Vinyl Sulfoxonium Ylides: A Sustainable Platform for X-H Bond Insertions and Rearrangement Reactions

The thesis to be submitted for the award of the degree

DOCTOR OF PHILOSOPHY

By

SRASHTI BHARDWAJ

Entry No: 2020CYZ8066

Under the supervision of

Prof. JANAKIRAM VAITLA

To

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology, Delhi

New Delhi - 110016, India

December 2025

Vinyl Sulfoxonium Ylides: A Sustainable Platform for X-H Bond Insertions and Rearrangement Reactions

The thesis to be submitted for the award of the degree

DOCTOR OF PHILOSOPHY

By

SRASHTI BHARDWAJ

Entry No: 2020CYZ8066

Under the supervision of

Prof. JANAKIRAM VAITLA

To

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology, Delhi

New Delhi - 110016, India

December 2025

CERTIFICATE

This is to certify that the thesis entitled **“VINYL SULFOXONIUM YLIDES: A SUSTAINABLE PLATFORM FOR X-H BOND INSERTIONS AND REARRANGEMENT REACTIONS”** being submitted by Ms. Srashti Bhardwaj to the Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Delhi, for the award of the degree of Doctor of Philosophy is a record of bonafide research work carried out by her.

She has worked under my guidance and supervision and has fulfilled the requirements for the submission of the thesis, which to my knowledge, has reached the requisite standard.

The results contained in this thesis have not been submitted in part or in full to any other University or Institute for the award of any degree or diploma.

Prof. Janakiram Vaitla

Department of Chemistry,

Indian Institute of Technology Delhi,

New Delhi-110016, India.

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my heartfelt gratitude to my supervisor, ***Prof. Janakiram Vaitla****, for his invaluable guidance, continuous support, and constant encouragement throughout my doctoral journey. I am truly thankful for his insightful suggestions, patient mentorship and readiness to help at every stage have greatly contributed to my growth as a researcher. His belief in my abilities has given me strength during my difficult times and confidence to move forward has led to the completion of my thesis. This achievement is not only the result of my hardwork but also a reflection of his dedication and unwavering support.*

I am sincerely thankful to my SRC committee members, ***Prof. R.P. Singh, Prof. Chinmoy K. Hazra*** *and* ***Prof. Manjesh Kumar****, for their insightful suggestions during my comprehensive examination, SRC meetings, and synopsis presentation. My heartfelt thanks also go to the former and current Heads of the Department of Chemistry****, Prof. A. J. Elias, Prof. Siddharth Pandey****, and* ***Prof. S. Nagendran****, for providing essential facilities and fostering an environment conducive to research.*

I gratefully acknowledge the Instrumentation Laboratory staff, Mr. Alok, Mrs. Purnima, Mr. Ankush, Mr. Narugopal Kuily, and Ms. Shubra Gupta as well as the non-teaching staff, for their constant assistance during my Ph.D. work. I am also indebted to DST-India, the Central Research Facility, and SATHI Foundation, IIT Delhi, for providing access to NMR, advanced crystallography, EPR and UV–vis spectroscopy.

I sincerely thank my collaborators, ***Dinesh Kumar G, Vikas Tiwari*** *and* ***Prof. Tarak Karmakar****, for their invaluable contributions. Special thanks to* ***Dr. Aishwarya Chauhan*** *and* ***Dinesh Kumar G*** *for crystallographic analysis.*

I gratefully acknowledge the funding agencies, UGC, for their continuous financial support over the last five years.

I cherish the unwavering friendship of my bachelor's and master's friends, ***Soniya*** *and* ***Pooja*** *with whom I have shared more than a decade of memories. They have always supported me in my highs and lows, during my PhD journey, has meant more than words to express. I am truly grateful for your presence in my life. I would like to thank all my labmates for maintaining a cheerful and helpful environment which made this journey more enjoyable and* *fulfilling, especially* ***Shalu*** *she was not only my junior but also my tea partner and a dear friend.*

To my dear husband, ***Mr. Himanshu Sharma****, I thank him wholeheartedly for being there in my life and for his immense support. I can't imagine my PhD journey as well my life journey without him. He was always there for me whenever I needed strength, reassurance, or simply someone to lean on. He is my "energy booster", he has always filled me with confidence whenever I felt lost, and he encouraged me every time I doubted myself. This journey would have been incomplete without him. "Thank you" is far too small a word, to express my depth of appreciation for everything you have done for me.*

