbindungen **35c** und **35e**, sowie unter Berücksichtigung der Unterschiede aufgrund des Chlorsubstituenten auch die Verbindungen **35b,d** und **f**.

4. Synthese von N-Heterocyclen auf Grundlage fluorierter 3,5-Diketoester und Pyran-4-one

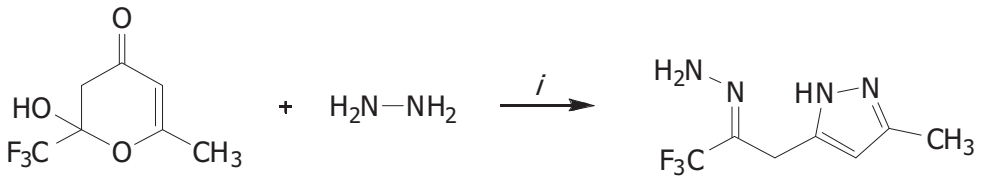
4.1. Darstellung der Pyrazolderivate

Zunächst werden der 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxo-hexansäureethylester (**32a**) und 2-Hydroxy-6-methyl-2-trifluormethyl-2,3-dihydro-pyran-4-on (**34a**) mit Hydrazin in Essigsäure umgesetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Aufreinigung können die Verbindungen 2-(5-Trifluormethyl-pyrazol-3-yl)-essigsäureethylester (**36**) (Abb. 76) und [2,2,2-Trifluor-1-(5-methyl-pyrazol-3-ylmethyl)-ethyliden]-hydrazin (**37**) (Abb. 77) isoliert werden.



32a **36** (82%)

Abb. 76: Synthese des Pyrazols **36**; *i*: AcOH, 20 °C, 1 h.



34a **37** (95%)

Abb. 77: Synthese des Pyrazols **37**; AcOH, 20 °C, 1 h.

Die Umsetzung von 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxo-hexansäureethylester (**32a**) mit Methylhydrazin kann prinzipiell zwei verschiedene Regioisomere ergeben. Das Verhältnis der Regioisomeren ließ sich bei literaturbekannten Umsetzungen von asymetrischen Hydrazinen und 1,3-Dicarbonylverbindungen über die Wahl des Lösungsmittels steuern[73]. Dementsprechend wird parallel zur Reaktion in Essigsäure auch eine Umsetzung in Methanol und eine Umsetzung in Tetrachlormethan durchgeführt (Abb. 78, Tab. 20).

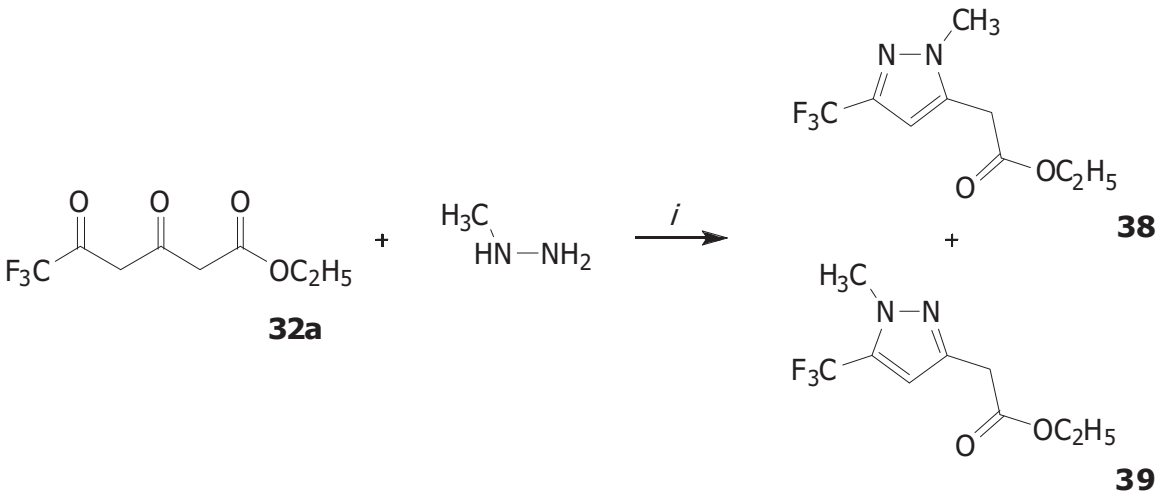


Abb. 78: Synthese der N-Methyl-pyrazole **38** und **39**; AcOH, MeOH oder CCl_4, 20 °C, 1 h.

Tab. 20: Lösungsmittelabhängigkeit der Verteilung der Regioisomere von Verbindung **38** und **39**.

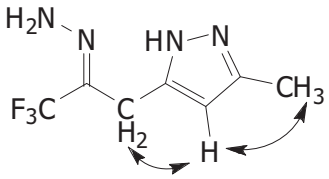
Lösungsmittel	Ausbeute **38** in %	Ausbeute **39** in %
AcOH	60	13
MeOH	15	68
CCl_4	10	76

Die Lösungsmittelabhängigkeit des Regioisomeren-Verhältnis kann mit den Wechselwirkungen zwischen Methylhydrazin und den Lösungsmitteln erklärt werden. Vergleicht man die beiden Stickstoffatome des Methylhydrazins, so unterscheiden sie sich hinsichtlich ihrer Nucleophilie. Der +I-Effekt des Methylsubstituenten erhöht die Nucleophilie des methylsubstituierten Stickstoffatoms. Wird die Reaktion in Essigsäure durchgeführt, findet eine Protonierung des methylsubstituierten Stickstoffatoms statt und für einen nucleophilen Angriff auf die trifluormethylsubstituierte Carbonylgruppe steht nur noch das Stickstoffatom der Aminogruppe zur Verfügung, was zu Verbindung **38** als Hauptprodukt führt. Mit Tetrachlormethan als Lösungsmittel findet eine solche Protonierung nicht statt und der erste nucleophile Angriff geht bevorzugt vom methylsubstituierten Stickstoffatom aus, was vorrangig Verbindung **39** ergibt.

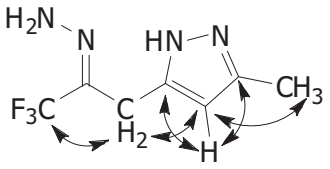
4.2. Strukturaufklärung der Pyrazolderivate

Die Struktur von Verbindung **36** kann mit NMR-spektroskopischen Methoden aufgeklärt werden. Die Signale der Ethoxy-Gruppe im ^{1}H-NMR-Spektrum sowie im ^{13}C-Spektrum sind gegenüber dem 6,6,6-Trifluor-3,5-dioxo-hexansäureethylester (**32a**) minimal verschieden. Die Signale der Methylengruppe und des olefinischen Wasserstoffatoms erfahren im ^{1}H-NMR-Spektrum eine leichte Tieffeld-Verschiebung, im ^{13}C-Spektrum ist das Signal der Methylengruppe hochfeldverschoben, das Signal des olefinischen Kohlenstoffatoms tieffeldverschoben. Die Signale der stickstoffverknüpften Kohlenstoffatome sind im Vergleich zu den Signalen im Ausgangsstoff deutlich tieffeldverschoben. Eine Aufspaltung des Signals des olefinischen Kohlenstoffatoms in ein Quartett weist auf die Lage der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung im Fünfring hin. Massenspektrometrische Untersuchungen bestätigen die Summenformel $C_8H_9F_3N_2O_2$.
Für die Strukturauflärung von Verbindung **37** ergibt die massenspektrometrische Untersuchung eine Summenformel von $C_7H_9F_3N_4$, was auf die Umsetzung von je 2 Hydrazinmolekülen mit je einem Molekül des Pyranons hindeutet. Die Analyse des ^{1}H-NMR-Spektrums und des ^{13}C-NMR-Spektrums weist zunächst nur auf das Vorliegen einer Methylgruppe, einer Methylengruppe und einer olefinischen Gruppe hin, daneben findet sich im ^{1}H-NMR-Spektrum ein breites Singulett, das den stickstoffverknüpften Wasserstoffatomen zugeordnet wird. Das Signal des, der Trifluormethylgruppe benachbarten, quartären Kohlenstoffatoms im ^{13}C-NMR-Spektrum erfährt gegenüber dem Ausgangsstoff eine deutliche Verschiebung in Richtung Tieffeld, während die Signale der anderen beiden quartären Kohlenstoffatome stark in Richtung Hochfeld verschoben sind. Die Lage des Heterocyclus kann abschließend durch zweidimensionale NMR-Experimente bestimmt werden. Im ^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum finden sich Korrelationen des olefinischen Wasserstoffatoms sowohl mit den Wasserstoffatomen der Methyl-, als auch mit denen der Methylengruppe. Im ^{1}H,^{13}C-HMBC-Spektrum finden sich Korrelationen des olefinischen Kohlenstoffatoms mit den Wasserstoffatomen der Methyl- und mit denen der Methylengruppe, Korrelationen des Kohlenstoffatoms der Trifluormethylgruppe mit den Wasserstoffatomen der Methylengruppe, sowie Korrelationen der beiden

nichtaufgespaltenen quartären Kohlenstoffsignale mit dem olefinischen Wasserstoffatom.



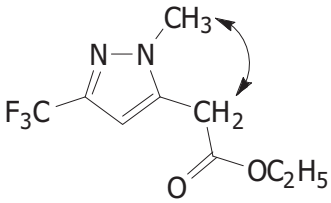
^{1}H,^{1}H-NOESY-
Korrelationen von **37**



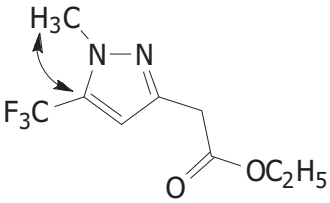
^{1}H,^{13}C-HMBC-
Korrelationen von **37**

Abb. 79: Korrelationen für Verbindung **37** im ^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum und im ^{1}H,^{13}C-HMBC-Spektrum.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **38** und **39** führen zu Resultaten analog denen für Verbindung **36**. Die Aufklärung der jeweiligen Regioisomerie wird mithilfe von zweidimensionalen NMR-Experimenten durchgeführt. Bei Verbindung **38** findet sich im ^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum eine Kopplung zwischen den Wasserstoffatomen der Methyl- und der Methylengruppe, bei Verbindung **39** kann im ^{1}H,^{13}C-HMBC-Spektrum eine Kopplung zwischen dem, der Trifluormethylgruppe benachbarten, quartären Kohlenstoffatom und den Wasserstoffatomen der Methylgruppe beobachtet werden. Ferner findet sich für Verbindung **39** eine Aufspaltung des Signals des Kohlenstoffatoms der Methylgruppe im ^{13}C-NMR-Spektrum, die auf eine räumlich nahe Anordnung von Methyl- und Trifluormethylgruppe hinweist.



^{1}H,^{1}H-NOESY-
Korrelationen von **38**



^{1}H,^{13}C-HMBC-
Korrelationen von **39**

Abb. 80: Korrelationen für Verbindung **38** im ^{1}H,^{1}H-NOESY-Spektrum und für Verbindung **39** im ^{1}H,^{13}C-HMBC-Spektrum.

4.3. Erweiterung des Einsatzspektrums der fluorierten 3,5-Diketoester und Pyran-4-one für die Synthese von N-Heterocyclen

Neben der Darstellung der beschriebenen Pyrazole wird zum aktuellen Zeitpunkt von Herrn WILLI DESENS im Rahmen seiner Diplomarbeit das Spektrum zugänglicher Heterocyclen um Pyrimidine, Pyrimidinone, Pyrimidinthione, Benzo[*b*][1,4]diazepine und Isoxazole erweitert.

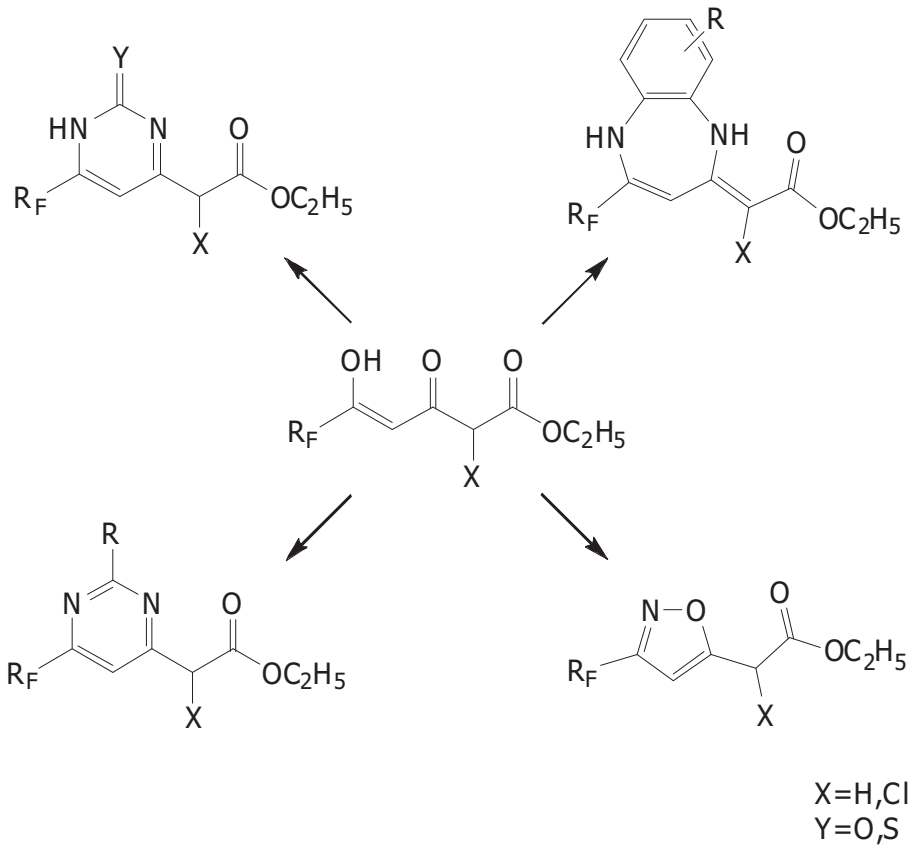


Abb. 81: Übersicht der aus 3,5-Diketo-Estern zugänglichen Heterocyclen.

VI. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das präparative Potential fluorierter 1,3-Dicarbonylverbindungen in der Synthese fluorierter Carba- und Heterocyclen untersucht. Neben einigen bisher nicht beschriebenen 1,3-Dicarbonylen konnten Vertreter einer ganzen Reihe von verschiedenen Stoffklassen erfolgreich dargestellt werden.

Die in Kapitel II. beschriebenen trifluormethyl- bzw. perfluoralkyl-substituierten 1,3-Diketone mit Alkylsubstituent **2a-d** bzw. **8a-e** konnten nach Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether durch erfolgreiche und regioselektive [3+3]-Cyclokondensation zu Aromaten mit Trifluormethyl- bzw. Perfluoralkylsubstituent in 3-Position und Alkylsubstituent in 5-Position umgesetzt werden.

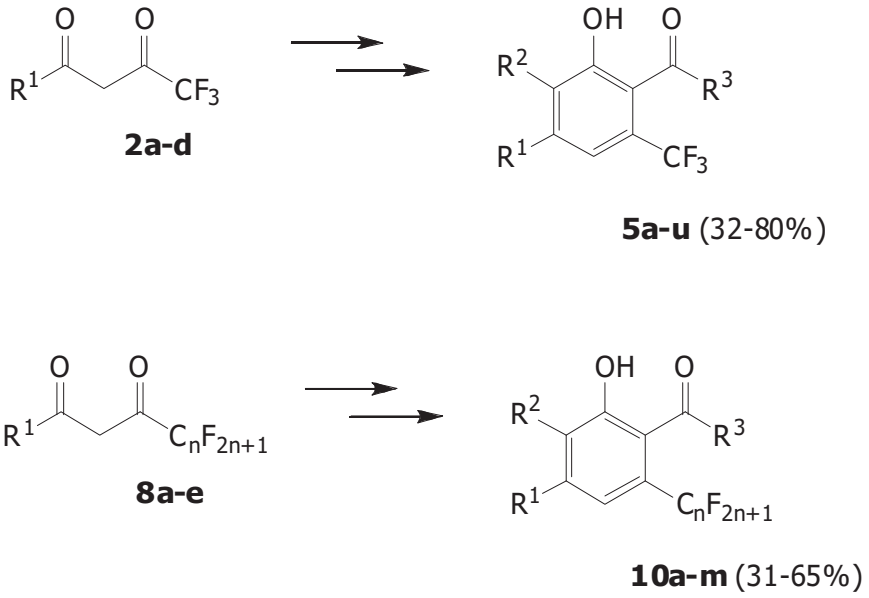


Abb. 82: Synthese der Alkyl-Phenole **5a-u** und **10a-m**.

Diese beiden Gruppen von 1,3-Diketonen konnten nach Überführung in die korrespondierenden Bis-Silylenolether erfolgreich für die Synthese der fluoralkylierten α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide **16a-l** eingesetzt werden (Kapitel III.).

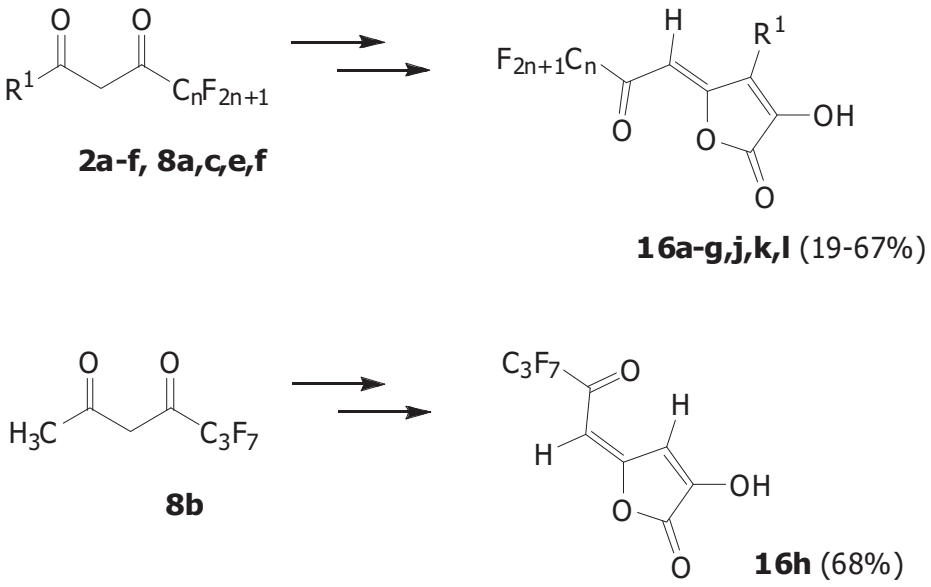


Abb. 83: Synthese der Butenolide **16a-l.**

Die in Kapitel II. besprochenen aryl-substituierten fluoralkylierten 1,3-Diketone **12a-k** konnten nach Überführung in die korrespondierenden Mono-Silylenolether durch [3+3]-Cyclokondensation mit guter Regioselektivität erfolgreich zu den Biarylen **14a-aj** mit Fluoralkylsubstituent in 3-Position und Arylsubstituent in 5-Position umgesetzt werden.

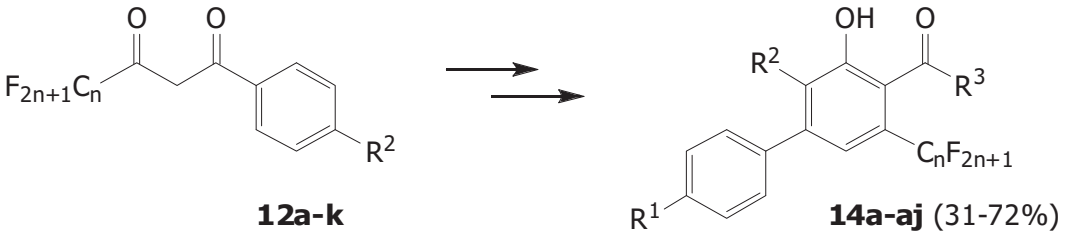


Abb. 84: Synthese der Biaryle **14a-aj**.

Ein Zugang zu fluoralkylierten anellierten Mehr-Ring-Systemen wurde durch die Trifluoracylierung cyclischer Ketone, die Überführung der resultierenden 1,3-Diketone in die korrespondierenden Mono-Silylenolether und anschließende [3+3]-Cyclokondensation eröffnet (Kapitel IV.). Diese Cyclisierungen verlaufen unter Verwendung terminal unsubstituierter Bis-Silylenolether nur teilweise regioselektiv,

bei Verwendung terminal substituierter Bis-Silylenolether jedoch regioselektiv. Ausgehend von den 1-Indanonen **17a-c** und dem 3-Coumaranon **17d** wurden die Fluorene **20a-o** und **21** sowie die Dibenzofurane **22a-d** dargestellt. Ausgehend von α-Tetralon **17e** und 4-Chromanon **17f** konnten die Dihydrophenanthrene **23** und **24** sowie die 6*H*-Benzo[*c*]chromene **25a-c** und **26** dargestellt werden.

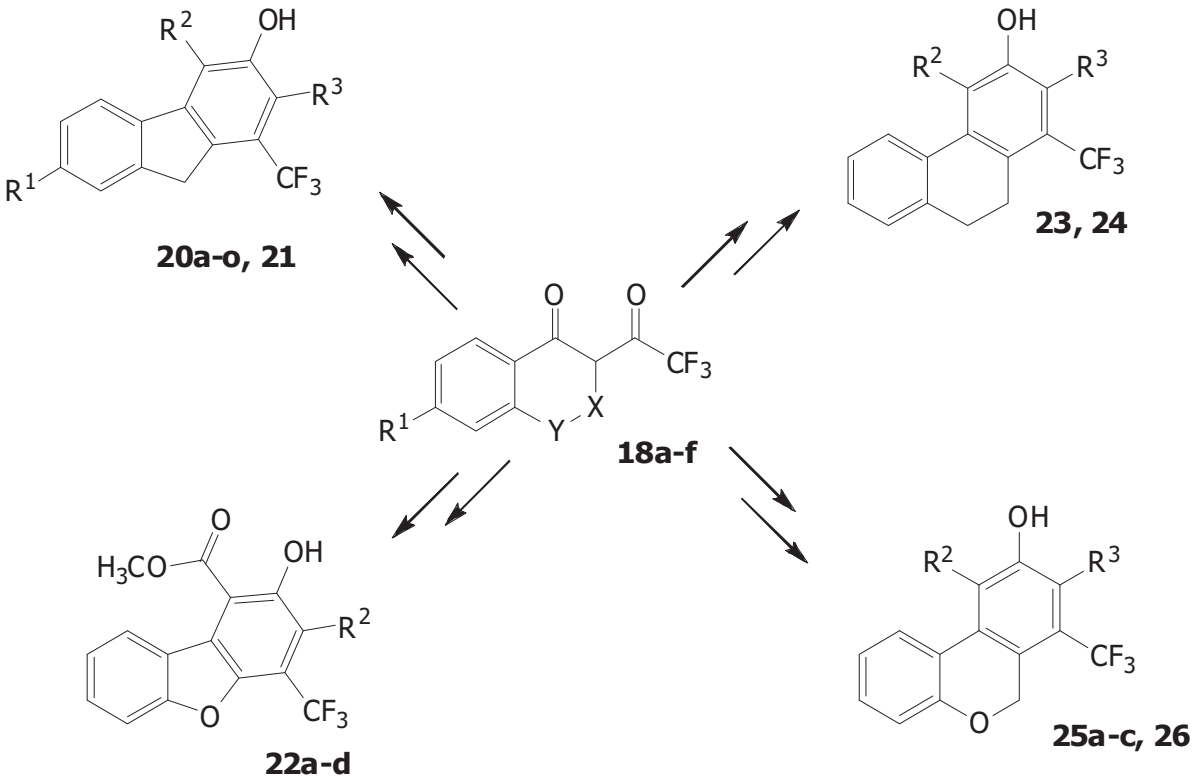


Abb. 85: Synthese Fluorene **20** und **21**, der Dibenzofurane **22,** der Dihydrophenanthrene **23** und **24** sowie der 6*H*-Benzo[*c*]chromene **25** und **26**.

Die Darstellung der Indane **27a-e** ausgehend von Cyclopentanon (**17g**) verlief in guter Regioselektivität und moderater Ausbeute.

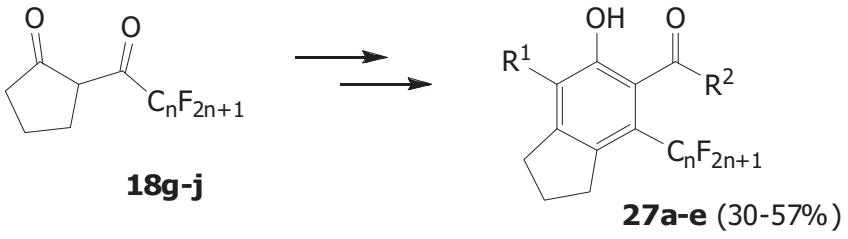
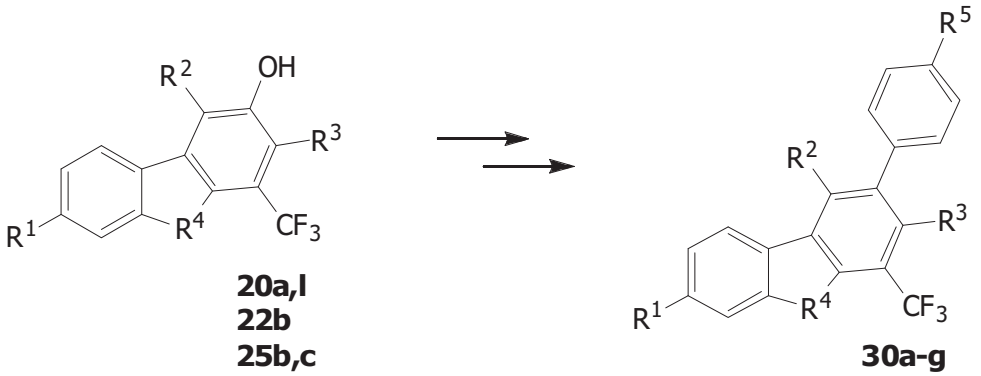


Abb. 86: Synthese der Indane **27**.

Eine kleine Auswahl dieser anellierten Systeme wurde zunächst in die korrespondierenden Triflate **28a-e** überführt, um anschließend in einer SUZUKI-Kreuzkupplungsreaktion mit Arylboronsäuren zu den Kupplungsprodukten **30a-g** umgesetzt zu werden.

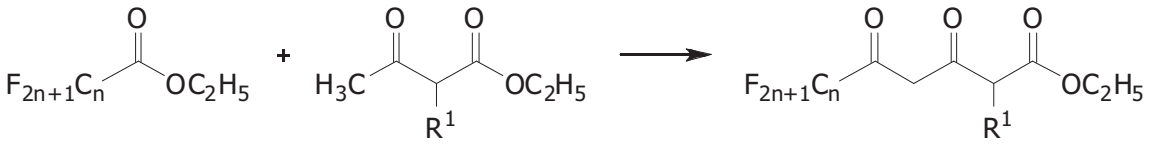


20a,l
22b
25b,c

30a-g

Abb. 87: Synthese der SUZUKI-Kupplungsprodukte **30a-g**.

Die Umsetzung der Dianionen der β-Ketoester **31a** und **31b** mit den Säureestern **6a,b,e** und **f** führt in einer einstufigen Synthese zu den bisher nicht beschriebenen 3,5-Diketo-ester **32a-h** (Kapitel V.). Die Ausbeuten dieser Reaktionen liegen im guten bis sehr guten Bereich.



6a,b,e,f **31a,b** **32a-h**

Abb. 88: Synthese der 3,5-Diketoester **32a-h**.

Die Umsetzung der 1,3-Diketone **33a** und **33b** mit den Säureestern **6b,e,g,h** ergab in moderaten Ausbeuten die Dihydro-pyran-4-one **34a** und **b** und in moderaten bis sehr guten Ausbeuten die Pyran-4-one **35a-f**.

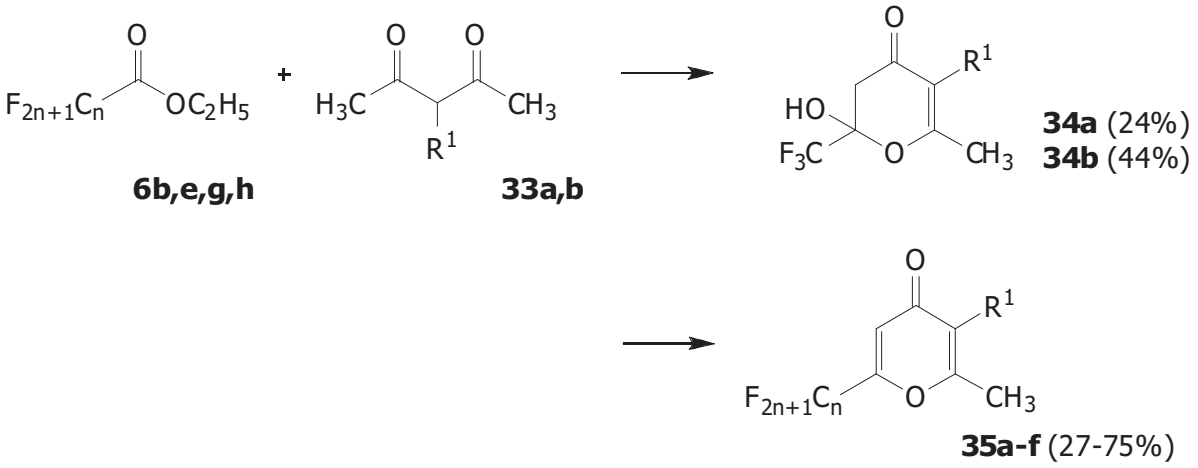


Abb. 89: Synthese der Dihydro-pyran-4-one **34a** und **b** sowie der Pyran-4-one **35a-f**.

Die Erkundung des präparativen Potentials der 3,5-Diketo-ester und der Pyran-4-one zur Synthese fluorierter Stickstoff-Heterocyclen wurde mit der Darstellung der Pyrazole **36** und **37**, die in sehr guter Ausbeute anfielen, sowie der Darstellung der regioisomeren N-Methyl-Pyrazole **38** und **39**, deren Verhältnis sich durch Wahl des Lösungsmittels steuern lässt und die ebenfalls in sehr guten Gesamtausbeuten anfielen, begonnen und wird aktuell von Herrn Willi Desens im Rahmen seiner Diplomarbeit fortgeführt.

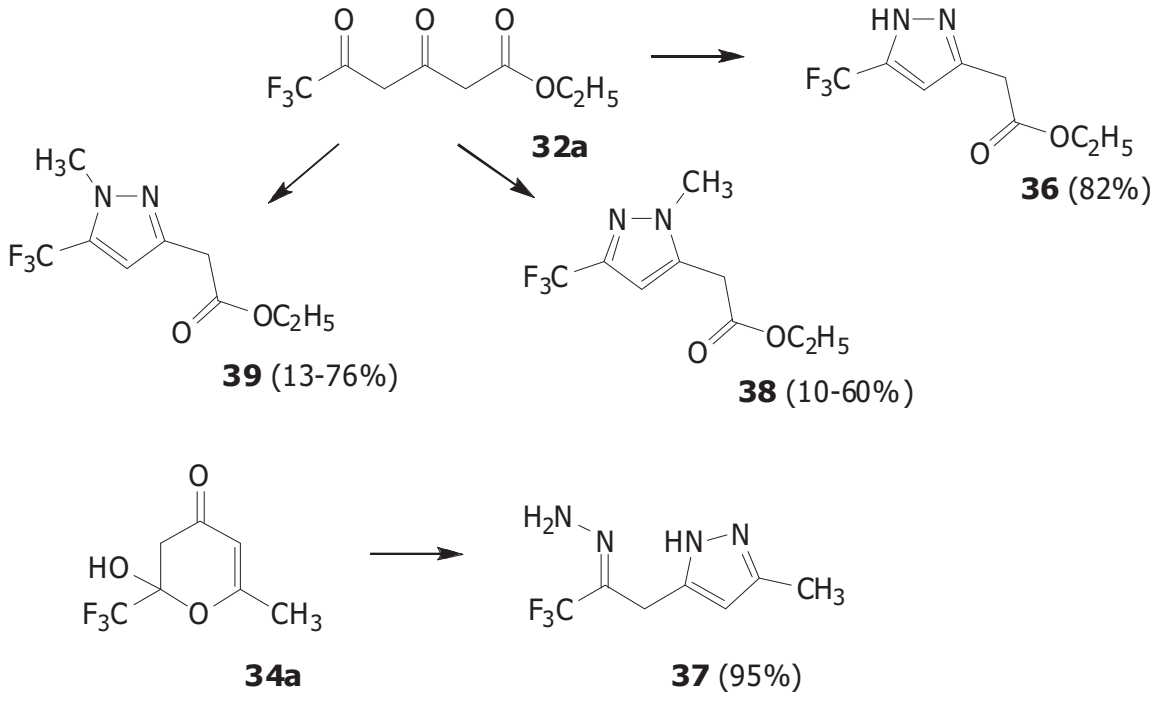


Abb. 90: Synthese der fluorierten Heterocyclen **36-39.**

VII. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Verwendete Geräte und Techniken

^{1}H-NMR-/^{19}F-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: δ = 0.00 ppm für Tetramethylsilan, δ = 7.26 ppm für Deuterochloroform, δ = 2.50 ppm für d_6-DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: s = Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = Dublett eines doppelten Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ph = Phenyl, Ar = Aromat.

^{13}C NMR-Spektroskopie: Geräte der Firma Bruker: AM 250, Avance 250, AC 250 (250 MHz); ARX 300, Avance 300 (300 MHz); Varian VXR 500 S, Avance 500 (500 MHz). Angabe der chemischen Verschiebung in ppm. Kalibrierung der Spektren: δ = 77.00 ppm für Deuterochloroform, δ = 39.52 ppm für d_6-DMSO. Charakterisierung der Signalaufspaltungen: d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett. Abkürzungen für Signalzuordnungen: Ar = Aromat, Ph = Phenyl.

Massenspektrometrie: AMD MS40, AMD 402 (AMD Intectra), Varian MAT CH 7, MAT 731.

Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS): Finngan MAT 95 oder Varian MAT 311; Bruker FT CIR, AMD 402 (AMD Intectra).

Infrarot-Spektroskopie: Bruker IFS 66 (FT IR), Nicolet 205 FT IR; Nicolet Protege 460, Nicolet 360 Smart Orbit (ATR); KBr, Nujol, kapillar und ATR; Abkürzungen für Signalzuordnungen: w (weak) = schwach, m (middle) = mittel, s (strong) = stark.

Elementaranalysen: LECO CHNS-932, Thermoquest Flash EA 1112.

Röntgenkristallstrukturanalyse: Bruker X8Apex Diffraktometer mit CCD-Kamera (Mo-K_a und Graphit Monochromator, λ = 0.71073 Å). Die Bestimmung der Raumzelle erfolgt mit Hilfe des Bruker Programms XPREP und die Lösung der Struktur erfolgte über die Routine des SHELX-97 Programmpaketes. Verfeinerungen von Strukturen erfolgten nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate des Bruker SHELX Programms (Vers. 5.10, Bruker analytical X-ray systems, 1997).

Schmelzpunkte: Mikroheiztisch HMK 67/1825 Küstner; Leitz Laborlux 12 POL S mit Heiztisch Mettler FP 90, Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Säulenchromatographie: Chromatographische Trennung erfolgte an Merck Kieselgel 60 (0.063 - 0.200 mm, 70 – 230 mesh) als Normal- bzw. Flash-Chromatographie. Alle Laufmittel wurden vor Verwendung destilliert.

Dünnschichtchromatographie: Merck DC-Fertigfolien Kieselgel 60 F_{254} auf Aluminiumfolie und Macherey-Nagel Fertigfolien Alugram® Sil G/UV_{254}. Detektion unter UV-Licht bei 254 nm und/oder 366 nm ohne Tauchreagenz, sowie mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 ml Anisaldehyd in 100 ml Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) bzw. mit Vanillin-Schwefelsäure-Tauchreagenz (1 g Vanillin in 100 ml Stammlösung bestehend aus 85% Methanol, 14% Essigsäure und 1% Schwefelsäure) und anschließender Wärmebehandlung.

Chemikalien und Arbeitstechniken: Wasserfreie Lösungsmittel wurden, soweit nicht kommerziell erworben, nach üblichen Laboratoriumsmethoden gewonnen. Alle Reaktionen wurden, soweit nicht anders erwähnt, unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss (Argonatmosphäre) in Schlenk-Kolben durchgeführt, die vorher evakuiert, ausgeheizt und mit trockenem Argon gespült wurden. Die Bis-Silylenolether **4** wurden nach den literaturbekannten Methoden dargestellt[1b],[4].

1.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kettenverlängerung von 1,3-Dicarbonyl-Dianionen **AAV1**: Zu einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.3 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (3 mL je 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung) wird Diisopropylamin (2.3 Äquiv.) bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C hinzugefügt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die 1,3-Dicarbonylverbindung (1.0 Äquiv.) zugesetzt und weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach Absenken der Temperatur des Reaktionsgemisches auf −78 °C wird das Halogenalkan (1.0 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz über einen Zeitraum von 14 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10%iger Salzsäure angesäuert und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird drei mal mit Diethylether extrahiert, die organischen Fraktionen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Säureestern mit Methylketonen **AAV2**: Natrium (1.2 Äquiv.) wird in Methanol (10 Äquiv.) gegeben und bis zur vollständigen Umsetzung zum Natriummethanolat bei 0 °C gerührt. Anschließend wird der Säureester (1.0 Äquiv.) zugegeben und 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Abschließend erfolgt die Zugabe des Methylketons (1.0 Äquiv.), nach der die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und nachfolgend für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Das Reaktionsgemisch wird mit 10%iger Salzsäure angesäuert und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird drei mal mit Diethylether extrahiert, die organischen Fraktionen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mono- bzw. Bis-Silylenolethern **AAV3**: Zu einer Lösung der 1,3-Dicarbonylverbindung (1.0 Äquiv.) in Diethylether (2 mL je 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung) wird bei einer Temperatur von 0 °C Triethylamin (1.0 bzw. 3.0 Äquiv.) gegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe des Trifluormethansulfon-säuretrimethylsilylesters (0.95 bzw. 3.0 Äquiv.). Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 3 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und nachfolgend für weitere 72 Stunden gerührt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer wird das Rührwerk abgeschaltet, woraufhin sich eine flüssige Salzphase abscheidet. Die obere Phase wird mit einer Spritze in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt, die Salzphase wird mit Diethylether gewaschen und nach Phasentrennung wird die etherische Phase ebenfalls in den Schlenkkolben überführt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und die zurückbleibende Silylverbindung ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die [3+3]-Cyclokondensation **AAV4**: Zu einer Lösung des Mono-Silylenolether (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (2 mL je mmol Mono-Silylenolether) wird bei einer Reaktionstemperatur von −78 °C der Bis-Silylenolether (1.1 Äquiv.) und anschließend $TiCl_4$ (1.1 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 60 Minuten bei −78 °C gerührt, anschließend wird die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 14 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, mit 10%iger Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide **AAV5**: Zu einer Lösung von Oxalylchlorid (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (10 mL je mmol Oxalylchlorid) wird bei einer Reaktionstemperatur von −78 °C der Bis-Silylenolether (2.0 Äquiv.) und anschließend Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (0.5 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird über einen Zeitraum von 14 Stunden auf Raumtemperatur

erwärmt, mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand durch Umkristallisation oder Waschen des Rückstandes mit Dichlormethan gereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese der Triflate **AAV6**: Zu einer Lösung des Phenols (1.0 Äquiv.) in Dichlormethan (10 mL je mmol Phenol) wird bei −78 °C Pyridin (2.0 Äquiv.) zugetropft und für 10 Minuten bei −78 °C gerührt. Anschließend wird Trifluormethansulfonsäureanhydrid (1.2 Äquiv.) zugetropft und die Reaktionsmischung über einen Zeitraum von 4 Stunden auf 0 °C erwärmt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch aufgereinigt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Durchführung der Suzuki-Kupplungs-Reaktionen **AAV7**: Eine Lösung des jeweiligen Triflates (1.0 Äquiv.), der entsprechenden Boronsäure (1.3 Äquiv.), Kaliumphosphat (1.6 Äquiv.) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.03 Äquiv.) in Dioxan (4 mL je mmol Triflat) wird im Druckrohr 5 Stunden bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C umgesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

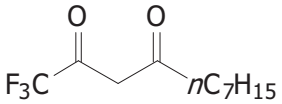
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 3,5-Diketo-ester bzw. der Pyran-4-one **AAV8**: Zu einer Lösung von *n*-Butyllithium (2.3 Äquiv.) in Tetrahydrofuran (3 mL je 1.0 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung) wird Diisopropylamin (2.3 Äquiv.) bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C hinzugefügt und für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wird die 1,3-Dicarbonylverbindung (1.0 Äquiv.) zugesetzt und weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt. Nach Absenken der Temperatur des

Reaktionsgemisches auf −78 °C wird der Säureester (1.3 Äquiv.) zugegeben und der Reaktionsansatz über einen Zeitraum von 14 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10%iger Salzsäure angesäuert und die organische Phase im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird drei mal mit Diethylether extrahiert, die organischen Fraktionen werden anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abfiltrieren des Trocknungsmittels wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch oder destillativ aufgereinigt.

2. Spezielle Synthesen

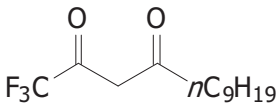
2.1. Synthese fluorierter 1,3-Dicarbonylverbindungen

1,1,1-Trifluor-2,4-undecandion (**2a**):



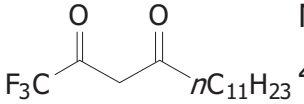
Nach Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion **1** (4.623 g, 30 mmol), Iodhexan (6.362 g, 30 mmol), *n*-Butyllithium (27.6 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (9.7 mL, 69 mmol) nach **AAV1** in THF (90 mL) konnte die Verbindung **2a** als farblose Flüssigkeit (2.968 g, 42%) durch Destillation erhalten werden; bp = 73-75 °C/0.9 Torr; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.21-1.41 (m, 8H, C*H*$_2$), 1.57-1.73 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.43 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 2H, COC*H*$_2$CH$_2$), 5.91 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = −76.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (*C*H$_3$), 22.6 (*C*H$_2$), 25.5 (*C*H$_2$), 28.9 (*C*H$_2$), 29.0 (*C*H$_2$), 31.6 (*C*H$_2$), 38.4 (*C*H$_2$), 95.6 (q, ^{3}J = 1.9 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 282.8 Hz, *C*F$_3$), 175.6 (q, ^{2}J = 36.2 Hz, *C*OCF$_3$), 197.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3117 (w), 2958 (w), 2929 (m), 2858 (w), 1594 (m), 1459 (w), 1379 (w), 1277 (m), 1197 (m), 1150 (s), 1107 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 238 (M^+, 6), 196 (13), 169 (48), 154 (100), 139 (90); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{11}H_{17}F_3O_2$ (M^+): 238.11752, Gefunden 238.11763.

1,1,1-Trifluor-2,4-tridecandion (**2b**):



Nach Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion **1** (1.541 g, 10 mmol), Iodoctan (2.401 g, 10 mmol), *n*-Butyllithium (9.2 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (3.2 mL, 23 mmol) nach **AAV1** in THF (30 mL) konnte die Verbindung **2b** als farblose Flüssigkeit (1.569 g, 59%) durch Destillation erhalten werden; bp = 95-99 °C/0.6 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.20-1.40 (m, 12H, C*H*$_2$), 1.58-1.73 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.43 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 2H, COC*H*$_2$CH$_2$), 5.91 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –76.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (*C*H$_3$), 22.6 (*C*H$_2$), 25.5 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 31.8 (*C*H$_2$), 38.4 (*C*H$_2$), 95.6 (q, ^{3}J = 2.0 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 283.0 Hz, *C*F$_3$), 175.7 (q, ^{2}J = 36.2 Hz, *C*OCF$_3$), 197.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2956 (w), 2926 (m), 2856 (w), 1595 (m), 1459 (w), 1378 (w), 1276 (m), 1197 (m), 1151 (s), 1107 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 266 (M^+, 5), 197 (34), 167 (30), 154 (100), 139 (73); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{13}H_{21}F_3O_2$ (M^+): 266.14882, Gefunden 266.14914.

