Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München

Diastereo- und regioselektive Synthese von primären und sekundären Diorganozinkreagenzien mittels einer Bor-Zink Austauschreaktion

von

Eike Hupe

aus

Bielefeld

München

2002

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Paul Knochel betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 19.05.2002

(Eike Hupe)

Dissertation eingereicht am:	22.05.2002
1. Gutachter:	Prof. Dr. Paul Knochel
2. Gutachter:	Prof. Dr. Herbert Mayr
Mündliche Prüfung am:	04.07.2002

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1999 bis Mai 2002 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Paul Knochel an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Ludwig-Maximilians-Universität München.

Herrn Prof. Dr. Paul Knochel danke ich für die interessante Themenstellung und eine hervorragende fachliche Betreuung während der letzten knapp drei Jahre.

Herrn Prof. Dr. Herbert Mayr danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, den Herren Professoren Heuschmann, Karaghiosoff und Pfaendler für die Teilnahme am Dissertationskolloquium.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für ein Kekulé-Stipendium.

I would also like to thank Prof. Dr. Kálmán J. Szabó for helping me to understand more about the boron-zinc chemistry.

Dr. M. Isabel Calaza, Dr. Ilse Rabe und Dr. Gerhard Hilt danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Dr. Andreas Boudier und Dr. M. Isabel Calaza danke ich für hervorragende Kooperation und viele schöne Diskussionen über den Bor-Zink Austausch.

Den jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Knochel danke ich für das angenehme Arbeitsklima; mein besonderer Dank gilt Andreas Boudier, Isabel Calaza, Wolfgang Dohle, Frank Dübner, Gerhard Hilt, Kolja Knapp, Christopher Koradin, Matthias Lotz und Ioannis Sapountzis.

Bei Krystyna Becker und Vladimir Malakhov möchte ich mich für tatkräftige Unterstützung im Labor bedanken.

Weiter möchte ich mich bei Sandra Trenkamp, Lars Heumann und István Macsári bedanken.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern und Kristina.

Im Rahmen dieser Dissertation sind bisher folgende Publikationen entstanden:

Communications

1) A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2294-2297.
„Highly Diastereoselective Synthesis of Monocyclic and Bicyclic Secondary Diorganozinc Reagents with Defined Configuration"

2) E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 127-130.
„Stereoselective Synthesis of Secondary Organozinc Reagents and Their Reaction with Heteroatomic Electrophiles"

3) E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3022-3025.
„Formal Enantioselective Michael Addition with Umpolung of Reactivity"

4) E. Hupe, M. I. Calaza, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8829-8831.
„Diastereoselective Synthesis and Reactions of Diorganozinc Reagents Obtained after Hydroborations with 9-BBN-H, Thexylborane and Catecholborane"

5) E. Hupe, P. Knochel, K. J. Szabó, *Organometallics* **2002**, *21*, 2203-2207.
„Mechanism of the Stereoselective Alkyl Group Exchange between Alkylboranes and Alkylzinc Compounds. Quest for Novel Types of Boron-Metal Exchange Reactions"

6) E. Hupe, M. I. Calaza, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2002**, 1390-1391.
„One-Pot Chemoselective Functionalization of Arylsilanes via Cascade Metal-Metal Exchange Reactions"

7) E. Hupe, I. Marek, P. Knochel, *Org. Lett.* **2002**, im Druck.
„Diastereoselective Reduction of Alkenylboronic Esters as a New Method for Controlling the Stereochemistry of up to Three Adjacent Centers in Cyclic and Acyclic Molecules"

Buchbeiträge und Reviews

1) P. Knochel, A. Boudier, L. O. Bromm, E. Hupe, J. A. Varela, A. Rodriguez, C. Koradin, T. Bunlaksananusorn, H. Laaziri, F. Lhermitte, *Pure Appl. Chem*. **2000**, *72*, 1699-1703.
„Selective Transformations Mediated by Main-Group Organometallics"