Finally, I would like to express my deepest gratitude to my loving family, who believed in me and supported me with endless patience throughout my Ph.D. journey. To my father, ***Mr. Neeraj Bhardwaj****, for his constant encouragement and unwavering support; to my caring mother,* ***Mrs. Asha Bhardwaj****, whose faith, sacrifices, and unconditional love have been my greatest strength; and to my brother,* ***Mr. Anmol Bhardwaj****, and my sister,* ***Mrs. Drashti Bhardwaj****, whose love and belief in me has always inspired me to keep moving forward.*

I am also sincerely thankful to my father-in-law, ***Mr. Satish Sharma****, and sister-in-law* ***Mrs. Neha Sharma*** *and all other family members whose love, blessings, and support have been with me at every step, enabling me to work with dedication and peace of mind.*

This thesis is not just my achievement it is the collective effort, love, and support of all the wonderful people in my life.

Srashti Bhardwaj

ABSTRACT

The thesis work entitled ***"Vinyl Sulfoxonium Ylides: A Sustainable Platform for X-H Bond Insertions and Rearrangement Reactions"*** presents a metal-free strategy for the synthesis of the insertion products utilizing vinyl sulfoxonium in combination with various nucleophiles. It further highlights the synthesis of diverse rearrangement products derived from insertion intermediates, offering new methodologies, mechanistic insights, and synthetic applications. Additionally, the work also presents a bidirectional iterative strategy for the synthesis of unsaturated esters, further expanding the versatility of this platform.

Chapter 1: In this chapter, we report metal and reagent-free insertion reactions of vinyl sulfoxonium ylides into X−H (X = O, N, S, C, halogen) bonds of acids, thiols, amines, phenols, enols, indoles, and halogen acids under mild reaction conditions. This strategy demonstrates a broad substrate scope (>50 examples, up to 99% yield) with excellent regioselectivity. Mechanistic studies further reveal that the rate-limiting step varies depending on the type of X–H bond undergoing insertion.

Chapter 2: In this chapter, we employed the acid insertion product of vinyl sulfoxonium ylide as a key building block for the bidirectional synthesis of sequence-defined unsaturated polyesters. In nature, peptides exemplify sequence-defined bidirectional synthesis, where chain elongation can proceed in both the C→N and N→C directions. However, no such strategies have been reported for the bidirectional sequence-defined synthesis of unsaturated oligoesters. Given the wide-ranging applications of unsaturated oligoesters in biomedicine, coatings and insulating materials, and lightweight fibre-reinforced composites for the automotive industry and inspired by the structural analogy with vinylogous oligopeptides, we developed a novel bidirectional X–H insertion strategy to access these scaffolds from aryl-substituted vinyl sulfoxonium ylides under metal- and reagent-free conditions. We envisioned that vinyl sulfoxonium ylide-derived acid intermediates could serve as templates for the stereoselective synthesis of *Z*-configured unsaturated oligoesters, either through sequential acid iteration or sequential ylide iteration. We believe this simple and convenient approach provides a promising platform for the design of functional oligoesters with potential applications in pharmaceutical and medicinal chemistry.

Chapter 3: Classical rearrangements such as the Fries and Claisen reactions are well-established strategies for constructing phenol derivatives, and numerous sigmatropic

rearrangements involving heteroatoms (X, Y = C, O, N, S, I) have further expanded access to *ortho*-substituted phenols. However, despite their synthetic utility, these transformations often proceed *via* a temporary loss of aromaticity, resulting in high energy barriers. Notably, the Baker–Venkataraman rearrangement avoids perturbing the phenolic core, highlighting the potential of rearrangements that preserve aromaticity. Inspired by this concept, we developed a phenol-based rearrangement reaction using insertion-derived *O*-substituted salicylaldehyde *N*–tosylhydrazones as substrates. This base-mediated *O*-to-*N* group transfer enables the direct synthesis of *Z*-configured 2,3-diaza-1,3,5-hexatrienes, representing a rearrangement pathway distinct from classical phenol migrations. The transformation proceeds under mild, metal-free conditions, exhibits a broad substrate scope, and displays excellent functional group tolerance and scalability. The resulting diazatrienes serve as precursors for heterocycles and photoswitches. This rearrangement introduces a new synthetic strategy, distinct from classical phenol-based rearrangements.