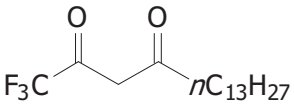
1,1,1-Trifluor-2,4-pentadecandion (**2c**):



Nach Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion **1** (6.164 g, 40 mmol), Ioddecan (10.727 g, 40 mmol), *n*-Butyllithium (36.8 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (12.9 mL, 92 mmol) nach **AAV1** in THF (120 mL) konnte die Verbindung **2c** als farblose Flüssigkeit (4.814 g, 41%) durch Säulenchromatographie und nachfolgende Destillation erhalten werden; bp = 110 °C/0.2 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.20-1.38 (m, 16H, C*H*$_2$), 1.59-1.71 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.43 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 2H, COC*H*$_2$CH$_2$), 5.91 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –76.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (*C*H$_3$), 22.7 (*C*H$_2$), 25.5 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 29.4 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 31.9 (*C*H$_2$), 38.4 (*C*H$_2$), 95.6 (q, ^{3}J = 1.8 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 283.7 Hz, *C*F$_3$), 175.7 (q, ^{2}J = 36.2 Hz, *C*OCF$_3$), 197.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2924 (m), 2855 (m), 1595 (m), 1459 (w), 1377 (w), 1277 (m), 1198 (m), 1151 (s), 1107 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 294 (M^+, 4), 228 (28), 167 (29), 154 (100), 139 (66); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{25}F_3O_2$ (M^+):

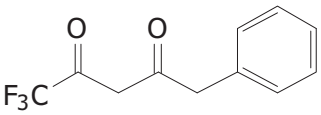
294.18012, Gefunden 294.18045.

1,1,1-Trifluor-2,4-heptadecandion (**2d**):



Nach Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion **1** (4.623 g, 30 mmol), Ioddodecan (8.887 g, 30 mmol), *n*-Butyllithium (27.6 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (9.7 mL, 69 mmol) nach **AAV1** in THF (90 mL) konnte die Verbindung **2d** als farblose Flüssigkeit (5.316 g, 55%) durch Säulenchromatographie und nachfolgende Destillation erhalten werden; bp = 112-115 °C/0.08 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.19-1.39 (m, 20H, C*H*$_2$), 1.58-1.70 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.43 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 2H, COC*H*$_2$CH$_2$), 5.91 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –76.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (*C*H$_3$), 22.7 (*C*H$_2$), 25.5 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 29.4 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 29.7 (*C*H$_2$), 31.9 (*C*H$_2$), 38.4 (*C*H$_2$), 95.6 (q, ^{3}J = 1.8 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 283.5 Hz, *C*F$_3$), 175.7 (q, ^{2}J = 36.2 Hz, *C*OCF$_3$), 197.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2923 (m), 2854 (m), 1596 (m), 1465 (w), 1377 (w), 1277 (m), 1198 (m), 1152 (s), 1107 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 322 (M^+, 5), 253 (21), 192 (19), 167 (32), 154 (100), 139 (57); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{29}F_3O_2$ (M^+): 322.21142, Gefunden 322.21104.

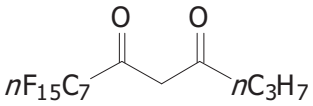
1,1,1-Trifluor-6-phenyl-2,4-hexandion (**2f**):



Nach Umsetzung von 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandion **1** (1.541 g, 10 mmol), Benzylbromid (1.710 g, 10 mmol), *n*-Butyllithium (9.2 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (3.2 mL, 23 mmol) nach **AAV1** in THF (30 mL) konnte die Verbindung **2f** als farblose Flüssigkeit (0.966 g, 40%) durch Destillation erhalten werden; bp = 113-115 °C/1.1 Torr; ^{1}H NMR (250 MHz, DMSO-d6): δ = 2.73-2.82 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.99 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 2H, C*H*$_2$), 5.90 (s, 1H, C*H*), 7.15-7.38 (m, 5H, Ar*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = –76.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 31.2 (*C*H$_2$), 40.2 (*C*H$_2$), 96.1 (q, ^{3}J = 2.0 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 282.3 Hz, *C*F$_3$), 126.6 (*C*H), 128.2 (*C*H), 128.7

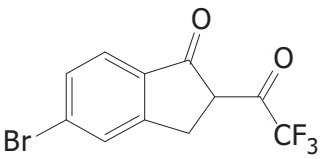
(*C*H), 139.6 (*C*), 174.9 (q, ^2J = 36.5 Hz, *C*OCF$_3$), 196.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3109 (w), 3088 (w), 3065 (w), 3030 (w), 2932 (w), 2866 (w), 1593 (m), 1497 (w), 1454 (m), 1275 (m), 1196 (s), 1146 (s), 1105 (s), 1077 (m), 1030 (w); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 244 (M$^+$, 16), 175 (28), 139 (12), 105 (20), 91 (100); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{12}H_{11}F_3O_2$ (M$^+$): 244.07057, Gefunden 244.06985.

7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,13-Pentadecafluor-4,6-tridecandion (**8e**):



Nach Umsetzung von 2-Pentanon **7a** (1.034g, 12 mmol) und Perfluoroctansäuremethylester **6d** (5.137 g, 12 mmol) nach **AAV2** konnte Verbindung **8e** als farblose Flüssigkeit (4.040 g, 70%) durch Destillation erhalten werden; bp = 110 °C/3 Torr; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.99 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.62-1.79 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 2.42 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 5.96 (s, 1H, C*H*), 14.60 (s, 1H, O*H*). ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (CF_2), –122.8 (CF_2), –122.5 (CF_2), –122.0 (CF_2), –121.6 (CF_2), –121.0 (CF_2), –80.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (*C*H$_3$), 19.0 (*C*H$_2$), 40.0 (*C*H$_2$), 97.2 (*C*H), 178.0 (t, ^2J = 26.4 Hz, *C*OCH$_2$), 196.4 (CF_2*C*OH); MS (EI, 70 eV): m/z (%)= 482 (M$^+$, 5), 454 (13), 439 (67), 113 (100).

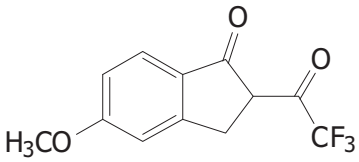
5-Brom-2-(2,2,2-trifluoracetyl)-1-indanon (**18b**):



Nach Umsetzung von 5-Brom-1-indanon (**17b**) (5.000 g, 23.7 mmol), Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (3.366 g, 23.7 mmol), Natrium (0.654 g, 28.4 mmol) und Methanol (9.6 mL) nach **AAV2** wurde Verbindung **18b** als grauer Feststoff (4.958 g, 68%) isoliert; mp = 100-106 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.81 (s, 2H, C*H*$_2$), 7.62 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1H, Ar*H*), 7.68-7.75 (m, 2H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –72.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.0 (q, ^4J = 2.2 Hz, *C*H$_2$), 109.3 (*C*), 118.2 (q, ^1J = 280.1 Hz, *C*F$_3$), 124.7 (*C*H), 129.3 (*C*H), 129.8 (*C*), 131.6 (*C*H), 135.0 (*C*), 149.8 (*C*), 163.5 (q, ^2J = 37.4 Hz, *C*CF$_3$), 191.4 (*CO*); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 1689 (m), 1633 (m), 1598 (m), 1574 (w), 1538 (w), 1519 (w), 1504 (w), 1484 (w), 1469 (w), 1416 (w), 1386 (w), 1310 (m), 1261 (m), 1187 (m), 1171 (m), 1151 (m), 1132 (m), 1111

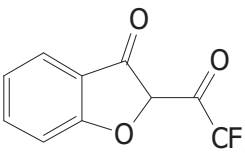
(m), 1056 (m), 1040 (w), 1008 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 308 (^{81}Br, M^+, 66), 306 (^{79}Br, M^+, 65), 239 (85), 237 (100), 211 (60), 209 (58), 102 (50); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{11}H_6{}^{79}BrF_3O_2$ (M^+): 305.94978, Gefunden 305.94986; Berechnet für $C_{11}H_6{}^{81}BrF_3O_2$ (M^+): 307.94773, Gefunden 307.94826.

5-Methoxy-2-(2,2,2-trifluoracetyl)-1-indanon (**18c**):



Nach Umsetzung von 5-Methoxy-1-indanon **17c** (5.000 g, 30.8 mmol), Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (4.380 g, 30.8 mmol), Natrium (0.850 g, 37.0 mmol) und Methanol (12.5 mL) nach **AAV2** wurde Verbindung **18c** als farbloser Feststoff (5.278 g, 66%) isoliert; mp = 107-108 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.76 (s, 2H, C*H*$_2$), 3.91 (s, 3H, C*H*$_3$), 6.95-7.03 (m, 2H, Ar*H*), 7.78 (dd, ^3J = 7.5 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –71.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.7 (q, ^4J = 2.2 Hz, *C*H$_2$), 55.8 (O*C*H$_3$), 109.7 (*C*H), 110.3 (*C*), 115.9 (*C*H), 118.9 (q, ^1J = 277.9 Hz, *C*F$_3$), 124.4 (*C*H), 129.5 (*C*), 152.4 (*C*), 156.9 (q, ^2J = 37.3 Hz, *C*CF$_3$), 165.8 (*C*), 194.9 (*CO*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3063 (w), 3018 (w), 2954 (w), 2908 (w), 2851 (w), 1684 (m), 1614 (m), 1578 (m), 1520 (w), 1486 (m), 1471 (m), 1453 (w), 1445 (w), 1425 (m), 1385 (w), 1334 (m), 1262 (m), 1208 (m), 1180 (m), 1161 (m), 1135 (s), 1107 (m), 1029 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 258 (M^+, 80), 189 (100), 174 (8), 161 (69), 146 (13), 118 (22); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{12}H_9F_3O_3$ (M^+): 258.04983, Gefunden 258.04998.

2-(2,2,2-Trifluoracetyl)-3-coumaranon (**18d**):

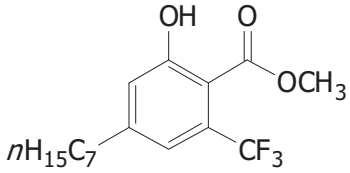


Nach Umsetzung von 3-Coumaranon (**17d**) (5.000 g, 37.3 mmol), Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (5.296 g, 37.3 mmol), Natrium (1.028 g, 44.7 mmol) und Methanol (15.1 mL) nach **AAV2** wurde Verbindung **18d** als roter Feststoff (3.186 g, 37%) isoliert; mp = 121-122 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36 (ddd, ^3J = 8.0 Hz, ^3J = 7.2 Hz, ^3J = 0.9 Hz, 1H, Ar*H*), 7.51 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1H, Ar*H*), 7.66 (ddd, ^3J = 8.5 Hz, ^3J = 7.2 Hz, ^3J = 1.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.83 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1H, Ar*H*), 8.71 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz,

$CDCl_3$): δ = –75.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 113.3 (*C*H), 116.0 (q, ^1J = 286.4 Hz, *C*F_3), 118.8 (*C*), 121.8 (*C*H), 124.0 (*C*H), 131.9 (*C*), 132.9 (*C*H), 156.0 (*C*), 159.5 (*C*), 172.2 (q, ^2J = 38.8 Hz, *C*CF_3); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3338 (w), 1666 (m), 1652 (m), 1614 (m), 1594 (m), 1553 (m), 1539 (m), 1504 (m), 1485 (w), 1480 (w), 1455 (m), 1435 (w), 1415 (w), 1392 (w), 1384 (w), 1372 (w), 1331 (w), 1294 (w), 1251 (m), 1229 (m), 1207 (m), 1189 (m), 1169 (m), 1134 (m), 1107 (m), 1009 (m), 993 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 230 (M^+, 74), 189 (4), 161 (100), 105 (26), 77 (15); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{10}H_4F_3O_3$ ($(M-H)^-$): 229.01180, Gefunden 229.01198.

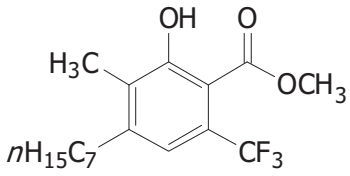
2.2. Synthese fluorierter *n*-Alkyl-Aromaten

4-*n*Heptyl-2-hydroxy-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5a**):



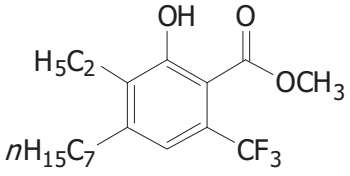
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.458 g, 1.48 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde die Verbindung **5a** als rötlicher Feststoff (0.308 g, 66%) erhalten; mp = 35-36 °C; ^1H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.9 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.18-1.41 (m, 8H, CH_2), 1.51-1.72 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.62 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, Ar*H*), 7.13 (s, 1H, Ar*H*), 10.76 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2), 29.0 (CH_2), 29.1 (CH_2), 30.4 (CH_2), 31.7 (CH_2), 35.9 ($ArCH_2$), 52.7 (OCH_3), 108.4 (q, ^3J = 1.2 Hz, *C*CO_2CH_3), 119.8 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF_3), 121.3 (*C*HCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.7 Hz, *C*F_3), 130.1 (q, ^3J = 31.7 Hz, *C*CF_3), 150.1 (*C*C_7H_{15}), 162.0 (*C*OH), 169.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2958 (w), 2855 (w), 1679 (m), 1620 (w), 1580 (w), 1487 (w), 1461 (w), 1441 (m), 1362 (m), 1338 (m), 1286 (m), 1204 (m), 1170 (s), 1127 (s), 1026 (w), 1004 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 318 (M^+, 17), 286 (28), 215 (13), 202 (100), 173 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{21}F_3O_3$ (M^+): 318.14373, Gefunden 318.14360; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{21}F_3O_3$ (318.14): C, 60.37; H, 6.65. Gefunden: C, 60.48; H, 6.67.

4-*n*Heptyl-2-hydroxy-3-methyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5a**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.466 g, 1.50 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5b** als rötliches Öl (0.322 g, 65%) isoliert; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, ^3J = 6.9 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.22-1.40 (m, 8H, CH_2), 1.49-1.62 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.24 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (s, 1H, ArH), 11.10 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.6 ($ArCH_3$), 14.0 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.5 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.8 (CH_2), 34.1 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.6 (CCO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.7 (q, ^1J = 273.4 Hz, CF_3), 126.9 (q, ^3J = 31.7 Hz, CCF_3), 129.3 (CCH_3), 147.5 (CC_7H_{15}), 160.4 (COH), 170.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2956 (w), 2927 (m), 2857 (w), 1671 (m), 1611 (w), 1578 (w), 1440 (m), 1400 (m), 1329 (m), 1280 (s), 1245 (m), 1232 (m), 1194 (m), 1134 (s), 1077 (m), 1012 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 332 (M^+, 34), 300 (100), 229 (74), 216 (86), 187 (16); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{23}F_3O_3$ (M^+): 332.15938, Gefunden 332.15951.

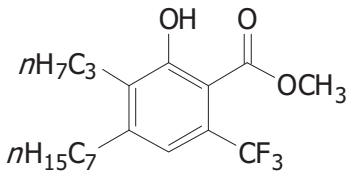
3-Ethyl-4-*n*heptyl-2-hydroxy-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.480 g, 1.55 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5c** als rötliches Öl (0.351 g, 66%) isoliert; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, ^3J = 7.0 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.15 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, $ArCH_2CH_3$), 1.22-1.44 (m, 8H, CH_2), 1.50-1.64 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.60-2.68 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.73 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2CH_3$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.11 (s, 1H, ArH), 11.05 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH_2CH_3), 14.0 (CH_2CH_3), 19.5 (CH_2), 22.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 33.3 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.8 (CCO_2CH_3), 120.0 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.7 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.7 Hz, CCF_3), 135.1 (CC_2H_5), 146.9 (CC_7H_{15}), 160.2 (COH), 170.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}):

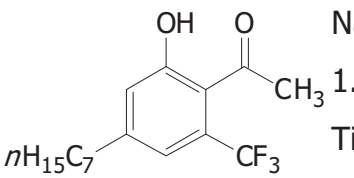
$\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2928 (m), 2873 (w), 2857 (w), 1671 (m), 1609 (w), 1439 (m), 1400 (w), 1337 (m), 1292 (s), 1247 (m), 1228 (m), 1194 (m), 1136 (s), 1111 (m), 1062 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 346 (M^+, 25), 314 (70), 285 (11), 243 (100), 230 (19); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{25}F_3O_3$ (M^+): 346.17503, Gefunden 346.17514.

4-*n*Heptyl-2-hydroxy-3-*n*propyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5d**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.489 g, 1.58 mmol), Bis-silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5d** als gelbes Öl (0.321 g, 57%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, ^3J = 7.0 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.01 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, $ArCH_2CH_2CH_3$), 1.24-1.41 (m, 8H, CH_2), 1.50-1.62 (m, 4H, $ArCH_2CH_2$), 2.59-2.71 (m, 4H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.11 (s, 1H, Ar*H*), 11.05 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 14.5 (CH_2CH_3), 22.5 (CH_2), 22.6 (CH_2), 28.3 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.7 (CH_2), 33.4 (CH_2), 52.6 (OCH_3), 107.7 (CCO_2CH_3), 119.9 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.7 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.6 Hz, CCF_3), 133.8 (CC_3H_7), 147.2 (CC_7H_{15}), 160.4 (*C*OH), 170.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2927 (m), 2872 (w), 2857 (w), 1671 (m), 1610 (w), 1573 (w), 1456 (w), 1439 (m), 1399 (m), 1334 (m), 1302 (m), 1283 (s), 1222 (m), 1193 (m), 1135 (s), 1091 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 360 (M^+, 25), 328 (78), 285 (8), 257 (100), 229 (18); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{27}F_3O_3$ (M^+): 360.19068, Gefunden 360.19081; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{27}F_3O_3$ (360.41): C, 63.32; H, 7.55. Gefunden: C, 63.40; H, 7.52.

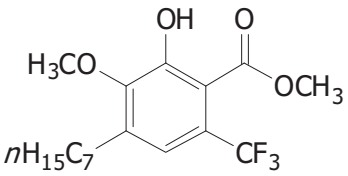
5-*n*Heptyl-2-(methylcarbonyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**5e**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.478 g, 1.54 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5e** als rötlicher Feststoff (0.371 g, 80%)

isoliert; mp = 82-83 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.21-1.38 (m, 8H, CH_2), 1.55-1.68 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.57-2.65 (m, 5H, $ArCH_2$, $COCH_3$), 6.98 (s, 1H, ArH), 7.07 (s, 1H, ArH), 10.04 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2), 29.0 (CH_2), 29.1 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.4 (q, ^{5}J = 5.4 Hz, $COCH_3$), 31.7 (CH_2), 35.8 (CH_2), 119.1 ($CCOCH_3$), 119.3 (q, ^{3}J = 5.8 Hz, $CHCCF_3$), 121.5 (COHCH), 123.8 (q, ^{1}J = 273.6 Hz, CF_3), 128.7 (q, ^{3}J = 31.1 Hz, CCF_3), 149.3 (CC_7H_{15}), 158.7 (COH), 204.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3331 (w), 2958 (w), 2927 (m), 2857 (w), 1688 (m), 1615 (m), 1586 (w), 1464 (w), 1435 (m), 1356 (m), 1323 (m), 1280 (m), 1265 (m), 1234 (m), 1191 (m), 1158 (m), 1143 (s), 1120 (s), 1023 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 302 (M^+, 13), 287 (100), 218 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{21}F_3O_2$ (M^+): 302.14882, Gefunden 302.14879; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{21}F_3O_2$ (302.33): C, 63.56; H, 7.00. Gefunden: C, 63.30; H, 7.20.

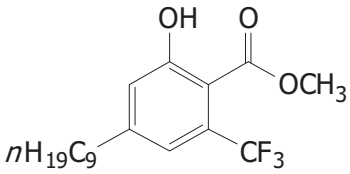
3-Methoxy-4-*n*heptyl-2-hydroxy-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5f**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3a** (0.441 g, 1.42 mmol), Bis-silylenolether **4f** (0.479 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5f** als rotes Öl (0.297 g, 60%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, $C_6H_{12}CH_3$), 1.20-1.40 (m, 8H, CH_2), 1.50-1.67 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.65 (t, ^{3}J = 7.8 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 7.12 (s, 1H, ArH), 10.63 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.1 (CH_2), 30.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 52.8 (OCH_3), 60.6 (OCH_3), 110.4 (CCO_2CH_3), 120.1 (q, ^{3}J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.4 (q, ^{1}J = 272.7 Hz, CF_3), 124.3 (q, ^{3}J = 32.0 Hz, CCF_3), 140.9 ($COCH_3$), 149.2 (CC_7H_{15}), 155.0 (COH), 169.6 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2956 (w), 2927 (m), 2857 (w), 1746 (w), 1673 (m), 1609 (w), 1574 (w), 1441 (m), 1412 (m), 1363 (m), 1328 (m), 1274 (m), 1262 (m), 1197 (m), 1178 (m), 1133 (s), 1063 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 348 (M^+, 28), 316 (100), 245 (89), 225 (180), 204 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{23}F_3O_4$ (M^+): 348.15430, Gefunden 348.15427; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{23}F_3O_4$ (348.36): C,

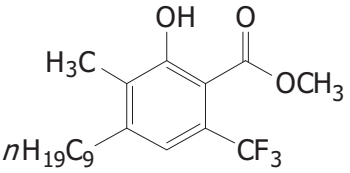
58.61; H, 6.65. Gefunden: C, 58.55; H, 6.76.

2-Hydroxy-4-*n*monyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5g**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3b** (0.322 g, 0.95 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.287 g, 1.10 mmol) und $TiCl_4$ (0.12 mL, 1.10 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5g** als farbloser Feststoff (0.107 g, 32%) isoliert; mp = 46-47 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.8 Hz, 3H, $C_8H_{16}CH_3$), 1.21-1.36 (m, 12H, CH_2), 1.55-1.67 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.61 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, ArH), 7.13 (s, 1H, ArH), 10.76 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.5 (CH_2), 30.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 35.9 ($ArCH_2$), 52.7 (OCH_3), 108.4 (CCO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 121.3 (CHCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.1 Hz, CF_3), 130.1 (q, ^3J = 31.7 Hz, CCF_3), 150.1 (CC_9H_{19}), 162.0 (COH), 169.7 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2957 (w), 2918 (m), 2851 (w), 1678 (m), 1620 (w), 1579 (w), 1487 (w), 1461 (w), 1441 (m), 1362 (m), 1339 (m), 1285 (m), 1261 (w), 1220 (w), 1206 (w), 1170 (m), 1126 (s), 1092 (m), 1024 (m), 1002 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 346 (M^+, 34), 314 (57), 234 (19), 215 (58), 202 (100), 173 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{25}F_3O_3$ (M^+): 346.17503, Gefunden 346.17572; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{25}F_3O_3$ (346.39): C, 62.41; H, 7.27. Gefunden: C, 62.28; H, 7.28.

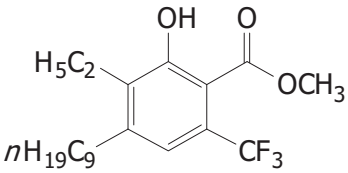
2-Hydroxy-3-methyl-4-*n*monyl-6-(trifluormethyl)benzoate (**5h**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3b** (0.328 g, 0.97 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.302 g, 1.10 mmol) und $TiCl_4$ (0.12 mL, 1.10 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5h** als farbloser Feststoff (0.230 g, 66%) isoliert; mp = 43-44 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_8H_{16}CH_3$), 1.22-1.40 (m, 12H, CH_2), 1.49-1.61 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.24 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (s, 1H, ArH), 11.10

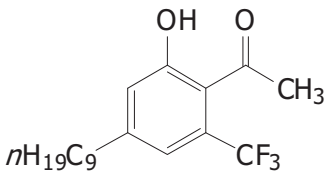
(s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.7 (Ar*C*H$_3$), 14.1 (CH$_2$*C*H$_3$), 22.7 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 29.4 (*C*H$_2$), 29.5 (*C*H$_2$), 29.6 (*C*H$_2$), 30.0 (*C*H$_2$), 31.9 (*C*H$_2$), 34.1 (Ar*C*H$_2$), 52.7 (O*C*H$_3$), 107.5 (*C*CO$_2$CH$_3$), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.7 Hz, *C*F$_3$), 126.9 (q, ^3J = 31.7 Hz, *C*CF$_3$), 129.2 (*C*CH$_3$), 147.5 (*C*C$_9$H$_{19}$), 160.4 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2920 (m), 2851 (w), 1663 (m), 1612 (w), 1581 (w), 1462 (w), 1437 (w), 1401 (m), 1346 (m), 1286 (m), 1257 (m), 1237 (m), 1204 (w), 1190 (m), 1165 (m), 1144 (m), 1127 (m), 1114 (m), 1055 (w); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 360 (M$^+$, 37), 328 (100), 229 (80), 216 (82), 187 (18); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{27}F_3O_3$ (M$^+$): 360.19068, Gefunden 360.19075; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{27}F_3O_3$ (360.41): C, 63.32; H, 7.55. Gefunden: C, 63.24; H, 7.84.

3-Ethyl-2-hydroxy-4-*n*monyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester **5j**:



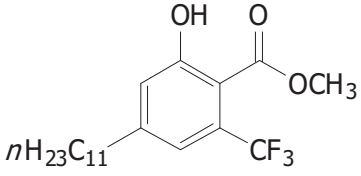
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3b** (0.340 g, 1.00 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.317 g, 1.10 mmol) und $TiCl_4$ (0.12 mL, 1.10 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5j** als farbloses Öl (0.224 g, 60%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, C$_8$H$_{16}$C*H*$_3$), 1.16 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, ArCH$_2$C*H*$_3$), 1.22-1.44 (m, 12H, C*H*$_2$), 1.51-1.63 (m, 2H, ArCH$_2$C*H*$_2$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, ArC*H*$_2$CH$_2$), 2.73 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, ArC*H*$_2$CH$_3$), 3.96 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.11 (s, 1H, Ar*H*), 11.06 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH$_2$*C*H$_3$), 14.0 (CH$_2$*C*H$_3$), 19.5 (*C*H$_2$), 22.6 (*C*H$_2$), 29.3 (*C*H$_2$), 29.4 (*C*H$_2$), 29.5 (*C*H$_2$), 29.7 (*C*H$_2$), 30.9 (*C*H$_2$), 31.9 (*C*H$_2$), 33.3 (Ar*C*H$_2$), 52.6 (O*C*H$_3$), 107.9 (*C*CO$_2$CH$_3$), 120.0 (q, ^3J = 6.6 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.7 (q, ^1J = 272.9 Hz, *C*F$_3$), 126.9 (q, ^3J = 31.6 Hz, *C*CF$_3$), 135.1 (*C*C$_2$H$_5$), 146.9 (*C*C$_9$H$_{19}$), 160.2 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2956 (w), 2925 (m), 2855 (w), 1671 (m), 1611 (w), 1574 (w), 1439 (m), 1399 (m), 1336 (m), 1291 (s), 1248 (m), 1232 (m), 1193 (m), 1135 (s), 1062 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 374 (M$^+$, 26), 342 (75), 313 (13), 243 (100), 230 (23); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{29}F_3O_3$ (M$^+$): 374.20633, Gefunden 374.20633; Anal. Berechnet für $C_{20}H_{29}F_3O_3$ (374.44): C, 64.15; H, 7.81. Gefunden: C, 64.06; H, 7.96.

2-(Methylcarbonyl)-5-*n*monyl-3-(trifluormethyl)phenol **5k**:



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3b** (0.326 g, 0.96 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.269 g, 1.10 mmol) und $TiCl_4$ (0.12 mL, 1.10 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5k** als oranger Feststoff (0.197 g, 62%) isoliert; mp = 67-68 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_8H_{16}CH_3$), 1.20-1.38 (m, 12H, CH_2), 1.55-1.69 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.57-2.65 (m, 5H, $ArCH_2$, $COCH_3$), 6.98 (s, 1H, Ar*H*), 7.08 (s, 1H, Ar*H*), 10.07 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.4 (q, ^5J = 5.5 Hz, $COCH_3$), 31.8 (CH_2), 35.8 (CH_2), 119.0 (q, ^3J = 1.6 Hz, $CCOCH_3$), 119.3 (q, ^3J = 5.9 Hz, $CHCCF_3$), 121.6 (COH*C*H), 123.8 (q, ^1J = 273.6 Hz, CF_3), 128.7 (q, ^3J = 31.2 Hz, CCF_3), 149.3 (CC_9H_{19}), 158.9 (*C*OH), 204.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3325 (w), 2923 (m), 2853 (m), 1688 (m), 1615 (m), 1586 (w), 1466 (w), 1435 (m), 1355 (m), 1322 (m), 1268 (m), 1235 (m), 1191 (m), 1158 (m), 1143 (s), 1120 (s), 1022 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 330 (M^+, 15), 315 (100), 218 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{25}F_3O_2$ (M^+): 330.18012, Gefunden 330.17997; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{25}F_3O_2$ (330.39): C, 65.44; H, 7.63. Gefunden: C, 65.42; H, 7.60.

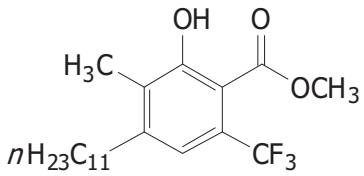
2-Hydroxy-4-*n*undecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5l**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3c** (0.580 g, 1.58 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5l** als gelblicher Feststoff (0.197 g, 62%) isoliert; mp = 53-54 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{10}H_{20}CH_3$), 1.21-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.54-1.68 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.61 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, Ar*H*), 7.13 (s, 1H, Ar*H*), 10.76 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 35.9 ($ArCH_2$), 52.7 (OCH_3), 108.4 (CCO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 121.3 (*C*HCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.3 Hz,

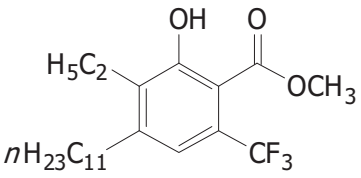
CF_3), 130.1 (q, ^3J = 31.7 Hz, *C*CF_3), 150.1 (*C*$C_{11}H_{23}$), 162.0 (*C*OH), 169.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w), 2917 (m), 2849 (m), 1680 (m), 1620 (w), 1579 (w), 1487 (w), 1460 (m), 1441 (m), 1362 (m), 1337 (m), 1302 (m), 1286 (m), 1240 (w), 1216 (m), 1205 (m), 1167 (s), 1127 (s), 1092 (m), 1023 (w), 1003 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 374 (M^+, 46), 342 (46), 234 (32), 215 (90), 202 (100), 189 (14), 173 (20); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{29}F_3O_3$ (M^+): 374.20633, Gefunden 374.20602; Anal. Berechnet für $C_{20}H_{29}F_3O_3$ (374.44): C, 64.15; H, 7.81. Gefunden: C, 64.51; H, 7.83.

2-Hydroxy-3-methyl-4-*n*undecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuemethylester (**5m**):



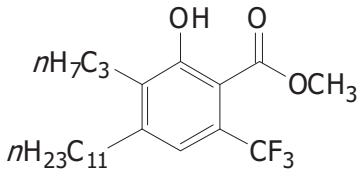
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3c** (0.559 g, 1.53 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5m** als farbloser Feststoff (0.303 g, 51%) isoliert; mp = 49-50 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{10}H_{20}CH_3$), 1.21-1.39 (m, 16H, CH_2), 1.48-1.62 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.24 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (s, 1H, ArH), 11.11 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.7 ($ArCH_3$), 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.1 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.6 (*C*CO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF_3), 123.6 (q, ^1J = 272.8 Hz, *C*F_3), 126.9 (q, ^3J = 31.7 Hz, *C*CF_3), 129.2 (*C*CH_3), 147.5 (*C*$C_{11}H_{23}$), 160.4 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2918 (m), 2850 (m), 1663 (m), 1612 (w), 1580 (w), 1461 (m), 1437 (m), 1401 (m), 1346 (m), 1285 (m), 1245 (m), 1229 (m), 1205 (m), 1190 (m), 1165 (m), 1143 (m), 1128 (s), 1114 (m), 1062 (m), 1012 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 388 (M^+, 50), 356 (71), 33 (12), 287 (13), 229 (100), 216 (66), 203 (18), 187 (25); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{21}H_{31}F_3O_3$ (M^+): 388.22198, Gefunden 388.22191; Anal. Berechnet für $C_{21}H_{31}F_3O_3$ (388.46): C, 64.93; H, 8.04. Gefunden: C, 64.87; H, 8.40.

3-Ethyl-2-hydroxy-4-*n*undecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5n**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3c** (0.529 g, 1.44 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5n** als farbloses Öl (0.274 g, 47%) isoliert; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{10}H_{20}CH_3$), 1.15 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, $ArCH_2CH_3$), 1.21-1.43 (m, 16H, CH_2), 1.51-1.63 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.73 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2CH_3$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.11 (s, 1H, Ar*H*), 11.05 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH_2CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 19.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 33.3 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.8 (CCO_2CH_3), 120.0 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.7 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.7 Hz, CCF_3), 135.1 (CC_2H_5), 146.9 ($CC_{11}H_{23}$), 160.2 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2924 (m), 2854 (m), 1671 (m), 1611 (w), 1574 (w), 1439 (m), 1399 (m), 1336 (m), 1292 (s), 1247 (m), 1231 (m), 1193 (m), 1136 (s), 1062 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 402 (M^+, 27), 370 (59), 341 (13), 243 (100), 230 (26); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{33}F_3O_3$ (M^+): 402.23763, Gefunden 402.23739; Anal. Berechnet für $C_{22}H_{33}F_3O_3$ (402.49): C, 65.65; H, 8.26. Gefunden: C, 65.63; H, 8.58.

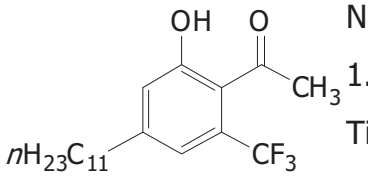
2-Hydroxy-3-propyl-4-*n*undecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5o**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3c** (0.537 g, 1.47 mmol), Bis-silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5o** als gelblicher Feststoff (0.297 g, 49%) isoliert; mp = 38-39 °C; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{10}H_{20}CH_3$), 1.01 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, $ArCH_2CH_2CH_3$), 1.22-1.42 (m, 16H, CH_2), 1.49-1.63 (m, 4H, $ArCH_2CH_2$), 2.59-2.71 (m, 4H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.11 (s, 1H, Ar*H*), 11.05 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 14.5 (CH_2CH_3), 22.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 28.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.9

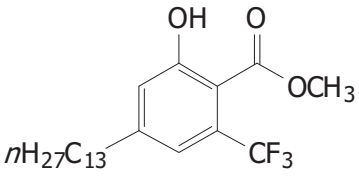
(CH_2), 31.9 (CH_2), 33.4 (CH_2), 52.6 (OCH_3), 107.7 (CCO_2CH_3), 119.9 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.6 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.7 Hz, CCF_3), 133.8 (CC_3H_7), 147.2 ($CC_{11}H_{23}$), 160.4 (COH), 170.4 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2949 (w), 2914 (m), 2864 (m), 2847 (m), 1661 (m), 1611 (w), 1578 (w), 1484 (w), 1464 (m), 1440 (m), 1398 (m), 1355 (m), 1306 (m), 1284 (m), 1263 (m), 1243 (m), 1226 (m), 1206 (m), 1193 (m), 1167 (m), 1145 (m), 1131 (s), 1117 (m), 1092 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 416 (M^+, 31), 384 (100), 341 (11), 257 (100), 229 (21); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{23}H_{35}F_3O_3$ (M^+): 416.25328, Gefunden 416.25353; Anal. Berechnet für $C_{23}H_{35}F_3O_3$ (416.52): C, 66.32; H, 8.47. Gefunden: C, 66.40; H, 8.77.

2-(Methylcarbonyl)-5-*n*undecyl-3-(trifluormethyl)phenol (**5p**):



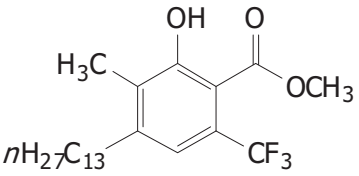
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3c** (0.541 g, 1.48 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5p** als oranger Feststoff (0.353 g, 67%) isoliert; mp = 57-58 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{10}H_{20}CH_3$), 1.21-1.36 (m, 16H, CH_2), 1.56-1.68 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.57-2.65 (m, 5H, $ArCH_2$, $COCH_3$), 6.98 (s, 1H, Ar*H*), 7.08 (s, 1H, Ar*H*), 10.09 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 30.5 (CH_2), 31.4 (q, ^5J = 5.2 Hz, $COCH_3$), 31.9 (CH_2), 35.7 (CH_2), 119.1 (q, ^3J = 5.8 Hz, $CHCCF_3$), 119.5 (q, ^3J = 1.6 Hz, $CCOCH_3$), 121.4 ($COHCH$), 123.8 (q, ^1J = 273.5 Hz, CF_3), 128.6 (q, ^3J = 31.2 Hz, CCF_3), 149.1 ($CC_{11}H_{23}$), 158.4 (COH), 204.9 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 2921 (m), 2852 (m), 1691 (m), 1651 (w), 1615 (m), 1586 (w), 1504 (w), 1464 (w), 1435 (m), 1355 (m), 1326 (m), 1269 (m), 1236 (m), 1191 (m), 1142 (s), 1120 (s), 1022 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 358 (M^+, 48), 343 (100), 218 (56); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{29}F_3O_2$ (M^+): 358.21142, Gefunden 358.21147.

2-Hydroxy-4-*n*tridecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5q**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3d** (0.582 g, 1.47 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5q** als oranger Feststoff (0.202 g, 34%) isoliert; mp = 58-59 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{12}H_{24}CH_3$), 1.18-1.38 (m, 20H, CH_2), 1.55-1.69 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.61 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, Ar*H*), 7.13 (s, 1H, Ar*H*), 10.76 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.4 (CH_2), 31.9 (CH_2), 35.9 ($ArCH_2$), 52.7 (OCH_3), 108.4 (CCO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 121.3 (*C*HCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.5 Hz, CF_3), 130.1 (q, ^3J = 31.8 Hz, CCF_3), 150.1 ($CC_{13}H_{27}$), 162.0 (*C*OH), 169.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2957 (w), 2917 (s), 2877 (m), 2849 (m), 1680 (m), 1619 (m), 1580 (w), 1487 (w), 1461 (m), 1441 (m), 1428 (m), 1365 (m), 1338 (s), 1307 (m), 1288 (m), 1281 (s), 1218 (m), 1206 (m), 1170 (s), 1138 (s), 1126 (s), 1093 (m), 1035 (w), 1021 (w), 1004 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 402 (M^+, 59), 370 (35), 234 (42), 215 (88), 202 (100), 189 (17), 173 (24); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{33}F_3O_3$ (M^+): 402.23763, Gefunden 402.23778; Anal. Berechnet für $C_{22}H_{33}F_3O_3$ (402.49): C, 65.65; H, 8.26. Gefunden: C, 65.88; H, 8.59.

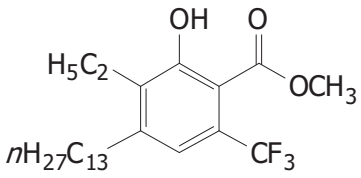
2-Hydroxy-3-methyl-4-*n*tridecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5r**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3d** (0.596 g, 1.51 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5r** als farbloser Feststoff (0.220 g, 35%) isoliert; mp = 57-58 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{12}H_{24}CH_3$), 1.19-1.42 (m, 20H, CH_2), 1.49-1.61 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.24 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.64 (t, ^3J = 7.9 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (s, 1H, Ar*H*), 11.11 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.7 ($ArCH_3$), 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6

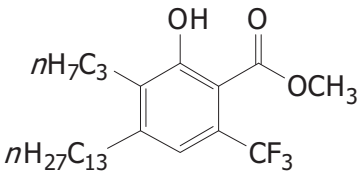
(CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 34.1 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.6 (CCO_2CH_3), 119.7 (q, ^3J = 6.8 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 273.0 Hz, CF_3), 126.9 (q, ^3J = 31.6 Hz, CCF_3), 129.2 (CCH_3), 147.5 ($CC_{13}H_{27}$), 160.4 (COH), 170.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2917 (m), 2849 (m), 1663 (m), 1612 (w), 1580 (w), 1486 (w), 1461 (m), 1437 (m), 1401 (m), 1346 (m), 1311 (w), 1285 (m), 1252 (m), 1237 (m), 1219 (m), 1204 (m), 1190 (m), 1165 (m), 1144 (m), 1128 (m), 1115 (m), 1063 (m), 1030 (w), 1011 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 416 (M^+, 63), 384 (59), 366 (21), 315 (12), 229 (100), 216 (66), 203 (20), 187 (28); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{23}H_{35}F_3O_3$ (M^+): 416.25328, Gefunden 416.25307; Anal. Berechnet für $C_{23}H_{35}F_3O_3$ (416.52): C, 66.32; H, 8.47. Gefunden: C, 66.23; H, 8.56.

3-Ethyl-2-hydroxy-4-*n*tridecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5s**):



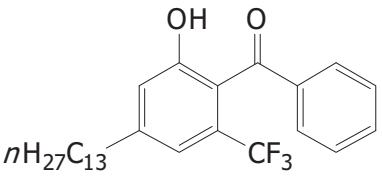
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3d** (0.599 g, 1.52 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5s** als farbloser Feststoff (0.284 g, 43%) isoliert; mp = 34-35 °C; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{12}H_{24}CH_3$), 1.15 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, $ArCH_2CH_3$), 1.22-1.43 (m, 20H, CH_2), 1.51-1.63 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.64 (t, ^3J = 8.0 Hz, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.73 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2CH_3$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.11 (s, 1H, ArH), 11.05 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH_2CH_3), 14.1 (CH_2CH_3), 19.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 31.0 (CH_2), 31.9 (CH_2), 33.3 ($ArCH_2$), 52.6 (OCH_3), 107.8 (CCO_2CH_3), 120.0 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.6 (q, ^1J = 272.7 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.6 Hz, CCF_3), 135.1 (CC_2H_5), 146.9 ($CC_{13}H_{27}$), 160.2 (COH), 170.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2987 (w), 2957 (w), 2916 (m), 2849 (m), 1663 (m), 1610 (w), 1575 (w), 1465 (w), 1453 (w), 1436 (m), 1398 (m), 1345 (m), 1294 (m), 1251 (m), 1235 (m), 1216 (w), 1203 (w), 1190 (m), 1163 (m), 1144 (m), 1132 (m), 1076 (m), 1063 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 430 (M^+, 35), 398 (49), 369 (12), 243 (100), 230 (28); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{24}H_{37}F_3O_3$ (M^+): 430.26893, Gefunden 430.26880.

2-Hydroxy-3-propyl-4-*n*tridecyl-6-(trifluormethyl)benzoesäuremethylester (**5t**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3d** (0.593 g, 1.50 mmol), Bis-silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5t** als farbloser Feststoff (0.298 g, 45%) isoliert; mp = 46-47 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{12}H_{24}CH_3$), 1.01 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, $ArCH_2CH_2CH_3$), 1.22-1.42 (m, 20H, CH_2), 1.48-1.63 (m, 4H, $ArCH_2CH_2$), 2.58-2.71 (m, 4H, $ArCH_2$), 3.96 (s, 3H, OCH_3), 7.10 (s, 1H, Ar*H*), 11.05 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 14.5 (CH_2CH_3), 22.5 (CH_2), 22.7 (CH_2), 28.3 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 33.4 (CH_2), 52.6 (OCH_3), 107.7 (CCO_2CH_3), 119.9 (q, ^3J = 6.7 Hz, $CHCCF_3$), 123.7 (q, ^1J = 272.2 Hz, CF_3), 127.0 (q, ^3J = 31.8 Hz, CCF_3), 133.8 (CC_3H_7), 147.3 ($CC_{13}H_{27}$), 160.4 (*C*OH), 170.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2949 (w), 2914 (m), 2864 (m), 2846 (m), 1661 (m), 1611 (w), 1579 (w), 1484 (w), 1464 (m), 1441 (m), 1399 (m), 1356 (m), 1307 (m), 1285 (m), 1250 (m), 1232 (m), 1218 (m), 1194 (m), 1168 (m), 1145 (m), 1131 (s), 1118 (m), 1093 (m), 1080 (w), 1038 (w); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 444 (M^+, 32), 412 (88), 257 (100), 229 (22); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{25}H_{39}F_3O_3$ (M^+): 444.28458, Gefunden 444.28435; Anal. Berechnet für $C_{25}H_{39}F_3O_3$ (444.57): C, 67.54; H, 8.84. Gefunden: C, 67.84; H, 9.31.