2) P. Knochel, A. Boudier, L. O. Bromm, E. Hupe, K. Knapp, J. A. Varela, H. Laaziri, F. Lhermitte, *ACS Symposium Series 783* (Hrsg.: P. V. Ramachandran und H. C. Brown): Recent Advantages in Organic Synthesis Via Organoboranes, **2001**, 33-51.
„New Stereoselective Transformations Involving Organoboranes and Organozinc Compounds. Applications of the Boron-Zinc Chain Reaction and the Diastereoselective Migration of Organoboranes"

3) P. Knochel, E. Hupe, W. Dohle, D. M. Lindsay, V. Bonnet, A. Boudier, F. Kopp, S. Demay, N. Seidel, M. I. Calaza, V. A. Vu, Y. Monguchi, I. Sapountzis, S. Wendicke, T. Bunlaksananusorn, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 11-17.
„Functionalized Main-Group Organometallics for Organic Synthesis"

Patente

1) B. E. Bosch, A. Monsees, U. Dingerdissen, P. Knochel, E. Hupe, PCT Int. Appl. **2002**, Pat. Nr. *WO 2002014330*.
„Cycloaliphatic/aromatic Diphosphines and Use Thereof in Catalysis"

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung

1 Einleitung 3

2 Aufgabenstellung 13

Theoretischer Teil

1 Formale Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität 17

1.1 Allgemeine Überlegungen 17

1.2 Prochirale Edukte 19

1.2.1 Hydroborierungen mit Diethylboran 19

1.2.2 Hydroborierungen mit (–)-IpcBH$_2$ 21

1.3 Optisch aktive Edukte 24

2 Abfangen der chiralen Diorganozinkverbindungen mit heteroatomaren Elektrophilen 27

2.1 Allgemeine Überlegungen 27

2.2 Reaktionen in zyklischen Systemen 27

2.3 Ligandensynthese für die asymmetrische Katalyse 30

2.4 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung 31

2.5 Offenkettige Systeme 32

3 Bor-Zink Austausch nach substratkontrollierter, diastereoselektiver Hydroborierung 34

3.1 Allgemeine Überlegungen 34

3.2 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit Diethylboran 36

3.2.1 Allgemeine Überlegungen 36

3.2.2 Darstellung der allylischen Alkohole 36
3.2.3 Variation der Schutzgruppe 39
3.2.4 Variation der Bedingungen für die Hydroborierung mit Diethylboran 41
3.2.5 Ausdehnung der erhaltenen Resultate 42
3.3 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran 45
3.3.1 Allgemeine Überlegungen 45
3.3.2 Bor-Zink Austausch nach Hydroborierungen mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran 45
3.3.3 Anwendung der erhaltenen Resultate auf literaturbekannte Systeme 48

4 Pd/C-katalysierte Reduktion von vinylischen Boronaten zu Alkylboronaten und deren Folgereaktionen 54
4.1 Allgemeine Überlegungen 54
4.2 Pd/C-katalysierte Reduktion von Vinylboronaten 55
4.2.1 Zyklische Systeme 55
4.2.2 Darstellung der Zinkreagenzien 58
4.2.3 Offenkettige Systeme 59
4.2.4 Reduktion von vinylischen Boronaten ohne Phenyl-Substituent an der Doppelbindung 61
4.3 Substratkontrollierte, diastereoselektive Reduktion von offenkettigen, vinylischen Boronaten 63

5 Chemoselektive Funktionalisierung von Arylsilanen durch einen Bor-Zink Austausch am Aromaten 69
5.1 Allgemeine Überlegungen 69
5.2 Bor-Zink Austausch am Aromaten 69

6 Zusammenfassung und Ausblick 76

Experimenteller Teil

1 Vorbemerkungen 83

2 Allgemeines 87
2.1 Verzeichnis der Allgemeinen Arbeitsvorschriften 87
2.2 Darstellung der Elektrophile 88
2.3 Darstellung der benötigten Reagenzien 88

3 Experimente zur formalen Michael-Reaktion unter Umpolung der Reaktivität 90
3.1 Prochirale Edukte 90
3.1.1 Darstellung der Vorläufer 90
3.1.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien 91
3.1.3 Darstellung der Produkte 97
3.2 Optisch aktive Edukte 111
3.2.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien 111
3.2.2 Darstellung der Produkte 112