Chapter 4:

Part A: In this chapter, we describe a novel multicomponent reaction involving two distinct carbene precursors and a nucleophile under metalloradical catalysis. Several competing pathways were possible: (i) both carbenes could undergo direct X–H insertion with the nucleophile; (ii) homo- or cross-dimerization of carbenes could furnish different geometrical isomers of alkenes; and (iii) the dimerized product of an electron-deficient carbene precursor could act as a Michael acceptor, undergoing conjugate addition with the nucleophilic heteroatom of the X–H bond. Despite these challenges, we successfully achieved the stereoselective difunctionalization of diazo compounds with nucleophiles under metalloradical conditions. The success of this transformation arises from the intrinsic difference in reactivity between vinyl sulfoxonium ylides and diazo compounds toward nucleophiles and carbene radical sources. The vinyl sulfoxonium ylide reacts preferentially with the nucleophile to generate an allyl sulfide intermediate, while the diazo compound is activated by the cobalt catalyst to form an α-Co(III)–alkyl radical complex. The *in situ* convergence of these intermediates furnishes a sulfonium ylide, which subsequently undergoes a [2,3]-sigmatropic rearrangement. This methodology provides access to a broad array of architecturally complex and functionally diverse tertiary sulfide scaffolds in good yields with moderate to good diastereoselectivity. Combined experimental and computational studies have elucidated the mechanistic details of this multicomponent process, while theoretical investigations of noncovalent interactions uncovered the origin of the observed diastereoselectivity.

Part B: Towards the goal of sustainable and green chemistry, we developed a multicomponent reaction of vinyl sulfoxonium ylide, aryl diazoacetate, and thiol under blue light irradiation. This catalyst- and additive-free strategy exhibits a broad substrate scope and furnishes structurally complex tertiary sulfide scaffolds. Mechanistic investigations, supported by control experiments, indicate that the transformation proceeds *via* an *in situ*-generated sulfonium ylide, which undergoes a [2,3]-sigmatropic rearrangement. The success of this approach stems from the complementary reactivity of vinyl sulfoxonium ylide and aryl diazoester, enabling highly selective and efficient product formation.

Chapter 5: In this chapter, we investigated the reactivity of activated pyridines as electrophilic partners with vinyl sulfoxonium ylides. According to the previous reports, we expected the cyclopropane-fused derivatives, but our reaction followed an unexpected rearrangement pathway, leading to the formation of 4-dienyl-1,4-dihydropyridines. This study establishes a regioselective dearomatization of activated pyridines using vinyl sulfoxonium ylides as nucleophiles, delivering 4-dienyl-1,4-dihydropyridines with excellent E/Z selectivity. The transformation proceeds through a sequential cascade involving ylide addition, a [2,3]-sigmatropic rearrangement, and subsequent elimination. Moreover, the aromatization of the dihydropyridines with sulfur powder under thermal conditions afforded pyridine–thiophene-linked bis-heterocycles, further showcasing the synthetic versatility of this methodology. Finally, combined experimental and theoretical investigations provided mechanistic insights, elucidating the key steps of this unique dearomatization process.

सार

"विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड्स: X-H बॉन्ड इंसर्शन और रिअरेंजमेंट रिएक्शन के लिए एक सस्टेनेबल प्लेटफॉर्म" शीर्षक वाला यह थीसिस वर्क विभिन्न न्यूक्लियोफाइल्स के साथ विनाइल सल्फोक्सोनियम का उपयोग करके इंसर्शन प्रोडक्ट्स के सिंथेसिस के लिए एक मेटल-फ्री रणनीति प्रस्तुत करता है। यह इंसर्शन इंटरमीडिएट्स से प्राप्त विभिन्न रिअरेंजमेंट प्रोडक्ट्स के सिंथेसिस पर भी प्रकाश डालता है, जो नई कार्यप्रणाली, मैकेनिस्टिक अंतर्दृष्टि और सिंथेटिक अनुप्रयोग प्रदान करता है। इसके अतिरिक्त, यह कार्य अनसैचुरेटेड एस्टर के सिंथेसिस के लिए एक द्विदिशीय पुनरावृति रणनीति भी प्रस्तुत करता है, जो इस प्लेटफॉर्म की बहुमुखी प्रतिभा का और विस्तार करता है।