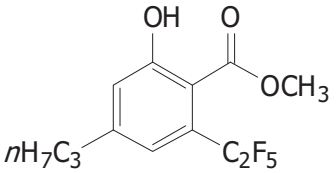
2-(Phenylcarbonyl)-5-*n*tridecyl-3-(trifluormethyl)phenol **5u**:



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3d** (0.596 g, 1.51 mmol), Bis-silylenolether **4g** (0.506 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **5u** als gelber Feststoff (0.445 g, 66%) isoliert; mp = 62-63 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, $C_{12}H_{24}CH_3$), 1.19-1.41 (m, 20H, CH_2), 1.57-1.71 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.64 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 6.50 (s, 1H, O*H*), 6.95 (s, 1H, Ar*H*), 7.11 (s, 1H, Ar*H*), 7.41-7.48 (m, 2H, Ar*H*), 7.59 (tt, ^3J = 7.4 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.72-7.79 (m, 2H,

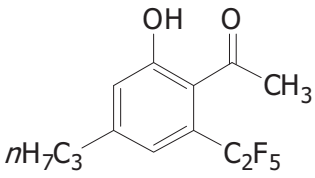
Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 22.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.4 (CH_2), 29.5 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.9 (CH_2), 31.9 (CH_2), 35.7 (CH_2), 118.9 (q, ^3J = 4.5 Hz, $CHCCF_3$), 120.1 (*C*H), 121.4 ($CCOCH_3$), 123.4 (q, ^1J = 274.8 Hz, CF_3), 128.5 (*C*H), 129.2 (q, ^3J = 31.6 Hz, CCF_3), 129.6 (*C*H), 133.9 (*C*H), 137.7 (*C*), 147.4 ($CC_{13}H_{27}$), 154.5 (*C*OH), 196.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3185 (m), 2920 (m), 2850 (m), 1654 (m), 1614 (m), 1596 (m), 1580 (m), 1467 (m), 1448 (m), 1433 (m), 1352 (m), 1326 (m), 1318 (m), 1276 (m), 1250 (m), 1190 (m), 1172 (m), 1153 (m), 1124 (s), 1073 (w), 1025 (w); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 448 (M^+, 100), 427 (61), 280 (28), 260 (23), 105 (97); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{27}H_{35}F_3O_2$ (M^+): 448.25837, Gefunden 448.25802; Anal. Berechnet für $C_{27}H_{35}F_3O_2$ (448.56): C, 72.30; H, 7.86. Gefunden: C, 72.37; H, 7.79.

2-Hydroxy-6-(pentafluorethyl)-4-*n*propyl-benzoesäuremethylester (**10a**):



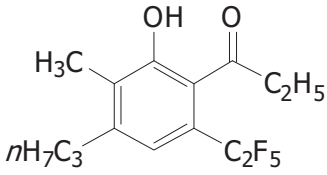
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9a** (0.620 g, 2.04 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.574 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10a** als gelber Feststoff (0.294 g, 46%) isoliert; mp = 43°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.57-1.74 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.61 (t, ^3J = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 3.93 (s, 3H, OCH_3), 7.02 (s, 2H, Ar*H*), 9.48 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –103.0 (CF_2), –80.9 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (CH_2CH_3), 23.7 (CH_2), 37.8 (CH_2), 52.7 (OCH_3), 111.5 (t, ^3J = 2.2 Hz, CCO_2CH_3), 121.0 (*C*HCOH), 121.3 (t, ^3J = 8.9 Hz, $CHCC_2F_5$), 128.7 (t, ^2J = 23.0 Hz, CC_2F_5), 148.9 (CC_3H_7), 159.7 (*C*OH), 169.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3286 (m), 2965 (w), 2940 (w), 2879 (w), 1708 (s), 1614 (m), 1585 (w), 1434 (m), 1307 (m), 1277 (m), 1208 (s), 1174 (m), 1154 (m), 1135 (m), 1090 (m), 1038 (s), 990 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 312 (M^+, 32), 280 (96), 252 (100), 223 (40); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{13}H_{13}F_5O_3$ (M^+): 312.07794, Gefunden 312.07795; Anal. Berechnet für $C_{13}H_{13}F_5O_3$ (312.23): C, 50.01; H, 4.20. Gefunden: C, 50.17; H, 4.21.

2-(Methylcarbonyl)-5-*n*propyl-3-(pentafluorethyl)phenol (**10b**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9a** (0.573 g, 1.88 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10b** als farbloser Feststoff (0.237 g, 42%) isoliert; mp = 108°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.51-1.69 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.53 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 2.53 (s, 3H, $COCH_3$), 6.84 (s, 1H, Ar*H*), 6.91 (s, 1H, Ar*H*), 7.04 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –107.2 (CF_2), –83.5 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH_2CH_3), 23.9 (CH_2), 32.2 ($COCH_3$), 37.5 (CH_2), 119.8 (t, ^3J = 7.2 Hz, $CHCC_2F_5$), 119.9 (*C*HCOH), 125.2 (t, ^2J = 23.4 Hz, CC_2F_5), 126.2 (t, ^3J = 2.7 Hz, *C*COCH$_3$), 146.0 (CC_3H_7), 153.1 (*C*OH), 205.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3244 (m), 2971 (w), 2941 (w), 2865 (w), 1687 (m), 1614 (m), 1585 (w), 1433 (m), 1357 (m), 1321 (m), 1281 (m), 1200 (s), 1173 (m), 1145 (m), 1134 (s), 1047 (m), 987 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 296 (M^+, 11), 281 (100), 233 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{13}H_{13}F_5O_2$ (M^+): 296.08302, Gefunden 296.08316.

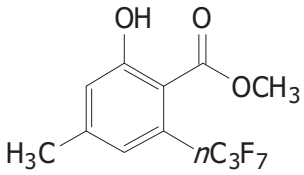
2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-5-*n*propyl-3-(pentafluorethyl)phenol (**10c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9a** (0.619 g, 2.04 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10c** als gelber Feststoff (0.216 g, 33%) isoliert; mp = 72°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.17 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, $COCH_2CH_3$), 1.50-1.66 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 2.21 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.61 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 2.79 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, $COCH_2$), 6.11 (s, 1H, O*H*), 6.95 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –107.0 (CF_2), –83.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.9 (CH_3), 11.5 (CH_3), 13.8 (CH_3), 23.2 (CH_2), 35.8 (CH_2), 38.1 (CH_2), 120.8 (t, ^3J = 7.3 Hz, $CHCC_2F_5$), 122.3 (t, ^2J = 23.5 Hz, CC_2F_5), 125.9 (t, ^3J = 2.7 Hz, *C*COCH$_2$CH$_3$), 128.0 (*C*), 143.8 (*C*), 151.0 (*C*OH), 207.9 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3435 (m), 2977 (w), 2958 (w), 2943 (w), 2874 (w), 1699 (m), 1609 (w), 1573 (w), 1310 (m), 1194 (s), 1172 (s), 1134 (m), 1109 (m), 1096 (m),

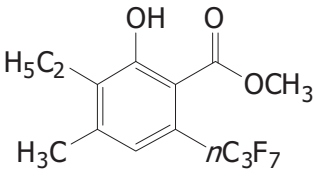
1054 (m), 1025 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 324 (M^+, 5), 295 (100), 247 (12), 69 (15); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{17}F_5O_2$ (M^+): 324.11432, Gefunden 324.11393; Anal. Berechnet für $C_{15}H_{17}F_5O_2$ (324.29): C, 55.56; H, 5.28. Gefunden: C, 55.63; H, 5.24.

2-(*n*Heptafluorpropyl)-6-hydroxy-4-methyl-benzoesäuremethylester (**10d**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9b** (0.619 g, 1.90 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.574 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10d** als farbloser Feststoff (0.286 g, 45%) isoliert; mp = 85°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.40 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.91 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.00 (s, 1H, Ar), 7.03 (s, 1H, Ar), 9.78 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –121.1 (C*F*$_2$), –99.7 (C*F*$_2$), –80.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.6 (Ar*C*H$_3$), 52.6 (O*C*H$_3$), 111.1 (t, ^3J = 2.5 Hz, *C*CO$_2$CH$_3$), 121.8 (t, ^3J = 9.6 Hz, *C*HCC$_3$F$_7$), 121.9 (*C*HCOH), 129.1 (t, ^2J = 23.6 Hz, *C*C$_3$F$_7$), 144.4 (*C*CH$_3$), 160.2 (*C*OH), 169.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3300 (m), 1705 (s), 1615 (m), 1344 (s), 1300 (s), 1222 (s), 1198 (s), 1130 (m), 1111 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 334 (M^+, 25), 302 (100), 255 (9), 155 (59); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{12}H_9F_7O_3$ (M^+): 334.04344, Gefunden 334.04406; Anal. Berechnet für $C_{12}H_9F_7O_3$ (334.19): C, 43.13; H, 2.71. Gefunden: C, 43.13; H, 2.77.

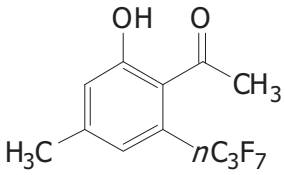
3-Ethyl-6-(*n*heptafluorpropyl)-2-hydroxy-4-methyl-benzoesäuremethylester (**10e**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9b** (0.436 g, 1.34 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10e** als gelbes Öl (0.314 g, 65%) isoliert; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.38 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.74 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 3.91 (s, 3H, OC*H*$_3$), 6.98 (s, 1H, Ar), 10.06 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –121.1 (C*F*$_2$), –99.4 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.6 (CH$_2$*C*H$_3$), 19.7 (Ar*C*H$_3$), 19.9 (*C*H$_2$CH$_3$), 52.6 (O*C*H$_3$), 110.6 (t,

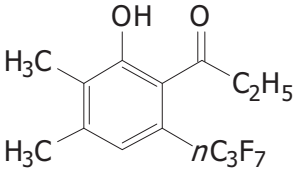
^3J = 2.3 Hz, *C*CO_2CH_3), 122.3 (t, ^3J = 9.6 Hz, *C*HCC_3F_7), 125.9 (t, ^2J = 23.6 Hz, *C*C_3F_7), 135.5 (*C*CH_2CH_3), 141.8 (*C*CH_3), 158.2 (*C*OH), 170.0 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w), 2879 (w), 1677 (m), 1607 (m), 1440 (m), 1348 (m), 1285 (m), 1223 (s), 1201 (s), 1181 (s), 1151 (m), 1106 (s), 952 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 362 (M^+, 38), 330 (100), 310 (26), 302 (20); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{14}H_{13}F_7O_3$ (M^+): 362.07474, Gefunden 362.07409.

2-(Methylcarbonyl)-5-methyl-3-(*n*heptafluorpropyl)phenol (**10f**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9b** (0.414 g, 1.27 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10f** als farbloser Feststoff (0.163 g, 40%) isoliert; mp = 109°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.30 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.51 (s, 3H, C*H*$_3$), 6.80 (s, 1H, Ar), 6.89 (s, 1H, Ar), 6.98 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –124.4 (C*F*$_2$), –104.7 (C*F*$_2$), –80.1 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.1 (Ar*C*H$_3$), 32.2 (CO*C*H$_3$), 120.7 (*C*HCOH), 120.8 (t, ^3J = 7.3 Hz, *C*HCC_3F_7), 125.4 (t, ^2J = 23.4 Hz, *C*C_3F_7), 126.3 (t, ^3J = 2.8 Hz, *C*COCH3), 141.1 (*C*CH_3), 152.9 (*C*OH), 205.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3330 (m), 1694 (m), 1614 (m), 1342 (s), 1219 (s), 1198 (s), 1109 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 318 (M^+, 16), 303 (100), 255 (23), 155 (5); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{12}H_9F_7O_2$ (M^+): 318.04853, Gefunden 318.04879.

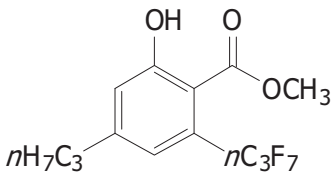
2-(Ethylcarbonyl)-5,6-dimethyl-3-(*n*heptafluorpropyl)phenol (**10g**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9b** (0.414 g, 1.27 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.450 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10g** als gelblicher Feststoff (0.163 g, 37%) isoliert; mp = 76°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.16 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.18 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.31 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.76 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 6.05 (s, 1H, O*H*), 6.95 (s, 1H, Ar); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –124.3 (C*F*$_2$), –104.5 (C*F*$_2$), –80.1 (C*F*$_3$);

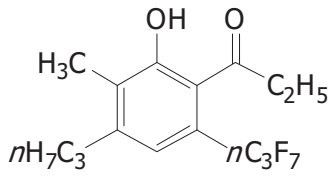
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.8 ($CH_2\mathit{C}H_3$), 11.9 (Ar$\mathit{C}H_3$), 20.3 (Ar$\mathit{C}H_3$), 38.1 ($\mathit{C}H_2CH_3$), 121.5-121.8 (m, $\mathit{C}HCC_3F_7$), 122.1 (t, ^2J = 23.9 Hz, $\mathit{C}C_3F_7$), 126.8 (t, ^3J = 2.9 Hz, $\mathit{C}CO_2CH_2CH_3$), 128.8 ($\mathit{C}CH_3$), 139.3 ($\mathit{C}CH_3$), 150.6 (COH), 207.9 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3365 (m), 2980 (w), 2945 (w), 1698 (s), 1610 (m), 1350 (m), 1200 (s), 1100 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 346 (M^+, 11), 317 (100), 277 (9), 269 (29); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{14}H_{13}F_7O_2$ (M^+): 346.07983, Gefunden 346.08060; Anal. Berechnet für $C_{14}H_{13}F_7O_2$ (346.24): C, 48.56; H, 3.78. Gefunden: C, 48.79; H, 3.73.

2-(*n*Heptafluorpropyl)-6-hydroxy-4-propyl-benzoesäuremethylester (**10h**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9c** (0.709 g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.574 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10h** als gelblicher Feststoff (0.286 g, 40%) isoliert; mp = 56°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.57-1.74 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.62 (t, ^3J = 7.6 Hz, 2H, ArCH_2), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, Ar), 7.03 (s, 1H, Ar), 9.75 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –121.2 (CF_2), –99.8 (CF_2), –80.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (CH_2CH_3), 23.7 (CH_2), 37.8 (CH_2), 52.6 (OCH_3), 111.3 (t, ^3J = 2.2 Hz, $\mathit{C}CO_2CH_3$), 121.2 (CHCOH), 121.3 (t, ^3J = 9.8 Hz, $\mathit{C}HCC_3F_7$), 129.0 (t, ^2J = 23.3 Hz, $\mathit{C}C_3F_7$), 149.1 ($\mathit{C}CH_2CH_2CH_3$), 160.2 (COH), 169.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3288 (m), 2963 (w), 2938 (w), 2878 (w), 1706 (s), 1615 (m), 1434 (m), 1342 (m), 1220 (s), 1201 (s), 1115 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 362 (M^+, 26), 330 (100), 302 (88), 273 (35); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{14}H_{13}F_7O_3$ (M^+): 362.07474, Gefunden 362.07454.

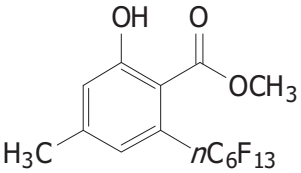
2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-5-*n*propyl-3-(*n*heptafluorpropyl)phenol (**10j**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9c** (0.709 g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10j** als gelblicher Feststoff (0.229 g, 31%) iso-

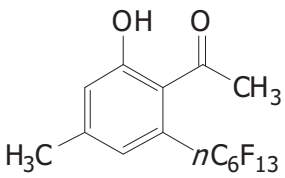
liert; mp = 63°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.16 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 3H, $COCH_2CH_3$), 1.49-1.66 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 2.21 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.61 (t, ^{3}J = 7.7 Hz, 2H, $ArCH_2$), 2.77 (q, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, $COCH_2$), 6.03 (s, 1H, OH), 6.94 (s, 1H, ArH); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –124.4 (CF_2), –104.7 (CF_2), –80.1 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.9 (CH_3), 11.5 (CH_3), 13.8 (CH_3), 23.2 (CH_2), 35.7 (CH_2), 38.1 (CH_2), 121.2 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, $CHCC_3F_7$), 122.2 (t, ^{2}J = 23.5 Hz, CC_3F_7), 126.5 (t, ^{3}J = 2.8 Hz, $CCOCH_2CH_3$), 128.2 (C), 143.6 (C), 150.8 (COH), 207.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3379 (m), 2963 (w), 2936 (w), 2876 (w), 1702 (m), 1608 (w), 1572 (w), 1353 (m), 1223 (s), 1199 (s), 1109 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 374 (M^+, 10), 345 (100), 297 (13), 227 (4); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{17}F_7O_2$ (M^+): 374.11113, Gefunden 374.11086.

2-Hydroxy-4-methyl-6-(*n*tridecafluorhexyl)-benzoesäuremethylester (**10k**):



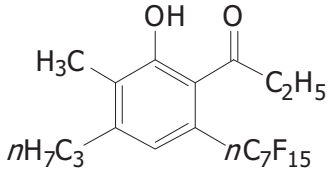
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9d** (0.703 g, 1.48 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10k** als farbloser Feststoff (0.297 g, 42%) isoliert; mp = 106°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.39 (s, 3H, $ArCH_3$), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 7.01 (s, 1H, Ar), 7.03 (s, 1H, Ar), 9.71 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (CF_2), –122.7 (CF_2), –122.2 (CF_2), –117.1 (CF_2), –99.4 (CF_2), –80.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.6 ($ArCH_3$), 52.6 (OCH_3), 111.2 (t, ^{3}J = 2.2 Hz, CCO_2CH_3), 121.9 (CHCOH), 122.1 (t, ^{3}J = 9.5 Hz, $CHCC_6F_{13}$), 129.2 (t, ^{2}J = 23.3 Hz, CC_6F_{13}), 144.4 (CCH_3), 160.1 (COH), 169.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3306 (w), 2924 (w), 2855 (w), 1706 (m), 1615 (w), 1438 (w), 1362 (w), 1302 (m), 1283 (m), 1234 (m), 1194 (s), 1176 (s), 1145 (s), 1134 (s), 1093 (m), 1067 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 484 (M^+, 14), 452 (100), 433 (7), 405 (5), 155 (62); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_9F_{13}O_3$ (M^+): 484.03386, Gefunden 484.03389.

2-(Methylcarbonyl)-5-methyl-3-(*n*tridecafluorhexyl)phenol (**10l**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9d** (0.708 g, 1.49 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10l** als rötlicher Feststoff (0.288 g, 41%) isoliert; mp = 122°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.35 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.52 (s, 3H, C*H*$_3$), 6.31 (s, 1H, O*H*), 6.86 (s, 1H, Ar), 6.95 (s, 1H, Ar); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (C*F*$_2$), –122.8 (C*F*$_2$), –121.6 (C*F*$_2$), –119.6 (C*F*$_2$), –103.5 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.1 (Ar*C*H$_3$), 32.2 (CO*C*H$_3$), 120.5 (t, ^3J = 7.6 Hz, *C*HCC$_6$F$_{13}$), 121.1 (*C*HCOH), 125.7 (t, ^2J = 23.3 Hz, *C*C$_6$F$_{13}$), 128.8 (t, ^3J = 3.3 Hz, *C*COCH3), 141.5 (*C*CH$_3$), 154.8 (*C*OH), 201.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3287 (w), 2963 (w), 2932 (w), 1694 (m), 1615 (w), 1361 (w), 1322 (m), 1282 (w), 1231 (m), 1190 (m), 1178 (m), 1136 (m), 1067 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 468 (M$^+$, 12), 453 (100), 405 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_9F_{13}O_2$ (M$^+$): 468.03895, Gefunden 468.03843; Anal. Berechnet für $C_{15}H_9F_{13}O_2$ (468.21): C, 38.48; H, 1.94. Gefunden: C, 38.31; H, 1.92.

2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-3-(*n*pentadecafluorheptyl)-5-*n*propyl-phenol (**10m**):

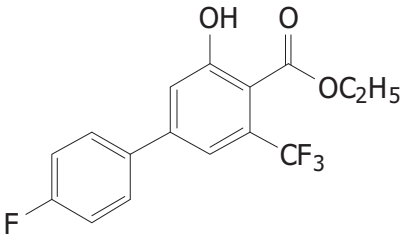


Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **9e** (0.930 g, 1.68 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **10m** als gelber Feststoff (0.398 g, 41%) isoliert; mp = 83°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.97 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, $CH_2CH_2CH_3$), 1.17 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, $COCH_2CH_3$), 1.50-1.67 (m, 2H, $CH_2CH_2CH_3$), 2.22 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.62 (t, ^3J = 7.7 Hz, 2H, ArC*H*$_2$), 2.79 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, COC*H*$_2$), 5.87 (s, 1H, O*H*), 6.95 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (C*F*$_2$), –122.7 (C*F*$_2$), –122.0 (C*F*$_2$), –121.4 (C*F*$_2$), –119.8 (C*F*$_2$), –103.9 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.9 (*C*H$_3$), 11.5 (*C*H$_3$), 13.8 (*C*H$_3$), 23.2 (*C*H$_2$), 35.8 (*C*H$_2$), 38.1 (*C*H$_2$), 121.3 (t, ^3J = 7.53 Hz, *C*HCC$_7$F$_{15}$), 122.4 (t, ^2J = 23.4 Hz, *C*C$_7$F$_{15}$), 126.5 (t, ^3J = 2.7 Hz, *C*COCH$_2$CH$_3$), 128.1 (*C*), 143.6 (*C*), 150.8 (*C*OH), 207.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3265 (w), 2967 (w), 2944 (w), 2879 (w), 1693 (m), 1606 (w), 1571 (w),

1316 (w), 1233 (m), 1194 (s), 1139 (m), 1129 (s), 1113 (m), 1101 (m), 1014 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 574 (M^+, 5), 545 (100), 497 (12). HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{17}F_{15}O_2$ (M^+): 574.09843, Gefunden 574.09733.

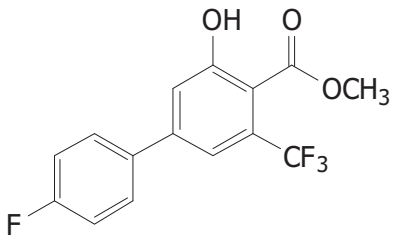
2.3. Synthese fluorierter Biaryle

4'-Fluor-3-hydroxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäureethylester (**14a**):



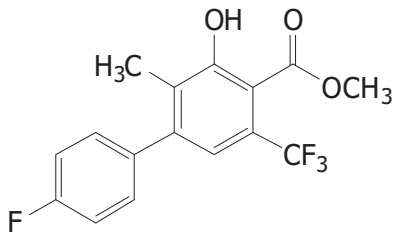
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13a** (2.426 g, 7.92 mmol), Bis-silylenolether **4j** (2.391 g, 8.71 mmol) und $TiCl_4$ (0.96 mL, 8.71 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14a** als gelber Feststoff (0.840 g, 32%) isoliert; mp = 44-45 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.43 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 4.47 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.12-7.22 (m, 2H, Ar*H*), 7.37 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.49 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.54-7.64 (m, 2H, Ar*H*), 10.99 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –112.6 (C*F*), –58.1 (CF_3); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.5 (CH_2CH_3), 62.4 (CH_2CH_3), 109.8 (d, ^5J = 1.4 Hz, CFCHCHC*C*), 116.1 (d, ^2J = 21.7 Hz, CF*C*H), 117.9 (q, ^3J = 6.9 Hz, *C*HCCF$_3$), 119.6 (*C*H), 123.3 (q, ^1J = 273.6 Hz, *C*F$_3$), 128.9 (d, ^3J = 8.4 Hz, CFCH*C*H), 130.9 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF$_3$), 134.5 (d, ^4J = 3.4 Hz, CFCHCH*C*), 145.5 (C_q), 162.4 (*C*OH), 163.4 (d, ^1J = 249.4 Hz, *C*F), 169.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3012 (w), 2987 (w), 2943 (w), 2871 (w), 1665 (m), 1599 (m), 1568 (w), 1512 (m), 1468 (w), 1431 (w), 1400 (m), 1366 (m), 1331 (m), 1303 (m), 1288 (m), 1240 (m), 1216 (m), 1137 (s), 1101 (m), 1058 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 328 (M^+, 43), 282 (100), 254 (42), 226 (11), 206 (19), 157 (18); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{12}F_4O_3$ (M^+): 328.07171, Gefunden 328.07164; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{12}F_4O_3$ (328.26): C, 58.54; H, 3.68. Gefunden: C, 58.69; H, 3.57.

4'-Fluor-3-hydroxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14b**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13a** (0.433 g, 1.41 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14b** als gelblicher Feststoff (0.234 g, 53%) isoliert; mp = 69-71 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.01 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.17 (dd, $^3J_{H,H}$ = $^3J_{H,F}$ = 8.7 Hz, 2H, CFC*H*), 7.37 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.50 (d, ^4J = 1.6 Hz, 1H, Ar*H*), 7.58 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.9 Hz, $^4J_{H,F}$ = 5.2 Hz, 2H, CFCHC*H*), 10.86 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –112.5 (C*F*), –58.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.9 (O*C*H$_3$), 109.6 (*C*$_q$), 116.1 (d, ^2J = 21.9 Hz, CF*C*H), 117.9 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 119.6 (*C*H), 123.3 (q, ^1J = 273.6 Hz, *C*F$_3$), 128.9 (d, ^3J = 8.4 Hz, CFCH*C*H), 131.0 (q, ^2J = 32.0 Hz, *C*CF$_3$), 134.4 (d, ^4J = 3.3 Hz, CFCHCH*C*), 145.7 (*C*$_q$), 162.3 (*C*OH), 163.4 (d, ^1J = 249.4 Hz, *C*F), 169.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3016 (w), 2958 (w), 2925 (w), 2854 (w), 1661 (m), 1600 (m), 1516 (m), 1438 (m), 1371 (m), 1347 (m), 1322 (m), 1293 (m), 1240 (m), 1221 (m), 1202 (m), 1174 (m), 1136 (s), 1056 (m); MS (EI, 70 eV): m/z (%)= 314 (M^+, 52), 282 (100), 254 (517), 235 (10), 226 (15), 206 (22), 157 (22); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{10}F_4O_3$ (M^+): 314.05606, Gefunden 314.05584; Anal. Berechnet für $C_{15}H_{10}F_4O_3$ (314.23): C, 57.33; H, 3.21. Gefunden: C, 57.43; H, 3.14.

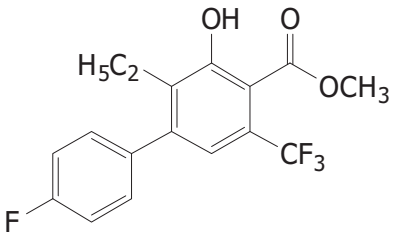
4'-Fluor-3-hydroxy-2-methyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13a** (0.430 g, 1.40 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14c** als farbloser Feststoff (0.279 g, 61%) isoliert; mp = 96-97 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.20 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 4.01 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.10-7.19 (m, 2H, Ar*H*), 7.20 (s, 1H, Ar*H*), 7.24-7.32 (m, 2H, Ar*H*), 11.18 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –113.9 (C*F*), –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$),

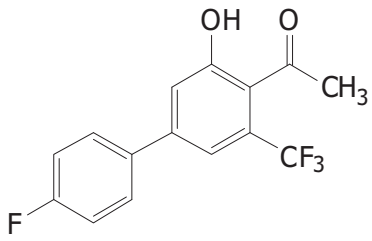
52.9 (O*C*H$_3$), 108.8 (*C*$_q$), 115.4 (d, ^2J = 21.5 Hz, CF*C*H), 120.2 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.4 (q, ^1J = 272.8 Hz, *C*F$_3$), 127.1 (q, ^2J = 32.1 Hz, *C*CF$_3$), 129.5 (*C*$_q$), 130.6 (d, ^3J = 8.2 Hz, CFCH*C*H), 135.7 (d, ^4J = 3.5 Hz, CFCHCH*C*), 145.9 (*C*$_q$), 160.7 (*C*OH), 162.5 (d, ^1J = 247.7 Hz, *C*F), 170.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 3052 (w), 3011 (w), 2958 (w), 1661 (m), 1614 (w), 1573 (w), 1506 (w), 1438 (m), 1387 (w), 1366 (w), 1338 (m), 1282 (m), 1248 (m), 1208 (m), 1197 (m), 1161 (m), 1131 (s), 1095 (m), 1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 328 (M$^+$, 37), 295 (100), 268 (9), 219 (15), 199 (18), 170 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{12}F_4O_3$ (M$^+$): 328.07171, Gefunden 328.07160; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{12}F_4O_3$ (328.26): C, 58.54; H, 3.68. Gefunden: C, 58.41; H, 3.83.

2-Ethyl-4'-fluor-3-hydroxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14d**):



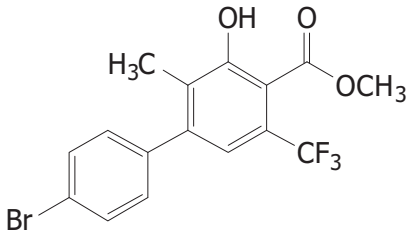
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13a** (0.469 g, 1.53 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14d** als farbloser Feststoff (0.289 g, 55%) isoliert; mp = 72-74 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.63 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 4.01 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.09-7.19 (m, 3H, Ar*H*), 7.21-7.31 (m, 2H, Ar*H*), 11.14 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –114.1 (C*F*), –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (CH$_2$*C*H$_3$), 20.8 (C*H*$_2$), 52.9 (O*C*H$_3$), 109.3 (*C*$_q$), 115.4 (d, ^2J = 21.5 Hz, *C*HCF), 120.5 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.4 (q, ^1J = 273.2 Hz, *C*F$_3$), 127.1 (q, ^3J = 32.0 Hz, *C*CF$_3$), 130.3 (d, ^3J = 8.1 Hz, *C*HCHCF), 135.5 (*C*$_q$), 135.9 (d, ^4J = 3.5 Hz, *C*CHCHCF), 145.8 (*C*$_q$), 160.4 (*C*OH), 162.5 (d, ^1J = 247.2 Hz, *C*F), 170.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2988 (w), 2966 (w), 2939 (w), 2876 (w), 1678 (m), 1602 (w), 1512 (m), 1440 (m), 1365 (m), 1336 (m), 1293 (m), 1261 (m), 1225 (m), 1199 (m), 1142 (s), 1124 (s), 1094 (s), 1060 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 342 (M$^+$, 44), 309 (100), 282 (27), 267 (14), 219 (13), 183 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{14}F_4O_3$ (M$^+$): 342.08736, Gefunden 342.08706.

5-(4'-Fluor-phenyl)-2-(methylcarbonyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14e**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13a** (0.448 g, 1.46 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14e** als rötlicher Feststoff (0.296 g, 68%) isoliert; mp = 125-128 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.63 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 7.09-7.19 (m, 3H, Ar*H*), 7.21-7.31 (m, 2H, Ar*H*), 11.14 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –114.1 (C*F*), –58.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (CH_2CH_3), 20.8 (CH_2), 52.9 (OCH_3), 109.3 (C_q), 115.4 (d, ^2J = 21.5 Hz, *C*HCF), 120.5 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF_3), 123.4 (q, ^1J = 273.2 Hz, *C*F_3), 127.1 (q, ^3J = 32.0 Hz, *C*CF_3), 130.3 (d, ^3J = 8.1 Hz, *C*HCHCF), 135.5 (C_q), 135.9 (d, ^4J = 3.5 Hz, *C*CHCHCF), 145.8 (C_q), 160.4 (*C*OH), 162.5 (d, ^1J = 247.2 Hz, *C*F), 170.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2988 (w), 2966 (w), 2939 (w), 2876 (w), 1678 (m), 1602 (w), 1512 (m), 1440 (m), 1365 (m), 1336 (m), 1293 (m), 1261 (m), 1225 (m), 1199 (m), 1142 (s), 1124 (s), 1094 (s), 1060 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 342 (M^+, 44), 309 (100), 282 (27), 267 (14), 219 (13), 183 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{14}F_4O_3$ (M^+): 342.08736, Gefunden 342.08706.

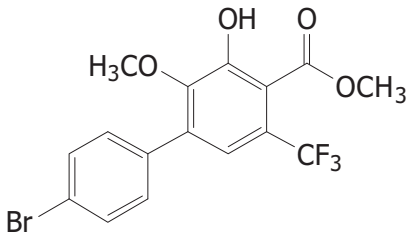
4'-Brom-3-hydroxy-2-methyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14f**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13b** (0.817 g, 2.22 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.686 g, 2.50 mmol) und $TiCl_4$ (0.28 mL, 2.50 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14f** als farbloser Feststoff (0.559 g, 65%) isoliert; mp = 85-86 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.20 (s, 3H, ArCH_3), 4.01 (s, 3H, OCH_3), 7.16 (s, 1H, Ar*H*), 7.19 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2H, Ar*H*), 7.59 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2H, Ar*H*), 11.18 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$), 52.9 (OCH_3), 109.0 (C_q), 119.9 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF_3), 122.3 (C_q), 123.4 (q, ^1J = 273.1 Hz, *C*F_3), 127.2 (q, ^2J = 32.1 Hz, *C*CF_3), 129.3 (C_q), 130.5 (*C*H), 131.6 (*C*H), 138.6

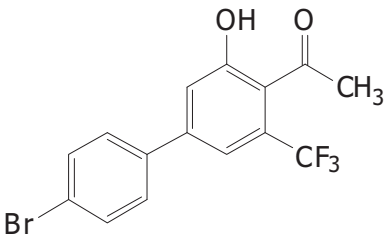
(C_q), 145.6 (C_q), 160.7 (COH), 170.1 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3400 (w), 3011 (w), 2972 (w), 2958 (w), 1694 (m), 1607 (w), 1589 (m), 1502 (w), 1483 (w), 1439 (m), 1410 (w), 1357 (m), 1318 (m), 1279 (m), 1260 (m), 1200 (m), 1131 (s), 1106 (s), 1072 (m), 1018 (m), 1009 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 390 (M^+, ^{81}Br, 50), 388 (M^+, ^{79}Br, 51), 358 (61), 357 (76), 356 (62), 355 (59), 277 (100), 257 (36), 201 (57), 152 (30); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{12}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 387.99164, Gefunden 387.99125, Berechnet für $C_{16}H_{12}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 389.98960, Gefunden 389.98956; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{12}BrF_3O_3$ (389.16): C, 49.38; H, 3.11; Br, 20.53. Gefunden: C, 49.53; H, 3.05; Br, 20.35.

4'-Brom-3-hydroxy-2-methoxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14g**):



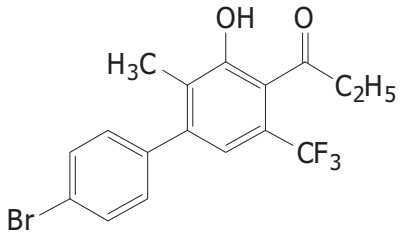
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13b** (0.734 g, 1.97 mmol), Bis-silylenolether **4f** (0.639 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14g** als rötlicher Feststoff (0.248 g, 31%); mp = 80-83 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.68 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.01 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.27 (s, 1H, Ar*H*), 7.44 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2H, Ar*H*), 7.60 (d, ^3J = 8.6 Hz, 2H, Ar*H*), 8.78 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.0 (O*C*H$_3$), 60.7 (O*C*H$_3$), 112.9 (C_q), 120.1 (q, ^3J = 6.5 Hz, *C*HCCF$_3$), 122.9 (C_q), 123.2 (q, ^1J = 273.1 Hz, *C*F$_3$), 124.7 (q, ^2J = 32.3 Hz, *C*CF$_3$), 128.6 (*C*H), 130.6 (*C*H), 134.9 (C_q), 136.7 (C_q), 148.3 (C_q), 154.4 (COH), 168.7 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 2922 (w), 2850 (w), 1665 (m), 1634 (w), 1491 (w), 1446 (m), 1415 (m), 1386 (m), 1341 (m), 1288 (s), 1269 (s), 1255 (s), 1200 (m), 1160 (m), 1120 (s), 1071 (m), 1029 (m), 1008 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 406 (^{81}Br, M^+, 51), 404 (^{79}Br, M^+, 52), 373 (100), 371 (78), 293 (42), 273 (30), 250 (39), 146 (18); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{12}{}^{79}BrF_3O_4$ (M^+): 403.98656, Gefunden 403.98622; Berechnet für $C_{16}H_{12}{}^{81}BrF_3O_4$ (M^+): 405.98451, Gefunden 405.98440.

5-(4'-Brom-phenyl)-2-(methylcarbonyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14h**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13b** (0.867 g, 2.36 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.660 g, 2.70 mmol) und $TiCl_4$ (0.30 mL, 2.70 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14h** als gelblicher Feststoff (0.575 g, 68%) isoliert; mp = 130-133 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.67 (q, ^6J = 1.8 Hz, 3H, C*H*$_3$), 7.34 (d, ^4J = 1.8 Hz, 1H, Ar*H*), 7.42-7.49 (m, 3H, Ar*H*), 7.58-7.64 (m, 2H, Ar*H*), 9.92 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.5 (q, ^5J = 5.3 Hz, *C*H$_3$), 117.3 (q, ^3J = 5.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 119.8 (*C*H), 120.8 (*C*$_q$), 123.5 (*C*$_q$), 123.7 (q, ^1J = 273.3 Hz, *C*F$_3$), 128.6 (*C*H), 129.5 (q, ^2J = 31.7 Hz, *C*CF$_3$), 132.3 (*C*H), 137.1 (*C*$_q$), 144.6 (*C*$_q$), 158.6 (*C*OH), 204.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3171 (w), 3072 (w), 2926 (w), 2851 (w), 1683 (m), 1612 (m), 1588 (m), 1563 (w), 1488 (m), 1431 (m), 1391 (m), 1338 (m), 1290 (m), 1246 (m), 1153 (m), 1129 (s), 1108 (m), 1075 (m), 1011 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 360 (M$^+$, ^{81}Br, 38), 358 (M$^+$, ^{79}Br, 38), 345 (98), 343 (100), 297 (20), 295 (23), 188 (30), 139 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{10}{}^{79}BrF_3O_2$ (M$^+$): 357.98108, Gefunden 357.98198, Berechnet für $C_{15}H_{10}{}^{81}BrF_3O_2$ (M$^+$): 359.97903, Gefunden 359.97903; Anal. Berechnet für $C_{15}H_{10}BrF_3O_2$ (359.14): C, 50.16; H, 2.81; Br, 22.25. Gefunden: C, 50.04; H, 2.75; Br, 22.21.

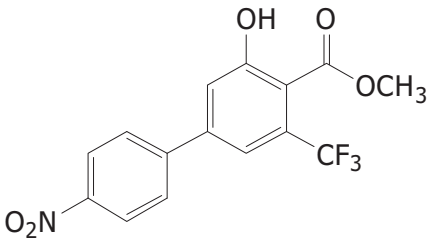
5-(4'-Brom-phenyl)-2-(ethylcarbonyl)-6-methyl-3-(trifluormethyl)phenol (**14j**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13b** (0.769 g, 2.09 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14j** als gelblicher Feststoff (0.497 g, 61%) isoliert; mp = 110-114 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.19 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.94 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 7.13 (s, 1H, Ar*H*), 7.17 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2H, Ar*H*), 7.59 (d, ^3J = 8.5 Hz, 2H, Ar*H*), 8.98 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.8 (*C*H$_3$), 13.6 (*C*H$_3$), 37.2 (q, ^5J = 4.4 Hz, *C*H$_2$), 119.7 (q, ^3J = 5.4 Hz, *C*HCCF$_3$), 121.1 (*C*$_q$), 122.3 (*C*$_q$), 123.9 (q, ^1J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 126.8

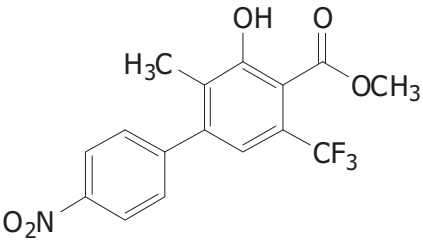
(q, ^{2}J = 31.8 Hz, *C*CF_3), 128.9 (*C*$_q$), 130.5 (*C*H), 131.7 (*C*H), 138.5 (*C*$_q$), 144.4 (*C*$_q$), 155.2 (*C*OH), 208.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3435 (m), 2997 (w), 2979 (w), 2943 (w), 2919 (w), 1678 (m), 1610 (w), 1591 (w), 1556 (w), 1480 (m), 1415 (w), 1352 (m), 1313 (m), 1257 (s), 1198 (m), 1173 (m), 1144 (m), 1110 (s), 1099 (s), 1072 (m), 1045 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 388 (M^+, ^{81}Br, 15), 386 (M^+, ^{79}Br, 14), 359 (95), 357 (100), 311 (15), 309 (15), 201 (19); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{14}{}^{79}BrF_3O_2$ (M^+): 386.01238, Gefunden 386.01156, Berechnet für $C_{17}H_{14}{}^{81}BrF_3O_2$ (M^+): 388.01033, Gefunden 388.01127; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{14}BrF_3O_2$ (388.19): C, 52.73; H, 3.64; Br, 20.64. Gefunden: C, 52.78; H, 3.52; Br, 20.66.

5-Hydroxy-4'-nitro-3-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14k**):



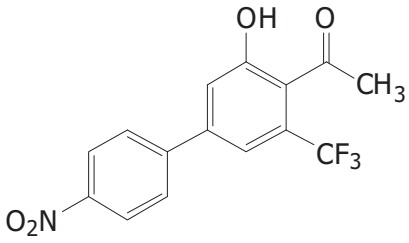
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13c** (0.516 g, 1.55 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14k** als gelblicher Feststoff (0.377 g, 71%) isoliert; mp = 135-137 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.03 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.45 (d, ^{4}J = 1.6 Hz, 1H, Ar*H*), 7.54 (d, ^{4}J = 1.6 Hz, 1H, Ar*H*), 7.77 (d, ^{3}J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 8.34 (d, ^{3}J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 10.83 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.2 (O*C*H$_3$), 111.0 (*C*$_q$), 118.0 (q, ^{3}J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 120.5 (*C*HCOH), 123.0 (q, ^{1}J = 274.1 Hz, *C*F$_3$), 124.3 (*C*H), 128.1 (*C*H), 131.4 (q, ^{2}J = 32.3 Hz, *C*CF_3), 144.1 (*C*$_q$), 144.5 (*C*$_q$), 148.1 (*C*$_q$), 162.2 (*C*OH), 169.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3113 (w), 3083 (w), 2958 (w), 2862 (w), 1668 (m), 1596 (w), 1520 (m), 1443 (m), 1344 (m), 1293 (m), 1210 (m), 1138 (s), 1105 (m), 1060 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 341 (M^+, 35), 309 (100), 281 (17), 251 (14), 206 (13); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{10}F_3NO_5$ (M^+): 341.05056, Gefunden 341.05088.

3-Hydroxy-2-methyl-4'-nitro-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14l**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13c** (0.500 g, 1.50 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14l** als gelblicher Feststoff (0.274 g, 51%) isoliert; mp = 199-201 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.20 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 4.02 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.19 (s, 1H, Ar*H*), 7.49 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2H, Ar*H*), 8.33 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2H, Ar*H*), 11.21 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$), 53.1 (O*C*H$_3$), 109.7 (*C*$_q$), 119.5 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.2 (q, ^1J = 273.0 Hz, *C*F$_3$), 123.7 (*C*H), 127.6 (q, ^2J = 32.3 Hz, *C*CF$_3$), 129.5 (*C*$_q$), 129.9 (*C*H), 144.4 (*C*$_q$), 146.3 (*C*$_q$), 147.6 (*C*$_q$), 160.7 (*C*OH), 169.9 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3111 (w), 3083 (w), 3013 (w), 2960 (w), 2929 (w), 2855 (w), 1665 (m), 1596 (w), 1567 (w), 1516 (m), 1441 (w), 1410 (w), 1334 (m), 1285 (m), 1247 (m), 1205 (m), 1132 (s), 1013 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 355 (M^+, 61), 323 (93), 306 (84), 276 (100), 257 (13), 201 (38), 152 (20); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{12}F_3NO_5$ (M^+): 355.06621, Gefunden 355.06610; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{12}F_3NO_5$ (355.27): C, 54.09; H, 3.40; N, 3.94. Gefunden: C, 54.34; H, 3.37; N, 3.56.