4 Experimente zur Reaktion der Zinkverbindungen mit Heteroatom-Elektrophilen 115
4.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien 115
4.2 Darstellung der Produkte 117

5 Experimente zum Bor-Zink Austausch nach substratdirigierter, diastereoselektiver Hydroborierung 129
5.1 Experimente mit Et_2BH als Hydroborierungsreagenz 129
5.1.1 Darstellung der Vorläufer 129
5.1.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien 134
5.1.3 Darstellung der Produkte 138
5.2 Experimente mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran als Hydroborierungsreagenzien 147
5.2.1 Darstellung der Vorläufer 147
5.2.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien 148
5.2.3 Darstellung der Produkte 151

6 Experimente zur Reduktion von Vinylboronaten 164
6.1 Darstellung der Vorläufer 164

6.2 Darstellung der Vinylboronate 172
6.3 Experimente zur Reduktion 180
6.4 Darstellung der Alkohole 189
6.5 Darstellung der Benzylamine 193
6.6 Experimente zur Allylierung 197
6.7 Experimente zur Zyklisierung 198

7 Experimente zum Bor-Zink Austausch am Aromaten 201
7.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien 201
7.2 Darstellung der Produkte 203

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
aq	wässrig
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
c	Konzentration
COD	Cyclooctadien
COSY	correlated spectroscopy
d	Tag
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino) butan
d. r.	Diastereomerenverhältnis
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfid
ee	Enantiomerenüberschuss
EOM	Ethoxymethyl
E^+	Elektrophil
EI	Elektronenstoßionisation
EN	Elektronegativität
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
EX	Elektrophil
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
h	Stunde
HETCOR	heteronuclear correlated spectroscopy
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-chromatographie
HMPT	Tris-dimethylamino-phosphinoxid
HRMS	hochaufgelöste Massenspektrometrie
h. v.	Hochvakuum
Ipc	Isopinocampheyl
i-Pr	*iso*-Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
kat.	katalytisch
kJ	Kilojoule
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Me	Methyl
MEM	Methoxyethoxymethyl
Met	Metall
min	Minute
MPV	Membranpumpenvakuum
MS	Massenspektrometrie
MS	Molsieb
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NOE	nuclear Overhauser effect
Nu^-	Nukleophil
ÖPV	Ölpumpenvakuum
PCC	Pyridinium-Chlorochromat
Ph	Phenyl

PTSA	*para*-Toluolsulfonsäure	TBDMS	*tert*-Butyldimethylsilyl
q	Quartett	TBDPS	*tert*-Butyldiphenylsilyl
quint	Quintett	*t*-Bu	*tert*-Butyl
R	organischer Rest	Tf	Triflat
RT	Raumtemperatur	Th	Thexyl
Sdp.	Siedepunkt	THF	Tetrahydrofuran
sext	Sextett	TIPS	Triisopropylsilyl
Smp.	Schmelzpunkt	TMS	Trimethylsilyl
t	Triplett	X	Halogen