अध्याय 1: इस अध्याय में, हम हल्के रिएक्शन स्थितियों के तहत एसिड, थायोल्स, एमाइन, फिनोल, एनोल्स, इंडोल्स और हैलोजन एसिड के X–H (X = O, N, S, C, हैलोजन) बॉन्ड में विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड्स के मेटल और रिएजेंट मुक्त इंसर्शन रिएक्शन की रिपोर्ट करते हैं। यह रणनीति उत्कृष्ट रीजियोसेलेक्टिविटी के साथ एक व्यापक सबस्ट्रेट स्कोप (>50 उदाहरण, 99% तक यील्ड) प्रदर्शित करती है। मैकेनिस्टिक अध्ययन से पता चलता है कि दर-सीमित चरण इंसर्शन से गुजरने वाले X-H बॉन्ड के प्रकार के आधार पर भिन्न होता है।

अध्याय 2: इस अध्याय में, हमने अनुक्रम-परिभाषित अनसैचुरेटेड पॉलीएस्टर के द्विदिशीय सिंथेसिस के लिए एक प्रमुख बिल्डिंग ब्लॉक के रूप में विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड के एसिड इंसर्शन उत्पाद का उपयोग किया। प्रकृति में, पेप्टाइड्स अनुक्रम-परिभाषित द्विदिशीय सिंथेसिस का उदाहरण देते हैं, जहां श्रृंखला विस्तार C→N और N→C दोनों दिशाओं में आगे बढ़ सकता है। हालांकि, अनसैचुरेटेड ओलिगोएस्टर के द्विदिशीय अनुक्रम-परिभाषित सिंथेसिस के लिए ऐसी कोई रणनीति रिपोर्ट नहीं की गई है। बायोमेडिसिन, कोटिंग्स और इन्सुलेटिंग सामग्री, और ऑटोमोटिव उद्योग के लिए हल्के फाइबर-प्रबलित कंपोजिट में अनसैचुरेटेड ओलिगोएस्टर के व्यापक अनुप्रयोगों को देखते हुए और विनाइलॉगस ओलिगोपेप्टाइड्स के साथ संरचनात्मक समानता से प्रेरित होकर, हमने मेटल- और रिएजेंट-मुक्त स्थितियों के तहत एरिल-प्रतिस्थापित विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड्स से इन स्कैफोल्ड तक पहुंचने के लिए एक नई द्विदिशीय X-H इंसर्शन रणनीति विकसित की। हमने कल्पना की कि विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड-व्युत्पन्न एसिड इंटरमीडिएट अनुक्रमिक एसिड पुनरावृति या अनुक्रमिक यलाइड पुनरावृति के माध्यम से Z-कॉन्फ़िगर अनसैचुरेटेड ओलिगोएस्टर के स्टीरियोसेलेक्टिव सिंथेसिस के लिए टेम्पलेट के रूप में काम कर सकते हैं। हमारा मानना है कि यह सरल और सुविधाजनक दृष्टिकोण फार्मास्युटिकल और औषधीय रसायन विज्ञान में संभावित अनुप्रयोगों के साथ कार्यात्मक ओलिगोएस्टर के डिजाइन के लिए एक आशाजनक मंच प्रदान करता है।

अध्याय 3: फ्राइज़ और क्लेज़न रिएक्शन जैसे क्लासिकल पुनर्व्यवस्थाएं फिनोल डेरिवेटिव बनाने के लिए अच्छी तरह से स्थापित रणनीतियाँ हैं, और हेटेरोएटम (X, Y = C, O, N, S, I) से जुड़ी कई सिग्माट्रोपिक पुनर्व्यवस्थाओं ने

ऑर्थो-सब्सटिट्यूटेड फिनोल तक पहुँच को और बढ़ाया है। हालाँकि, उनकी सिंथेटिक उपयोगिता के बावजूद, ये परिवर्तन अक्सर एरोमैटिसिटी के अस्थायी नुकसान के माध्यम से होते हैं, जिसके परिणामस्वरूप उच्च ऊर्जा बाधाएँ आती हैं। विशेष रूप से, बेकर-वेंकटरामन पुनर्व्यवस्था फेनोलिक कोर को परेशान करने से बचती है, जो एरोमैटिसिटी को बनाए रखने वाली पुनर्व्यवस्थाओं की क्षमता को उजागर करती है। इस अवधारणा से प्रेरित होकर, हमने सबस्ट्रेट के रूप में इंसर्शन-व्युत्पन्न O-सब्सटिट्यूटेड सैलिसिल्डिहाइड N-टॉसिलहाइड्राज़ोन का उपयोग करके एक फिनोल-आधारित पुनर्व्यवस्था प्रतिक्रिया विकसित की। यह बेस-मध्यस्थ O-से-N समूह स्थानांतरण Z-कॉन्फ़िगर 2,3-डायज़ा-1,3,5-हेक्साट्रिएन के प्रत्यक्ष संश्लेषण को सक्षम बनाता है, जो क्लासिकल फिनोल माइग्रेशन से अलग एक पुनर्व्यवस्था मार्ग का प्रतिनिधित्व करता है। यह परिवर्तन हल्के, धातु-मुक्त परिस्थितियों में होता है, एक व्यापक सबस्ट्रेट स्कोप प्रदर्शित करता है, और उत्कृष्ट कार्यात्मक समूह सहनशीलता और स्केलेबिलिटी दिखाता है। परिणामी डायज़ाट्रिएन हेट्रोसायकल और फोटोस्विच के लिए अग्रदूत के रूप में कार्य करते हैं। यह पुनर्व्यवस्था एक नई सिंथेटिक रणनीति पेश करती है, जो क्लासिकल फिनोल-आधारित पुनर्व्यवस्थाओं से अलग है।