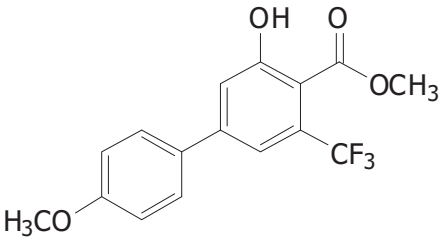
5-(4'-Nitro-phenyl)-2-(methylcarbonyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14m**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13c** (0.482 g, 1.45 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.403 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14m** als rötlicher Feststoff (0.303 g, 64%) isoliert; mp = 167-169 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 2.61 (s, 3H, C*H*$_3$), 7.61 (s, 1H, Ar*H*), 7.63 (s, 1H, Ar*H*), 8.03 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 8.40 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 9.87 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = –53.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 31.8 (*C*H$_3$), 117.1 (q, ^3J = 5.0 Hz, *C*HCCF$_3$), 119.3 (*C*HCOH), 124.6 (q, ^1J = 273.5 Hz, *C*F$_3$), 125.0 (*C*H), 128.8 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF$_3$), 129.2 (*C*H), 129.7 (*C*$_q$), 141.9 (*C*$_q$), 146.0 (*C*$_q$),

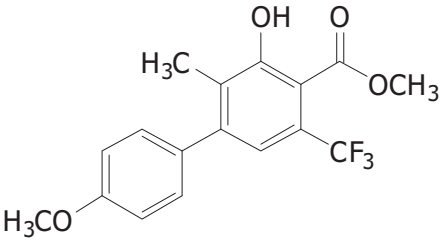
148.8 (*C*$_q$), 155.7 (*C*OH), 201.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3457 (w), 3084 (w), 3012 (w), 2923 (w), 2852 (w), 1696 (m), 1615 (w), 1597 (w), 1582 (w), 1519 (m), 1438 (m), 1348 (s), 1323 (m), 1247 (m), 1144 (m), 1126 (s), 1115 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 325 (M^+, 22), 310 (100), 264 (21), 188 (7); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{10}F_3NO_4$ (M^+): 325.05564, Gefunden 325.05522.

3-Hydroxy-4'-methoxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14n**):



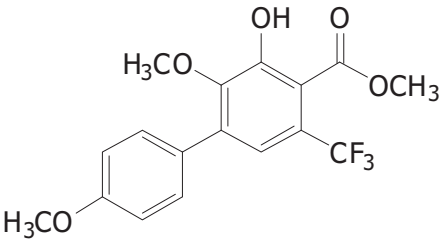
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13d** (0.439 g, 1.38 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14n** als rötlicher Feststoff (0.295 g, 66%) isoliert; mp = 91-93 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.87 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.00 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2H, Ar*H*), 7.37 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.52 (d, ^4J = 1.8 Hz, 1H, Ar*H*), 7.57 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2H, Ar*H*), 10.88 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.8 (O*C*H$_3$), 55.4 (O*C*H$_3$), 108.8 (*C*$_q$), 114.5 (*C*H), 117.6 (q, ^3J = 6.9 Hz, *C*HCCF$_3$), 118.9 (*C*HCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.7 Hz, *C*F$_3$), 128.3 (*C*H), 130.5 (*C*$_q$), 130.7 (q, ^2J = 31.8 Hz, *C*CF$_3$), 146.3 (*C*$_q$), 160.5 (*C*OCH$_3$), 162.3 (*C*OH), 169.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3063 (w), 3019 (w), 2954 (w), 2932 (w), 2840 (w), 1667 (m), 1606 (m), 1584 (m), 1514 (m), 1440 (m), 1372 (m), 1342 (m), 1311 (m), 1285 (s), 1246 (s), 1215 (m), 1200 (m), 1170 (s), 1133 (s), 1113 (s), 1057 (m), 1031 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 326 (M^+, 87), 294 (100), 266 (40), 251 (25), 223 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{13}F_3O_4$ (M^+): 326.07604, Gefunden 326.07580.

3-Hydroxy-4'-methoxy-2-methyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14o**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13d** (0.478 g, 1.43 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14o** als gelblicher Feststoff (0.248 g, 51%) isoliert; mp = 49-51 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.23 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.87 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 6.98 (d, ^3J = 8.8 Hz, 2H, Ar*H*), 7.21-7.28 (m, 3H, Ar*H*), 11.20 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$), 52.8 (O*C*H$_3$), 55.3 (O*C*H$_3$), 108.3 (*C*$_q$), 113.8 (*C*H), 120.4 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.5 (q, ^1J = 272.8 Hz, *C*F$_3$), 126.9 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF$_3$), 129.3 (*C*$_q$), 130.1 (*C*H), 132.1 (*C*$_q$), 146.7 (*C*$_q$), 159.4 (*C*OCH$_3$), 160.7 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3036 (w), 3018 (w), 2961 (w), 2936 (w), 2841 (w), 1678 (m), 1612 (m), 1559 (w), 1515 (m), 1456 (w), 1439 (m), 1415 (m), 1392 (m), 1361 (m), 1305 (m), 1275 (s), 1246 (s), 1195 (m), 1179 (s), 1165 (m), 1133 (s), 1115 (s), 1019 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 340 (M$^+$, 100), 307 (53), 280 (77), 277 (67), 265 (24), 237 (12), 211 (13); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_4$ (M$^+$): 340.09170, Gefunden 340.09182; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_4$ (340.29): C, 60.00; H, 4.44. Gefunden: C, 60.10; H, 4.71.

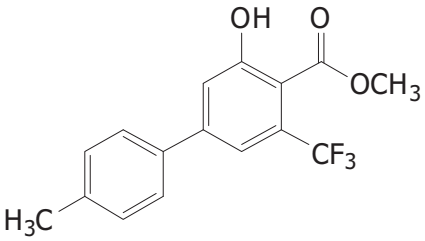
3-Hydroxy-2,4'-dimethoxy-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14p**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13d** (0.509 g, 1.60 mmol), Bis-silylenolether **4f** (0.479 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14p** als rötlicher Feststoff (0.383 g, 67%) isoliert; mp = 59-60 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.66 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.87 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 6.99 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 7.29 (s, 1H, Ar*H*), 7.53 (d, ^3J = 8.9 Hz, 2H, Ar*H*), 9.98 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75

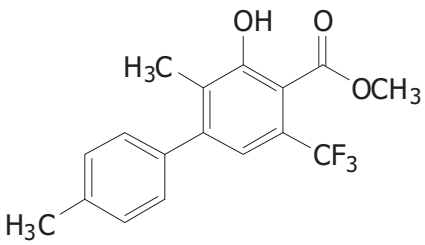
MHz, $CDCl_3$): δ = 52.9 (O*C*H_3), 55.3 (O*C*H_3), 60.4 (O*C*H_3), 112.1 (*C*$_q$), 114.0 (*C*H), 120.3 (q, ^3J = 6.4 Hz, *C*HCCF_3), 123.3 (q, ^1J = 272.9 Hz, *C*F_3), 124.4 (q, ^2J = 32.3 Hz, *C*CF_3), 128.3 (*C*$_q$), 130.2 (*C*H), 137.5 (*C*$_q$), 148.2 (*C*$_q$), 154.2 (*C*OCH_3), 159.8 (*C*OH), 168.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2962 (w), 2932 (w), 2839 (w), 1738 (w), 1689 (m), 1668 (m), 1608 (m), 1556 (w), 1515 (m), 1448 (m), 1440 (m), 1424 (m), 1397 (m), 1325 (m), 1306 (m), 1276 (s), 1249 (s), 1202 (m), 1177 (m), 1159 (s), 1109 (s), 1037 (m), 1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 356 (M^+, 100), 323 (66), 293 (54), 281 (32), 253 (15), 225 (15); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_5$ (M^+): 356.08661, Gefunden 356.08573; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_5$ (356.29): C, 57.31; H, 4.24. Gefunden: C, 57.46; H, 4.41.

3-Hydroxy-4'-methyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14q**):



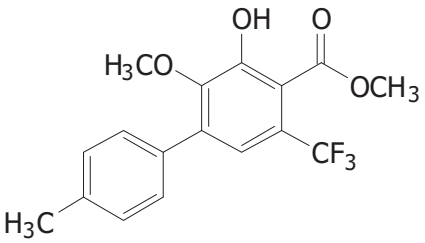
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13e** (0.612 g, 2.02 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14q** als rötlicher Feststoff (0.328 g, 52%) isoliert; mp = 83-85 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.41 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.28 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H, Ar*H*), 7.41 (d, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.48-7.56 (m, 3H, Ar*H*), 9.76 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (Ar*C*H_3), 52.8 (O*C*H_3), 109.4 (*C*$_q$), 117.8 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF_3), 119.4 (*C*HCOH), 123.4 (q, ^1J = 273.6 Hz, *C*F_3), 127.0 (*C*H), 129.8 (*C*H), 130.7 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF_3), 135.4 (*C*$_q$), 139.2 (*C*$_q$), 146.6 (*C*$_q$), 162.1 (*C*OH), 169.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3338 (w), 3021 (w), 2986 (w), 2959 (w), 2860 (w), 1692 (m), 1668 (m), 1613 (m), 1519 (w), 1480 (w), 1440 (m), 1345 (m), 1286 (s), 1247 (m), 1208 (m), 1189 (m), 1158 (s), 1131 (s), 1153 (m), 1017 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 310 (M^+, 62), 278 (100), 263 (28), 250 (38), 153 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{10}F_3O_3$ (M^+): 310.08113, Gefunden 310.08057.

3-Hydroxy-2,4'-dimethyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14r**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13e** (0.615 g, 2.03 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.604 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14r** als gelbes Öl (0.274 g, 42%) isoliert; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.23 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.42 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 4.01 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.17-7.32 (m, 5H, Ar*H*), 11.19 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$), 21.3 (Ar*C*H$_3$), 52.8 (O*C*H$_3$), 108.4 (*C*$_q$), 120.4 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.5 (q, ^1J = 273.0 Hz, *C*F$_3$), 126.9 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF$_3$), 128.8 (*C*H), 129.1 (*C*H), 129.3 (*C*$_q$), 136.9 (*C*$_q$), 137.8 (*C*$_q$), 147.0 (*C*$_q$), 160.7 (*C*OH), 170.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3027 (w), 2955 (w), 2924 (w), 2862 (w), 1669 (m), 1609 (w), 1563 (w), 1516 (w), 1439 (m), 1387 (m), 1360 (m), 1334 (s), 1280 (s), 1243 (m), 1201 (s), 1128 (s), 1018 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 324 (M$^+$, 44), 292 (25), 277 (100), 201 (10), 165 (8); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_3$ (M$^+$): 324.09678, Gefunden 324.09653.

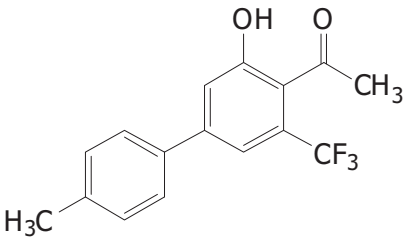
3-Hydroxy-2-methoxy-4'-methyl-5-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14s**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13e** (0.641 g, 2.12 mmol), Bis-silylenolether **4f** (0.639 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14s** als rötlicher Feststoff (0.321 g, 44%) isoliert; mp = 60-61 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.42 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.66 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.24-7.31 (m, 3H, Ar*H*), 7.46 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2H, Ar*H*), 9.84 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (Ar*C*H$_3$), 52.9 (O*C*H$_3$), 60.6 (O*C*H$_3$), 112.5 (*C*$_q$), 120.5 (q, ^3J = 6.4 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.3 (q, ^1J = 273.2 Hz, *C*F$_3$), 124.3 (q, ^2J = 32.3 Hz, *C*CF$_3$), 128.7 (*C*H), 129.3 (*C*H), 133.2 (*C*$_q$), 137.8 (*C*$_q$), 138.5 (*C*$_q$), 148.3 (*C*$_q$), 154.0 (*C*OH), 168.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3030 (w), 2925 (w), 2852 (w), 1740 (w), 1681 (m), 1604 (w), 1518 (w), 1446

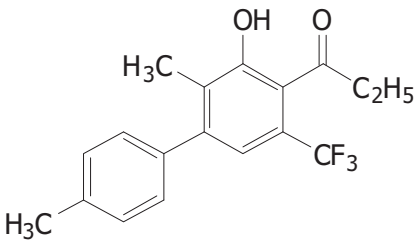
(w), 1418 (w), 1394 (w), 1368 (m), 1326 (m), 1285 (m), 1268 (m), 1249 (m), 1199 (m), 1187 (m), 1149 (m), 1140 (m), 1121 (s), 1027 (m), 1018 (m); MS (EI, 70 eV): m/z (%)= 360 (M^+, ^{81}Br, 38), 358(M^+, ^{79}Br, 38), 345 (98), 343 (100), 297 (20), 295 (23), 188 (30), 139(10). HRMS (EI, 70 eV) Berechnet für $C_{15}H_{10}{}^{79}BrF_3O_2$ (M^+): 357.98108, Gefunden: 357.98198; Berechnet für $C_{15}H_{10}{}^{81}BrF_3O_2$ (M^+): 359.97903, Gefunden: 359.97903; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{15}F_3O_4$ (340.29): C, 60.00; H, 4.44. Gefunden: C, 60.37; H, 4.51.

5-(4'-Methyl-phenyl)-2-(methylcarbonyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14t**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13e** (0.608 g, 2.01 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14t** als bräunlicher Feststoff (0.287 g, 49%) isoliert; mp 148-151 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.42 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.67 (q, ^6J = 1.8 Hz, 3H, C*H*$_3$), 7.29 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, Ar*H*), 7.37 (s, 1H, Ar*H*), 7.47-7.54 (m, 3H, Ar*H*), 10.09 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (Ar*C*H$_3$), 31.5 (q, ^5J = 5.5 Hz, *C*H$_3$), 117.5 (q, ^3J = 5.9 Hz, *C*HCCF$_3$), 119.6 (*C*H), 119.9 (*C*$_q$), 123.8 (q, ^1J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 126.9 (*C*H), 129.3 (q, ^2J = 31.5 Hz, *C*CF$_3$), 129.8 (*C*H), 135.2 (*C*$_q$), 139.4 (*C*$_q$), 146.0 (*C*$_q$), 158.9 (*C*OH), 204.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3192 (w), 2925 (w), 1666 (m), 1611 (m), 1590 (m), 1567 (m), 1525 (w), 1505 (w), 1430 (m), 1400 (w), 1338 (m), 1279 (m), 1252 (m), 1191 (m), 1130 (s), 1049 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 294 (M^+, 43), 279 (100), 231 (21), 188 (8); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{13}F_3O_2$ (M^+): 294.08622, Gefunden 294.08637.

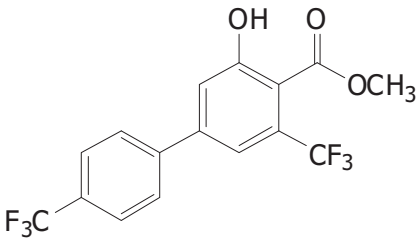
5-(4'-Methyl-phenyl)-2-(ethylcarbonyl)-6-methyl-3-(trifluormethyl)phenol (**14u**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13e** (0.602 g, 1.99 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14u** als rötlicher

Feststoff (0.205 g, 32%) isoliert; mp = 110-113 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.21 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.42 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.94 (q, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.15-7.30 (m, 5H, Ar*H*), 8.23 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.7 (CH_3), 13.7 (CH_3), 21.2 (CH_3), 37.3 (CH_2), 119.9 (q, ^{3}J = 5.4 Hz, $CHCCF_3$), 121.2 (C_q), 124.0 (q, ^{1}J = 273.3 Hz, CF_3), 125.1 (q, ^{2}J = 31.2 Hz, CCF_3), 128.8 (*C*H), 129.0 (C_q), 129.1 (*C*H), 136.8 (C_q), 137.7 (C_q), 145.7 (C_q), 155.0 (*C*OH), 208.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3316 (w), 2979 (w), 2943 (w), 2882 (w), 1690 (m), 1607 (m), 1564 (w), 1518 (m), 1456 (w), 1408 (w), 1361 (m), 1300 (m), 1262 (m), 1218 (m), 1184 (m), 1125 (s), 1098 (s), 1046 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 322 (M^+, 18), 293 (100), 245 (20), 201 (8); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{17}F_3O_2$ (M^+): 322.11752, Gefunden 322.11690.

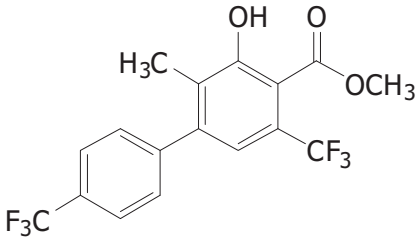
3-Hydroxy-5,4'-bis-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14v**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13f** (0.718 g, 2.01 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14v** als gelblicher Feststoff (0.510 g, 69%) isoliert; mp = 70-72 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.02 (s, 3H, OCH_3), 7.43 (d, ^{4}J = 1.8 Hz, 1H, Ar*H*), 7.54 (d, ^{4}J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.67-7.78 (m, 4H, Ar*H*), 10.83 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.7 (CF_3), –58.9 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.1 (OCH_3), 110.5 (C_q), 118.0 (q, ^{3}J = 6.8 Hz, $CHCCF_3$), 120.2 (*C*HCOH), 123.2 (q, ^{1}J = 273.5 Hz, CF_3), 123.9 (q, ^{1}J = 272.0 Hz, CF_3), 126.1 (q, ^{3}J = 3.8 Hz, CF_3CCHCH), 127.6 (*C*H), 131.1 (q, ^{2}J = 32.7 Hz, CCF_3), 131.2 (q, ^{2}J = 32.2 Hz, CCF_3), 141.8 (C_q), 145.1 (C_q), 162.2 (*C*OH), 169.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3233 (w), 3071 (w), 2961 (w), 2901 (w), 1682 (m), 1617 (m), 1563 (w), 1485 (w), 1360 (m), 1348 (m), 1322 (s), 1294 (s), 1274 (s), 1205 (m), 1172 (m), 1139 (s), 1108 (s), 1070 (s), 1054 (s), 1014 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 364 (M^+, 38), 332 (100), 304 (56), 285 (10), 207 (20), 188 (11); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{10}F_3O_3$ (M^+): 364.05286, Gefunden 364.05252; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{10}F_6O_3$ (364.24): C, 52.76; H, 2.77.

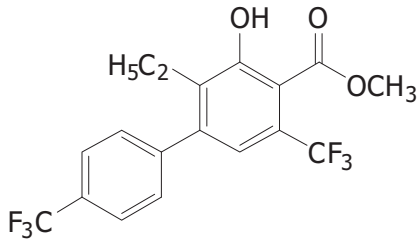
Gefunden: C, 52.35; H, 2.91.

3-Hydroxy-2-methyl-5,4'-bis-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14w**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13f** (0.659 g, 1.85 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.604 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14w** als farbloser Feststoff (0.501 g, 72%) isoliert; mp = 90-91 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.20 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 4.02 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.20 (s, 1H, Ar*H*), 7.43 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2H, Ar*H*), 7.73 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2H, Ar*H*), 11.20 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.7 (C*F*$_3$), –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (Ar*C*H$_3$), 53.0 (O*C*H$_3$), 109.3 (*C*$_q$), 119.8 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.3 (q, ^1J = 273.2 Hz, *C*F$_3$), 124.0 (q, ^1J = 272.6 Hz, *C*F$_3$), 125.5 (q, ^3J = 3.8 Hz, CF$_3$C*C*HCH), 127.4 (q, ^2J = 32.2 Hz, *C*CF$_3$), 129.3 (CF$_3$CCH*C*H), 129.5 (*C*$_q$), 130.2 (q, ^2J = 32.7 Hz, *C*CF$_3$), 143.4 (*C*$_q$), 145.3 (*C*$_q$), 160.7 (*C*OH), 170.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3392 (w), 3083 (w), 2961 (w), 2856 (w), 1695 (m), 1610 (w), 1440 (m), 1359 (m), 1323 (s), 1200 (m), 1136 (s), 1108 (s), 1066 (s), 1014 (s); MS (EI, 70 eV): m/z (%)= 378 (M^+, 52), 347 (29), 346 (65), 345 (100), 277 (86), 249 (22), 201 (24); Anal. Berechnet für $C_{17}H_{12}F_6O_3$ (378.27): C, 53.98; H, 3.20. Gefunden: C, 53.81; H, 3.32.

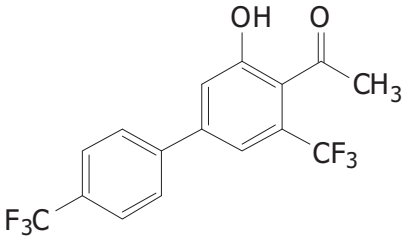
2-Ethyl-3-hydroxy-5,4'-bis-(trifluormethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14x**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13f** (0.734 g, 2.06 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.635 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14x** als rötlicher Feststoff (0.508 g, 63%) isoliert; mp = 78-80 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.61 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 4.02 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.15 (s, 1H, Ar*H*), 7.42 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, Ar*H*), 7.72 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2H, Ar*H*), 11.14 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$):

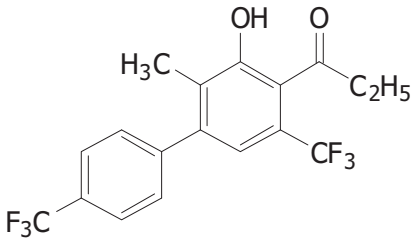
δ = –62.6 (C*F*$_3$), –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (CH_2*C*H_3), 20.9 (C*H*$_2$), 53.0 (O*C*H_3), 109.8 (*C*$_q$), 120.1 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF$_3$), 125.4 (q, ^3J = 3.7 Hz, CF_3C*C*H), 127.3 (q, ^2J = 32.3 Hz, *C*CF$_3$), 129.0 (*C*H), 130.2 (q, ^2J = 32.8 Hz, *C*CF$_3$), 135.4 (*C*$_q$), 143.5 (*C*$_q$), 145.2 (*C*$_q$), 160.4 (*C*OH), 170.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2980 (w), 2959 (w), 2946 (w), 2883 (w), 1681 (m), 1607 (w), 1563 (w), 1485 (w), 1443 (m), 1411 (w), 1365 (m), 1321 (s), 1292 (s), 1264 (s), 1227 (m), 1198 (m), 1164 (s), 1126 (s), 1117 (s), 1101 (s), 1070 (s), 1058 (s), 1018 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 392 (M$^+$, 44), 359 (66), 317 (11), 291 (100), 263 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{14}F_6O_3$ (M$^+$): 392.08417, Gefunden 392.08409.

2-(Methylcarbonyl)-5-(4'-(trifluormethyl)phenyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14y**):



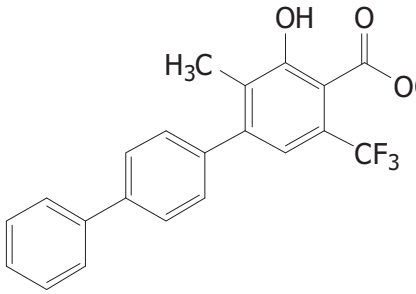
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13f** (0.696 g, 1.95 mmol), Bis-silylenolether **4f** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14y** als farbloser Feststoff (0.365 g, 54%) isoliert; mp = 141-143 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.68 (q, ^6J = 1.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 7.39 (d, ^4J = 1.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.48 (d, ^4J = 1.2 Hz, 1H, Ar*H*), 7.66-7.78 (m, 4H, Ar*H*), 9.78 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.7 (C*F*$_3$), –55.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.6 (q, ^5J = 5.1 Hz, *C*H$_3$), 117.6 (q, ^3J = 5.6 Hz, *C*HCCF$_3$), 120.3 (*C*HCOH), 121.4 (*C*$_q$), 126.1 (q, ^3J = 3.8 Hz, CF_3C*C*H), 129.6 (q, ^2J = 31.7 Hz, *C*CF$_3$), 131.0 (q, ^2J = 32.8 Hz, *C*CF$_3$), 141.7 (*C*$_q$), 144.3 (*C*$_q$), 158.4 (*C*OH), 204.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3176 (w), 1688 (m), 1651 (w), 1615 (w), 1594 (w), 1574 (w), 1440 (w), 1399 (m), 1364 (m), 1321 (s), 1292 (m), 1271 (m), 1246 (m), 1155 (m), 1113 (s), 1070 (s), 1047 (m), 1016 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 348 (M$^+$, 28), 333 (100), 285 (26), 237 (6), 188 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{10}F_6O_2$ (M$^+$): 348.05795, Gefunden 348.05739; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{10}F_6O_2$ (348.24): C, 55.18; H, 2.89. Gefunden: C, 54.89; H, 3.18.

2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-5-(4'-(trifluormethyl)phenyl)-3-(trifluormethyl)phenol (**14z**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13f** (0.698 g, 1.96 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14z** als gelblicher Feststoff (0.516 g, 70%) isoliert; mp = 111-112 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.19 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.95 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 7.15 (s, 1H, Ar*H*), 7.43 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, Ar*H*), 7.72 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, Ar*H*), 8.95 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.7 (CF_3), –55.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.7 (CH_3), 13.6 (CH_3), 37.3 (CH_2), 119.7 (q, ^3J = 5.4 Hz, $CHCCF_3$), 121.5 (C_q), 123.8 (q, ^1J = 273.3 Hz, CF_3), 124.0 (q, ^1J = 272.1 Hz, CF_3), 125.5 (q, ^3J = 3.8 Hz, $CHCCF_3$), 125.6 (q, ^2J = 31.9 Hz, CCF_3), 129.0 (C_q), 129.3 (*C*H), 130.2 (q, ^2J = 32.6 Hz, CCF_3), 143.3 (C_q), 144.2 (C_q), 155.1 (*C*OH), 208.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3252 (w), 2981 (w), 2945 (w), 2885 (w), 1691 (m), 1618 (w), 1605 (w), 1581 (w), 1405 (w), 1363 (m), 1324 (s), 1302 (m), 1259 (m), 1232 (m), 1170 (m), 1160 (m), 1140 (m), 1101 (s), 1065 (s), 1045 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 376 (M^+, 22), 357 (12), 347 (100), 299 (46), 201 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{14}F_6O_2$ (M^+): 376.08925, Gefunden 376.08879; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{14}F_6O_2$ (376.29): C, 57.45; H, 3.75. Gefunden: C, 57.46; H, 3.79.

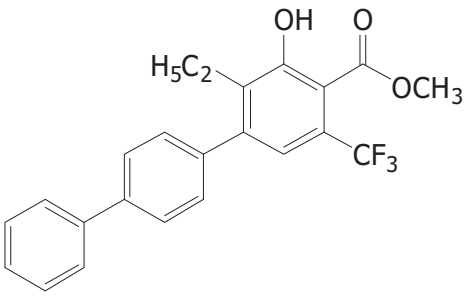
3-Hydroxy-2-methyl-5-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonsäuremethylester (**14aa**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13g** (0.523 g, 1.44 mmol), Bis-silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14aa** als farbloser Feststoff (0.386 g, 70%) isoliert; mp = 156-157 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.29 (s, 3H, $ArCH_3$), 4.02 (s, 3H, OCH_3), 7.30 (s, 1H, Ar*H*), 7.36-7.43 (m, 3H,

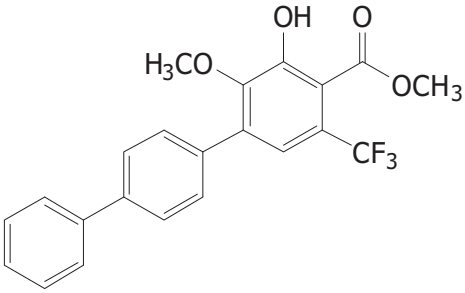
Ar*H*), 7.45-7.52 (m, 2H, Ar*H*), 7.63-7.72 (m, 4H, Ar*H*), 11.22 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (Ar*C*H$_3$), 52.9 (O*C*H$_3$), 108.6 (*C*$_q$), 120.3 (q, ^3J = 6.8 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.5 (q, ^1J = 272.6 Hz, *C*F$_3$), 127.1 (q, ^2J = 32.1 Hz, *C*CF$_3$), 127.1 (*C*H), 127.6 (*C*H), 128.9 (*C*H), 129.3 (*C*H), 129.4 (*C*$_q$), 138.7 (*C*$_q$), 140.4 (*C*$_q$), 140.9 (*C*$_q$), 146.6 (*C*$_q$), 160.7 (*C*OH), 170.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3034 (w), 2960 (w), 2923 (w), 2859 (w), 1668 (m), 1603 (w), 1569 (w), 1548 (w), 1525 (w), 1487 (w), 1442 (m), 1408 (w), 1385 (w), 1336 (m), 1286 (m), 1242 (m), 1201 (m), 1155 (m), 1127 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 386 (M$^+$, 100), 353 (66), 326 (50), 277 (46), 257 (39), 228 (14), 177 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{17}F_3O_3$ (M$^+$): 386.11243, Gefunden 386.11185.

2-Ethyl-3-hydroxy-5-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonsäuremethylester (**14ab**):



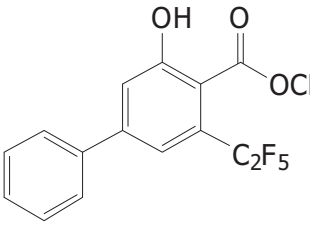
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13g** (0.524 g, 1.44 mmol), Bis-silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ab** als rötlicher Feststoff (0.234 g, 41%) isoliert; mp = 173-174 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.16 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.71 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 4.02 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.25 (s, 1H, Ar*H*), 7.35-7.42 (m, 3H, Ar*H*), 7.45-7.52 (m, 2H, Ar*H*), 7.63-7.71 (m, 4H, Ar*H*), 11.13 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (CH$_2$*C*H$_3$), 20.9 (C*H*$_2$), 52.8 (O*C*H$_3$), 109.1 (*C*$_q$), 120.6 (q, ^3J = 6.7 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.5 (q, ^1J = 272.7 Hz, *C*F$_3$), 127.0 (q, ^2J = 32.1 Hz, *C*CF$_3$), 127.0 (*C*H), 127.1 (*C*H), 127.6 (*C*H), 128.9 (*C*H), 129.0 (*C*H), 135.4 (*C*$_q$), 138.9 (*C*$_q$), 140.4 (*C*$_q$), 140.8 (*C*$_q$), 146.5 (*C*$_q$), 160.5 (*C*OH), 170.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3032 (w), 2957 (w), 2941 (w), 2879 (w), 1668 (m), 1603 (w), 1568 (w), 1521 (w), 1486 (w), 1440 (m), 1407 (w), 1366 (m), 1284 (m), 1258 (m), 1199 (m), 1130 (s), 1059 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 400 (M$^+$, 100), 367 (35), 340 (69), 325 (15), 291 (26); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{23}H_{19}F_3O_3$ (M$^+$): 400.12808, Gefunden 400.12753.

3-Hydroxy-2-methoxy-5-(trifluormethyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-4-carbonsäuremethylester (**14ac**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13g** (0.530 g, 1.45 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.479 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ac** als rötlicher Feststoff (0.246 g, 42%) isoliert; mp = 142-143 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.64 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.94 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.29 (s, 1H, Ar*H*), 7.35-7.44 (m, 3H, Ar*H*), 7.55-7.65 (m, 6H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.0 (O*C*H$_3$), 60.7 (O*C*H$_3$), 112.7 (*C*$_q$), 120.4 (q, ^3J = 6.4 Hz, *C*HCCF$_3$), 123.3 (q, ^1J = 272.9 Hz, *C*F$_3$), 124.5 (q, ^2J = 32.0 Hz, *C*CF$_3$), 127.1 (*C*H), 127.2 (*C*H), 127.6 (*C*H), 128.9 (*C*H), 129.3 (*C*H), 135.0 (*C*$_q$), 137.4 (*C*$_q$), 140.3 (*C*$_q$), 141.3 (*C*$_q$), 148.4 (*C*$_q$), 154.2 (*C*OH), 168.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3033 (w), 2956 (w), 2853 (w), 1668 (m), 1602 (m), 1557 (w), 1486 (w), 1446 (m), 1415 (w), 1393 (w), 1336 (m), 1286 (m), 1251 (m), 1199 (m), 1184 (m), 1157 (m), 1120 (s), 1036 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 402 (M$^+$, 100), 369 (71), 346 (27), 341 (29), 207 (65), 175 (33); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{17}F_3O_7$ (M$^+$): 402.10735, Gefunden 402.10692.

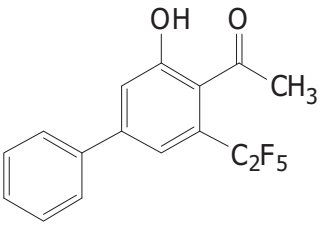
3-Hydroxy-5-(pentafluorethyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14ad**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13h** (0.677 g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ad** als farbloser Feststoff (0.309 g, 45%) isoliert; mp = 142°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.98 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.40-7.64 (m, 7H, Ar*H*), 9.55 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –103.1 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.9 (O*C*H$_3$), 112.7 (*C*CO$_2$CH$_3$), 119.5 (*C*HCOH), 119.6 (t, ^3J = 9.2 Hz, *C*HCC$_2$F$_5$), 127.2 (Ph), 129.0 (Ph), 129.1 (Ph), 129.5 (t, ^2J = 23.2 Hz, *C*C$_2$F$_5$), 138.3 (*C*), 146.2 (*C*), 159.9 (*C*OH), 169.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3389 (m), 3040 (w), 3010 (w), 2956 (w), 1722 (s), 1614 (m), 1573 (m), 1412

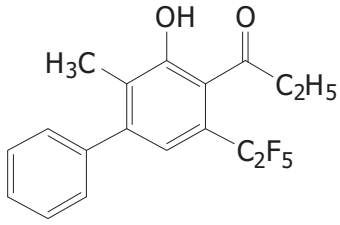
(m), 1299 (m), 1217 (s), 1193 (s), 1154 (s), 1042 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 346 (M^+, 41), 314 (100), 286 (24), 217 (34), 188 (15), 108 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_5O_3$ (M^+): 346.06229, Gefunden 346.06246; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{11}F_5O_3$ (346.25): C, 55.50; H, 3.20. Gefunden: C, 55.72; H, 2.94.

2-(Methylcarbonyl)-5-phenyl-3-(pentafluorethyl)phenol (**14ae**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13h** (0.626 g, 2.06 mmol), Bis-silylenolether **4e** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ae** als farbloser Feststoff (0.279 g, 41%) isoliert; mp = 141°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.60 (s, 3H, C*H*$_3$), 6.76 (s, 1H, O*H*), 7.27 (s, 1H, Ar*H*), 7.34 (s, 1H, Ar*H*), 7.41-7.56 (m, 5H, Ph*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –106.9 (C*F*$_2$), –83.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.2 (*C*H$_3$), 118.5 (*C*HCOH), 118.7 (t, ^3J = 6.5 Hz, *C*HCC$_2$F$_5$), 126.1 (t, ^2J = 23.5 Hz, *C*C$_2$F$_5$), 127.0 (*C*), 127.2 (Ph), 128.6 (Ph), 129.0 (Ph), 138.5 (*C*), 144.1 (*C*), 153.5 (*C*OH), 204.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3381 (w), 3066 (w), 3033 (w), 2927 (w), 1700 (m), 1612 (m), 1409 (m), 1319 (m), 1197 (s), 1142 (m), 1045 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 330 (M^+, 39), 315 (100), 267 (23); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_5O_2$ (M^+): 330.06737, Gefunden 330.06706.

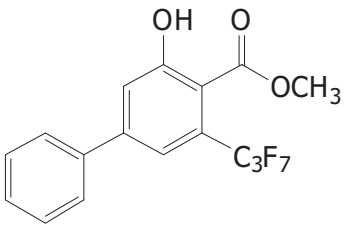
2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-5-phenyl-3-(pentafluorethyl)phenol (**14af**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13h** (0.668 g, 1.97 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14af** als gelber Feststoff (0.262 g, 37%) isoliert; mp = 126°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.21 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.85 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 5.84 (s, 1H, O*H*), 7.09 (s, 1H, Ar*H*), 7.23-7.50 (m, 5H, Ph*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –107.3 (C*F*$_2$), –83.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.8 (*C*H$_3$), 13.4 (*C*H$_3$), 38.1 (*C*H$_2$), 122.0 (t, ^3J = 7.4 Hz, *C*HCC$_7$F$_{15}$), 122.8 (t, ^2J = 23.9 Hz, *C*C$_7$F$_{15}$), 127.5

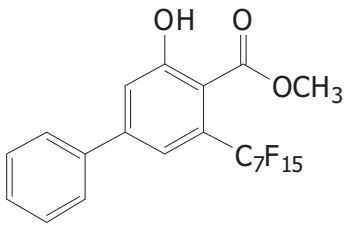
(*C*), 127.7 (*C*), 127.9 (Ph), 128.4 (Ph), 129.0 (Ph), 139.6 (*C*), 144.3 (*C*), 151.0 (*C*OH), 206.9 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3412 (w), 3055 (w), 2986 (w), 2944 (w), 2906 (w), 2884 (w), 1704 (m), 1599 (w), 1564 (w), 1204 (s), 1142 (s), 1128 (s), 1099 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 358 (M^+, 10), 329 (100), 281 (18), 183 (7); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{15}F_5O_2$ (M^+): 358.09867, Gefunden 358.09878; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{15}F_5O_2$ (358.30): C, 60.34; H, 4.22. Gefunden: C, 59.99; H, 4.13.

5-(*n*Heptafluorpropyl)-3-hydroxy-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14ag**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13j** (1.165 g, 3.00 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.860 g, 3.30 mmol) und $TiCl_4$ (0.36 mL, 3.30 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ag** als farbloser Feststoff (0.560 g, 47%) isoliert; mp = 84°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.96 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.40-7.64 (m, 7H, Ar*H*), 9.85 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –121.1 (C*F*$_2$), –99.8 (C*F*$_2$), –80.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.8 (O*C*H$_3$), 112.3 (t, ^3J = 2.2 Hz, *C*CO$_2$CH$_3$), 119.7 (t, ^3J = 9.6 Hz, *C*HCC$_3$F$_7$), 119.7 (*C*HCOH), 127.2 (Ph), 129.0 (Ph), 129.1 (Ph), 129.8 (t, ^2J = 23.5 Hz, *C*C$_3$F$_7$), 138.2 (*C*), 146.3 (*C*), 160.4 (*C*OH), 169.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3290 (m), 3090 (w), 3062 (w), 3042 (w), 1699 (s), 1615 (m), 1574 (m), 1437 (m), 1414 (m), 1349 (s), 1311 (s), 1284 (s), 1223 (s), 1187 (s), 1149 (m), 1110 (s), 984 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 396 (M^+, 38), 364 (100), 336 (13), 217 (43), 188 (12), 109 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{11}F_7O_3$ (M^+): 396.05909, Gefunden 396.05970; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{11}F_7O_3$ (396.26): C, 51.53; H, 2.80. Gefunden: C, 51.68; H, 2.87.

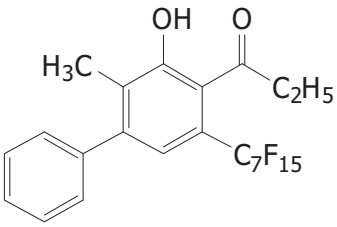
3-Hydroxy-5-(*n*pentadecafluorheptyl)-biphenyl-4-carbonsäuremethylester (**14ah**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13k** (1.177g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ah** als farbloser Feststoff (0.424 g, 36%)

isoliert; mp = 113°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.96 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.37-7.66 (m, 7H, Ar*H*), 9.75 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (C*F*$_2$), –122.7 (C*F*$_2$), –121.9 (4F, C*F*$_2$), –117.0 (C*F*$_2$), –99.4 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.8 (O*C*H$_3$), 112.7 (t, ^{3}J = 2.2 Hz, *C*CO$_2$CH$_3$), 119.7 (*C*HCOH), 119.8 (t, ^{3}J = 9.8 Hz, *C*HCC$_7$F$_{15}$), 127.2 (Ph), 129.0 (Ph), 129.1 (Ph), 129.8 (t, ^{2}J = 23.4 Hz, *C*C$_7$F$_{15}$), 138.3 (*C*), 146.2 (*C*), 160.2 (*C*OH), 169.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3400 (w), 3085 (w), 3061 (w), 3040 (w), 3011 (w), 2959 (w), 1711 (m), 1614 (m), 1410 (m), 1307 (m), 1277 (m), 1240 (m), 1191 (s), 1140 (s), 1126 (s), 1098 (m), 1062 (m), 1026 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 596 (M$^+$, 22), 564 (100), 536 (13), 217 (82), 188 (13); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{21}H_{11}F_{15}O_3$ (M$^+$): 596.04632, Gefunden 596.04696.

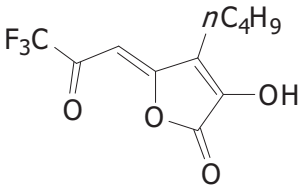
2-(Ethylcarbonyl)-6-methyl-5-phenyl-3-(*n*pentadecafluorheptyl)phenol (**14aj**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **13k** (1.177 g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **4h** (0.600 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **14ah** als rötlicher Feststoff (0.600 g, 49%) isoliert; mp = 126°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 2.21 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 2.85 (q, ^{3}J = 7.3 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 5.84 (s, 1H, O*H*), 7.09 (s, 1H, Ar*H*), 7.23-7.50 (m, 5H, Ph*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –126.1 (C*F*$_2$), –122.7 (C*F*$_2$), –122.0 (C*F*$_2$), –121.4 (C*F*$_2$), –119.7 (C*F*$_2$), –104.1 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.8 (*C*H$_3$), 13.4 (*C*H$_3$), 38.1 (*C*H$_2$), 122.0 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, *C*HCC$_7$F$_{15}$), 122.8 (t, ^{2}J = 23.9 Hz, *C*C$_7$F$_{15}$), 127.5 (*C*), 127.7 (*C*), 127.9 (Ph), 128.4 (Ph), 129.0 (Ph), 139.6 (*C*), 144.3 (*C*), 151.0 (*C*OH), 206.9 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3412 (w), 3055 (w), 2986 (w), 2944 (w), 2906 (w), 2884 (w), 1704 (m), 1599 (w), 1564 (w), 1204 (s), 1142 (s), 1128 (s), 1099 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 608 (M$^+$, 30), 579 (100), 531 (56), 262 (24); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{23}H_{15}F_{15}O_2$ (M$^+$): 608.08270, Gefunden 608.08305.

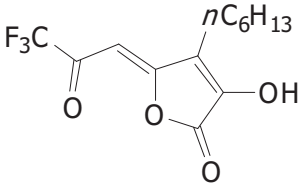
2.4. Synthese fluorierter α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenolide

(Z)-4-*n*Butyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16a**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.296 g, 2.33 mmol), Bis-silylenolether **15a** (1.702 g, 4.8 mmol) und Trifluormethansulfon-säuretrimethylsilylester (0.22 mL, 1.2 mmol) in CH_2Cl_2 (23 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16a** als bräunlicher Feststoff (0.415 g, 67%) isoliert; mp = 185-187 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 0.87 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.23-1.44 (m, 4H, C*H*$_2$), 2.70 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, CC*H*$_2$), 7.08 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 13.7 (*C*H$_3$), 22.3 (*C*H$_2$), 23.3 (*C*H$_2$), 30.2 (*C*H$_2$), 113.5 (q, ^3J = 2.4 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^1J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 133.2 (*C*), 150.0 (*C*), 150.4 (q, ^2J = 39.2 Hz, *C*OCF$_3$), 161.3 (*C*OH), 177.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3078 (w), 2959 (m), 2934 (w), 2875 (w), 2747 (w), 2437 (w), 1881 (w), 1721 (m), 1657 (m), 1585 (m), 1468 (w), 1423 (m), 1360 (m), 1328 (w), 1273 (m), 1236 (s), 1229 (s), 1215 (s), 1173 (s), 1154 (s), 1103 (m), 1070 (m), 1029 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 264 (M^+, 68), 247 (26), 235 (20), 219 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{11}H_{12}F_3O_4$ ($(M+H)^+$): 265.06822, Gefunden 265.06809.

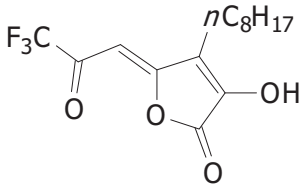
(Z)-4-*n*Hexyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16b**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.466 g, 3.67 mmol), Bis-silylenolether **15b** (3.061 g, 8.0 mmol) und Trifluormethansulfon-säuretrimethylsilylester (0.36 mL, 2.0 mmol) in CH_2Cl_2 (37 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16b** als bräunlicher Feststoff (0.649 g, 60%) isoliert; mp = 154-156 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 0.85 (t, ^3J = 6.9 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.18-1.44 (m, 8H, C*H*$_2$), 2.69 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CC*H*$_2$), 7.07 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 13.9 (*C*H$_3$), 22.0 (*C*H$_2$), 23.5 (*C*H$_2$), 28.0 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 30.9 (*C*H$_2$), 113.5 (q, ^3J = 2.4 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^1J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 133.2 (*C*), 150.0 (*C*), 150.4 (q, ^2J = 39.2 Hz, *C*OCF$_3$), 161.3 (*C*OH), 177.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3081 (w), 2929 (w), 2857 (w), 2752 (w), 2640 (w), 2563 (w),

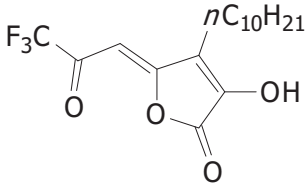
2474 (w), 1726 (m), 1659 (m), 1599 (m), 1468 (w), 1454 (w), 1427 (m), 1378 (w), 1353 (w), 1328 (w), 1274 (m), 1255 (m), 1242 (m), 1216 (m), 1155 (m), 1115 (m), 1067 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 248 (37), 219 (33), 205 (100), 191 (65), 178 (76); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{13}H_{16}F_3O_4$ ($(M+H)^+$): 293.09952, Gefunden 293.09940; Anal. Berechnet für $C_{13}H_{15}F_3O_4$ (292.25): C, 53.43; H, 5.17. Gefunden: C, 53.52; H, 4.99.

(Z)-4-*n*Octyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16c**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.708 g, 5.58 mmol), Bis-silylenolether **15c** (4.517 g, 11.0 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.50 mL, 2.75 mmol) in CH_2Cl_2 (56 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16c** als farbloser Feststoff (0.634 g, 35%) isoliert; mp = 152-153 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 0.85 (t, ^3J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.17-1.45 (m, 12H, C*H*$_2$), 2.69 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CC*H*$_2$), 7.08 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 13.9 (*C*H$_3$), 22.1 (*C*H$_2$), 23.5 (*C*H$_2$), 28.0 (*C*H$_2$), 28.6 (*C*H$_2$), 28.7 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 31.3 (*C*H$_2$), 113.5 (q, ^3J = 2.4 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^1J = 274.0 Hz, *C*F$_3$), 133.2 (*C*), 150.0 (*C*), 150.4 (q, ^2J = 39.3 Hz, *C*OCF$_3$), 161.2 (*C*OH), 177.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3076 (w), 2959 (w), 2916 (w), 2851 (w), 2521 (w), 1731 (m), 1658 (m), 1583 (m), 1469 (w), 1424 (m), 1380 (w), 1356 (m), 1332 (w), 1278 (m), 1244 (m), 1212 (m), 1166 (s), 1152 (s), 1115 (m), 1072 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 276 (57), 247 (11), 233 (18), 219 (27), 205 (100), 191 (71), 178 (87); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{15}H_{20}F_3O_4$ ($(M+H)^+$): 321.13082, Gefunden 321.13086; Anal. Berechnet für $C_{15}H_{19}F_3O_4$ (320.30): C, 56.25; H, 5.98. Gefunden: C, 55.90; H, 5.92.

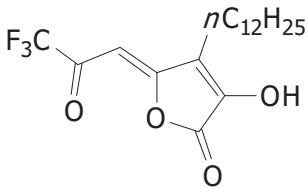
(Z)-4-*n*Decyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16d**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.594 g, 4.68 mmol), Bis-silylenolether **15d** (4.387 g, 10.0 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.45 mL, 2.5 mmol) in CH_2Cl_2

(47 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16d** als farbloser Feststoff (0.678 g, 42%) isoliert; mp = 130-132 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 0.84 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.13-1.46 (m, 16H, C*H*$_2$), 2.68 (t, ^{3}J = 7.5 Hz, 2H, CC*H*$_2$), 7.07 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 13.9 (*C*H$_3$), 22.1 (*C*H$_2$), 23.5 (*C*H$_2$), 28.0 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 29.0 (*C*H$_2$), 29.0 (*C*H$_2$), 29.2 (*C*H$_2$), 31.4 (*C*H$_2$), 113.5 (q, ^{3}J = 2.4 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^{1}J = 273.8 Hz, *C*F$_3$), 133.3 (*C*), 150.0 (*C*), 150.4 (q, ^{2}J = 39.2 Hz, *C*OCF$_3$), 161.2 (*C*OH), 177.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3079 (w), 2920 (m), 2852 (m), 2521 (w), 1805 (w), 1729 (m), 1659 (m), 1583 (m), 1469 (w), 1423 (m), 1355 (m), 1276 (m), 1242 (m), 1211 (m) 1166 (s), 1150 (s), 1117 (m), 1071 (m), 1030 (w); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 304 (80), 247 (10), 233 (19), 219 (28), 205 (100), 191 (68), 178 (78); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{17}H_{24}F_3O_4$ ((M+H)$^+$): 349.16212, Gefunden 349.16267.

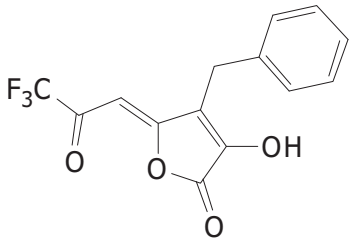
(Z)-4-*n*Dodecyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16e**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.704 g, 5.55 mmol), Bis-silylenolether **15e** (5.134 g, 11.0 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.50 mL, 2.75 mmol) in CH_2Cl_2 (55 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16e** als farbloser Feststoff (0.391 g, 19%) isoliert; mp = 146-147 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 0.84 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 1.13-1.45 (m, 20H, C*H*$_2$), 2.68 (t, ^{3}J = 7.5 Hz, 2H, CC*H*$_2$), 7.08 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 13.9 (*C*H$_3$), 22.1 (*C*H$_2$), 23.5 (*C*H$_2$), 28.0 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 28.8 (*C*H$_2$), 28.9 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 29.1 (*C*H$_2$), 31.3 (*C*H$_2$), 113.5 (q, ^{3}J = 2.3 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^{1}J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 133.2 (*C*), 150.0 (*C*), 150.4 (q, ^{2}J = 39.2 Hz, *C*OCF$_3$), 161.2 (*C*OH), 177.7 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3078 (w), 2918 (m), 2851 (m), 2517 (w), 1730 (m), 1658 (m), 1583 (m), 1469 (w), 1423 (m), 1354 (w), 1276 (m), 1244 (m), 1212 (s), 1167 (s), 1155 (s), 1118 (m), 1070 (m), 1029 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 332 (96), 247 (10), 233 (20), 219 (28), 205 (100), 191 (66), 178 (82); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{19}H_{28}F_3O_4$ ((M+H)$^+$): 377.19342, Gefunden 377.19320; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{27}F_3O_4$ (376.41):

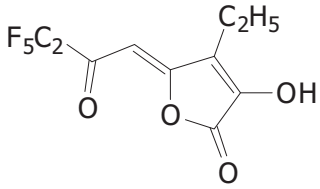
C, 60.63; H, 7.23. Gefunden: C, 60.25; H, 7.52.

(Z)-4-Benzyl-3-hydroxy-5-(3,3,3-trifluor-2-oxopropyliden)furan-2(5*H*)-on (**16f**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.151 g, 1.19 mmol), Bis-silylenolether **15f** (0.892 g, 2.3 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.10 mL, 0.58 mmol) in CH_2Cl_2 (12 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16f** als bräunlicher Feststoff (0.184 g, 52%) isoliert; mp = 181-182 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 4.12 (s, 2H, C*H*$_2$), 7.13 (s, 1H, C*H*), 7.14-7.25 (m, 5H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –70.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 28.9 (*C*H$_2$), 114.0 (q, ^3J = 2.5 Hz, *C*H), 118.3 (q, ^1J = 274.3 Hz, *C*F$_3$), 126.1 (*C*H), 128.2 (*C*H), 128.4 (*C*H), 131.2 (*C*), 138.2 (*C*), 150.6 (q, ^2J = 39.4 Hz, *C*OCF$_3$), 151.0 (*C*), 161.3 (*C*OH), 177.8 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3085 (w), 3029 (w), 3007 (w), 2933 (w), 2835 (w), 2746 (w), 2633 (w), 2541 (w), 2454 (w), 1884 (w), 1730 (m), 1660 (m), 1581 (m), 1496 (m), 1454 (w), 1430 (m), 1354 (m), 1329 (w), 1279 (m), 1244 (s), 1207 (s), 1200 (s), 1173 (s), 1157 (s), 1141 (s), 1077 (m), 1067 (m), 1029 (m), 1007 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 254 (100), 207 (7), 185 (25), 139 (37); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{14}H_{10}F_3O_4$ ((M+H)$^+$): 299.05257, Gefunden 299.05241.

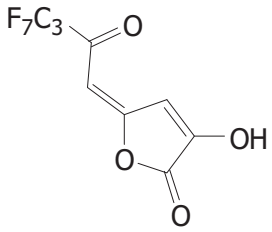
(Z)-4-Ethyl-3-hydroxy-5-(3,3,4,4,4-pentafluor-2-oxobutyliden)furan-2(5*H*)-on (**16g**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.202 g, 1.59 mmol), Bis-silylenolether **15g** (1.200 g, 3.19 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.14 mL, 0.80 mmol) in CH_2Cl_2 (16 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16g** als farbloser Feststoff (0.243 g, 53%) isoliert; mp = 83-86 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, DMSO-d6): δ = 1.06 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, C*H*$_3$), 2.43 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, C*H*$_2$), 6.17 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = –122.5 (C*F*$_2$), –81.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 12.6 (*C*H$_3$), 14.7 (*C*H$_2$), 91.7 (t, ^3J = 2.4 Hz, *C*H), 123.1 (*C*), 148.8 (*C*), 163.5 (*C*), 164.5 (*C*), 177.3 (t, ^2J = 25.0 Hz, *C*OCF$_2$); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3267

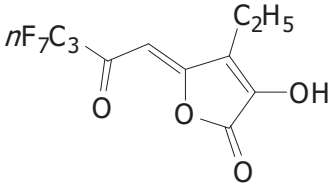
(w), 3098 (m), 2986 (w), 2949 (w), 2887 (w), 1831 (m), 1806 (w), 1681 (m), 1580 (m), 1470 (w), 1451 (w), 1399 (m), 1376 (m), 1318 (m), 1303 (m), 1257 (m), 1214 (m), 1192 (m), 1169 (m), 1139 (m), 1100 (m), 1047 (m), 1023 (m), 1004 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 286 (M^+, 23), 258 (57), 215 (46), 167 (51), 97 (50), 69 (100); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{10}H_7F_5O_4$ (M^+): 286.02590, Gefunden 286.02515; Anal. Berechnet für $C_{10}H_7F_5O_4$ (286.15): C, 41.97; H, 2.47. Gefunden: C, 42.26; H, 2.26.

(E)-5-(3,3,4,4,5,5,5-Heptafluor-2-oxopentyliden)-3-hydroxyfuran-2(5*H*)-on (**16h**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.096 g, 0.75 mmol), Bis-silylenolether **15h** (0.600 g, 1.51 mmol) und Trifluormethansulfon-säuretrimethylsilylester (0.07 mL, 0.38 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16h** als gelblicher Feststoff (0.156 g, 68%) isoliert; mp = 146-148 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, DMSO-d6): δ = 6.17 (s, 1H, C*H*), 6.66 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = −126.5 (C*F*$_2$), −120.8 (C*F*$_2$), −80.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 118.4 (t, ^3J = 3.3 Hz, *C*H), 119.1 (*C*H), 151.3 (t, ^2J = 29.6 Hz, *C*OCF$_2$), 151.7 (*C*), 160.0 (*C*), 177.3 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3215 (m), 3152 (m), 3083 (w), 1774 (s), 1697 (m), 1658 (w), 1623 (m), 1594 (s), 1405 (m), 1352 (m), 1289 (m), 1218 (s), 1182 (s), 1159 (m), 1120 (s), 1096 (m), 1062 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 308 (M^+, 3), 280 (29), 139 (77), 111 (61), 69 (100); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_9H_3F_7O_4$ (M^+): 307.99141, Gefunden 307.99146.

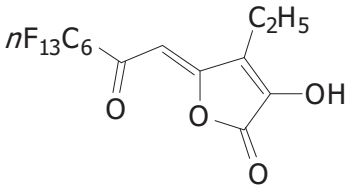
(Z)-4-Ethyl-5-(3,3,4,4,5,5,5-heptafluor-2-oxopentyliden)-3-hydroxyfuran-2(5*H*)-on (**16j**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.254 g, 2.00 mmol), Bis-silylenolether **15j** (1.706 g, 4.00 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.18 mL, 1.00 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16j** als farbloser Feststoff (0.335 g, 50%) isoliert; mp = 176-177 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, DMSO-d6):

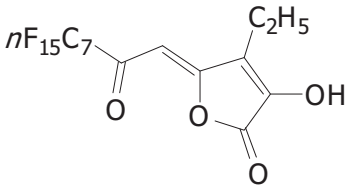
δ = 1.04 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, C*H*$_3$), 2.72 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C*H*$_2$), 7.19 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = –126.6 (C*F*$_2$), –118.3 (C*F*$_2$), –80.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 12.7 (*C*H$_3$), 17.3 (*C*H$_2$), 115.9 (t, ^3J = 3.3 Hz, *C*H), 134.4 (*C*), 150.2 (*C*), 150.4 (t, ^2J = 30.0 Hz, *C*OCF$_2$), 161.1 (*C*), 177.3 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3105 (w), 2980 (w), 2968 (w), 2953 (w), 2937 (w), 2876 (w), 2837 (w), 2755 (w), 2676 (w), 2624 (w), 1729 (m), 1652 (m), 1575 (s), 1454 (w), 1420 (m), 1358 (m), 1337 (m), 1274 (m), 1222 (s), 1183 (s), 1151 (m), 1125 (s), 1102 (m), 1077 (m), 1054 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 336 (M$^+$, 100), 291 (68), 289 (66), 239 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{11}H_7F_7O_4$ (M$^+$): 336.02271, Gefunden 336.02260; Anal. Berechnet für $C_{11}H_7F_7O_4$ (336.16): C, 39.30; H, 2.10. Gefunden: C, 38.90; H, 1.89.

(Z)-4-Ethyl-5-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluor-2-oxooctyliden)-3-hydroxyfuran-2(5*H*)-on (**16k**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.086 g, 0.68 mmol), Bis-silylenolether **15k** (0.692 g, 1.20 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.05 mL, 0.30 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16k** als farbloser Feststoff (0.132 g, 40%) isoliert; mp = 168-170 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, DMSO-d6): δ = 1.02 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, C*H*$_3$), 2.70 (q, ^3J = 7.3 Hz, 2H, C*H*$_2$), 7.13 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = –126.0 (C*F*$_2$), –122.7 (C*F*$_2$), –122.3 (C*F*$_2$), –121.9 (C*F*$_2$), –117.4 (C*F*$_2$), –80.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 12.7 (*C*H$_3$), 17.3 (*C*H$_2$), 115.9 (*C*H), 134.5 (*C*), 150.3 (*C*), 150.6 (t, ^2J = 30.3 Hz, *C*OCF$_2$), 161.1 (*C*), 177.3 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3103 (w), 2980 (w), 2937 (w), 2877 (w), 1732 (m), 1652 (m), 1577 (m), 1454 (w), 1420 (m), 1365 (w), 1351 (w), 1315 (w), 1228 (m), 1194 (s), 1141 (s), 1125 (m), 1097 (m), 1058 (m), 1031 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 441 (100), 395 (7), 145 (7), 95 (11); HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet für $C_{14}H_8F_{13}O_4$ ((M+H)$^+$): 487.021, Gefunden 487.0209.

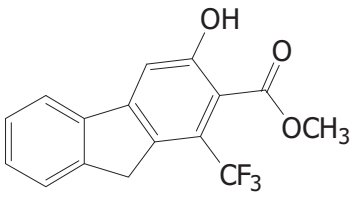
(Z)-4-Ethyl-5-(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-pentadecafluor-2-oxononyliden)-3-hydroxyfuran-2(5*H*)-on (**16l**):



Nach Umsetzung von Oxalylchlorid (0.124 g, 0.98 mmol), Bis-silylenolether **15l** (0.800 g, 1.28 mmol) und Trifluormethan-sulfonsäuretrimethylsilylester (0.06 mL, 0.32 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) nach **AAV5** wurde Verbindung **16l** als farbloser Feststoff (0.282 g, 54%) isoliert; mp = 178-180 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 1.09 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, C*H*$_3$), 2.84 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C*H*$_2$), 6.98 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, DMSO-d6): δ = –125.3 (C*F*$_2$), –121.8 (C*F*$_2$), –121.4 (C*F*$_2$), –121.0 (C*F*$_2$), –120.8 (C*F*$_2$), –116.9 (C*F*$_2$), –80.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $(CD_3)_2CO$): δ = 13.2 (*C*H$_3$), 18.4 (*C*H$_2$), 116.8 (t, ^3J = 3.5 Hz, *C*H), 136.9 (*C*), 150.6 (*C*), 152.3 (t, ^2J = 30.1 Hz, *C*OCF$_2$), 161.4 (*C*), 178.0 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3104 (w), 2979 (w), 2937 (w), 2876 (w), 2756 (w), 2533 (w), 1732 (m), 1652 (m), 1576 (m), 1548 (w), 1462 (w), 1454 (m), 1421 (m), 1376 (m), 1352 (w), 1324 (m), 1317 (m), 1275 (m), 1199 (s), 1145 (s), 1111 (m), 1102 (m), 1082 (m), 1056 (m), 1030 (m), 1015 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 536 (M^+, 7), 207 (78), 131 (35), 69 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{15}H_6F_{15}O_4$ ((M-H)$^-$): 535.00321, Gefunden 535.00341.

2.5. Synthese fluorierter oligocyclischer Verbindungen

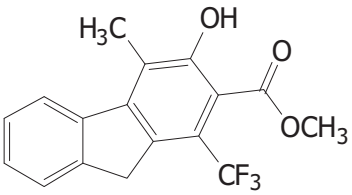
3-Hydroxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20a**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.622 g, 2.07 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20a** als farbloser Feststoff (0.272 g, 43%) isoliert; mp = 77-78 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.99 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.05 (q, *J* = 2.5 Hz, 2H, C*H*$_2$), 7.35-7.45 (m, 2H, Ar*H*), 7.49-7.56 (m, 2H, Ar*H*), 7.72-7.80 (m, 1H, Ar*H*), 9.72 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.2 (q, *J* = 4.1 Hz, *C*H$_2$), 52.9 (O*C*H$_3$), 110.8 (q, ^3J = 2.3

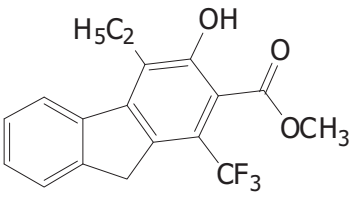
Hz, *C*), 111.7 (*C*H), 121.0 (*C*H), 124.0 (q, ^{1}J = 274.8 Hz, *C*F_3), 124.9 (*C*H), 126.2 (q, ^{2}J = 32.7 Hz, *C*CF_3), 127.2 (*C*H), 129.2 (*C*H), 133.6 (q, *J* = 2.4 Hz, *C*), 138.6 (*C*), 144.5 (q, *J* = 1.7 Hz, *C*), 148.2 (*C*), 159.5 (*C*OH), 170.0 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3534 (m), 3424 (w), 3048 (w), 2960 (w), 2795 (w), 2726 (w), 2660 (w), 1705 (m), 1684 (m), 1651 (m), 1644 (m), 1616 (m), 1478 (m), 1440 (m), 1407 (m), 1315 (m), 1293 (m), 1264 (m), 1231 (m), 1206 (m), 1185 (m), 1157 (m), 1102 (s), 1021 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 308 (M^+, 54), 276 (100), 219 (18), 207 (68); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_3$ (M^+): 308.06548, Gefunden 308.06486.

3-Hydroxy-4-methyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20b**):



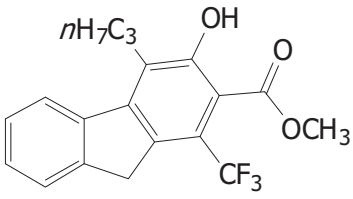
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.598 g, 1.99 mmol), Bis-Silylenolether **4b** (0.604 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20b** als gelblicher Feststoff (0.309 g, 48%) isoliert; mp = 100-102 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.68 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.98 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.05-4.11 (m, 2H, C*H*$_2$), 7.38-7.45 (m, 2H, Ar*H*), 7.52-7.61 (m, 1H, Ar*H*), 8.00-8.07 (m, 1H, Ar*H*), 9.83 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.5 (Ar*C*H$_3$), 37.0 (q, *J* = 3.7 Hz, *C*H$_2$), 52.9 (O*C*H$_3$), 109.9 (*C*), 122.9 (q, ^{2}J = 32.5 Hz, *C*CF_3), 124.3 (*C*H), 124.3 (q, ^{1}J = 274.3 Hz, *C*F_3), 124.7 (*C*H), 125.0 (*C*), 126.9 (*C*H), 128.2 (*C*H), 133.4 (*C*), 140.1 (*C*), 144.9 (*C*), 145.8 (*C*), 160.0 (*C*OH), 170.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3109 (w), 3034 (w), 3013 (w), 2955 (w), 2923 (w), 2853 (w), 1738 (w), 1667 (m), 1592 (w), 1440 (m), 1384 (m), 1366 (m), 1334 (m), 1313 (m), 1291 (m), 1251 (m), 1220 (m), 1206 (m), 1194 (m), 1162 (m), 1153 (m), 1113 (s), 1027 (m), 1003 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 322 (M^+, 55), 290 (67), 270 (100), 165 (23); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_3$ (M^+): 322.08113, Gefunden 322.08067; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_3$ (322.28): C, 63.36; H, 4.07. Gefunden: C, 62.83; H, 4.14.

4-Ethyl-3-hydroxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.600 g, 2.00 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.635 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20c** als gelblicher Feststoff (0.309 g, 46%) isoliert; mp = 112-114°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.23 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 4.07-4.12 (m, 2H, CH_2), 7.36-7.48 (m, 2H, Ar*H*), 7.55-7.61 (m, 1H, Ar*H*), 7.97-8.03 (m, 1H, Ar*H*), 9.73 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.9 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.5 ($ArCH_2CH_3$), 19.4 ($ArCH_2CH_3$), 37.0 (q, J = 4.0 Hz, CH_2), 52.9 (OCH_3), 110.1 (q, J = 2.2 Hz, *C*), 123.1 (q, ^2J = 32.4 Hz, CCF_3), 124.1 (*C*H), 124.3 (q, ^1J = 274.3 Hz, CF_3), 124.8 (*C*H), 127.2 (*C*H), 128.2 (*C*H), 131.4 (*C*), 133.8 (q, J = 2.2 Hz, *C*), 139.4 (*C*), 145.0 (*C*), 145.2 (*C*), 156.8 (*C*OH), 170.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3432 (w), 3082 (w), 3024 (w), 2959 (w), 2935 (w), 2915 (w), 2873 (w), 2785 (w), 1712 (m), 1604 (w), 1574 (w), 1483 (w), 1462 (w), 1451 (w), 1436 (m), 1410 (m), 1397 (m), 1366 (m), 1327 (m), 1309 (m), 1293 (m), 1267 (m), 1218 (m), 1192 (m), 1160 (m), 1129 (m), 1107 (s), 1055 (m), 1037 (m), 1022 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 336 (M^+, 69), 304 (100), 284 (23), 276 (69), 207 (31); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_3$ (M^+): 336.09678, Gefunden 336.09615.

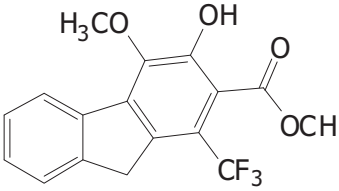
3-Hydroxy-4-*n*propyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20d**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.501 g, 1.67 mmol), Bis-Silylenolether **4d** (0.666 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20d** als gelblicher Feststoff (0.317 g, 54%) isoliert; mp = 102-103°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.13 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.65-1.82 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.10-3.21 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 4.06-4.11 (m, 2H, CH_2), 7.35-7.47 (m, 2H, Ar*H*), 7.55-7.60 (m, 1H, Ar*H*), 7.90-7.96 (m, 1H, Ar*H*), 9.71 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.9 (CF_3); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.3 ($ArCH_3$), 21.5 (CH_2), 27.9 (CH_2), 37.0 (q, J = 4.0 Hz, $ArCH_2Ar$), 52.9 (OCH_3), 110.1 (q, J = 2.3 Hz, *C*), 123.0 (q, ^2J = 32.7 Hz, CCF_3), 124.0

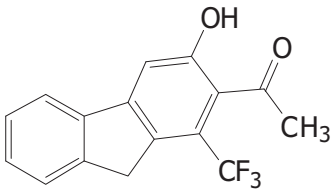
(*C*H), 124.3 (q, ^{1}J = 274.4 Hz, *C*F_3), 124.8 (*C*H), 127.1 (*C*H), 128.2 (*C*H), 130.1 (*C*), 133.8 (q, *J* = 2.4 Hz, *C*), 139.5 (*C*), 145.0 (*C*), 145.4 (*C*), 156.9 (*C*OH), 170.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3420 (w), 3076 (w), 3022 (w), 2968 (w), 2957 (w), 2935 (w), 2918 (w), 2875 (w), 2792 (w), 1707 (m), 1602 (w), 1574 (w), 1464 (w), 1452 (w), 1436 (m), 1409 (m), 1399 (m), 1371 (m), 1331 (m), 1310 (m), 1288 (m), 1252 (m), 1217 (m), 1191 (m), 1158 (m), 1129 (m), 1109 (s), 1036 (m), 1012 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 350 (M^+, 68), 318 (100), 290 (73), 270 (26), 183 (17); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_3$ (M^+): 350.11243, Gefunden 350.11156; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_3$ (350.33): C, 65.14; H, 4.89. Gefunden: C, 64.75; H, 4.70.

3-Hydroxy-4-methoxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20e**):



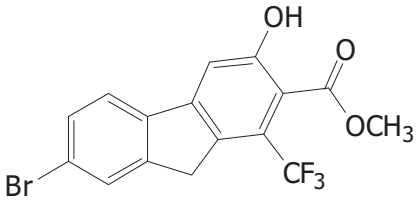
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.590 g, 1.96 mmol), Bis-Silylenolether **4f** (0.639 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20e** als gelblicher Feststoff (0.446 g, 67%) isoliert; mp = 124-125 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.99 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.05-4.10 (m, 5H, ArOC*H*$_3$, C*H*$_2$), 7.34-7.48 (m, 2H, Ar*H*), 7.48-7.58 (m, 1H, Ar*H*), 8.11-8.20 (m, 1H, Ar*H*), 8.89 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.4 (q, *J* = 3.6 Hz, *C*H$_2$), 53.0 (O*C*H$_3$), 60.3 (ArO*C*H$_3$), 113.7 (q, *J* = 2.4 Hz, *C*), 120.7 (q, ^{2}J = 32.8 Hz, *C*CF$_3$), 124.0 (q, ^{1}J = 273.9 Hz, *C*F$_3$), 124.3 (*C*H), 124.5 (*C*H), 127.3 (*C*H), 128.4 (*C*H), 134.6 (q, ^{3}J = 2.3 Hz, *C*), 137.8 (*C*), 138.3 (*C*), 143.8 (q, ^{3}J = 1.4 Hz, *C*), 151.0 (*C*OH), 169.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3305 (w), 3054 (w), 3007 (w), 2946 (w), 2905 (w), 2837 (w), 1711 (m), 1607 (m), 1591 (m), 1487 (m), 1449 (m), 1419 (m), 1403 (m), 1392 (m), 1326 (m), 1302 (m), 1286 (m), 1222 (m), 1204 (m), 1183 (m), 1163 (m), 1134 (m), 1098 (m), 1065 (m), 1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 338 (M^+, 71), 306 (100), 278 (70), 249 (26), 207 (44), 181 (37); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_4$ (M^+): 338.07604, Gefunden 338.07545; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_4$ (338.28): C, 60.36; H, 3.87. Gefunden: C, 59.97; H, 4.02.

3-Hydroxy-2-(methylcarbonyl)-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren (**20f**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19a** (0.594 g, 1.98 mmol), Bis-Silylenolether **4e** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20e** als grauer Feststoff (0.225 g, 39%) isoliert; mp = 167-169 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.61 (s, 3H, COC*H*$_3$), 3.85 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.31-7.49 (m, 4H, Ar*H*), 7.64-7.75 (m, 1H, Ar*H*), 8.43 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.1 (q, *J* = 4.1 Hz, *C*H$_2$), 36.3 (CO*C*H$_3$), 111.9 (*C*), 120.6 (*C*H), 123.1 (q, ^3J = 2.4 Hz, *C*), 124.1 (q, ^2J = 32.2 Hz, *C*CF$_3$), 124.2 (q, ^1J = 272.1 Hz, *C*F$_3$), 124.9 (*C*H), 127.1 (*C*H), 129.6 (*C*H), 133.4 (q, ^3J = 2.5 Hz, *C*), 138.7 (*C*), 144.1 (*C*), 146.5 (*C*), 154.7 (*C*OH), 205.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3233 (w), 3063 (w), 2926 (w), 2789 (w), 2713 (w), 1682 (m), 1614 (m), 1514 (w), 1477 (m), 1456 (w), 1435 (m), 1403 (m), 1355 (m), 1324 (m), 1294 (m), 1285 (m), 1256 (m), 1212 (m), 1182 (m), 1152 (m), 1112 (m), 1081 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 292 (M$^+$, 41), 277 (100), 229 (14), 201 (17); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_2$ (M$^+$): 292.07057, Gefunden 292.07067.

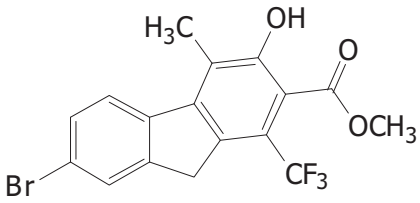
7-Brom-3-hydroxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20g**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19b** (0.567 g, 1.50 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20g** als oranger Feststoff (0.236 g, 41%) isoliert; mp = 153-155°C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.99 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.03 (q, *J* = 2.7 Hz, 2H, C*H*$_2$), 7.47 (s, 1H, Ar*H*), 7.53 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 1.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.61 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1H, Ar*H*), 7.65-7.69 (m, 1H, Ar*H*), 9.73 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.9 (q, *J* = 4.2 Hz, *C*H$_2$), 53.0 (O*C*H$_3$), 111.2 (q, ^3J = 2.2 Hz, *C*), 111.8 (*C*H), 122.1 (*C*H), 123.3 (*C*), 123.8 (q, ^1J = 272.2 Hz, *C*F$_3$), 126.3 (q, ^2J = 32.9 Hz, *C*CF$_3$), 128.1 (*C*H), 130.5 (*C*H), 133.0 (q, *J* = 2.5 Hz, *C*), 137.5 (*C*), 146.2 (*C*), 146.9 (*C*), 159.5 (*C*OH), 169.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3019 (w), 2964 (w), 1738 (w), 1668 (m), 1614 (w), 1587 (m), 1473 (w), 1443 (m), 1405 (w), 1383 (m), 1344

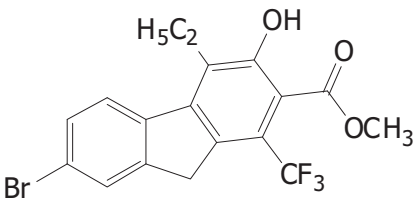
(m), 1288 (m), 1275 (m), 1254 (m), 1222 (m), 1207 (m), 1158 (m), 1149 (m), 1127 (s), 1061 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 388 (^{81}Br, M^+, 56), 386 (^{79}Br, M^+, 58), 356 (93), 354 (95), 287 (25), 285 (26), 275 (100), 247 (17), 219 (45); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{10}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 385.97599, Gefunden 385.97606; Berechnet für $C_{16}H_{10}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 387.97395, Gefunden 387.97428; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{10}BrF_3O_3$ (387.15): C, 49.64; H, 2.60. Gefunden: C, 49.40; H, 2.47.

7-Brom-3-hydroxy-4-methyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20h**):



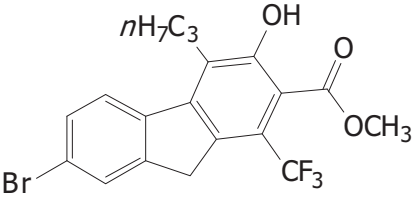
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **3b** (0.648 g, 1.71 mmol), Bis-Silylenolether **4b** (0.522 g, 1.90 mmol) und $TiCl_4$ (0.23 mL, 1.90 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20h** als gelblicher Feststoff (0.425 g, 62%) isoliert; mp = 141-143 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.63 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.98 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.01-4.05 (m, 2H, C*H*$_2$), 7.53 (dd, ^3J = 8.4 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 1H, Ar*H*), 7.68 (d, ^4J = 1.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.85 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1H, Ar*H*), 9.83 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.4 (Ar*C*H$_3$), 36.7 (q, *J* = 4.2 Hz, *C*H$_2$), 53.0 (O*C*H$_3$), 110.2 (q, ^3J = 2.4 Hz, *C*), 122.5 (*C*), 123.0 (q, ^2J = 32.5 Hz, *C*CF$_3$), 124.1 (q, ^1J = 274.3 Hz, *C*F$_3$), 125.1 (*C*), 125.3 (*C*H), 127.9 (*C*H), 130.1 (*C*H), 132.8 (q, *J* = 2.3 Hz, *C*), 138.9 (*C*), 144.6 (*C*), 146.7 (q, *J* = 1.8 Hz, *C*), 157.1 (*C*OH), 170.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3412 (m), 3068 (w), 3008 (w), 2958 (w), 2922 (w), 2854 (w), 2784 (w), 1699 (m), 1598 (w), 1584 (w), 1479 (w), 1435 (m), 1395 (m), 1363 (m), 1327 (m), 1291 (m), 1278 (m), 1245 (m), 1217 (m), 1199 (m), 1155 (m), 1135 (m), 1112 (s), 1068 (m), 1025 (m), 1005 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 402 (^{81}Br, M^+, 59), 400 (^{79}Br, M^+, 61), 370 (98), 368 (96), 350 (97), 348 (100), 289 (32), 269 (28), 233 (39); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{12}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 399.99164, Gefunden 399.99150; Berechnet für $C_{17}H_{12}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 401.98960, Gefunden 401.98959; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{12}BrF_3O_3$ (401.18): C, 50.90; H, 3.01. Gefunden: C, 50.64; H, 2.82.

7-Brom-4-ethyl-3-hydroxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20j**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19b** (0.562 g, 1.48 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20j** als farbloser Feststoff (0.305 g, 50%) isoliert; mp = 173−174 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.17 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 4.04-4.08 (m, 2H, CH_2), 7.55 (dd, ^3J = 8.5 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 1H, Ar*H*), 7.69-7.72 (m, 1H, Ar*H*), 7.83 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1H, Ar*H*), 9.74 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = −56.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.4 ($ArCH_2CH_3$), 19.3 ($ArCH_2CH_3$), 36.7 (q, *J* = 4.2 Hz, CH_2), 53.0 (OCH_3), 110.5 (*C*), 122.5 (*C*), 123.2 (q, ^2J = 32.8 Hz, CCF_3), 124.1 (q, ^1J = 274.6 Hz, CF_3), 125.2 (*C*H), 128.0 (*C*H), 130.4 (*C*H), 131.5 (*C*), 133.3 (q, *J* = 2.3 Hz, *C*), 138.3 (*C*), 144.1 (*C*), 146.9 (*C*), 156.9 (*C*OH), 170.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3429 (w), 2961 (w), 2938 (w), 2920 (w), 2875 (w), 2853 (w), 2782 (w), 1710 (m), 1599 (w), 1583 (w), 1481 (w), 1463 (w), 1454 (w), 1436 (m), 1421 (w), 1396 (m), 1369 (m), 1325 (m), 1310 (m), 1291 (m), 1268 (m), 1217 (m), 1193 (m), 1157 (m), 1134 (m), 1109 (s), 1069 (m), 1057 (m), 1025 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 416 (^{81}Br, M^+, 44), 414 (^{79}Br, M^+, 47), 384 (42), 382 (42), 364 (15), 362 (15), 303 (100), 275 (20); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{14}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 414.00729, Gefunden 414.00710; Berechnet für $C_{18}H_{14}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 416.00525, Gefunden 416.00544; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{14}BrF_3O_3$ (415.20): C, 52.07; H, 3.40. Gefunden: C, 52.25; H, 3.12.

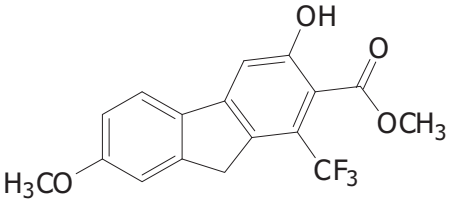
7-Brom-3-hydroxy-4-*n*propyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20k**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19b** (0.560 g, 1.48 mmol), Bis-Silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20k** als farbloser Feststoff (0.381 g, 60%) isoliert; mp = 127−129 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$):

δ = 1.11 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.61-1.77 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.06-3.14 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 3.98 (s, 3H, OCH_3), 4.03-4.07 (m, 2H, CH_2), 7.55 (dd, ^{3}J = 8.5 Hz, ^{4}J = 1.9 Hz, 1H, ArH), 7.69-7.71 (m, 1H, ArH), 7.75 (d, ^{3}J = 8.5 Hz, 1H, ArH), 9.72 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.3 ($ArCH_3$), 21.5 (CH_2), 27.9 (CH_2), 36.7 (q, J = 4.0 Hz, $ArCH_2Ar$), 53.0 (OCH_3), 110.5 (C), 122.5 (C), 123.2 (q, ^{2}J = 32.5 Hz, CCF_3), 124.1 (q, ^{1}J = 274.4 Hz, CF_3), 125.1 (CH), 128.0 (CH), 130.3 (C), 130.4 (CH), 133.3 (q, J = 2.2 Hz, C), 138.4 (C), 144.3 (C), 146.9 (q, J = 0.8 Hz, C), 157.0 (COH), 170.5 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3425 (w), 2957 (w), 2934 (w), 2875 (w), 1711 (m), 1599 (w), 1582 (w), 1477 (w), 1468 (w), 1454 (w), 1438 (m), 1420 (w), 1398 (m), 1373 (m), 1331 (m), 1311 (m), 1278 (m), 1251 (m), 1216 (m), 1193 (m), 1157 (m), 1135 (m), 1113 (s), 1073 (m), 1040 (m), 1011 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 430 (^{81}Br, M^+, 43), 428 (^{79}Br, M^+, 41), 398 (29), 396 (27), 369 (30), 367 (28), 317 (100), 289 (14), 232 (25); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{16}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 428.02294, Gefunden 428.02296; Berechnet für $C_{19}H_{16}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 430.02090, Gefunden 430.02086; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{16}BrF_3O_3$ (429.23): C, 53.17; H, 3.76. Gefunden: C, 52.89; H, 3.82.

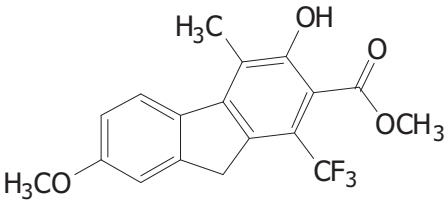
3-Hydroxy-7-methoxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20l**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19c** (0.500 g, 1.51 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20l** als oranger Feststoff (0.355 g, 69%) isoliert; mp = 134-136 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.87 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 3.99-4.04 (m, 2H, CH_2), 6.94 (dd, ^{3}J = 8.5 Hz, ^{4}J = 2.3 Hz, 1H, ArH), 7.03-7.06 (m, 1H, ArH), 7.38 (s, 1H, ArH), 7.65 (d, ^{3}J = 8.4 Hz, 1H, ArH), 9.89 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –56.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.3 (q, J = 4.2 Hz, CH_2), 52.8 (OCH_3), 55.5 (OCH_3), 109.2 (q, ^{3}J = 2.2 Hz, C), 109.7 (CH), 110.6 (CH), 114.0 (CH), 122.0 (CH), 124.1 (q, ^{1}J = 274.8 Hz, CF_3), 126.0 (q, ^{2}J = 32.6 Hz, CCF_3), 131.6 (C), 133.3 (q, J = 2.5 Hz, C), 146.6 (q, J = 1.8 Hz, C), 148.4 (C), 160.0 (COR), 161.1 (COR), 170.2 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3401 (w), 3020 (w), 2961 (w), 2935 (w),

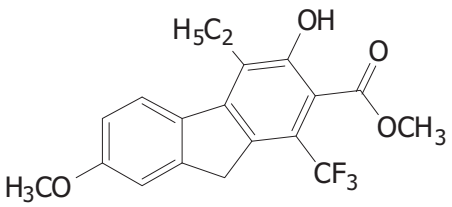
2910 (w), 2838 (w), 1706 (w), 1652 (m), 1610 (m), 1594 (m), 1494 (m), 1450 (m), 1417 (m), 1403 (m), 1379 (m), 1331 (m), 1285 (m), 1267 (m), 1248 (m), 1212 (m), 1186 (m), 1151 (m), 1135 (m), 1121 (s), 1107 (s), 1092 (s), 1028 (m); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{17}H_{12}F_3O_4$ ($M\text{-}H^-$): 337.06932, Gefunden 337.06944.

3-Hydroxy-7-methoxy-4-methyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20m**):



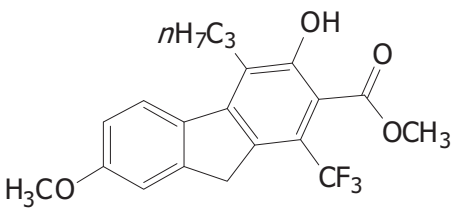
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19c** (0.536 g, 1.62 mmol), Bis-Silylenolether **4b** (0.494 g, 1.80 mmol) und $TiCl_4$ (0.20 mL, 1.80 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20m** als gelblicher Feststoff (0.287 g, 50%) isoliert; mp = 140-141 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.62 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.88 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.97 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.00-4.05 (m, 2H, C*H*$_2$), 6.95 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.08 (d, ^4J = 2.7 Hz, 1H, Ar*H*), 7.91 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1H, Ar*H*), 9.98 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.3 (Ar*C*H$_3$), 37.0 (q, *J* = 4.1 Hz, *C*H$_2$), 52.8 (O*C*H$_3$), 55.4 (O*C*H$_3$), 108.5 (q, ^3J = 2.3 Hz, *C*), 109.7 (*C*H), 113.3 (*C*H), 122.6 (q, ^2J = 32.4 Hz, *C*CF$_3$), 123.5 (*C*), 124.3 (q, ^1J = 274.4 Hz, *C*F$_3$), 125.2 (*C*H), 132.9 (q, *J* = 2.4 Hz, *C*), 133.0 (*C*), 145.9 (*C*), 147.1 (*C*), 157.3 (*C*OR), 160.1 (*C*OR), 170.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3082 (w), 3039 (w), 3001 (w), 2956 (w), 2937 (w), 2837 (w), 1738 (w), 1663 (m), 1620 (m), 1593 (m), 1490 (w), 1478 (w), 1456 (m), 1435 (m), 1408 (w), 1388 (m), 1362 (m), 1345 (m), 1305 (m), 1291 (m), 1254 (m), 1218 (m), 1166 (m), 1133 (m), 1111 (s), 1039 (m), 1028 (m), 1005 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 352 (M^+, 78), 320 (61), 300 (100), 249 (16); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_4$ (M^+): 352.09170, Gefunden 352.09187.

4-Ethyl-3-hydroxy-7-methoxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20n**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19c** (0.494 g, 1.50 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20n** als farbloser Feststoff (0.201 g, 37%) isoliert; mp = 140-141 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.31 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.17 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 4.07 (s, 2H, CH_2), 6.97 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.09 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.88 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1H, Ar*H*), 9.87 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.4 ($ArCH_2CH_3$), 19.3 ($ArCH_2CH_3$), 37.1 (q, J = 4.1 Hz, CH_2), 52.8 (OCH_3), 55.5 (OCH_3), 108.8 (*C*), 109.8 (*C*H), 113.7 (*C*H), 122.8 (q, ^2J = 32.4 Hz, CCF_3), 124.4 (q, ^1J = 274.1 Hz, CF_3), 125.0 (*C*H), 129.9 (*C*), 132.3 (*C*), 133.4 (q, J = 2.5 Hz, *C*), 145.3 (*C*), 147.3 (*C*), 157.1 (*C*OR), 160.2 (*C*OR), 170.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3075 (w), 3039 (w), 3007 (w), 2955 (w), 2933 (w), 2873 (w), 2845 (w), 1670 (m), 1619 (w), 1595 (w), 1492 (w), 1467 (w), 1436 (w), 1402 (w), 1372 (m), 1342 (m), 1305 (m), 1272 (m), 1263 (m), 1241 (m), 1214 (m), 1193 (w), 1161 (m), 1118 (s), 1068 (w), 1062 (w), 1039 (m), 1026 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 366 (M^+, 100), 319 (25), 306 (77), 291 (18); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_4$ (M^+): 366.10735, Gefunden 366.10708; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_4$ (366.33): C, 62.29; H, 4.68. Gefunden: C, 62.46; H, 4.90.