अध्याय 4:

भाग A: इस अध्याय में, हम मेटालोरैडिकल उत्प्रेरण के तहत दो अलग-अलग कार्बीन अग्रदूतों और एक न्यूक्लियोफाइल से जुड़ी एक उपन्यास मल्टीकंपोनेंट प्रतिक्रिया का वर्णन करते हैं। कई प्रतिस्पर्धी मार्ग संभव थे: (i) दोनों कार्बीन न्यूक्लियोफाइल के साथ सीधे X-H इंसर्शन से गुजर सकते थे; (ii) कार्बीन का होमो- या क्रॉस-डिमराइज़ेशन एल्कीन के विभिन्न ज्यामितीय आइसोमर प्रदान कर सकता था; और (iii) एक इलेक्ट्रॉन-कमी वाले कार्बीन अग्रदूत का डिमराइज़्ड उत्पाद एक माइकल स्वीकर्ता के रूप में कार्य कर सकता है, जो X-H बंधन के न्यूक्लियोफिलिक हेटेरोएटम के साथ संयुग्म जोड़ से गुजरता है। इन चुनौतियों के बावजूद, हमने मेटालोरैडिकल परिस्थितियों में न्यूक्लियोफाइल के साथ डायज़ो यौगिकों के स्टीरियोसेलेक्टिव डिफंक्शनलाइज़ेशन को सफलतापूर्वक प्राप्त किया। इस परिवर्तन की सफलता विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड और डायज़ो यौगिकों के बीच न्यूक्लियोफाइल और कार्बीन रेडिकल स्रोतों के प्रति प्रतिक्रियाशीलता में आंतरिक अंतर से उत्पन्न होती है। विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड अधिमानतः न्यूक्लियोफाइल के साथ प्रतिक्रिया करके एक एलिल सल्फाइड मध्यवर्ती उत्पन्न करता है, जबकि डायज़ो यौगिक कोबाल्ट उत्प्रेरक द्वारा सक्रिय होकर एक α-Co(III)-अल्काइल रेडिकल कॉम्प्लेक्स बनाता है। इन इंटरमीडिएट के इन-सीटू कन्वर्जेंस से एक सल्फोनियम यलाइड बनता है, जो बाद मेंएक [2,3]-सिग्माट्रोपिक पुनर्व्यवस्था से गुज़रता है। यह कार्यप्रणाली मध्यम से अच्छी डायस्टीरियोसेलेक्टिविटी के साथ अच्छी उपज में संरचनात्मक रूप से जटिल और कार्यात्मक रूप से विविध तृतीयक सल्फाइड स्कैफोल्ड की एक विस्तृत श्रृंखला तक पहुँच प्रदान करती है। संयुक्त प्रायोगिक और कम्प्यूटेशनल अध्ययनों ने इस बहुघटक प्रक्रिया के यांत्रिक विवरणों को स्पष्ट किया है, जबकि गैर-सहसंयोजक इंटरैक्शन की सैद्धांतिक जांच ने देखी गई डायस्टीरियोसेलेक्टिविटी के मूल का पता लगाया है।

भाग B: स्थायी और हरित रसायन विज्ञान के लक्ष्य की दिशा में, हमने नीली रोशनी विकिरण के तहत विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड, एरिल डायजोएसीटेट और थायोल की एक बहुघटक प्रतिक्रिया विकसित की। यह उत्प्रेरक- और योज्य-मुक्त रणनीति एक व्यापक सब्सट्रेट दायरे को प्रदर्शित करती है और संरचनात्मक रूप से जटिल तृतीयक सल्फाइड स्कैफोल्ड प्रदान करती है। नियंत्रण प्रयोगों द्वारा समर्थित यांत्रिक जांच से संकेत मिलता है कि परिवर्तन एक इन सीटू-जनित सल्फोनियम यलाइड के माध्यम से आगे बढ़ता है, जो एक [2,3]-सिग्माट्रोपिक पुनर्व्यवस्था से गुजरता है। इस दृष्टिकोण की सफलता विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड और एरिल डायजोएस्टर की पूरक प्रतिक्रियाशीलता से उत्पन्न होती है, जो अत्यधिक चयनात्मक और कुशल उत्पाद निर्माण को सक्षम बनाती है।

अध्याय 5: इस अध्याय में, हमने विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड्स के साथ इलेक्ट्रोफिलिक पार्टनर के रूप में एक्टिवेटेड पाइरिडीन की रिएक्टिविटी की जांच की। पिछली रिपोर्टों के अनुसार, हमें साइक्लोप्रोपेन-फ्यूज्ड डेरिवेटिव्स की उम्मीद थी, लेकिन हमारी रिएक्शन एक अप्रत्याशित रिअरेंजमेंट रास्ते से हुई, जिससे 4-डाइनिल-1,4-डाइहाइड्रोपाइरिडीन बने। यह अध्ययन न्यूक्लियोफाइल के रूप में विनाइल सल्फोक्सोनियम यलाइड्स का उपयोग करके एक्टिवेटेड पाइरिडीन के एक रीजियोसेलेक्टिव डीएरोमेटाइजेशन को स्थापित करता है, जिससे बेहतरीन E/Z सेलेक्टिविटी के साथ 4-डाइनिल-1,4-डाइहाइड्रोपाइरिडीन मिलते हैं। यह ट्रांसफॉर्मेशन एक सीक्वेंस में होता है जिसमें यलाइड एडिशन, एक [2,3]-सिग्माट्रोपिक रिअरेंजमेंट, और उसके बाद एलिमिनेशन शामिल है। इसके अलावा, थर्मल स्थितियों में सल्फर पाउडर के साथ डाइहाइड्रोपाइरिडीन के एरोमेटाइजेशन से पाइरिडीन-थियोफीन-लिंक्ड बिस-हेटेरोसाइकिल मिले, जो इस मेथोडोलॉजी की सिंथेटिक बहुमुखी प्रतिभा को और दिखाता है। अंत में, संयुक्त प्रायोगिक और सैद्धांतिक जांचों ने मैकेनिस्टिक जानकारी प्रदान की, जिससे इस अनोखी डीएरोमेटाइजेशन प्रक्रिया के मुख्य चरणों को स्पष्ट किया गया।

TABLE OF CONTENTS

Table of Contents

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

LIST OF SCHEMES

LIST OF ABBREVIATIONS

Å	Angstrom
°	degree
°C	degree centigrade
α	alpha
β	Beta
δ	chemical shift
μ	mu
o	ortho
%	percentage
Ar	aryl
Ac	acetyl
bs	broad singlet
bd	broad doublet
Bn	benzyl
Bu	butyl
Calcd.	calculated
d	doublet
dd	doublet of doublets
dt	doublet of triplets
ddd	doublet of doublets of doublets
dddd	doublet of doublets of doublets of doublets
dq	doublet of quartets
dr	diastereomeric ratio
DCM	dichloromethane
DMF	dimethyl formamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
DMAP	4-dimethylaminopyridine

DABCO	1,4-diaza bicyclo[2.2.2]octane
DFT	density functional theory
EWG	electron withdrawing group
EDG	electron donating group
EtOAc	ethyl acetate
Et	ethyl
gem	geminal
HRMS	high-resolution mass spectrometry
iPr	isopropyl
K	Kelvin
Me	methyl
MeOH	methanol
MS	molecular sieves
mg	milligram
M	molarity
mmol	millimole
mol	mole
MHz	mega hertz
m	multiplet
nm	nanometer
NMR	nuclear magnetic resonance
NBS	N-bromosuccinimide

Ph	**phenyl**
ppm	**parts per million**
q	**quartet**
qd	**quartet of doublets**
Rf	**retention factor**
t	**triplet**
td	**triplet of doublets**
Ts	**tosyl**
tBu	**tertiary butyl**
THF	**tetrahydrofuran**
TEMPO	**2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy**
TLC	**thin layer chromatography**
VSY	**vinyl sulfoxonium ylide**