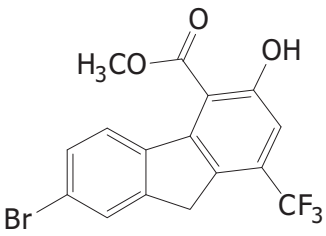
3-Hydroxy-7-methoxy-4-*n*propyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**20o**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19c** (0.498 g, 1.51 mmol), Bis-Silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **20o** als gelblicher Feststoff (0.249 g, 43%) isoliert; mp = 98-99 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.12 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.63-1.79 (m, 2H, CH_2CH_3), 3.05-3.14

(m, 2H, ArC*H*$_2$CH$_2$), 3.88 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.97 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.02-4.06 (m, 2H, ArC*H*$_2$Ar), 6.97 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.08 (d, ^4J = 2.4 Hz, 1H, Ar*H*), 7.81 (d, ^3J = 8.7 Hz, 1H, Ar*H*), 9.86 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.3 (Ar*C*H$_3$), 21.4 (*C*H$_2$), 27.8 (*C*H$_2$), 37.1 (q, *J* = 4.1 Hz, Ar*C*H$_2$Ar), 52.8 (O*C*H$_3$), 55.5 (O*C*H$_3$), 108.7 (q, *J* = 2.4 Hz, *C*), 109.7 (*C*H), 113.6 (*C*H), 122.8 (q, ^2J = 32.2 Hz, *C*CF$_3$), 124.3 (q, ^1J = 274.7 Hz, *C*F$_3$), 124.9 (*C*H), 128.7 (*C*), 132.4 (*C*), 133.4 (q, *J* = 2.3 Hz, *C*), 145.5 (*C*), 147.3 (*C*), 157.3 (*C*OR), 160.1 (*C*OR), 170.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3338 (w), 3082 (w), 3005 (w), 2947 (w), 2928 (w), 2867 (w), 2843 (w), 2727 (w), 1738 (w), 1698 (m), 1687 (m), 1620 (m), 1598 (m), 148 (w), 1469 (m), 1441 (w), 1403 (w), 1373 (m), 1334 (m), 1310 (m), 1286 (m), 1255 (m), 1210 (m), 1163 (m), 1152 (m), 1109 (s), 1034 (m), 1007 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 380 (M$^+$, 100), 347 (18), 320 (100), 305 (13); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{19}F_3O_4$ (M$^+$): 380.12300, Gefunden 380.12296; Anal. Berechnet für $C_{20}H_{19}F_3O_4$ (380.36): C, 63.15; H, 5.03. Gefunden: C, 62.93; H, 5.06.

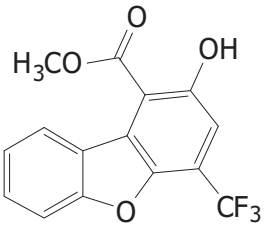
7-Brom-3-hydroxy-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-4-carbonsäuremethylester (**21**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19b** (0.567 g, 1.50 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.430 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **21** als oranger Feststoff (0.137 g, 24%) isoliert; mp = 140-142°C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.96 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.10 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.25 (s, 1H, Ar*H*), 7.45 (dd, ^3J = 8.6 Hz, ^4J = 2.0 Hz, 1H, Ar*H*), 7.68-7.71 (m, 1H, Ar*H*), 7.82 (d, ^3J = 8.6 Hz, 1H, Ar*H*), 10.01 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.1 (*C*H$_2$), 52.5 (O*C*H$_3$), 111.7 (*C*), 113.7 (q, ^3J = 4.9 Hz, *C*HCCF$_3$), 122.4 (*C*), 123.3 (q, ^1J = 271.7 Hz, *C*F$_3$), 125.9 (*C*H), 127.9 (*C*H), 129.9 (*C*H), 131.4 (q, ^2J = 32.7 Hz, *C*CF$_3$), 132.4 (q, *J* = 1.8 Hz, *C*), 138.3 (*C*), 142.6 (*C*), 146.9 (*C*), 159.8 (*C*OH), 169.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3393 (m), 3107 (w), 3071 (w), 3045 (w), 3020 (w), 2960 (w), 2924 (w), 2852 (w), 2790 (w), 1747 (w), 1704 (m), 1611 (w), 1586 (m), 1487 (m), 1455 (w), 1439 (m), 1408 (m), 1401 (m), 1339 (m), 1312 (m),

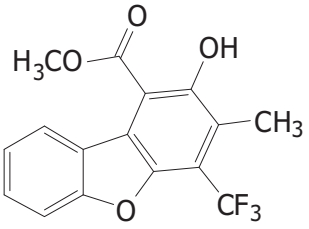
1288 (m), 1263 (m), 1233 (m), 1204 (m), 1179 (m), 1153 (s), 1130 (m), 1121 (m), 1106 (s), 1097 (s), 1065 (m), 1007 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 388 (^{81}Br, M^+, 38), 386 (^{79}Br, M^+, 39), 356 (99), 354 (100), 275 (70), 247 (25), 219 (48); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{10}{}^{79}BrF_3O_3$ (M^+): 385.97599, Gefunden 385.97686; Berechnet für $C_{16}H_{10}{}^{81}BrF_3O_3$ (M^+): 387.97395, Gefunden 387.97417; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{10}BrF_3O_3$ (387.15): C, 49.64; H, 2.60. Gefunden: C, 49.55; H, 2.64.

2-Hydroxy-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b,d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**22a**):



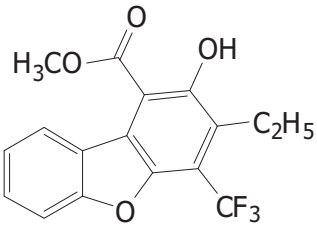
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19d** (0.487 g, 1.61 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.469 g, 1.80 mmol) und $TiCl_4$ (0.20 mL, 1.80 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **22a** als farbloser Feststoff (0.221 g, 44%) isoliert; mp = 143-144 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.22 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.33-7.41 (m, 2H, Ar*H*), 7.55 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^3J = 7.2 Hz, 1H, Ar*H*), 7.65 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar*H*), 8.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar*H*), 11.21 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.6 (O*C*H$_3$), 108.8 (*C*), 112.2 (*C*H), 114.7 (q, ^3J = 4.7 Hz, *C*H), 120.9 (q, ^2J = 34.7 Hz, *C*CF$_3$), 122.2 (q, ^1J = 272.9 Hz, *C*F$_3$), 122.4 (*C*), 123.1 (*C*H), 124.6 (*C*H), 125.2 (*C*), 128.8 (*C*H), 145.5 (*C*), 157.5 (*C*), 158.4 (*C*OH), 170.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3141 (w), 3082 (w), 2970 (w), 1672 (m), 1626 (m), 1587 (w), 1504 (m), 1476 (m), 1447 (m), 1408 (m), 1358 (m), 1319 (m), 1279 (m), 1269 (m), 1246 (w), 1215 (s), 1176 (m), 1160 (m), 1146 (m), 1125 (s), 1115 (s), 1092 (s), 1026 (m), 1015 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 310 (M^+, 33), 278 (100), 250 (38); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_9F_3O_4$ (M^+): 310.04474, Gefunden 310.04476; Anal. Berechnet für $C_{15}H_9F_3O_4$ (310.23): C, 58.07; H, 2.92. Gefunden: C, 57.63; H, 2.90.

2-Hydroxy-3-methyl-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b,d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**22b**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19d** (0.457 g, 1.51 mmol), Bis-Silylenolether **4b** (0.453 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **22b** als farbloser Feststoff (0.236 g, 48%) isoliert; mp = 126-127 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.52 (q, J = 2.2 Hz, 3H, ArCH_3), 4.20 (s, 3H, OCH_3), 7.32 (ddd, ^3J = 8.3 Hz, ^3J = 7.1 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.50 (ddd, ^3J = 8.3 Hz, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.60 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 8.22 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 11.64 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.6 (q, J = 3.1 Hz, ArCH$_3$), 52.5 (OCH$_3$), 107.5 (C), 111.9 (CH), 119.7 (q, ^2J = 31.9 Hz, CCF$_3$), 121.4 (C), 122.3 (C), 122.8 (CH), 123.5 (q, ^1J = 276.0 Hz, CF$_3$), 124.7 (CH), 126.5 (q, J = 2.0 Hz, C), 128.1 (CH), 145.9 (C), 156.8 (C), 157.3 (COH), 170.7 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2959 (w), 1658 (m), 1626 (w), 1505 (w), 1471 (m), 1446 (m), 1406 (m), 1382 (m), 1356 (m), 1320 (m), 1291 (m), 1259 (m), 1235 (m), 1206 (m), 1186 (m), 1133 (s), 1105 (m), 1032 (m), 1016 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 324 (M$^+$, 48), 292 (100), 264 (44), 236 (50), 217 (11); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_4$ (M$^+$): 324.06039, Gefunden 324.06044.

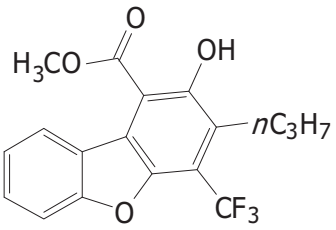
3-Ethyl-2-hydroxy-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b,d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**22c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19d** (0.455 g, 1.50 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.476 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **22c** als farbloser Feststoff (0.156 g, 31%) isoliert; mp = 144-145 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.28 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 3.01 (qq, ^3J = 7.4 Hz, J = 1.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 4.21 (s, 3H, OCH_3), 7.33 (ddd, ^3J = 8.3 Hz, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1H, ArH), 7.50 (ddd, ^3J = 8.4 Hz, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1H, ArH), 7.61 (d, ^3J = 8.5 Hz, 1H, ArH), 8.24 (d, ^3J = 8.3 Hz, 1H, ArH), 11.62 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.1

(CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (CH_2CH_3), 20.8 (q, *J* = 2.7 Hz, $ArCH_2$), 52.5 (OCH_3), 107.8 (*C*), 111.9 (*C*H), 119.3 (q, ^2J = 32.0 Hz, *C*CF_3), 121.6 (*C*), 122.3 (*C*), 122.8 (*C*H), 123.6 (q, ^1J = 276.1 Hz, *C*F_3), 124.7 (*C*H), 128.2 (*C*H), 132.6 (q, *J* = 1.9 Hz, *C*), 146.1 (*C*), 156.8 (*C*), 157.3 (*C*OH), 170.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3431 (w), 3142 (w), 3055 (w), 3012 (w), 2970 (w), 2960 (w), 2939 (w), 2878 (w), 1712 (w), 1667 (m), 1633 (w), 1621 (w), 1600 (w), 1582 (w), 1494 (w), 1455 (m), 1438 (m), 1397 (m), 1347 (m), 1273 (m), 1223 (m), 1202 (m), 1150 (m), 1138 (m), 1116 (s), 1075 (m), 1059 (m), 1035 (m), 1016 (m), 1001 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 338 (M^+, 53), 306 (100), 291 (19), 278 (75), 260 (25), 235 (17); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_4$ (M^+): 338.07604, Gefunden 338.07611; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_4$ (338.28): C, 60.36; H, 3.87. Gefunden: C, 60.23; H, 3.87.

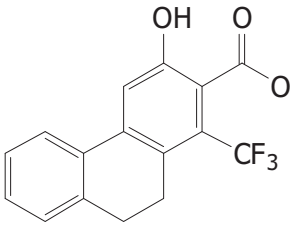
2-Hydroxy-3-*n*propyl-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b,d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**22d**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19d** (0.447 g, 1.48 mmol), Bis-Silylenolether **4d** (0.499 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **22d** als farbloser Feststoff (0.265 g, 51%) isoliert; mp = 167-169 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.58-1.75 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.89-2.99 (m, 2H, $ArCH_2$), 4.21 (s, 3H, OCH_3), 7.33 (ddd, ^3J = 8.2 Hz, ^3J = 7.1 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1H, Ar*H*), 7.50 (ddd, ^3J = 8.3 Hz, ^3J = 7.1 Hz, ^4J = 1.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.61 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1H, Ar*H*), 8.25 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1H, Ar*H*), 11.63 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.1 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.5 (CH_2CH_3), 23.2 (CH_2CH_3), 29.4 (q, *J* = 2.6 Hz, $ArCH_2$), 52.5 (OCH_3), 107.7 (*C*), 111.9 (*C*H), 119.4 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF_3), 121.6 (*C*), 122.4 (*C*), 122.8 (*C*H), 123.6 (q, ^1J = 276.2 Hz, *C*F_3), 124.7 (*C*H), 128.1 (*C*H), 131.4 (q, *J* = 1.8 Hz, *C*), 146.1 (*C*), 156.8 (*C*), 157.5 (*C*OH), 170.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3052 (w), 3015 (w), 2961 (w), 2933 (w), 2875 (w), 1667 (m), 1621 (w), 1599 (w), 1582 (w), 1489 (w), 1469 (m), 1450 (m), 1440 (m), 1396 (m), 1347 (m), 1320 (m), 1272 (m), 1231 (m), 1213 (m), 1201 (m), 1150 (m), 1134 (m), 1117 (s), 1106 (s), 1084 (s), 1038 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 352

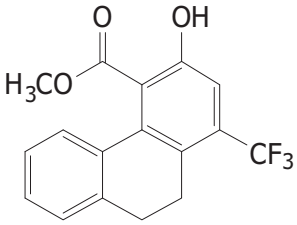
(M^+, 75), 320 (98), 291 (100), 251 (44), 235 (41), 206 (15); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_4$ (M^+): 352.09170, Gefunden 352.09202; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_4$ (352.31): C, 61.37; H, 4.29. Gefunden: C, 61.30; H, 3.89.

3-Hydroxy-1-(trifluormethyl)-9,10-dihydrophenanthren-2-carbonsäuremethylester (**23**):



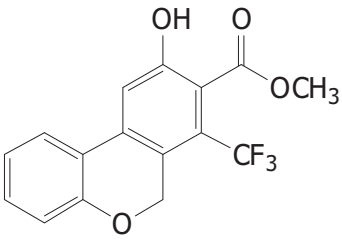
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19e** (0.606 g, 1.93 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **23** als farbloser Feststoff (0.196 g, 32%) isoliert; mp = 134-135 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.78-2.85 (m, 2H, C*H*$_2$), 2.94-3.02 (m, 2H, C*H*$_2$), 3.97 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.24-7.29 (m, 1H, Ar*H*), 7.30-7.37 (m, 2H, Ar*H*), 7.55 (s, 1H, Ar*H*), 7.68-7.73 (m, 1H, Ar*H*), 8.62 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –54.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 26.0 (q, *J* = 3.7 Hz, *C*H$_2$), 28.4 (*C*H$_2$), 53.0 (O*C*H$_3$), 113.0 (q, *J* = 2.8 Hz, *C*), 115.7 (*C*H), 123.9 (q, ^{1}*J* = 275.1 Hz, *C*F$_3$), 124.7 (*C*H), 127.3 (*C*H), 127.5 (q, ^{2}*J* = 30.4 Hz, *C*CF$_3$), 127.9 (*C*H), 129.2 (*C*H), 130.5 (*C*), 132.4 (*C*), 137.9 (*C*), 140.6 (*C*), 156.1 (*C*OH), 169.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3318 (m), 3027 (w), 2964 (w), 2905 (w), 2855 (w), 1699 (m), 1605 (m), 1573 (w), 1491 (w), 1439 (m), 1425 (m), 1327 (m), 1309 (m), 1280 (m), 1246 (m), 1217 (m), 1197 (m), 1186 (m), 1163 (m), 1145 (s), 1122 (s), 1042 (m), 1002 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 322 (M^+, 48), 290 (100), 262 (19), 215 (20), 165 (27); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_3$ (M^+): 322.08113, Gefunden 322.08123; Anal. Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_3$ (322.28): C, 63.36; H, 4.07. Gefunden: C, 63.13; H, 4.14.

3-Hydroxy-1-(trifluormethyl)-9,10-dihydrophenanthren-4-carbonsäuremethylester (**24**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19e** (0.606 g, 1.93 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **24** als gelblicher Feststoff (0.097 g, 16%) isoliert; mp = 102-103 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.83 (s, 4H, C*H*$_2$), 3.68 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.06-7.11 (m, 1H, Ar*H*), 7.19-7.33 (m, 4H, Ar*H*), 9.28 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –61.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.8 (q, *J* = 2.3 Hz, *C*H$_2$), 28.6 (*C*H$_2$), 52.1 (O*C*H$_3$), 113.9 (q, *J* = 6.0 Hz, *C*H), 114.7 (*C*), 125.9 (*C*H), 127.3 (*C*H), 128.3 (*C*H), 128.7 (*C*H), 129.5 (*C*), 132.3 (q, ^{2}*J* = 30.3 Hz, *C*CF$_3$), 133.2 (*C*), 138.2 (*C*), 138.7 (*C*), 157.4 (*C*OH), 171.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3334 (w), 3064 (w), 3032 (w), 3016 (w), 2955 (w), 2907 (w), 2853 (w), 1733 (m), 1609 (w), 1595 (w), 1574 (w), 1502 (w), 1456 (w), 1435 (m), 1412 (m), 1359 (m), 1334 (m), 1275 (m), 1264 (m), 1239 (m), 1219 (m), 1204 (m), 1193 (m), 1172 (m), 1146 (s), 1108 (s), 1093 (s), 1043 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 322 (M^+, 32), 290 (100), 262 (13), 233 (14), 165 (26); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{17}H_{13}F_3O_3$ (M^+): 322.08113, Gefunden 322.08111.

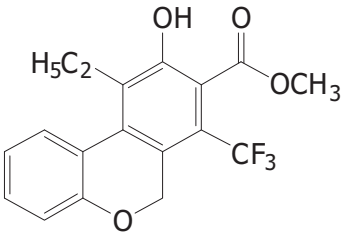
9-Hydroxy-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**25a**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19f** (0.622 g, 1.98 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **25a** als gelblicher Feststoff (0.309 g, 48%) isoliert; mp = 152-153 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.97 (s, 3H, OC*H*$_3$), 5.17 (q, *J* = 1.8 Hz, 2H, C*H*$_2$), 6.93-7.16 (m, 2H, Ar*H*), 7.28-7.38 (m, 1H, Ar*H*), 7.48 (s, 1H, Ar*H*), 7.69 (dd, ^{3}*J* = 7.8 Hz, ^{4}*J* = 1.5 Hz, 1H, Ar*H*), 9.04 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –54.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.1 (O*C*H$_3$), 65.5 (q, *J* = 6.6 Hz, *C*H$_2$), 113.0 (q, ^{3}*J* = 2.8 Hz, *C*), 114.0 (*C*H), 117.5 (*C*H), 121.0 (*C*), 122.7 (*C*H), 123.5 (q, ^{1}*J* = 275.8 Hz, *C*F$_3$), 124.1 (*C*H),

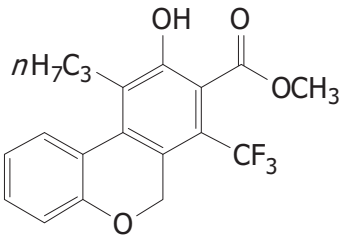
124.6 (*C*), 126.4 (q, ^2J = 32.0 Hz, *C*CF_3), 131.4 (*C*H), 136.3 (*C*), 155.3 (*C*), 157.7 (*C*OH), 169.0 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3307 (w), 3069 (w), 3024 (w), 2962 (w), 2923 (w), 2851 (w), 1698 (m), 1607 (m), 1503 (w), 1483 (m), 1462 (m), 1443 (m), 1423 (m), 1385 (w), 1367 (m), 1332 (m), 1306 (m), 1275 (m), 1260 (m), 1223 (m), 1188 (m), 1150 (m), 1127 (s), 1116 (m), 1045 (m), 1002 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 324 (M^+, 100), 292 (83), 263 (26), 236 (20), 223 (36); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_4$ (M^+): 324.06039, Gefunden 324.05948; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_4$ (324.25): C, 59.27; H, 3.42. Gefunden: C, 58.94; H, 3.64.

10-Ethyl-9-hydroxy-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**25b**):



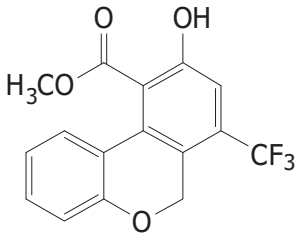
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19f** (0.620 g, 1.97 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.635 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **25b** als gelber Feststoff (0.363 g, 53%) isoliert; mp = 102-103 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.46 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.97 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 5.01 (q, J = 1.7 Hz, 2H, CH_2), 7.06-7.18 (m, 2H, Ar*H*), 7.35 (ddd, ^3J = 7.7 Hz, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.72 (dd, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.2 Hz, 1H, Ar*H*), 9.24 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –53.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 ($ArCH_2CH_3$), 21.6 ($ArCH_2CH_3$), 53.1 (OCH_3), 66.9 (q, J = 6.3 Hz, CH_2), 111.9 (q, ^3J = 2.6 Hz, *C*), 117.5 (*C*H), 122.0 (*C*H), 122.8 (*C*), 123.2 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF_3), 123.9 (q, ^1J = 275.0 Hz, *C*F_3), 127.9 (*C*), 128.0 (*C*H), 130.4 (*C*H), 132.7 (*C*), 134.7 (*C*), 156.6 (*C*), 157.4 (*C*OH), 169.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3270 (w), 3043 (w), 3009 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2871 (w), 1934 (w), 1688 (m), 1592 (m), 1489 (w), 1438 (m), 1410 (m), 1339 (m), 1280 (m), 1267 (m), 1236 (s), 1201 (m), 1165 (m), 1125 (s), 1112 (s), 1061 (m), 1041 (m), 1027 (m), 1001 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 352 (M^+, 84), 319 (15), 292 (100), 249 (10); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_4$ (M^+): 352.09170, Gefunden 352.09095; Anal. Berechnet für $C_{18}H_{15}F_3O_4$ (352.31): C, 61.37; H, 4.29. Gefunden: C, 60.90; H, 4.43.

9-Hydroxy-10-*n*propyl-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**25c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19f** (0.633 g, 2.01 mmol), Bis-Silylenolether **4d** (0.666 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **25c** als bräunlicher Feststoff (0.371 g, 51%) isoliert; mp = 112-113 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.12 (t, ^3J = 6.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.76-1.95 (m, 2H, CH_2CH_3), 2.79-2.93 (m, 2H, $ArCH_2$), 3.97 (s, 3H, OCH_3), 5.01 (q, J = 1.6 Hz, 2H, CH_2), 7.07-7.18 (m, 2H, Ar*H*), 7.35 (ddd, ^3J = 7.7 Hz, ^3J = 7.7 Hz, ^4J = 1.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.64 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 1H, Ar*H*), 9.24 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –53.7 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.3 (CH_2CH_3), 22.5 (CH_2CH_3), 30.4 ($ArCH_2$), 53.1 (OCH_3), 66.8 (q, J = 6.3 Hz, CH_2), 111.9 (q, ^3J = 2.5 Hz, *C*), 117.5 (*C*H), 121.9 (*C*H), 122.8 (*C*), 123.2 (q, ^2J = 31.8 Hz, CCF_3), 123.8 (q, ^1J = 275.3 Hz, CF_3), 128.0 (*C*H), 130.4 (*C*H), 131.7 (*C*), 134.8 (*C*), 136.6 (*C*), 156.6 (*C*), 157.4 (*C*OH), 169.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3291 (w), 3042 (w), 3011 (w), 2963 (w), 2928 (w), 2866 (w), 1936 (w), 1693 (m), 1593 (m), 1558 (w), 1490 (m), 1473 (m), 1451 (m), 1438 (m), 1412 (m), 1347 (m), 1327 (m), 1299 (m), 1233 (m), 1201 (m), 1125 (s), 1113 (s), 1040 (m), 1015 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 366 (M^+, 56), 333 (8), 317 (7), 306 (100), 291 (14); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_4$ (M^+): 366.10735, Gefunden 366.10679; Anal. Berechnet für $C_{19}H_{17}F_3O_4$ (366.33): C, 62.29; H, 4.68. Gefunden: C, 61.77; H, 4.82.

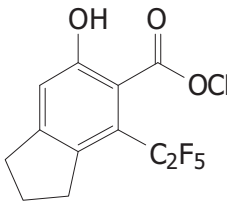
9-Hydroxy-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-10-carbonsäuremethylester (**26**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19f** (0.622 g, 1.98 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **26** als farbloser Feststoff (0.112 g, 18%) isoliert; mp = 115-117 °C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.75 (s, 3H, OCH_3), 5.02-5.07 (m, 2H, CH_2), 6.97-7.19 (m, 3H, Ar*H*), 7.23-7.36 (m, 2H, Ar*H*), 9.31 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –61.4 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$):

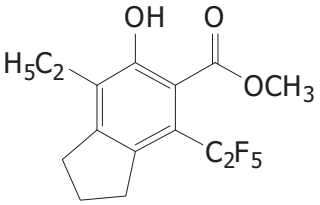
δ = 52.3 (O*C*H$_3$), 65.´4 (q, *J* = 3.7 Hz, *C*H$_2$), 113.8 (q, ^3J = 5.7 Hz, *C*H), 113.8 (*C*), 117.6 (*C*H), 121.6 (*C*H), 122.6 (*C*), 123.1 (q, ^1J = 274.3 Hz, *C*F$_3$), 125.7 (*C*), 128.2 (*C*H), 130.2 (q, ^2J = 31.9 Hz, *C*CF$_3$), 130.5 (*C*H), 133.7 (*C*), 156.0 (*C*), 158.4 (*C*OH), 170.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3235 (w), 3080 (w), 3034 (w), 2958 (w), 2923 (w), 2896 (w), 2855 (w), 1677 (m), 1606 (m), 1581 (m), 1494 (m), 1472 (m), 1441 (m), 1428 (m), 1386 (w), 1351 (m), 1309 (m), 1277 (m), 1235 (m), 1209 (m), 1177 (m), 1158 (m), 1152 (m), 1124 (s), 1112 (s), 1101 (s), 1040 (m), 1027 (m), 1010 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 324 (M$^+$, 48), 292 (100), 264 (18), 236 (15); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_4$ (M$^+$): 324.06039, Gefunden 324.06009; Anal. Berechnet für $C_{16}H_{11}F_3O_4$ (324.25): C, 59.27; H, 3.42. Gefunden: C, 59.37; H, 3.83.

6-Hydroxy-4-(pentafluorethyl)indan-5-carbonsäuremethylester (**27a**):



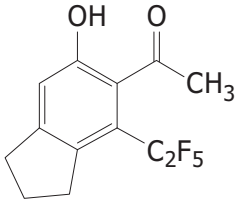
Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19g** (0.607 g, 2.01 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.574 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **27a** als gelblicher Feststoff (0.354 g, 57%) isoliert; mp = 137°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97-2.11 (m, 2H, ArCH$_2$C*H*$_2$), 2.88 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, ArC*H*$_2$), 3.00 (t, ^3J = 7.3 Hz, 2H, ArC*H*$_2$), 3.90 (s, 3H, C*H*$_3$), 7.02 (s, 1H, Ar*H*), 8.20 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –102.1 (C*F*$_2$), –79.1 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.4 (*C*H$_2$), 32.7 (*C*H$_2$), 32.9 (*C*H$_2$), 52.7 (*C*H$_3$), 114.2 (t, ^3J = 3.9 Hz, *C*CC$_2$F$_5$), 116.8 (*C*HCOH), 124.2 (t, ^2J = 23.5 Hz, *C*C$_2$F$_5$), 137.0 (t, ^3J = 4.1 Hz, *C*CC$_2$F$_5$), 151.6 (*C*CHCOH), 156.5 (*C*OH), 169.5 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3329 (m), 3004 (w), 2962 (w), 2853 (w), 1698 (m), 1606 (w), 1447 (m), 1437 (m), 1289 (m), 1191 (m), 1181 (m), 1165 (m), 1133 (m), 1117 (m), 1027 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 310 (M$^+$, 13), 278 (100), 149 (32), 131 (15); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{13}H_{11}F_5O_3$ (M$^+$): 310.06229, Gefunden 310.06187; Anal. Berechnet für $C_{13}H_{11}F_5O_3$ (310.22): C, 50.33; H, 3.57. Gefunden: C, 50.48; H, 3.38.

7-Ethyl-6-hydroxy-4-(pentafluorethyl)indan-5-carbonsäuremethylester (**27b**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19g** (0.456 g, 1.51 mmol), Bis-Silylenolether **4c** (0.480 g, 1.66 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **27b** als gelber Feststoff (0.234 g, 50%) isoliert; mp = 65°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.97-2.11 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.66 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.88 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.02 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.90 (s, 3H, CH_3), 8.48 (s, 1H, OH); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –101.0 (CF_2), –78.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.8 (CH_2CH_3), 21.1 (CH_2), 24.9 (CH_2), 31.2 (CH_2), 33.1 (CH_2), 52.6 (CH_3), 113.4 (t, ^3J = 3.9 Hz, CCC_2F_5), 121.5 (t, ^2J = 23.4 Hz, CC_2F_5), 132.2 (CCH_2CH_3), 136.5 (t, ^3J = 4.1 Hz, CCC_2F_5), 149.7 ($CCCH_2CH_3$), 154.6 (COH), 170.3 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3235 (w), 3012 (w), 2963 (w), 2935 (w), 2874 (w), 1673 (m), 1593 (w), 1463 (w), 1444 (m), 1340 (m), 1292 (m), 1195 (s), 1162 (s), 1119 (m), 1096 (m), 1070 (m), 1050 (m), 1038 (m), 997 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 338 (M^+, 23), 306 (100), 278 (27); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{15}H_{15}F_5O_3$ (M^+): 338.09359, Gefunden 338.09297.

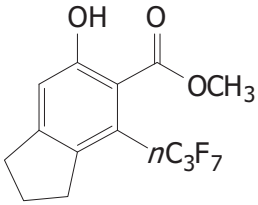
6-Hydroxy-5-(methylcarbonyl)-4-(pentafluorethyl)indan (**27c**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19g** (0.611 g, 2.02 mmol), Bis-Silylenolether **4e** (0.538 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **27c** als farbloser Feststoff (0.240 g, 40%) isoliert; mp = 146°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97-2.10 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.51 (s, 3H, CH_3), 2.80 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2$), 2.97 (t, ^3J = 7.3 Hz, 2H, $ArCH_2$), 6.24 (s, 1H, OH), 6.83 (s, 1H, ArH); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –107.2 (CF_2), –83.0 (CF_3); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.4 (CH_2), 32.1 (CH_2), 32.3 (CH_3), 32.5 (CH_2), 116.3 ($CHCOH$), 120.7 (t, ^2J = 23.4 Hz, CC_2F_5), 128.0 (t, ^3J = 3.9 Hz, CCC_2F_5), 136.1 (t, ^3J = 4.1 Hz, CCC_2F_5), 148.5 ($CCHCOH$), 151.1 (COH), 205.5 (CO); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3254 (w), 2977 (w), 2946 (w), 2894 (w), 2850 (w), 1694 (m), 1605 (w), 1445 (w), 1433 (w), 1304 (m), 1230 (m), 1219 (m), 1198 (m), 1179 (m), 1160 (m), 1130 (m), 1047 (m),

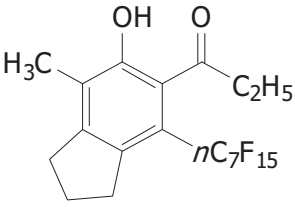
1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 294 (M^+, 21), 279 (100), 231 (14), 133 (7); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{13}H_{11}F_5O_2$ (M^+): 294.06737, Gefunden 294.06718; Anal. Berechnet für $C_{13}H_{11}F_5O_2$ (294.22): C, 53.07; H, 3.77. Gefunden: C, 53.14; H, 3.64.

6-Hydroxy-4-(heptafluorpropyl)indan-5-carbonsäuremethylester (**27d**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19h** (0.705 g, 2.00 mmol), Bis-Silylenolether **4a** (0.573 g, 2.20 mmol) und $TiCl_4$ (0.24 mL, 2.20 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **27d** als farbloser Feststoff (0.294 g, 41%) isoliert; mp = 90°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98-2.11 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.89 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.02 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.88 (s, 3H, CH_3), 7.04 (s, 1H, Ar*H*), 8.37 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (235 MHz, $CDCl_3$): δ = –120.1 (CF_2), –99.5 (CF_2), –80.8 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.4 (CH_2), 32.8 (CH_2), 32.9 (CH_2), 52.7 (CH_3), 114.2 (t, ^3J = 4.2 Hz, CCC_3F_7), 117.1 (*C*HCOH), 124.2 (t, ^2J = 23.5 Hz, CC_3F_7), 137.2 (t, ^3J = 4.3 Hz, CCC_3F_7), 151.7 (*C*CHCOH), 156.8 (*C*OH), 169.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3359 (m), 2966 (w), 2956 (w), 2873 (w), 1712 (s), 1608 (m), 1441 (m), 1342 (m), 1284 (s), 1239 (s), 1215 (s), 1195 (s), 1167 (s), 1106 (s), 962 (s), 950 (s), 732 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 360 (M^+, 16), 328 (100), 209 (8), 181 (24); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{14}H_{11}F_7O_3$ (M^+): 360.05909, Gefunden 360.05893; Anal. Berechnet für $C_{14}H_{11}F_7O_3$ (360.22): C, 46.68; H, 3.08. Gefunden: C, 46.79; H, 2.94.

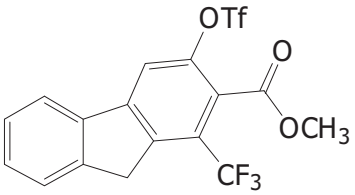
5-(Ethylcarbonyl)-6-hydroxy-7-methyl-4-(pentafluorethyl)indan (**27e**):



Nach Umsetzung von Mono-silylenolether **19j** (0.730 g, 1.32 mmol), Bis-Silylenolether **4h** (0.450 g, 1.65 mmol) und $TiCl_4$ (0.18 mL, 1.65 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV4** wurde Verbindung **27e** als gelber Feststoff (0.227 g, 30%) isoliert; mp = 167°C; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.09 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.99-2.14 (m, 2H, $ArCH_2CH_2$), 2.26 (s, 3H, $ArCH_3$), 2.77 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.88 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 3.02 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 7.95 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR

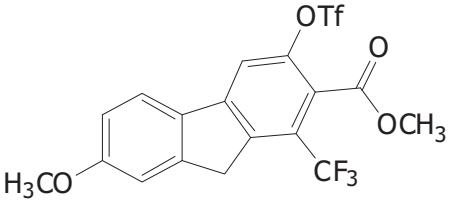
(235 MHz, $CDCl_3$): δ = –125.8 (C*F*$_2$), –122.3 (C*F*$_2$), –121.5 (C*F*$_2$), –121.3 (C*F*$_2$), –118.4 (C*F*$_2$), –102.5 (C*F*$_2$), –80.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.9 (*C*H$_3$), 13.2 (*C*H$_3$), 25.7 (*C*H$_2$), 32.2 (*C*H$_2$), 33.8 (*C*H$_2$), 38.2 (*C*H$_2$), 118.4 (t, ^2J = 23.7 Hz, *C*C$_7$F$_{15}$), 127.6 (*C*), 131.4 (t, ^3J = 4.4 Hz, *C*CC$_7$F$_{15}$), 136.4 (t, ^3J = 4.1 Hz, *C*CC$_7$F$_{15}$), 147.7 (*C*), 151.1 (*C*OH), 204.9 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3333 (w), 2984 (w), 2943 (w), 2881 (w), 1698 (m), 1583 (w), 1367 (w), 1288 (w), 1238 (m), 1198 (s), 1142 (s), 1127 (m), 1097 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 572 (M$^+$, 18), 543 (100), 503 (13), 495 (25); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{20}H_{15}F_{15}O_2$ (M$^+$): 572.08270, Gefunden 572.08315.

1-(Trifluormethyl)-3-(trifluormethansulfonyloxy)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**28a**):



Nach Umsetzung von Verbindung **20a** (0.094 g, 0.305 mmol), Pyridin (0.047 g, 0.6 mmol) und Trifluormethansulfon-säureanhydrid (0.102 g, 0.36 mmol) in CH_2Cl_2 (3 mL) nach **AAV6** wurde Verbindung **28a** als farbloser Feststoff (0.125 g, 95%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.00 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.15 (s, 2H, C*H*$_2$), 7.43-7.50 (m, 2H, Ar*H*), 7.59-7.63 (m, 1H, Ar*H*), 7.80-7.84 (m, 1H, Ar*H*), 7.86 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –58.7 (C*F*$_3$), –73.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.9 (*C*H$_2$), 53.4 (O*C*H$_3$), 115.7 (*C*H), 120.9 (*C*H), 123.9 (*C*), 125.2 (*C*H), 126.0 (q, ^2J = 33.4 Hz, *C*CF$_3$), 127.6 (*C*H), 129.6 (*C*H), 137.9 (*C*), 141.2 (*C*), 143.6 (*C*), 145.7 (*C*), 146.6 (*C*), 164.0 (*C*O).

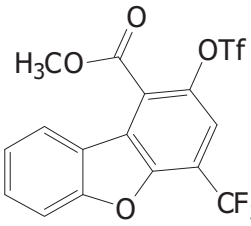
1-(Trifluormethyl)-7-methoxy-3-(trifluormethansulfonyloxy)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**28b**):



Nach Umsetzung von Verbindung **20l** (0.196 g, 0.579 mmol), Pyridin (0.092 g, 1.16 mmol) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.197 g, 0.7 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) nach **AAV6** wurde Verbindung **28b** als farbloser Feststoff (0.266 g, 98%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz,

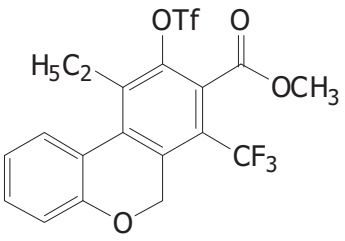
$CDCl_3$): δ = 3.89 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.98 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.08 (s, 2H, C*H*$_2$), 6.99 (dd, ^3J = 8.5 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1H, Ar*H*), 7.11 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.67-7.73 (m, 2H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –73.6 (C*F*$_3$), –58.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 36.9 (q, ^4J = 2.6 Hz, *C*H$_2$), 53.4 (O*C*H$_3$), 55.6 (O*C*H$_3$), 110.1 (*C*H), 114.3 (*C*H), 114.6 (*C*H), 121.9 (*C*H), 122.6 (*C*), 125.7 (q, ^2J = 33.5 Hz, *C*CF$_3$), 130.8 (*C*), 140.6 (q, ^3J = 2.0 Hz, *C*), 145.8 (*C*), 145.9 (*C*), 146.7 (*C*), 161.4 (*C*), 164.1 (*C*O).

4-(Trifluormethyl)-2-(trifluormethansulfonyloxy)dibenzo[*b*,*d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**28c**):



Nach Umsetzung von Verbindung **22a** (0.161 g, 0.52 mmol), Pyridin (0.082 g, 1.04 mmol) und Trifluormethansulfonsäureanhydrid (0.176 g, 0.62 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) nach **AAV6** wurde Verbindung **28c** als farbloser Feststoff (0.211 g, 92%) isoliert; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.16 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.39-7.48 (m, 1H, Ar*H*), 7.58-7.73 (m, 3H, Ar*H*), 8.18 (d, ^3J = 8.0 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –73.2 (C*F*$_3$), –61.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 53.3 (O*C*H$_3$), 112.3 (*C*H), 116.5 (*C*), 117.6 (q, ^2J = 36.0 Hz, *C*CF$_3$), 117.7 (q, ^3J = 4.7 Hz, *C*H), 120.9 (*C*), 121.7 (q, ^1J = 273.1 Hz, *C*F$_3$), 124.2 (*C*H), 124.2 (*C*H), 126.7 (*C*), 130.4 (*C*H), 141.7 (*C*), 150.9 (*C*), 157.8 (*C*), 163.3 (*C*O).

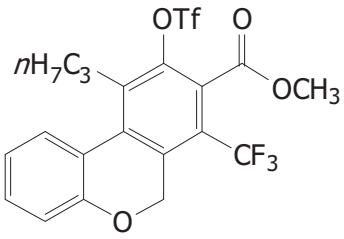
10-Ethyl-7-(trifluormethyl)-9-(trifluormethansulfonyloxy)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**28d**):



Nach Umsetzung von Verbindung **25b** (0.137 g, 0.391 mmol), Pyridin (0.063 g, 0.8 mmol) und Trifluormethansulfon-säureanhydrid (0.135 g, 0.48 mmol) in CH_2Cl_2 (4 mL) nach **AAV6** wurde Verbindung **28d** als farbloser Feststoff (0.185 g, 98%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.35 (t, ^3J = 7.5 Hz, 3H, CH$_2$C*H*$_3$), 3.15 (q, ^3J = 7.5 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 3.96 (s, 3H, OC*H*$_3$), 5.07 (q, *J* = 1.4 Hz, 2H, ArC*H*$_2$), 7.13-7.20 (m, 2H, Ar*H*), 7.36-7.43 (m, 1H, Ar*H*), 7.61-7.66 (m, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$):

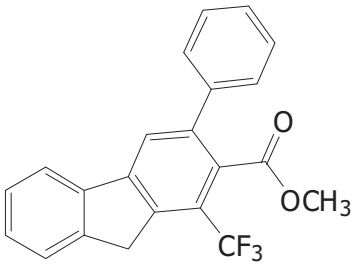
δ = –55.7 (CF_3), –73.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (CH_2CH_3), 22.0 (CH_2CH_3), 53.4 (OCH_3), 66.3 (q, J = 5.6 Hz, $ArCH_2$), 117.8 (*C*H), 121.9 (*C*), 122.6 (*C*H), 123.2 (q, ^2J = 32.3 Hz, CCF_3), 126.2 (*C*), 127.5 (*C*H), 131.1 (*C*H), 135.1 (*C*), 136.3 (*C*), 138.9 (*C*), 144.0 (*C*), 156.9 (*C*), 163.7 (*C*O).

10-*n*Propyl-7-(trifluormethyl)-9-(trifluormethansulfonyloxy)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**28e**):



Nach Umsetzung von Verbindung **25c** (0.073 g, 0.199 mmol), Pyridin (0.032 g, 0.4 mmol) und Trifluormethansulfon-säureanhydrid (0.068 g, 0.24 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) nach **AAV6** wurde Verbindung **28e** als farbloser Feststoff (0.094 g, 95%) isoliert; ^{1}H NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.03 (t, ^3J = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.61-1.80 (m, 2H, CH_2), 3.01-3.13 (m, 2H, CH_2), 3.95 (s, 3H, OCH_3), 5.06 (q, J = 1.4 Hz, 2H, $ArCH_2$), 7.12-7.21 (m, 2H, Ar*H*), 7.34-7.44 (m, 1H, Ar*H*), 7.55-7.62 (m, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.7 (CF_3), –73.0 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (CH_2CH_3), 22.8 (CH_2), 30.6 (CH_2), 53.4 (OCH_3), 66.3 (q, J = 5.6 Hz, $ArCH_2$), 117.8 (*C*H), 122.0 (*C*), 122.5 (*C*H), 123.1 (q, ^2J = 32.3 Hz, CCF_3), 126.1 (*C*), 127.4 (*C*H), 131.1 (*C*H), 135.2 (*C*), 136.2 (*C*), 137.7 (*C*), 144.0 (*C*), 156.9 (*C*), 163.7 (*C*O).

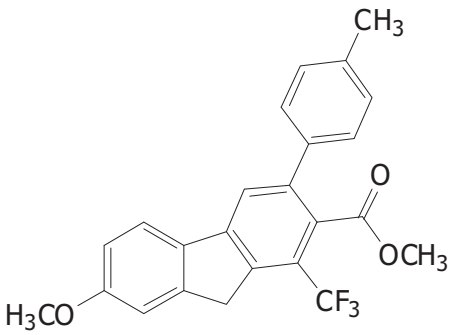
3-Phenyl-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**30a**):



Nach Umsetzung von Triflat **28a** (0.108 g, 0.252 mmol), Phenylboronsäure (**29a**) (0.040 g, 0.33 mmol), Kaliumphosphat (0.086 g, 0.40 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.009 g, 0.008 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30a** als farbloser Feststoff (0.061 g, 68%) isoliert; mp = 124 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.65 (s, 3H, OCH_3), 4.18 (s, 2H, CH_2), 7.39-7.47 (m, 7H, Ar*H*), 7.58-7.64 (m, 1H, Ar*H*), 7.78-7.83 (m, 1H, Ar*H*), 7.92 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –57.9 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.1 (q, J = 2.6 Hz, CH_2), 52.4 (OCH_3), 120.4

(*C*H), 124.1 (q, ^{1}J = 271.7 Hz, *C*F_3), 124.1 (q, ^{2}J = 32.2 Hz, *C*CF_3), 124.4 (*C*H), 125.0 (*C*H), 127.2 (*C*H), 128.0 (*C*H), 128.3 (*C*H), 128.4 (*C*H), 128.7 (*C*H), 129.7 (q, *J* = 2.6 Hz, *C*), 139.1 (*C*), 139.5 (*C*), 140.2 (q, *J* = 2.2 Hz, *C*), 140.4 (*C*), 143.5 (*C*), 144.2 (*C*), 168.4 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 3009 (w), 2948 (w), 2852 (w), 1723 (s), 1614 (w), 1498 (w), 1479 (w), 1451 (w), 1431 (m), 1403 (m), 1365 (m), 1297 (m), 1284 (m), 1263 (m), 1218 (m), 1204 (m), 1187 (m), 1171 (m), 1155 (m), 1142 (m), 1117 (s), 1041 (m), 1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 368 (M^+, 100), 337 (68), 317 (14), 309 (57), 288 (19), 239 (31); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{15}F_3O_2$ (M^+): 368.10187, Gefunden 368.10217.

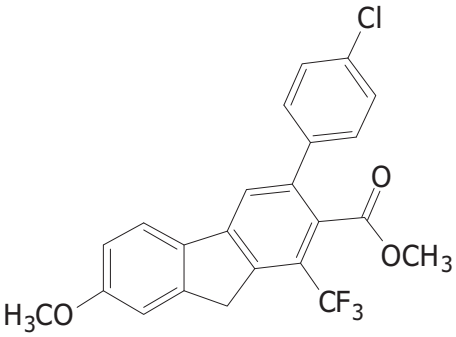
7-Methoxy-3-(4-tolyl)-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**30b**):



Nach Umsetzung von Triflat **28b** (0.071 g, 0.151 mmol), 4-Tolylboronsäure (**29b**) (0.027 g, 0.20 mmol), Kaliumphosphat (0.051 g, 0.24 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.006 g, 0.005 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30b** als farbloser Feststoff (0.053 g, 85%) isoliert; mp = 118-120 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.42 (s, 3H, C*H*$_3$), 3.66 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.88 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.12 (s, 2H, C*H*$_2$), 6.96 (dd, ^{3}J = 8.5 Hz, ^{4}J = 2.4 Hz, 1H, Ar*H*), 7.13 (d, ^{4}J = 2.0 Hz, 1H, Ar*H*), 7.24 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, Ar*H*), 7.32 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 2H, Ar*H*), 7.67 (d, ^{3}J = 8.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.77 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –57.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (*C*H$_3$), 37.1 (q, *J* = 2.6 Hz, *C*H$_2$), 52.4 (O*C*H$_3$), 55.5 (O*C*H$_3$), 110.1 (*C*H), 113.7 (*C*H), 121.2 (*C*H), 123.5 (*C*H), 123.9 (q, ^{2}J = 31.8 Hz, *C*CF_3), 124.1 (q, ^{1}J = 274.9 Hz, *C*F_3), 128.4 (*C*), 128.5 (*C*H), 129.0 (*C*H), 132.1 (*C*), 136.8 (*C*), 137.7 (*C*), 139.5 (q, *J* = 2.6 Hz, *C*), 140.5 (*C*), 144.2 (*C*), 145.5 (*C*), 160.5 (*C*), 168.6 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3000 (w), 2949 (w), 2923 (w), 2837 (w), 1733 (m), 1713 (m), 1610 (m), 1584 (w), 1557 (w), 1518 (w), 1489 (m), 1449 (m), 1426 (m), 1401 (m), 1363 (m), 1311 (m), 1298 (m), 1285 (m), 1259 (m), 1208 (m), 1173 (m), 1150 (s), 1117 (s), 1042 (m), 1024 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 412 (M^+, 100), 381 (40), 353 (18); HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet für $C_{24}H_{18}F_3O_3$ ($(M-H)^-$): 411.1214,

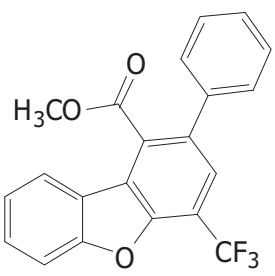
Gefunden 411.1221.

7-Methoxy-3-(4-chlor-phenyl)-1-(trifluormethyl)-9*H*-fluoren-2-carbonsäuremethylester (**30c**):



Nach Umsetzung von Triflat **28b** (0.071 g, 0.151 mmol), 4-Chlor-phenylboronsäure (**29c**) (0.031 g, 0.20 mmol), Kaliumphosphat (0.051 g, 0.24 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.006 g, 0.005 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30c** als farbloser Feststoff (0.046 g, 71%) isoliert; mp = 134-136 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.66 (s, 3H, OC*H*$_3$), 3.88 (s, 3H, OC*H*$_3$), 4.12 (s, 2H, C*H*$_2$), 6.96 (dd, ^{3}J = 8.5 Hz, ^{4}J = 2.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.13 (d, ^{4}J = 2.0 Hz, 1H, Ar*H*), 7.32-7.46 (m, 4H, Ar*H*), 7.68 (d, ^{3}J = 8.5 Hz, 1H, Ar*H*), 7.73 (s, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –57.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 37.1 (q, *J* = 2.6 Hz, *C*H$_2$), 52.5 (O*C*H$_3$), 55.5 (O*C*H$_3$), 110.1 (*C*H), 113.8 (*C*H), 121.3 (*C*H), 123.2 (*C*H), 124.0 (q, ^{1}J = 274.9 Hz, *C*F$_3$), 124.1 (q, ^{2}J = 32.1 Hz, *C*CF$_3$), 128.4 (q, *J* = 2.6 Hz, *C*), 128.5 (*C*H), 130.0 (*C*H), 131.9 (*C*), 134.2 (*C*), 138.1 (*C*), 139.2 (*C*), 140.1 (q, *J* = 2.2 Hz, *C*), 144.4 (*C*), 145.5 (*C*), 160.6 (*C*), 168.3 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3003 (w), 2951 (w), 2836 (w), 1732 (m), 1609 (m), 1585 (w), 1556 (w), 1488 (m), 1449 (m), 1427 (m), 1395 (m), 1364 (m), 1311 (m), 1296 (m), 1287 (m), 1266 (m), 1210 (m), 1174 (m), 1151 (m), 1117 (s), 1088 (m), 1040 (m), 1020 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 432 (M^+, 100), 401 (24), 373 (13), 366 (14), 199 (12); HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet für $C_{23}H_{17}ClF_3O_3$ ($(M+H)^+$): 433.0813, Gefunden 433.0808.

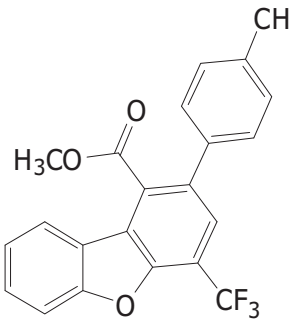
2-Phenyl-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b*,*d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**30d**):



Nach Umsetzung von Triflat **28c** (0.090 g, 0.203 mmol), Phenylboronsäure (**29a**) (0.032 g, 0.26 mmol), Kaliumphosphat (0.068 g, 0.32 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.007 g, 0.006 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30d** als farbloser Feststoff (0.068 g,

90%) isoliert; mp = 101 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.76 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.37-7.51 (m, 6H, Ar*H*), 7.54-7.62 (m, 1H, Ar*H*), 7.67-7.68 (m, 2H, Ar*H*), 7.98 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –61.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 52.5 (O*C*H$_3$), 112.2 (*C*H), 116.0 (q, ^{2}J = 34.5 Hz, *C*CF$_3$), 121.4 (*C*), 122.6 (*C*H), 122.8 (q, ^{1}J = 271.4 Hz, *C*F$_3$), 123.7 (*C*H), 124.0 (*C*), 125.7 (q, ^{3}J = 4.4 Hz, *C*H), 127.9 (*C*H), 128.5 (*C*H), 128.6 (*C*H), 129.0 (*C*H), 129.2 (*C*), 135.5 (*C*), 139.3 (*C*), 151.4 (*C*), 157.1 (*C*), 168.1 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3084 (w), 3037 (w), 2996 (w), 2945 (w), 2927 (w), 2854 (w), 1725 (m), 1599 (w), 1485 (m), 1475 (m), 1451 (w), 1430 (m), 1405 (m), 1359 (m), 1324 (m), 1308 (m), 1288 (m), 1270 (m), 1243 (m), 1212 (m), 1189 (m), 1157 (m), 1145 (m), 1116 (s), 1106 (s), 1075 (m), 1042 (m), 1026 (m), 1014 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 370 (M$^+$, 100), 339 (82), 291 (26), 242 (16); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{21}H_{13}F_3O_3$ (M$^+$): 370.08113, Gefunden 370.08086.

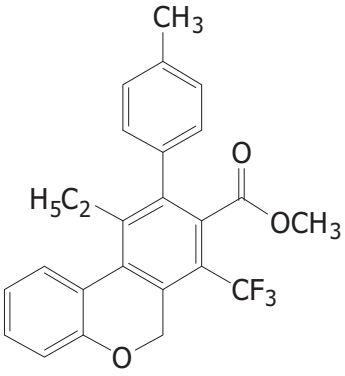
2-(4-Tolyl)-4-(trifluormethyl)dibenzo[*b,d*]furan-1-carbonsäuremethylester (**30e**):



Nach Umsetzung von Triflat **28c** (0.089 g, 0.200 mmol), 4-Tolylboronsäure (**29b**) (0.035 g, 0.26 mmol), Kaliumphosphat (0.068 g, 0.32 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.007 g, 0.006 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30e** als farbloser Feststoff (0.076 g, 99%) isoliert; mp = 108-109 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.43 (s, 3H, ArC*H*$_3$), 3.80 (s, 3H, OC*H*$_3$), 7.24-7.30 (m, 2H, Ar*H*), 7.31-7.37 (m, 2H, Ar*H*), 7.37-7.43 (m, 1H, Ar*H*), 7.57 (ddd, ^{3}J = 8.4 Hz, ^{3}J = 7.3 Hz, ^{4}J = 1.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.70 (d, ^{3}J = 8.3 Hz, 1H, Ar*H*), 7.74 (s, 1H, Ar*H*), 7.97 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –61.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.2 (Ar*C*H$_3$), 52.6 (O*C*H$_3$), 112.2 (*C*H), 116.0 (q, ^{2}J = 34.4 Hz, *C*CF$_3$), 121.5 (*C*), 122.5 (*C*H), 122.8 (q, ^{1}J = 272.2 Hz, *C*F$_3$), 123.7 (*C*H), 123.9 (*C*), 125.7 (q, ^{3}J = 4.4 Hz, *C*H), 128.4 (*C*H), 128.9 (*C*H), 129.4 (*C*), 129.1 (*C*H), 135.4 (*C*), 136.4 (*C*), 137.8 (*C*), 151.2 (q, *J* = 1.8 Hz, *C*), 157.1 (*C*), 168.2 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3077 (w), 2959 (w), 2917 (w), 2851 (w), 2748 (w), 2529 (w), 1730 (m), 1658 (m), 1583 (m), 1467 (w), 1423 (m), 1380 (w), 1356 (m), 1277 (m), 1243 (s), 1212

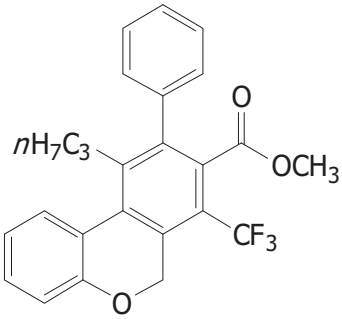
(s), 1166 (s), 1152 (s), 1115 (m), 1071 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 384 (M^+, 100), 353 (67), 255 (13); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{22}H_{15}F_3O_3$ (M^+): 384.09678, Gefunden 384.09696.

10-Ethyl-9-(4-tolyl)-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**30f**):



Nach Umsetzung von Triflat **28d** (0.075 g, 0.155 mmol), 4-Tolylboronsäure (**29b**) (0.035 g, 0.26 mmol), Kaliumphosphat (0.068 g, 0.32 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.007 g, 0.006 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30f** als farbloser Feststoff (0.063 g, 95%) isoliert; mp = 131-132 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.02 (t, ^3J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 2.41 (s, 3H, OCH_3), 2.80 (q, ^3J = 7.4 Hz, 2H, CH_2CH_3), 3.45 (s, 3H, OCH_3), 5.09-5.13 (m, 2H, $ArCH_2$), 7.07-7.17 (m, 4H, Ar*H*), 7.21 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H, Ar*H*), 7.29-7.37 (m, 1H, Ar*H*), 7.75 (dd, ^3J = 7.9 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.3 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.2 (CH_2CH_3), 21.3 (CH_3), 24.4 (CH_2CH_3), 52.1 (OCH_3), 66.5 (q, J = 5.1 Hz, $ArCH_2$), 117.5 (*C*H), 119.6 (q, ^2J = 31.2 Hz, *C*CF_3), 122.0 (*C*H), 123.1 (*C*), 123.8 (q, ^1J = 275.4 Hz, *C*F_3), 127.6 (*C*H), 128.4 (*C*H), 130.0 (*C*H), 130.0 (*C*H), 132.2 (*C*), 132.2 (*C*), 134.0 (*C*), 134.5 (*C*), 137.6 (*C*), 141.3 (*C*), 143.6 (*C*), 157.0 (*C*), 167.8 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3033 (w), 2981 (w), 2942 (w), 2923 (w), 2876 (w), 2852 (w), 1721 (m), 1606 (w), 1584 (w), 1573 (w), 1556 (w), 1514 (w), 1487 (w), 1465 (m), 1446 (w), 1438 (w), 1421 (w), 1409 (w), 1378 (w), 1342 (m), 1331 (m), 1303 (m), 1271 (w), 1238 (m), 1207 (m), 1186 (m), 1173 (m), 1148 (m), 1117 (s), 1062 (m), 1040 (m), 1025 (m), 1015 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 426 (M^+, 100), 397 (14), 391 (12); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{25}H_{21}F_3O_3$ (M^+): 426.14373, Gefunden 426.14365.

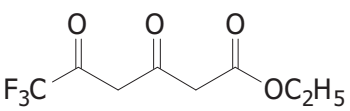
10-*n*Propyl-9-(4-tolyl)-7-(trifluormethyl)-6*H*-benzo[*c*]chromen-8-carbonsäuremethylester (**30g**):



Nach Umsetzung von Triflat **28e** (0.079 g, 0.158 mmol), Phenylboronsäure (**29a**) (0.032 g, 0.26 mmol), Kaliumphosphat (0.068 g, 0.32 mmol) und Palladium(0)-tetrakis-(triphenylphospin) (0.007 g, 0.006 mmol) in Dioxan (1 mL) nach **AAV7** wurde Verbindung **30g** als farbloser Feststoff (0.040 g, 59%) isoliert; mp = 111-113 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.79 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.44-1.59 (m, 2H, CH_2), 2.77-2.90 (m, 2H, CH_2), 3.54 (s, 3H, OCH_3), 5.20-5.25 (m, 2H, $ArCH_2$), 7.19-7.29 (m, 2H, Ar*H*), 7.34-7.41 (m, 2H, Ar*H*), 7.41-7.57 (m, 4H, Ar*H*), 7.81 (dd, ^{3}J = 7.9 Hz, ^{4}J = 1.4 Hz, 1H, Ar*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –55.3 (CF_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (CH_2CH_3), 23.7 (CH_2), 33.4 (CH_2), 52.1 (OCH_3), 66.5 (q, *J* = 5.1 Hz, $ArCH_2$), 117.5 (*C*H), 120.1 (q, ^{2}J = 31.2 Hz, CCF_3), 122.0 (*C*H), 123.2 (*C*), 123.7 (q, ^{1}J = 275.3 Hz, CF_3), 127.5 (*C*H), 127.7 (*C*H), 127.9 (*C*H), 130.0 (*C*H), 130.1 (*C*H), 131.9 (q, *J* = 3.0 Hz, *C*), 132.5 (*C*), 134.6 (*C*), 137.1 (*C*), 141.3 (*C*), 142.2 (*C*), 157.0 (*C*), 167.7 (*C*O); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3029 (w), 2992 (w), 2963 (w), 2946 (w), 2928 (w), 2870 (w), 1731 (m), 1605 (w), 1583 (w), 1553 (w), 1488 (m), 1465 (m), 1440 (m), 1421 (w), 1407 (w), 1377 (w), 1341 (m), 1309 (m), 1278 (m), 1233 (m), 1206 (m), 1174 (s), 1151 (m), 1122 (s), 1088 (m), 1076 (m), 1045 (m), 1016 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 426 (M^+, 100), 377 (21), 314 (10); HRMS (ESI-TOF/MS): Berechnet für $C_{25}H_{22}F_3O_3$ ($(M+H)^+$): 427.1516, Gefunden 427.1517.

2.6. Synthese fluorierter 3,5-Diketoester, Pyran-4-one und Pyrazole

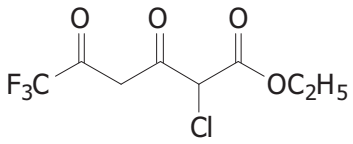
6,6,6-Trifluor-3,5-dioxohexansäureethylester (**32a**):



Nach Umsetzung von Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (1.847 g, 13.0 mmol), Acetessigsäureethylester (**31a**) (1.294 g, 9.94 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung

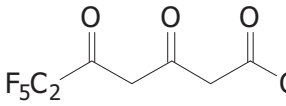
32a durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (1.535 g, 68%) isoliert; bp = 60 °C/0.1 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.48 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.23 (q, ^{3}J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH_3), 6.09 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –76.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (*C*H_3), 44.9 (*C*H_2), 62.0 (*C*H_2 CH_3), 97.2 (q, ^{3}J = 2.2 Hz, *C*H), 117.0 (q, ^{1}J = 282.1 Hz, *C*F_3), 166.2 (*C*), 174.1 (q, ^{2}J = 37.0 Hz, CCF_3), 189.4 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3435 (w), 3119 (w), 2987 (w), 2943 (w), 2913 (w), 2879 (w), 1737 (m), 1660 (m), 1598 (m), 1448 (w), 1409 (w), 1371 (m), 1257 (m), 1148 (s), 1104 (s), 1025 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 226 (M^+, 4), 181 (14), 157 (100), 139 (91), 115 (26), 111 (26); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_8H_{10}F_3O_4$ ($(M+H)^+$): 227.05257, Gefunden 227.05254; Anal. Berechnet für $C_8H_9F_3O_4$ (226.15): C, 42.49; H, 4.01. Gefunden: C, 42.72; H, 3.76.

2-Chlor-6,6,6-trifluor-3,5-dioxohexansäureethylester (**32b**):



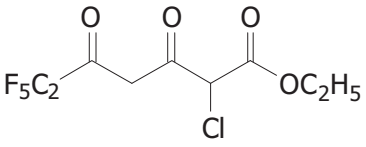
Nach Umsetzung von Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (1.847 g, 13.0 mmol), 2-Chlor-acetessigsäureethylester (**31b**) (1.548 g, 9.41 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32b** durch Destillation als farblose Flüssigkeit (1.338 g, 55%) isoliert; bp = 85-88 °C/1.0 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 4.33 (q, ^{3}J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$), 4.88 (s, 1H, C*H*Cl), 6.36 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –75.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (*C*H_3), 58.5 (*C*HCl), 63.7 (*C*H_2), 95.8 (q, ^{3}J = 2.7 Hz, *C*H), 117.3 (q, ^{1}J = 279.2 Hz, *C*F_3), 164.2 (*C*), 170.4 (q, ^{2}J = 37.6 Hz, CCF_3), 189.9 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3467 (w), 3120 (w), 2987 (w), 2945 (w), 1744 (m), 1665 (m), 1605 (m), 1468 (w), 1447 (w), 1396 (w), 1371 (w), 1267 (m), 1152 (s), 1100 (s), 1018 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 262 (^{37}Cl, M^+, 1), 260 (^{35}Cl, M^+, 4), 178 (53), 139 (100), 94 (59); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_8H_7{}^{35}ClF_3O_4$ ($(M-H)^-$): 258.99904, Gefunden 258.99919; Berechnet für $C_8H_7{}^{37}ClF_3O_4$ ($(M-H)^-$): 260.99638, Gefunden 260.99650; Anal. Berechnet für $C_8H_8ClF_3O_4$ (260.60): C, 36.87; H, 3.09. Gefunden: C, 36.81; H, 3.12.

6,6,7,7,7-Pentafluor-3,5-dioxoheptansäureethylester (**32c**):



Nach Umsetzung von Pentafluorpropionsäureethylester (**6a**) (2.497 g, 13.0 mmol), Acetessigsäureethylester (**31a**) (1.287 g, 9.89 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32c** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (2.017 g, 74%) isoliert; bp = 57-59 °C/1.1 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.48 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.23 (q, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH_3), 6.15 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –124.1 (C*F*$_2$), –82.7 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (*C*H_3), 44.9 (*C*H_2), 62.0 (*C*H_2 CH_3), 98.7 (*C*H), 166.2 (*C*), 175.4 (t, ^{2}J = 26.9 Hz, CCF_2), 189.4 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3119 (w), 2988 (w), 1740 (m), 1651 (m), 1594 (m), 1449 (w), 1411 (w), 1370 (w), 1327 (m), 1197 (s), 1167 (s), 1117 (s), 1016 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 276 (M^+, 2), 231 (10), 189 (95), 169 (9), 157 (100), 115 (34); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_9H_8F_5O_4$ ($(M-H)^-$): 275.03482, Gefunden 275.03539.

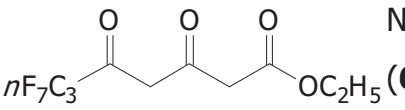
2-Chlor-6,6,7,7,7-pentafluor-3,5-dioxoheptansäureethylester (**32d**):



Nach Umsetzung von Pentafluorpropionsäureethylester (**6a**) (2.497 g, 13.0 mmol), 2-Chlor-acetessigsäureethylester (**31b**) (1.635 g, 9.93 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32d** durch Destillation als farblose Flüssigkeit (2.305 g, 75%) isoliert; bp = 79-81 °C/2.0 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 1.32 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 4.32 (q, ^{3}J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$), 4.89 (s, 1H, C*H*Cl), 6.41 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl3): δ = –123.7 (C*F*$_2$), –82.8 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (*C*H_3), 58.6 (*C*HCl), 63.7 (*C*H_2), 97.4 (t, ^{3}J = 3.8 Hz, *C*H), 164.1 (*C*), 171.5 (t, ^{2}J = 27.3 Hz, CCF_2), 189.9 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3119 (w), 2987 (w), 2946 (w), 2912 (w), 1750 (m), 1659 (m), 1606 (m), 1467 (w), 1448 (w), 1396 (w), 1371 (w), 1326 (m), 1303 (m), 1202 (s), 1166 (s), 1116 (s), 1017 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 312 (^{37}Cl, M^+, 1), 310 (^{35}Cl, M^+, 4), 274 (14), 228 (50), 189 (100), 122 (42); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für

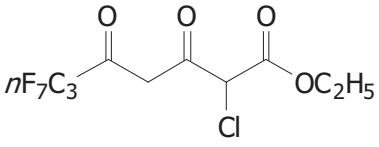
$C_9H_9{}^{35}ClF_5O_4$ ((M+H)$^+$): 311.0104, Gefunden 311.01032.

6,6,7,7,8,8,8-Heptafluor-3,5-dioxooctansäureethylester (**32e**):



Nach Umsetzung von Heptafluorbuttersäureethylester (**6b**) (3.147 g, 13.0 mmol), Acetessigsäureethylester (**31a**) (1.308 g, 10.05 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32e** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (3.151 g, 96%) isoliert; bp = 61-63 °C/1.0 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.48 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.23 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH_3), 6.13 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = −126.9 (C*F*$_2$), −121.8 (C*F*$_2$), −80.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.9 (*C*H_3), 44.7 (*C*H_2), 62.0 (*C*H_2 CH_3), 98.9 (t, ^3J = 3.5 Hz, *C*H), 166.1 (*C*), 175.8 (t, ^2J = 27.1 Hz, CCF_2), 188.9 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2988 (w), 1741 (m), 1650 (m), 1597 (m), 1449 (w), 1411 (w), 1371 (w), 1348 (m), 1320 (m), 1220 (s), 1182 (s), 1123 (s), 1068 (m), 1028 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 326 (M$^+$, 1), 281 (7), 239 (100), 219 (21), 191 (13), 157 (91); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{10}H_{10}F_7O_4$ ((M+H)$^+$): 327.0462, Gefunden 327.0462.

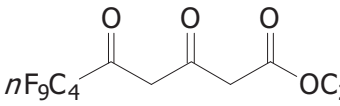
2-Chlor-6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-3,5-dioxooctansäureethylester (**32f**):



Nach Umsetzung von Heptafluorbuttersäureethylester (**6b**) (3.147 g, 13.0 mmol), 2-Chlor-acetessigsäureethylester (**31b**) (1.634 g, 9.93 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32f** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (2.750 g, 77%) isoliert; bp = 60-62 °C/0.5 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 1.32 (t, ^3J = 7.2 Hz, 3H, C*H*$_3$), 4.32 (q, ^3J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$), 4.89 (s, 1H, C*H*Cl), 6.40 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl3): δ = −126.8 (C*F*$_2$), −121.4 (C*F*$_2$), −80.6 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (*C*H_3), 58.5 (*C*HCl), 63.7 (*C*H_2), 97.7 (t, ^3J = 4.2 Hz, *C*H), 164.1 (*C*), 172.0 (t, ^2J = 37.3 Hz, CCF_2), 189.4 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2988 (w), 1752 (m), 1660 (m), 1602 (m), 1469 (w), 1448

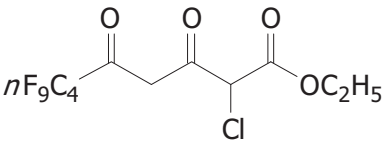
(w), 1432 (w), 1396 (w), 1371 (w), 1348 (m), 1302 (m), 1216 (s), 1182 (s), 1124 (s), 1101 (m), 1069 (m), 1020 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 362 (^{37}Cl, M^+, 1), 360 (^{35}Cl, M^+, 2), 296 (24), 278 (82), 239 (100), 191 (48); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{10}H_8ClF_7O_4$ (M^+): 359.99939, Gefunden 359.99856.

6,6,7,7,8,8,9,9,9-Nonafluor-3,5-dioxononansäureethylester (**32g**):



Nach Umsetzung von Nonafluorvaleriansäureethylester (**6f**) (2.468 g, 8.45 mmol), Acetessigsäureethylester (**31a**) (0.842 g, 6.47 mmol), *n*-Butyllithium (7.8 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (2.74 mL, 19.5 mmol) in THF (16 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32g** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (2.304 g, 95%) isoliert; bp = 65-67 °C/0.7 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.48 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.23 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH_3), 6.14 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –125.9 (C*F*$_2$), –123.4 (C*F*$_2$), –121.0 (C*F*$_2$), –80.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.9 (*C*H_3), 44.7 (*C*H_2), 62.0 (*C*H_2 CH_3), 98.9 (t, ^3J = 3.5 Hz, *C*H), 166.2 (*C*), 176.1 (t, ^2J = 26.8 Hz, CCF_2), 188.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 2988 (w), 1742 (m), 1653 (m), 1596 (m), 1449 (w), 1411 (w), 1371 (w), 1352 (m), 1317 (w), 1225 (s), 1198 (s), 1134 (s), 1114 (s), 1022 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 376 (M^+, 1), 331 (7), 289 (100), 269 (15), 241 (14), 157 (82); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_{11}H_9F_9O_4$ (M^+): 376.03516, Gefunden 376.03603.

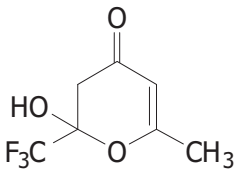
2-Chlor-6,6,7,7,8,8,9,9,9-nonafluor-3,5-dioxononansäureethylester (**32h**):



Nach Umsetzung von Nonafluorvaleriansäureethylester (**6f**) (2.468 g, 8.45 mmol), 2-Chlor-acetessigsäureethylester (**31b**) (1.062 g, 6.45 mmol), *n*-Butyllithium (7.8 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (2.74 mL, 19.5 mmol) in THF (16 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **32h** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (1.977 g, 75%) isoliert; bp = 58-60 °C/0.37 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl3): δ = 1.32 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 4.32 (q, ^3J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$), 4.89 (s, 1H, C*H*Cl), 6.40 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl3): δ = –125.9 (C*F*$_2$),

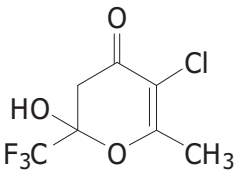
–123.3 (C*F*$_2$), –120.6 (C*F*$_2$), –80.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (*C*H$_3$), 58.5 (*C*HCl), 63.7 (*C*H$_2$), 97.7 (t, ^3J = 4.2 Hz, *C*H), 164.1 (*C*), 172.3 (t, ^2J = 27.6 Hz, CCF_2), 189.3 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3119 (w), 2989 (w), 1753 (m), 1660 (m), 1604 (m), 1467 (w), 1448 (w), 1396 (w), 1371 (w), 1352 (m), 1301 (m), 1226 (s), 1197 (s), 1178 (s), 1134 (s), 1113 (m), 1048 (m), 1019 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 374 (27), 346 (27), 328 (100), 177 (16); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_{11}H_9ClF_9O_4$ ((M+H)$^+$): 411.004, Gefunden 411.0047; Anal. Berechnet für $C_{11}H_8ClF_9O_4$ (410.62): C, 32.18; H, 1.96. Gefunden: C, 32.22; H, 1.96.

2-Hydroxy-6-methyl-2-(trifluormethyl)-2*H*-pyran-4(3*H*)-on (**34a**):



Nach Umsetzung von Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (1.847 g, 13.0 mmol), 2,4-Pentandion (**33a**) (1.001 g, 10.0 mmol), *n*-Butyllithium (8.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (2.81 mL, 20.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **34a** säulenchromatographisch als farbloser Feststoff (0.469 g, 24%) isoliert; mp = 95-97 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.03 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.52 (d, ^2J = 16.6 Hz, 1H, C*H*$_2$), 2.98 (d, ^2J = 16.6 Hz, 1H, C*H*$_2$), 5.50 (s, 1H, C*H*), 8.72 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –84.4 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d6): δ = 20.4 (*C*H$_3$), 39.5 (*C*H$_2$), 97.8 (q, ^2J = 33.4 Hz, *C*C*F*$_3$), 104.5 (*C*H), 121.9 (q, ^1J = 286.0 Hz, *C*F$_3$), 168.8 (*C*), 187.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3212 (w), 3089 (w), 2998 (w), 2968 (w), 2927 (w), 1699 (w), 1660 (m), 1623 (m), 1557 (w), 1438 (m), 1409 (w), 1385 (m), 1364 (w), 1341 (m), 1283 (m), 1260 (m), 1239 (m), 1182 (m), 1127 (s), 1057 (m), 1028 (m), 1005 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 196 (M$^+$, 15), 181 (5), 139 (16), 127 (39), 85 (30), 69 (51), 43 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_7H_7F_3O_3$ (M$^+$): 196.03418, Gefunden 196.03445; Anal. Berechnet für $C_7H_7F_3O_3$ (196.12): C, 42.87; H, 3.60. Gefunden: C, 43.06; H, 3.50.

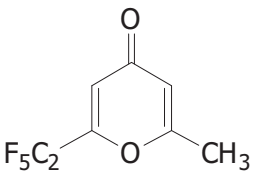
5-Chlor-2-hydroxy-6-methyl-2-(trifluormethyl)-2*H*-pyran-4(3*H*)-on (**34b**):



Nach Umsetzung von Trifluoressigsäureethylester (**6e**) (1.847 g, 13.0 mmol), 3-Chlor-2,4-Pentandion (**33b**) (1.336 g, 9.93 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und

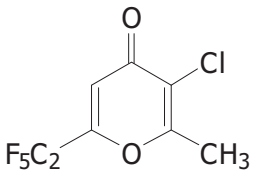
Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **34b** säulenchromatographisch als farbloser Feststoff (1.017 g, 44%) isoliert; mp = 127-128 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.24 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.80 (d, ^{2}J = 16.6 Hz, 1H, C*H*$_2$), 3.35 (d, ^{2}J = 16.6 Hz, 1H, C*H*$_2$), 9.13 (s, 1H, O*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –84.3 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 19.2 (*C*H$_3$), 40.4 (*C*H$_2$), 97.7 (q, ^{2}J = 33.9 Hz, *C*CF$_3$), 110.6 (*C*H), 121.5 (q, ^{1}J = 285.8 Hz, *C*F$_3$), 165.3 (*C*), 180.8 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3249 (w), 3004 (w), 2945 (w), 1672 (m), 1597 (m), 1557 (w), 1424 (w), 1410 (w), 1386 (m), 1337 (m), 1293 (m), 1247 (m), 1221 (m), 1193 (s), 1139 (s), 1073 (m), 1031 (s), 1019 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 232 (^{37}Cl, M$^+$, 6), 230 (^{35}Cl, M$^+$, 20), 195 (32), 179 (37), 161 (66), 119 (33), 69 (53), 43 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_7H_6{}^{35}ClF_3O_3$ (M$^+$): 229.99521, Gefunden 229.99569; Anal. Berechnet für $C_7H_6ClF_3O_3$ (230.57): C, 36.46; H, 2.62. Gefunden: C, 36.69; H, 2.46.

2-Methyl-6-(pentafluorethyl)-4*H*-pyran-4-on (**35a**):



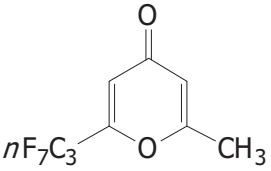
Nach Umsetzung von Pentafluorpropionsäuremethylester (**6g**) (2.315 g, 13.0 mmol), 2,4-Pentandion (**33a**) (0.941 g, 9.40 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35a** durch Destillation als farbloser Feststoff (1.205 g, 52%) isoliert; bp = 72-74 °C/4.9 Torr; mp = 61-62 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.32 (d, ^{4}J = 0.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 6.41 (dd, ^{4}J = 2.3 Hz, ^{4}J = 0.8 Hz, 1H, C*H*), 6.95 (d, ^{4}J = 2.3 Hz, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –120.9 (C*F*$_2$), –82.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d6): δ = 18.9 (*C*H$_3$), 115.3 (*C*H), 116.5 (t, ^{3}J = 3.3 Hz, *C*H), 151.0 (t, ^{2}J = 29.2 Hz, *C*CF$_2$), 167.2 (*C*), 176.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3250 (w), 3051 (w), 2978 (w), 2925 (w), 2851 (w), 1682 (m), 1661 (m), 1629 (m), 1612 (m), 1444 (w), 1436 (w), 1406 (m), 1388 (w), 1344 (w), 1330 (m), 1259 (m), 1231 (w), 1214 (m), 1194 (s), 1174 (s), 1169 (s), 1110 (s), 1042 (m), 1001 (m), 923 (s), 916 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 228 (M$^+$, 78), 200 (5), 181 (6), 131 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_8H_6F_5O_2$ ((M+H)$^+$): 229.02825, Gefunden 229.02832.

3-Chlor-2-methyl-6-(pentafluorethyl)-4*H*-pyran-4-on (**35b**):



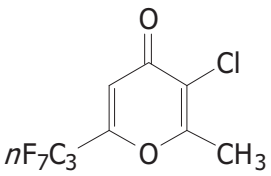
Nach Umsetzung von Pentafluorpropionsäuremethylester (**6g**) (2.315 g, 13.0 mmol), 3-Chlor-2,4-Pentandion (**33b**) (1.298 g, 9.65 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35b** durch Destillation als farblose Flüssigkeit (1.537 g, 57%) isoliert; bp = 58-60 °C/1.0 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.51 (s, 3H, C*H*$_3$), 7.25 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –120.2 (C*F*$_2$), –82.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d6): δ = 18.9 (*C*H$_3$), 115.5 (t, ^{3}J = 3.4 Hz, *C*H), 123.2 (*C*H), 150.1 (t, ^{2}J = 29.7 Hz, CCF_2), 164.3 (*C*), 170.8 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3081 (w), 1670 (s), 1597 (m), 1434 (w), 1397 (m), 1334 (m), 1318 (m), 1205 (s), 1170 (m), 1109 (s), 1075 (w), 1032 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 264 (^{37}Cl, M$^+$, 33), 262 (^{35}Cl, M$^+$, 100), 215 (9), 189 (24), 165 (82), 69 (33); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_8H_5{}^{35}ClF_5O_2$ ((M+H)$^+$): 262.98927, Gefunden 262.98946.

6-(*n*Heptafluorpropyl)-2-methyl-4*H*-pyran-4-on (**35c**):



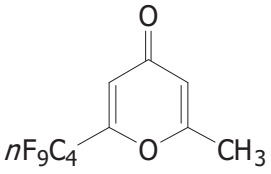
Nach Umsetzung von Heptafluorbuttersäureethylester (**6b**) (3.147 g, 13.0 mmol), 2,4-Pentandion (**33a**) (0.932 g, 9.31 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35c** durch Destillation als farbloser Feststoff (0.694 g, 25%) isoliert; bp = 63-67 °C/2.0 Torr; mp = 62-64 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.33 (d, ^{4}J = 0.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 6.43 (dd, ^{4}J = 2.3 Hz, ^{4}J = 0.8 Hz, 1H, C*H*), 7.00 (d, ^{4}J = 2.3 Hz, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –126.7 (C*F*$_2$), –118.3 (C*F*$_2$), –80.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 19.0 (*C*H$_3$), 115.3 (*C*H), 116.8 (t, ^{3}J = 2.3 Hz, *C*H), 151.0 (t, ^{2}J = 29.7 Hz, CCF_2), 167.2 (*C*), 176.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3079 (w), 3049 (w), 1665 (s), 1628 (m), 1612 (m), 1443 (w), 1407 (m), 1393 (w), 1350 (m), 1280 (w), 1225 (s), 1200 (s), 1175 (s), 1121 (s), 1070 (w), 1031 (w), 921 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 278 (M$^+$, 74), 231 (11), 219 (7), 131 (100); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_9H_6F_7O_2$ ((M+H)$^+$): 279.02505, Gefunden 279.02538.

3-Chlor-6-(*n*heptafluorpropyl)-2-methyl-4*H*-pyran-4-on (**35d**):



Nach Umsetzung von Heptafluorbuttersäureethylester (**6b**) (3.147 g, 13.0 mmol), 3-Chlor-2,4-Pentandion (**33b**) (1.267 g, 9.42 mmol), *n*-Butyllithium (12.0 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (4.22 mL, 30.0 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35d** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (1.358 g, 46%) isoliert; bp = 72-74 °C/1.0 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.52 (s, 3H, C*H*$_3$), 7.28 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = −126.5 (C*F*$_2$), −117.8 (C*F*$_2$), −80.1 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d6): δ = 18.2 (*C*H$_3$), 115.8 (t, ^{3}J = 3.6 Hz, *C*H), 123.3 (*C*H), 150.1 (t, ^{2}J = 29.8 Hz, CCF$_2$), 164.3 (*C*), 170.7 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3080 (w), 1669 (s), 1598 (m), 1396 (m), 1312 (w), 1226 (s), 1210 (s), 1185 (s), 1122 (s), 1098 (w), 1068 (m), 1008 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 314 (^{37}Cl, M$^+$, 33), 312 (^{35}Cl, M$^+$, 100), 265 (12), 239 (23), 219 (8), 165 (93), 69 (30); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_9H_5{}^{35}ClF_7O_2$ ((M+H)$^+$): 312.98608, Gefunden 312.98633.

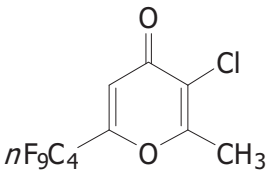
2-Methyl-6-(*n*nonafluorbutyl)-4*H*-pyran-4-on (**35e**):



Nach Umsetzung von Nonafluorvaleriansäuremethylester (**6h**) (2.458 g, 8.84 mmol), 2,4-Pentandion (**33a**) (0.716 g, 7.15 mmol), *n*-Butyllithium (8.2 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (2.87 mL, 20.4 mmol) in THF (25 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35e** durch Destillation als gelblicher Feststoff (1.573 g, 67%) isoliert; bp = 75-77 °C/1.4 Torr; mp = 41-42 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.33 (d, ^{4}J = 0.7 Hz, 3H, C*H*$_3$), 6.43 (dd, ^{4}J = 2.2 Hz, ^{4}J = 0.8 Hz, 1H, C*H*), 6.99 (d, ^{4}J = 2.3 Hz, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = −125.9 (C*F*$_2$), −123.2 (C*F*$_2$), −117.5 (C*F*$_2$), −80.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO-d6): δ = 18.9 (*C*H$_3$), 115.3 (*C*H), 116.9 (t, ^{3}J = 3.5 Hz, *C*H), 151.1 (t, ^{2}J = 29.4 Hz, CCF$_2$), 167.2 (*C*), 176.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3073 (w), 3049 (w), 1666 (s), 1630 (m), 1611 (m), 1441 (w), 1405 (m), 1351 (m), 1347 (m), 1220 (s), 1191 (s), 1174 (s), 1135 (s), 1105 (m), 1039 (m), 1014 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 328 (M$^+$, 64), 281 (16), 162 (5), 131 (100); HRMS (EI, 70eV): Berechnet für $C_{10}H_5F_9O_2$ (M$^+$):

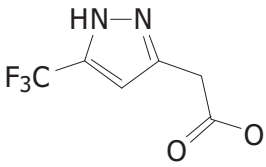
328.01403, Gefunden 328.01399.

3-Chlor-2-methyl-6-(*n*onafluorbutyl)-4*H*-pyran-4-on (**35f**):



Nach Umsetzung von Nonafluorvaleriansäuremethylester (**6h**) (2.458 g, 8.84 mmol), 3-Chlor-2,4-Pentandion (**33b**) (0.876 g, 6.51 mmol), *n*-Butyllithium (8.2 mL einer 2.5M Lösung in Hexanen) und Diisopropylamin (2.87 mL, 20.4 mmol) in THF (18 mL) nach **AAV8** wurde Verbindung **35f** durch Destillation als gelbliche Flüssigkeit (1.770 g, 75%) isoliert; bp = 95 °C/0.08 Torr; ^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d6): δ = 2.52 (s, 3H, C*H*$_3$), 7.28 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, DMSO-d6): δ = –125.8 (C*F*$_2$), –123.0 (C*F*$_2$), –117.1 (C*F*$_2$), –80.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO-d6): δ = 18.2 (*C*H$_3$), 115.9 (t, ^{3}J = 3.6 Hz, *C*H), 123.3 (*C*H), 150.2 (t, ^{2}J = 29.7 Hz, CCF$_2$), 164.3 (*C*), 170.7 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3080 (w), 1670 (m), 1598 (m), 1397 (m), 1350 (m), 1318 (w), 1301 (w), 1229 (s), 1202 (s), 1135 (s), 1107 (s), 1076 (m), 1046 (m), 1002 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 364 (^{37}Cl, M$^+$, 31), 362 (^{35}Cl, M$^+$, 97), 315 (17), 289 (24), 269 (4), 165 (100), 69 (31); HRMS (EI, 70eV): Berechnet für C$_{10}$H$_4$^{35}ClF$_9$O$_2$ (M$^+$): 361.97506, Gefunden 361.97582.

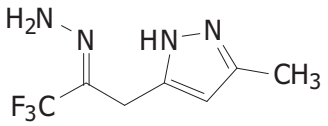
2-(5-Trifluormethyl-pyrazol-3-yl)essigsäureethylester (**36**):



Nach Umsetzung des 3,5-Diketoesters **32a** (0.224 g, 0.99 mmol) und Hydrazin (0.07 mL einer 80% Lösung in Wasser, 1.15 mmol) in Essigsäure wurde, nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes, Verbindung **36** als farbloses Öl (0.181 g, 82%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, CDCl$_3$): δ = 1.30 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.79 (s, 2H, C*H*$_2$), 4.24 (q, ^{3}J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$CH$_3$), 6.45 (s, 1H, C*H*), 8.50 (s, 1H, N*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, CDCl$_3$): δ = –62.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl$_3$): δ = 14.0 (*C*H$_3$), 31.2 (*C*H$_2$), 61.9 (*C*H$_2$CH$_3$), 103.6 (q, ^{3}J = 1.9 Hz, *C*H), 121.1 (q, ^{1}J = 268.4 Hz, *C*F$_3$), 137.1 (*C*), 142.9 (q, ^{2}J = 38.2 Hz, CCF$_3$), 169.4 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3212 (w), 3153 (w), 3075 (w), 3036 (w), 2987 (w), 2911 (w), 1721 (m), 1580 (w), 1497 (m), 1467 (w), 1432 (w), 1408 (w), 1373 (w), 1334 (w), 1299 (w),

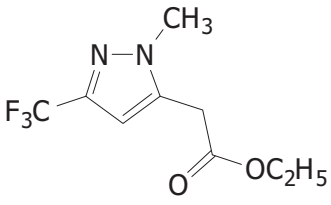
1240 (s), 1181 (m), 1122 (s), 1086 (s), 1019 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 222 (M^+, 27), 203 (16), 149 (100), 130 (24); HRMS (EI, 70 eV): Berechnet für $C_8H_9F_3N_2O_2$ (M^+): 222.06106, Gefunden 222.06141; Anal. Berechnet für $C_8H_9F_3N_2O_2$ (222.16): C, 43.25; H, 4.08; N, 12.61. Gefunden: C, 43.08; H, 3.96; N, 12.43.

[2,2,2-Trifluor-1-(5-methyl-pyrazol-3-ylmethyl)-ethyliden]-hydrazin (**37**):



Nach Umsetzung des Pyran-4-ons **34a** (0.200 g, 1.02 mmol) und Hydrazin (0.15 mL einer 80% Lösung in Wasser, 2.47 mmol) in Essigsäure wurde, nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes, Verbindung **37** als farbloser Feststoff (0.176 g, 95%) isoliert; mp = 95-97 °C; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.27 (s, 3H, C*H*$_3$), 3.63 (s, 2H, C*H*$_2$), 5.93 (s, 1H, C*H*), 7.39 (s, 1H, N*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –69.9 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.9 (*C*H$_3$), 23.8 (*C*H$_2$), 104.0 (*C*H), 121.6 (q, ^1J = 272.3 Hz, *C*F$_3$), 134.3 (q, ^2J = 33.4 Hz, CCF$_3$), 141.0 (*C*), 146.6 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): ṽ = 3385 (m), 3183 (w), 3146 (w), 3115 (w), 3021 (w), 2977 (w), 2929 (w), 2867 (w), 1650 (w), 1621 (w), 1575 (m), 1463 (w), 1428 (m), 1394 (m), 1295 (w), 1189 (m), 1133 (s), 1090 (s), 1039 (m), 1026 (m), 1002 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 206 (M^+, 100), 189 (11), 157 (23), 120 (37), 95 (43); HRMS (ESI, TOF/MS): Berechnet für $C_7H_{10}F_3N_4$ ($(M+H)^+$): 207.08521, Gefunden 207.08578.

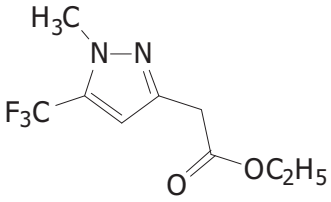
2-(1-Methyl-3-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-5-yl)essigsäureethylester (**38**):



Nach Umsetzung 3,5-Diketoesters **32a** (0.228 g, 1.01 mmol) und Methylhydrazin (0.051 g, 1.1 mmol) in Essigsäure wurde, nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes, Verbindung **38** als farbloses Öl (0.144 g, 60%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.28 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.69 (s, 2H, C*H*$_2$), 3.88 (s, 3H, C*H*$_3$), 4.20 (q, ^3J = 7.2 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH$_3$), 6.45 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.2 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH$_2$*C*H$_3$), 31.6 (*C*H$_2$), 37.2 (*C*H$_3$), 61.7 (*C*H$_2$ CH$_3$), 105.0 (q, ^3J = 2.1 Hz, *C*H), 121.2 (q, ^1J = 267.6 Hz, *C*F$_3$), 136.6 (*C*), 141.2 (q, ^2J = 38.2 Hz, CCF$_3$), 168.2 (*C*); IR (ATR,

cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3142 (w), 2986 (w), 2958 (w), 2912 (w), 1735 (m), 1489 (m), 1449 (w), 1429 (w), 1414 (w), 1394 (w), 1370 (w), 1333 (m), 1303 (m), 1216 (m), 1165 (s), 1120 (s), 1101 (s), 1026 (m), 976 (s); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 236 (M^+, 22), 217 (10), 163 (100); HRMS (EI, 70eV): Berechnet für $C_9H_{11}F_3N_2O_2$ (M^+): 236.07671, Gefunden 236.07679; Anal. Berechnet für $C_9H_{11}F_3N_2O_2$ (236.19): C, 45.77; H, 4.69; N, 11.86. Gefunden: C, 45.66; H, 4.65; N, 11.37.

2-(1-Methyl-5-(trifluormethyl)-1H-pyrazol-3-yl)essigsäureethylester (**39**):



Nach Umsetzung 3,5-Diketoesters **32a** (0.221 g, 0.98 mmol) und Methylhydrazin (0.051 g, 1.1 mmol) in Tetrachlorkohlenstoff wurde, nach säulenchromatographischer Aufreinigung des Rohproduktes, Verbindung **39** als gelbes Öl (0.176 g, 76%) isoliert; ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.27 (t, ^3J = 7.1 Hz, 3H, C*H*$_3$), 3.65 (s, 2H, C*H*$_2$), 3.93 (s, 3H, C*H*$_3$), 4.18 (q, ^3J = 7.1 Hz, 2H, C*H*$_2$ CH_3), 6.59 (s, 1H, C*H*); ^{19}F NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ = –60.5 (C*F*$_3$); ^{13}C NMR (63 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.0 (CH_2*C*H_3), 33.8 (*C*H_2), 37.7 (q, *J* = 1.5 Hz, *C*H_3), 61.1 (*C*H_2 CH_3), 107.3 (q, ^3J = 2.3 Hz, *C*H), 119.8 (q, ^1J = 268.7 Hz, *C*F_3), 132.6 (q, ^2J = 39.2 Hz, CCF_3), 144.3 (*C*), 170.2 (*C*); IR (ATR, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ = 3143 (w), 2983 (w), 2943 (w), 2911 (w), 1737 (m), 1653 (w), 1560 (w), 1456 (m), 1425 (w), 1370 (w), 1328 (w), 1268 (m), 1160 (s), 1119 (s), 1065 (m), 1039 (m), 1007 (m); MS (EI, 70 eV): *m/z (%)*= 236 (M^+, 13), 217 (8), 163 (100); HRMS (EI, 70eV): Berechnet für $C_9H_{11}F_3N_2O_2$ (M^+): 236.07671, Gefunden 236.07618.

VIII. Literaturverzeichnis

[1] (a) Langer, P. *Synthesis* **2002**, 441-459;
(b) Langer, P.; Freiberg, W. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4125-4149;
(c) Feist, H.; Langer, P. *Synthesis* **2007**, 327-347.

[2] (a) Chan, T.-H.; Brownbridge, P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 578-579;
(b) Chan, T.-H.; Brownbridge, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3534-3538;
(c) Brownbridge, P.; Chan, T.-H.; Brook, M. A. ; Kang, G. J. *Can. J. Chem.* **1983**, *66*, 688.

[3] (a) McClure, J. R.; Custer, J. H.; Schwarz, H. D.; Lill, D. A. *Synlett* **2000**, 710;
(b) Hampton, K. G.; Light, R. J.; Hauser, C. R. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1413.

[4] Molander, G. A.; Cameron, K. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 830.

[5] Simchen, G.; Krägeloh, K. *Synthesis* **1981**, 30.

[6] (a) Danishefsky, S.; Harvey, D. F.; Quallich, G.; Uang, B. J. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 392-393;
(b) Bunescu, A.; Reimann, R.; Lubbe, M.; Spannenberg, A.; Langer, P. *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 5002-5010.

[7] Langer, P.; Stoll, M.; Schneider, T. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3204-3214.

[8] (a) Krohn, K.; Ostermeyer, H.-H.; Tolkiehn, K. *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2640-2649;
(b) Brisson, C.; Brassard, P. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1810-1814;
(c) Iqbal, I.; Imran, M.; Langer, P. *Synthesis* **2009**, 2430-2434.

[9] Ojima, I.; MCCarthy, J.R.; Welch, J.T. *Biomedical Frontiers of Fluorine Chemistry*, American Chemical Society, Washington D.C., **1996**.

[10] (a) Alvernhe, G.; Laurent, A.; Haufe, G. *Synthesis* **1987**, 562-564;
(b) Reinhardt, R.; Engewald, W.; Goj, O.; Haufe, G. *Chromatographia* **1994**, *39*, 192-199.

[11] (a) McClinton, M.A.; McClinton, D.A. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6555–6666;
(b) Ruppert, I.; Schlich, K.; Volbach, W.; *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2195-2198;
(c) Prakash, G.K.S.; Yudin, A. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 757-786;

(d) Sevenard, D.V.; Kirsch, P.; Lork, E.; Röschenthaler, G.-V. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5995-5998.

[12] Kobayashi, Y.; Nakano, T.; Iwasaki, H.; Kumadaki, T. *J. Fluorine Chem.* **1981**, *18*, 533-536.

[13] (a) Chanteau, F.; Plantier-Royon, R.; Haufe, G.; Portella, C. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9049-9053;

(b) N. Zanatta, R. Barichello, H.G. Bonacorso, M.A.P. Martins, *Synthesis* **1999**, 765-768;

(c) Mamat, C.; Pundt, T.; Dang, T.H.T.; Klassen, R.; Reinke, H.; Köckerling, M.; Langer, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 492-502;

(d) Mamat, C.; Pundt, T.; Schmidt, A.; Langer, P. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 2183-2185.

[14] Sies, H.; Murphy, M.E. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* **1991**, *8*, 211-224.

[15] Yamashita, M.; Kaneko, M.; Tokuda, H.; Nishimura, K.; Kumeda, Y.; Iida, A. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 6286-6291.

[16] Friedman, M. *Mol. Nutr. Food Res.* **2007**, *51*, 116-134.

[17] Orjala, J.; Mian, P.; Rali, T.; Sticher, O. *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 939-941.

[18] Abe, Y.; Takikawa, H.; Mori, K. *Biosci., Biotechnol. Biochem.* **2001**, *65*, 732-735.

[19] (a) Singh, U.S.; Scanell, R.T.; An, H.; Carter, B.J.; Hecht, S.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12691-12699.

(b) Wasser, C.; Silva, F.; Rodriguez, E. *Experientia* **1990**, *46*, 500-502.

[20] Pham, V.C.; Jossang, A.; Sévenet, T.; Bodo, B. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1707-1713.

[21] Miyakoshi, T.; Togashi, H. *Synthesis* **1990**, *5*, 407-410.

[22] Mamat, C.; Büttner, S.; Trabhardt, T.; Fischer, C.; Langer, P. J. Org. Chem. 2007, *72*, 6273-6275.

[23] Nguyen, V.T.H.; Bellur, E.; Appel, B.; Langer, P. *Synthesis* **2006**, *7*, 1103-1110.

[24] Huckin, S.N.; Weiler, L. *J. Am- Chem. Soc.* **1974**, *94*, 1082-1087.

[25] Hemmilä, I. *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 1676-1681.

[26] (a) Moore, R. A.; Levine, R. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1439;

(b) Park, J. D.; Brown, H. A.; Lacher, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4753;

(c) Nikolaev, V. A.; Kantin, G. P.; Utkin, P. Y. *Russ. J. Org. Chem.* **1994**, 1354;
(d) Krokhalev, V.M.; Saloutin, V.I.; Pashkevich, K.I. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1987**, *36*, 1962-1964.

[27] Nagase, H.; Ikeda, K.; Sakai, Y. *Planta Med.* **2001**, *67*, 705-708.

[28] Chen, J.-J.; Peng, C.-F.; Huang, H.-Y.; Chen, I.-S. *Planta Med.* **2006**, *72*, 473-477.

[29] Fu, J.-J.; Jin, H.-Z.; Shen, Y.-H.; Qin, J.-J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Zeng, Q.; Yan, S.-K.; Zhang, W.-D. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 491-494.

[30] (a) Takaoka, S.; Nakade, K.; Fukuyama, Y. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 6919-6923.
(b) Trova, M.P.; Barnes, K.D.; Barford, C.; Benanti, T.; Bielaska, M.; Burry, L.; Lehman, J.M.; Murphy, C.; O'Grady, H.; Peace, D.; Salamone, S.; Smith, J.; Snider, P.; Toporowski, J.; Tregay, S.; Wilson, A.; Wyle, M.; Zheng, X.; Friedrich, T.D. *Bioorg. Chem. Med. Lett.* **2009**, *19*, 6608-6612.

[31] Harrowven, D.C.; Nunn, M.I.T.; Newman, N.A.; Fenwick, D.R. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 961-964.

[32] (a) Reid, J.C.; Calvin, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2948-2952;
(b) Li, J.; DeMello, K.M.L.; Cheng, H.; Sakya, S.M.; Bronk, B.S.; Rafka, R.J.; Jaynes, B.H.; Ziegler, C.B.; Kilroy, C.; Mann, D.W.; Nimz, E.L.; Lynch, M.P.; Haven, M.L.; Kolosko, N.L.; Minich, M.L.; Li, C.; Dutra, J.K.; Rast, B.; Crosson, R.M.; Morton, B.J. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 95-98;
(c) Sloop, J.C.; Bumgardener, C.L.; Loehle, W.D. *J. Fluorine Chem.* **2002**, *118*, 135-148;
(d) Ahlström, M.M.; Ridderström, M.; Zamora, I.; Luthman, K. *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 4444-4452;
(e) Massyn, C.; Pastor, R.; Cambon, A. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, *5*, 975-976.

[33] (a) Sliskovic, D.R.; Blankley, C.J.; Krause, B.R.; Newton, R.S.; Picard, J.A.; Roark, W.H.; Roth, B.D.; Sekerke, C.; Shaw, M.K.; Stanfield, R.L. *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 2095-2103;
(b) Sareen, V.; Jain, S. *J. Fluorine Chem.* **1993**, *63*, 265-269.
(c) Soni, R.P.; Jain, M.L. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3795-3796.
(d) Uddin, M.D.; Rao, P.N.P.; Knaus, E.E. *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 5273-

5280.

[34] (a) Knight, D.W. *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 287-315;
(b) Negishi, E.; Kotora, M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6707-6738.

[35] (a) Stork, G.; Rychnovsky, R.D. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1564-1565.
(b) Barrett, A.G.M.; Sheth, H.G. *J. Org. Chem.* **1983**, *43*, 5017-5022.

[36] (a) Kuhnt, D.; Anke, T.; Besl, H.; Bross, M.; Herrmann, R.; Mocek, U.; Steffan, B.; Steglich, W. *J. Antibiot.* **1990**, *43*, 1413-1420.
(b) Siegel, K.; Brückner, R. *Chem. Eur. J.* **1998**, 1116-1122.

[37] Fang, X.; Anderson, J.E.; Chang, C.; McLaughlin, J.L. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 9751-9758.

[38] Gallo, G.G., Coronelli, C.; Vigevani, A.; Lancini, G.C. Tetrahedron 1969, *25,* 5677-5680.

[39] Shen, I.-S.; Lai-Yaun, I-L.; Duh, C.-Y.; Tsai, I.-L. *Phytochemistry* **1998**, *49*, 745-750.

[40] Makabe, H.; Okajima, M.; Konno, H.; Kamo, T.; Hirota, M. *Biosci., Biotechnol Biochem.* **2003**, *67*, 2658-2660.

[41] (a) Langer, P. *Synlett* **2006**, 3369-3381;
(b) Ahmed, Z.; Langer, P. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3753-3757;
(c) Haase, C.; Langer, P. *Synlett* **2005**, 453-456;
(d) Ahmed, Z.; Langer, P. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2055-2063.

[42] Saalfrank, R.W.; Lutz, T. *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1064-1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *29*, 1041-1043.

[43] Langer, P.; Stoll, M. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1919-1922; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1803-1805.

[44] Langer, P.; Schneider, T.; Stoll, M. *Chem Eur. J.* **2000**, *6*, 3204-3214.

[45] Thieme RÖMPP Online, http://www.roempp.com.

[46] Wu, R.; Schumm, J.S.; Pearson, D.L.; Tour, J.M. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6906-6921.

[47] (a) Chui, C.-H.; Wong, R. S.-M.; Gambari, R.; Cheng, G. Y.-M.; Yuen, M. C.-W.; Chan K.-W.; Tong, S.-W.; Lau, F.-Y.; Lai, P. B.-S.; Lam, K.-H.; Ho, C.-L.; Kan, C.-W.; Leung, K. S.-Y.; Wong, W.-Y. *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 7872-7877;
(b) Misaki, K.; Matsui, S.; Matsuda, T. *Chem. Res. Toxicol.* **2007**, *20*, 277-283.

[48] Yang, H.; Chou, G.-X.; Wang, Z.-T.; Guo, Y.-W.; Hu, Z.-B.; Xu, L.-S. *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 394-399.

[49] Belfield, K.D.; Schafer, K.J.; Mourad, W.; Reinhardt, B.A. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4475-4481.

[50] Epperson, J.R.; Bruce, M.A.; Catt, J.D.; Deskus, J.A.; Hodges, D.B.; Karageorge, G.N.; Keavy, D.J.; Mahle, C.D.; Mattson, R.J.; Ortiz, A.A.; Parker, M.F.; Takaki, K.S.; Watson, B.T.; Yevich, J.P. *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 4601-4611.

[51] (a) Knop, W. *Justus Lieb. Ann. Chem.* **1844**, *49*, 103-124;
(b) Ingólfsdóttir, K. *Phytochemistry* **2002**, *61*, 729-736.

[52] (a) Ames, D.E.; Opalko *Synthesis* **1983**, 234-235.
(b) Xu, H.; Fan, L.-L. *Chem. Pharm. Bull.* **2008**, *56*, 1496-1498.

[53] Ryu, J.-Y. *Chemosphere* **2008**, *71*, 1100-1109.

[54] Lin, Y.-L.; Wang, W.-Y.; Kuo, Y.-H.; Liu, Y.-H. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 1098-1101.

[55] Kostecki, K.; Engelmeier, D.; Pacher, T.; Hofer, O.; Vajrodaya, S.; Greger, H. *Phytochemistry* **2004**, *65*, 99-106.

[56] (a) Saito, N.; Shiotani, K.; Kinbara, A.; Sato, Y. *Chem. Comm.* **2009**, 4284-4286;
(b) Jayanth, T.T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8445-8450;
(c) Quintana, I.; Boersma, A.J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3347-3349.

[57] Dellagreca, M.; Fiorentino, A.; Monaco, P.; Pinto, G.; Previtera, L.; Zarelli, A. *J. Chem. Ecol.* **2001**, *27*, 257-271.

[58] Reim, S.; Lau, M.; Adeel, M.; Hussain, I.; Yawer, M.A.; Riahi, A.; Ahmed, Z.; Fischer, C.; Reinke, H.; Langer, P. *Synthesis* **2009**, 445-463.

[59] Ahmed, B.; Al-Rehaily, A.J.; Mossa, J.S. *Z. Naturforsch., Sect. C* **2002**, *57*, 17-20.

[60] Li, W.; Li, H.; Hou, Z. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7609-7611.

[61] Kotha, S.; Brahmachary, E. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1359–1365.

[62] (a) Kikumotu, R.; Toba. A.; Fukami, H.; Egawa, M. *J. Med. Chem.* **1983**, *26*,

246-250;

(b) Villani, F.J.; Ellis, C.A. *J. Med. Chem.* **1970**, *13*, 1245-1246;

(c) Gross, M.F.; Beaudoin, S.; McNaughton-Smith, G.; Amato, G.S.; Castle, N.A.; Huang, C.; Zou, A.; Yu, W. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 2849-2853.

[63] (a) Simpson, T.J. *Nat. Prod. Rep.* **1984**, 281-297.

(b) Simpson, T.J. *Nat. Prod. Rep.* **1985**, 321-347.

(c) Simpson, T.J. *Nat. Prod. Rep.* **1987**, 339-376.

[64] Oster, T.A.; Harris, T.M. *Tetrahedron Letters* **1983**, *24*, 1851-1854.

[65] (a) Gilbreath, S.G.; Harris, C.M.; Harris, T.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6172-6179.

(b) Harris, T.M.; Webb, A.D.; Harris, C.M.; Wittek, P.J.; Murray, T.P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6065-6067.

[66] Yamaguchi, M.; Shibato, K.; Nakashima, H.; Minami, T. *Tetrahedron* **1988**, *15*, 4767-4775.

[67] (a) Chizhov, D.L.; Pashkevich, K.I.; Röschenthaler, G.-V. *J. Fluorine Chem.* **2003**, *123*, 267-272.

(b) Sevenard, D.V.; Kazakova, O.; Chizhov, D.L.; Röschenthaler, G.-V. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 983-986.

[68] (a) Collie, J.N. *J. Chem. Soc.* **1891**, 617-620;

(b) Collie, J.N. *J. Chem. Soc.* **1907**, 1806-1813.

[69] Douglas, C.J.; Sklenicka, H.M.; Shen, H.C.; Mathias, D.S.; Degen, S.J.; Golding, G.M.; Morgan, C.D.; Shih, R.A.; Mueller, K.L.; Seurer, L.M.; Johnson, E.W.; Hsung, R.P. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 13683-13696.

[70] Chan, T.H.; Chaly, T. *Tetrahedron Letters*, **1982**, *23*, 2935-2938.

[71] Tolmachova, N.A.; Gerus, I.I.; Vdovenko, S.I.; Haufe, G.; Kirzhner, Y.A.; *Synthesis* **2007**, *24*, 3797-3806.

[72] (a) Haitinger, L. *Ber. dtsch. chem. Ges.* **1885**, *18*, 452-453;

(b) Hünig, S.; Köbrich, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *617*, 181-202.

[73] Kranz, E.; Kurz, J.; Donner, W. *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 388-405.

[74] Kirkpatrick, W.E.; Okabe, T.; Hillyard, I.W.; Robins, R.K.; Dren, A.T.; Novinson, T. *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 386-393.

[75] Vicentini, C.B.; Manfrini, M.; Mazzanti, M.; Manferdini, M.; Morelli, C.F.; Veronese, A.C. *Heterocycles* **2000**, *53*, 1285-1292.

[76] Okano, K.; Takahashi, T.; Itou, H.; Sumitani, N.; Tanaka, K. *Patent WO2003057659*, 07/2003.

[77] Tyvorskii, V.L.; Bobrov, D.N.; Kulinkovich, O.G.; Kimpe, N.D.; Tehrani, K.A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 2819-2826.

IX. Anhang

1. Abkürzungsverzeichnis

Ac_2O	Essigsäureanhydrid
AcOH	Essigsäure
Bn	Benzyl
bp	Siedepunkt
*n*Bu	*n*-Butyl-
n-BuLi	*n*-Butyllithium
CI	Chemische Ionisation
COSY	Correlation Spectrocopy
d	Dublett
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Electrospray-Ionisation
Et	Ethyl-
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
h	Stunde(n)
HMBC	Highly Multiple Bond Correlation
HRMS	hochauflösendes Massenspektrum
Hz	Herz
IR	Infarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
LDA	Lithium-Diisopropylamid
m	Multiplett
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
mp	Schmelzpunkt
MS	Massenspektrometrie
NaOMe	Natriummethanolat
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Effect Spectroscopy

ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
OTf	Triflat- (Trifluormethansulfonat-)
Ph	Phenyl-
ppm	Parts per million
q	Quartett
SET	Single electron transfer
t	Triplett
tert	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
Me_3SiCl	Trimethylchlorsilan
Me_3SiOTf	Trimethylsilyltrifluormethansulfonat
UV	ultraviolett

2. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Grundkonzepte der Produktsteuerung	S.2
Abb. 2	Mono- und Di-Anion sowie korrespondierende Silyl-Verbindung des Acetessigsäuremethylester	S.3
Abb. 3	Formale 3+3-Cyclokondensation nach Chan	S.3
Abb. 4	Darstellung der Mono- und Bis-Silylenolether nach Chan und Molander	S.4
Abb. 5	Darstellung der Mono- und Bis-Silylenolether nach Simchen und Krägeloh	S.4
Abb. 6	Cyclisierungsreaktionen von Bis-Silylenolethern	S.5
Abb. 7	Auswahl biogener Aromaten	S.8
Abb. 8	Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Alkyl-Phenole	S.9
Abb. 9	Kettenverlängerung des 1,1,1-Trifluor-2,4-pentandions	S.10
Abb. 10	Synthese der Mono-Silylenolether **3a-d**	S.10
Abb. 11	[3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **5a-u**	S.11
Abb. 12	Mögliche Regioisomere für Verbindung **5a**	S.13
Abb. 13	Korrelationen für Verbindung **5a** im $^1H,^1H$-NOESY-Spektrum und im	

	$^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum	S.14
Abb. 14	Möglicher Mechanismus für die [3+3]-Cyclokondensation	S.15
Abb. 15	Synthese der 1,3-Diketone **8a-e**	S.16
Abb. 16	Synthese der Mono-Silylenolether **9a-e**	S.16
Abb. 17	[3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **10a-m**	S.17
Abb. 18	Mögliche Regioisomere für Verbindung **10a**	S.18
Abb. 19	Korrelationen für Verbindung **10a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum	S.19
Abb. 20	ORTEP-Darstellung von **10c** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide	S.20
Abb. 21	ORTEP-Darstellung von **10d** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide	S.20
Abb. 22	ORTEP-Darstellung von **10f** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide	S.21
Abb. 23	Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Biaryle.	S.22
Abb. 24	Synthese der 1,3-Diketone **12a-k**	S.23
Abb. 25	Synthese der Mono-Silylenolether **13a-k**	S.23
Abb. 26	[3+3]-Cyclokondensation zu den Verbindungen **14a-aj**	S.24
Abb. 27	Mögliche Regioisomere für Verbindung **14a**	S.26
Abb. 28	Korrelationen für Verbindung **14a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum	S.27
Abb. 29	ORTEP-Darstellung von **14ad** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide	S.28
Abb. 30	ORTEP-Darstellung von **14ag** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide	S.28
Abb. 31	Auswahl biogener Butenolide	S.29
Abb. 32	Pharmakologisch relevante Butenolide	S.30
Abb. 33	Aus α-Hydroxy-γ-Alkylidenbutenoliden zugängliche Naturstoffe	S.30
Abb. 34	Synthese der 1,3-Diketone **2a-f** und **8a-c,e,f**	S.31
Abb. 35	Synthese der Bis-Silylenolether **15a-l**	S.31
Abb. 36	Synthese der Butenolide **16a-l**	S.32
Abb. 37	Mögliche Konfigurationen von **16a**	S.34
Abb. 38	Korrelationen für Verbindung **16a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum	S.34
Abb. 39	Mechanismus für die Synthese des Butenolids **16a**	S.35

Abb. 40 Vergleich der angenommenen Übergangszustände von **16a** und **16h** S.36
Abb. 41 Biogene bicyclische Verbindungen S.37
Abb. 42 Synthese der Diketone **18a-j** S.38
Abb. 43 Darstellung der Mono-Silylenolether **19a-j** S.39
Abb. 44 Synthetische und biogene Fluorenderivate S.40
Abb. 45 Synthese der Fluorene **20a-o** S.41
Abb. 46 Regioisomere bei der Umsetzung von **19b** mit **4a** S.42
Abb. 47 Mögliche Regioisomere für die Fluorene S.43
Abb. 48 Korrelationen für Verbindung **20b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum S.43
Abb. 49 ORTEP-Darstellung von **20g** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide S.44
Abb. 50 Möglicher Mechanismus für die Synthese von **21** S.45
Abb. 51 $TiCl_4$-aktivierter Monosilylether **19b** S.46
Abb. 52 Auswahl biogener, pharmakologisch interessanter Dibenzofuranderivate S.47
Abb. 53 Synthese der Dibenzofurane **22a-d** S.47
Abb. 54 Regioisomere für die Dibenzofurane **22a-d** S.48
Abb. 55 Korrelationen für Verbindung **22b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum S.49
Abb. 56 ORTEP-Darstellung von **22d** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide S.50
Abb. 57 Biogene Dihydrophenanthrene S.51
Abb. 58 Synthese der Dihydrophenanthrene **23** und **24** S.52
Abb. 59 ORTEP-Darstellung von **23** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide S.53
Abb. 60 Δ^{1}-Tetrahydrocannabinol S.54
Abb. 61 Synthese der Benzochromene **25a-c** S.54
Abb. 62 Regioisomere bei der Umsetzung von **19f** mit **4a** S.55
Abb. 63 Korrelationen für Verbindung **25b** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum S.56
Abb. 64 ORTEP-Darstellung von **25a** mit 50%iger Wahrscheinlichkeit der Ellipsoide S.57
Abb. 65 Biogene Indan-Derivate S.58
Abb. 66 Synthese der Indane **27a-e** S.59
Abb. 67 Mögliche Regioisomere für die Indane **27a-e** S.60

Abb. 68 Korrelationen für Verbindung **27a** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum S.61
Abb. 69 Synthese der Triflate **28a-e** S.62
Abb. 70 SUZUKI-Kupplung zu den Verbindungen **30a-g** S.63
Abb. 71 Polyketidstämmige Naturstoffe S.65
Abb. 72 Synthese der 3,5-Diketo-ester **32a-h** S.67
Abb. 73 Tautomere für die Verbindung **32a** S.68
Abb. 74 Synthese der Verbindungen **34a** und **34b** S.70
Abb. 75 Synthese der Pyranone **35a-f** S.70
Abb. 76 Synthese des Pyrazols **36** S.73
Abb. 77 Synthese des Pyrazols **37** S.73
Abb. 78 Synthese der N-Methyl-pyrazole **38a** und **b** S.74
Abb. 79 Korrelationen für Verbindung **37** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum S.76
Abb. 80 Korrelationen für Verbindung **38** im $^{1}H,^{1}H$-NOESY-Spektrum und für Verbindung **39** im $^{1}H,^{13}C$-HMBC-Spektrum S.76
Abb. 81 Übersicht der aus 3,5-Diketo-Estern zugänglichen Heterocyclen S.77
Abb. 82 Synthese der Alkyl-Phenole **5a-u** und **10a-m** S.78
Abb. 83 Synthese der Butenolide **16a-l** S.79
Abb. 84 Synthese der Biaryle **14a-aj** S.79
Abb. 85 Abb. 85: Synthese Fluorene **20** und **21**, der Dibenzofurane **22,** der Dihydrophenanthrene **23** und **24** sowie der 6*H*-Benzo[*c*]chromene **25** und **26** S.80
Abb. 86 Synthese der Indane **27** S.80
Abb. 87 Synthese der SUZUKI-Kupplungsprodukte **30a-g** S.81
Abb. 88 Synthese der 3,5-Diketo-ester **32a-h** S.81
Abb. 89 Synthese der Dihydro-pyran-4-one **34a** und **b** sowie der Pyran-4-one **35a-f** S.82
Abb. 90 Synthese der fluorierten Heterocyclen **36-39** S.82

3. Tabellenverzeichnis

Tab. 1	Synthese der Verbindungen **2** und **3**	S.11
Tab. 2	Synthese der Phenole **5a-u**	S.12
Tab. 3	Synthese der Verbindungen **8** und **9**	S.17
Tab. 4	Synthese der Phenole **10a-m**	S.18
Tab. 5	Intramolekulare Wasserstoffbrücken bei den Verbindungen **10c,d** und **f**	S.20
Tab. 6	Synthese der Verbindungen **12** und **13**	S.24
Tab. 7	Synthese der Phenole **14a-aj**	S.25
Tab. 8	Intramolekulare Wasserstoffbrücken bei den Verbindungen **14ad** und **14ag**	S.27
Tab. 9	Synthese der 1,3-Diketone **2** und **8**, Synthese der Bis-Silylenolether **15**	S.32
Tab. 10	Synthese der Butenolide **16**	S.33
Tab. 11	Übersicht der Diektone **18a-j** und der Mono-Silylenolether **19a-j**	S.39
Tab. 12	Synthese der Fluorene **20a-o** und **21**	S.42
Tab. 13	Synthese der Dibenzofurane **22a-d**	S.48
Tab. 14	Synthese der Benzochromene **25a-c**	S.55
Tab. 15	Synthese der Indane **27a-e**	S.59
Tab. 16	Synthese der Triflate **28a-e**	S.63
Tab. 17	Kupplungsprodukte **30a-g**	S.64
Tab. 18	Übersicht über die Verbindungen **32a-h**	S.67
Tab. 19	Übersicht über die Verbindungen **34** und **35**	S.71
Tab. 20	Lösungsmittelabhängigkeit der Verteilung der Regioisomere von Verbindung **38**	S.74

4. Daten der Einkristallstrukturanalysen

4.1. Verbindung **10c**

Crystal data and structure refinement for **10c**.

Identification code	bp108
Empirical formula	$C_{15}H_{17}F_5O_2$
Formula weight	324.29
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group (H.-M.)	$P2_1/c$
Space group (Hall)	-P 2ybc
Unit cell dimensions	a = 5.97150(10) Å α= 90°.
	b = 22.7779(5) Å β= 99.6550(10)°.
	c = 11.7411(3) Å γ = 90°.
Volume	1574.38(6) $Å^3$
Z	4
Density (calculated)	1.368 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.128 mm^{-1}
F(000)	672
Crystal size	0.47 x 0.30 x 0.09 mm^3
Θ range for data collection	2.51 to 29.99°.
Index ranges	$-8 \le h \le 8$, $-28 \le k \le 32$, $-16 \le l \le 16$
Reflections collected	21080
Independent reflections	4597 [R(int) = 0.0342]
Completeness to Θ = 29.99°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9885 and 0.9421
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4597 / 0 / 206
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1211
R indices (all data)	R1 = 0.0869, wR2 = 0.1453
Largest diff. peak and hole	0.512 and -0.257 $e.Å^{-3}$

4.2. Verbindung **10d**

Crystal data and structure refinement for **10d**.

Identification code	bp124	
Empirical formula	$C_{12}H_9F_7O_3$	
Formula weight	334.19	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	$P2_1/c$	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 11.6397(4) Å	α= 90°.
	b = 10.1363(3) Å	β= 100.016(2)°.
	c = 11.2196(4) Å	γ = 90°.
Volume	1303.55(8) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.703 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.185 mm^{-1}	
F(000)	672	
Crystal size	0.48 x 0.38 x 0.11 mm^3	
Θ range for data collection	2.68 to 30.00°.	
Index ranges	-16≤h≤16, -14≤k≤14, -15≤l≤15	
Reflections collected	19441	
Independent reflections	3799 [R(int) = 0.0315]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9800 and 0.9166	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3799 / 0 / 205	
Goodness-of-fit on F^2	1.029	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.1061	

R indices (all data)	R1 = 0.0543, wR2 = 0.1170
Largest diff. peak and hole	0.563 and -0.423 e.Å^{-3}

4.3. Verbindung **10f**

Crystal data and structure refinement for **10f**.

Identification code	bp019	
Empirical formula	$C_{12}H_9F_7O_2$	
Formula weight	318.19	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	$P2_1/c$	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 11.3509(4) Å	α= 90°.
	b = 10.9404(3) Å	β= 99.845(2)°.
	c = 10.2349(3) Å	γ = 90°.
Volume	1252.29(7) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.688 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.182 mm^{-1}	
F(000)	640	
Crystal size	0.35 x 0.31 x 0.17 mm^3	
Θ range for data collection	2.60 to 30.00°.	
Index ranges	-14≤h≤15, -15≤k≤14, -14≤l≤13	
Reflections collected	13542	
Independent reflections	3646 [R(int) = 0.0253]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9698 and 0.9391	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	

Data / restraints / parameters	3646 / 0 / 196
Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.1006
R indices (all data)	R1 = 0.0482, wR2 = 0.1089
Largest diff. peak and hole	0.402 and -0.273 e.Å^{-3}

4.4. Verbindung **14ad**

Crystal data and structure refinement for **14ad**.

Identification code	bp079	
Empirical formula	$C_{16}H_{11}F_5O_3$	
Formula weight	346.25	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	$P2_1/c$	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 9.6140(3) Å	α= 90°.
	b = 15.1090(5) Å	β= 91.042(2)°.
	c = 10.3975(3) Å	γ = 90°.
Volume	1510.07(8) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.523 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.145 mm^{-1}	
F(000)	704	
Crystal size	0.56 x 0.44 x 0.18 mm^3	
Θ range for data collection	2.51 to 30.00°.	
Index ranges	-13≤h≤13, -18≤k≤21, -14≤l≤13	
Reflections collected	19091	
Independent reflections	4409 [R(int) = 0.0225]	

Completeness to Θ = 30.00°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9744 and 0.9234
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4409 / 0 / 223
Goodness-of-fit on F^2	1.034
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0973
R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1057
Extinction coefficient	0.0127(16)
Largest diff. peak and hole	0.397 and -0.275 e.Å^{-3}

4.5. Verbindung **14ag**

Crystal data and structure refinement for **14ad**.

Identification code	bp053	
Empirical formula	$C_{17}H_{11}F_7O_3$	
Formula weight	396.26	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	$P2_1/c$	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 14.2740(3) Å	α= 90°.
	b = 8.9786(2) Å	β= 92.3180(10)°.
	c = 13.1741(3) Å	γ = 90°.
Volume	1687.02(6) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.560 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.157 mm^{-1}	
F(000)	800	

Crystal size	0.42 x 0.35 x 0.23 mm^3
Θ range for data collection	2.68 to 30.00°.
Index ranges	-20≤h≤19, -12≤k≤12, -18≤l≤18
Reflections collected	38562
Independent reflections	4903 [R(int) = 0.0226]
Completeness to Θ = 30.00°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9649 and 0.9372
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4903 / 0 / 249
Goodness-of-fit on F^2	1.033
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1044
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1146
Largest diff. peak and hole	0.453 and -0.306 e.$Å^{-3}$

4.6. Verbindung **20g**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **20g**.

Identification code	sb359c	
Empirical formula	$C_{16}H_{10}BrF_3O_3$	
Formula weight	387.15	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group (H.-M.)	P2(1)/c	
Space group (Hall)	-P 2ybc	
Unit cell dimensions	a = 7.5515(2) Å	α= 90°.
	b = 24.0400(7) Å	β= 114.8390(10)°.
	c = 8.6950(3) Å	γ = 90°.
Volume	1432.45(7) $Å^3$	

Z	4
Density (calculated)	1.795 Mg/m^3
Absorption coefficient	2.916 mm^{-1}
F(000)	768
Crystal size	0.43 x 0.31 x 0.08 mm^3
Θ range for data collection	2.72 to 30.49°.
Index ranges	-10<=h<=10, -34<=k<=29, -12<=l<=11
Reflections collected	16875
Independent reflections	4365 [R(int) = 0.0297]
Completeness to Θ = 30.49°	99.7 %
Max. and min. transmission	0.8002 and 0.3670
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4365 / 0 / 222
Goodness-of-fit on F^2	1.053
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0710
R indices (all data)	R1 = 0.0465, wR2 = 0.0744
Largest diff. peak and hole	0.427 and -0.583 $e.Å^{-3}$

4.7. Verbindung **22d**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **22d**.

Identification code	bp355a	
Empirical formula	$C_{18}H_{15}F_3O_4$	
Formula weight	352.30	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group (H.-M.)	P-1	
Space group (Hall)	-P	
Unit cell dimensions	a = 7.220(4) Å	α= 73.397(16)°.

	b = 10.182(5) Å	β= 79.944(14)°.
	c = 11.551(6) Å	γ = 88.265(8)°.
Volume	801.2(7) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.460 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.125 mm^{-1}	
F(000)	364	
Crystal size	0.30 x 0.26 x 0.16 mm^3	
Θ range for data collection	2.37 to 29.99°.	
Index ranges	-10<=h<=9, -13<=k<=14, -16<=l<=11	
Reflections collected	17636	
Independent reflections	4340 [R(int) = 0.0210]	
Completeness to Θ = 29.99°	92.9 %	
Max. and min. transmission	0.9803 and 0.9635	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	4340 / 0 / 260	
Goodness-of-fit on F^2	1.042	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0388, wR2 = 0.1078	
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1147	
Largest diff. peak and hole	0.329 and -0.206 $e.Å^{-3}$	

4.8. Verbindung **23**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **23**.

Identification code	wd003c
Empirical formula	$C_{17}H_{13}F_3O_3$
Formula weight	322.27
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic

Space group (H.-M.)	P-1	
Space group (Hall)	-P	
Unit cell dimensions	a = 9.937(10) Å	α= 90.816(19)°.
	b = 10.526(9) Å	β= 90.53(3)°.
	c = 14.170(11) Å	γ= 105.127(19)°.
Volume	1430(2) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.496 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.127 mm^{-1}	
F(000)	664	
Crystal size	0.61 x 0.45 x 0.09 mm^3	
Θ range for data collection	2.49 to 30.00°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -14<=k<=14, -19<=l<=19	
Reflections collected	29778	
Independent reflections	8267 [R(int) = 0.0301]	
Completeness to Θ = 30.00°	99.3 %	
Max. and min. transmission	0.9886 and 0.9263	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8267 / 0 / 425	
Goodness-of-fit on F^2	1.054	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1027	
R indices (all data)	R1 = 0.0727, wR2 = 0.1115	
Largest diff. peak and hole	0.360 and -0.267 $e.Å^{-3}$	

4.9. Verbindung **25a**

Table 1. Crystal data and structure refinement for **25a**.

Identification code	bp263d
Empirical formula	$C_{16}H_{11}F_3O_4$
Formula weight	324.25

Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group (H.-M.)	P-1	
Space group (Hall)	-P	
Unit cell dimensions	a = 7.9252(2) Å	α= 68.0780(10)°.
	b = 8.7657(2) Å	β= 79.4400(10)°.
	c = 10.6736(2) Å	γ = 87.4680(10)°.
Volume	675.99(3) Å^3	
Z	2	
Density (calculated)	1.593 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.141 mm^{-1}	
F(000)	332	
Crystal size	0.37 x 0.20 x 0.18 mm^3	
Θ range for data collection	2.51 to 30.02°.	
Index ranges	-11<=h<=9, -12<=k<=12, -15<=l<=13	
Reflections collected	14270	
Independent reflections	3887 [R(int) = 0.0193]	
Completeness to Θ = 30.02°	98.5 %	
Max. and min. transmission	0.9751 and 0.9498	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	3887 / 0 / 213	
Goodness-of-fit on F^2	1.074	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.1091	
R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1133	
Largest diff. peak and hole	0.396 and -0.291 e.Å^{-3}	

5. Lebenslauf

Persönliche Daten

Stefan Büttner, geb. Hartung
am 29. August 1982 in Greifswald geboren
ledig

Schulischer Werdegang

Sep. 1989 – Jul. 1992	Grundschule Neuenkirchen
Sep. 1992 – Jul. 2000	Friedrich-Ludwig-Jahn-Gymnasium Greifswald
10. Jul. 2000	Abitur – Durchschnittsnote: 1,6

Zivildienst

Sep. 2000 – Jul. 2001	Klinik für Augenheilkunde Greifswald

Studium

Okt. 2001 – Feb. 2007	Studium der Biochemie an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald
Mai 2006 – Feb. 2007	Anfertigung der Diplomarbeit zum Thema „Synthese von Carba- und Heterocyclen durch Cyclisierungsreaktionen von 1,3-Bis-Silylenolethern“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Langer
16. Feb 2007	Abschluss des Diplomstudiums – Diplomnote: 1,4
seit Mai 2007	Beginn der Promotion zum Thema "Von einfachen Carbonylverbindungen zu funktionalisierten Carba- und Heterocyclen – Einführung von Fluoralkylsubstituenten mit Hilfe einer Building-Block-Strategie" im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Langer

6. Publikationsliste

Constantin Mamat, Stefan Büttner, Tiana Trabhardt, Christine Fischer, Peter Langer, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6273-6275. "Synthesis of 5-Alkylsalicylates, 5-Alkyl-2-hydroxyacetophenones, and 5-Alkyl-2-hydroxybenzophenones by formal [3+3] Cyclization of 1,3-Bis(Silyl Enol Ethers) with 2-Alkyl-1,1,3,3-tetraethoxypropanes".

Stefan Büttner, Mathias Lubbe, Helmut Reinke, Christine Fischer, Peter Langer, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7968-7976. "First Synthesis of 5-Alkyl- and 5-Aryl-3-(perfluoroalkyl)phenols by [3+3] Cyclocondensation of 1,3-Bis(silyloxy)-1,3-butadienes with 3-Silyloxy-1-(perfluoroalkyl)prop-2-en-1-ones".

Stefan Büttner, Abdolmajid Riahi, Ibrar Hussain, Mirza A. Yawer, Mathias Lubbe, Peter Langer, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2124-2135. "First Synthesis of Functionalized 5-Aryl-3-(trifluoromethyl)phenols by Regioselective [3+3] Cyclocondensations of 1,3-Bis(silyloxy)-1,3-butadienes with 3-Aryl-3-silyloxy-1-trifluoromethyl-2-en-1-ones".

Stefan Büttner, Franziska Bendrath, Peter Langer, *Tetrahedron Lett.* **2010**, in print. "Synthesis and Reactions of the First Fluoroalkylated 1,3-Bis(trimethylsilyloxy)-1,3-butadienes".