Einleitung

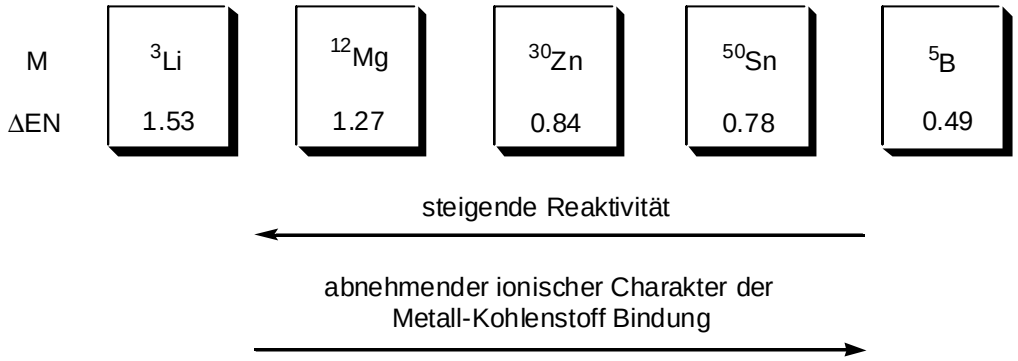
1 Einleitung

Die zunehmende Komplexität organischer Zielmoleküle und die damit verbundenen erhöhten Anforderungen an den synthetisch arbeitenden Chemiker verlangt nach neuen, effizienteren Synthesestrategien.[1] Eine große Herausforderung ist die Knüpfung neuer C-C Bindungen zwischen hochfunktionalisierten Synthesebausteinen.[2] Herkömmliche Synthesemethoden, die oft ausgedehnte Schutzgruppenstrategien[3] beinhalten, sind auf Grund einer eher schlechten Atomökonomie nach Möglichkeit durch neuere, effizientere Methoden zu ersetzen.[4] Eine gute Möglichkeit hierzu bietet die Verwendung funktionalisierter Organometallreagenzien. In den letzten 15 Jahren wurde deren Synthese und Verwendung in der Naturstoffsynthese ausführlich diskutiert.[5] So kann durch geeignete Wahl der eingesetzten Organometallspezies eine hohe Diversität der beobachteten Chemo-, Regio- und Stereoselektivität erreicht werden. Das grundlegende Problem bei der Verwendung dieser Organometallreagenzien ist jedoch deren Reaktivität: Organometallreagenzien, deren Metall-Kohlenstoff Bindung einen hohen ionischen Charakter aufweist, sind zwar ausgesprochen reaktiv, aber auch gerade wegen dieser hohen Reaktivität nicht immer kompatibel mit den unterschiedlichsten Funktionalitäten. Umgekehrt sind hochfunktionalisierte Organometallreagenzien meist relativ unreaktiv und können deshalb in vielen Fällen nur durch die Verwendung eines weiteren Metalls als Katalysator zur Reaktion gebracht werden.[6]

Für den Einsatz in der *asymmetrischen Synthese*, die gerade in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewonnen hat,[7] stellt sich die Frage nach der konfigurativen Stabilität *chiraler Organometallreagenzien*. Wiederum ist hier der ionische Anteil der Metall-Kohlenstoff Bindung der entscheidende Parameter: chirale Organometallspezies, die eine stark polare Metall-Kohlenstoff Bindung aufweisen, sind in der Regel konfigurativ weniger stabil als solche, die eine vorwiegend kovalente Metall-Kohlenstoff Bindung haben. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der von *Allred* und *Rochow* beschriebenen Elektronegativitätsdifferenz (ΔEN) zwischen Kohlenstoff und Metall (Schema 1).[6]

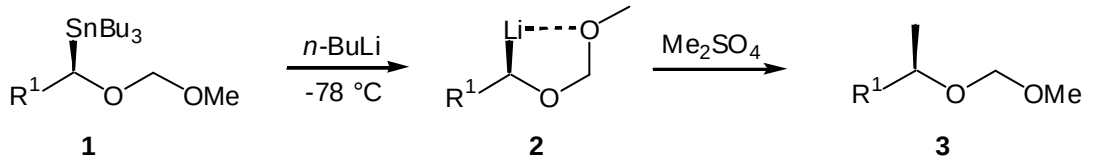
---

[1] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44.
[2] A. Boudier, L. O. Bromm, M. Lotz, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4414.
[3] P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**.
[4] B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259.
[5] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, Verlag Chemie, Weinheim, **1996**.
[6] E. Negishi, *Organometallics in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1980**.
[7] U. Kleemann, U. Engel, *Pharmazeutische Wirkstoffe*, Thieme Verlag, Stuttgart, **1982**.



Schema 1

Aus der Skala wird deutlich, dass **Organolithiumreagenzien** zwar sehr reaktiv sind, jedoch nicht ohne weiteres hohe konfigurative Stabilitäten aufweisen werden. Durch verschiedene Arbeiten zur Synthese chiraler Organolithiumverbindungen wurde deutlich, dass die stereochemische Information der Kohlenstoff-Lithium Bindung in den meisten Fällen[8] nur dann erhalten bleibt, wenn sich chelatisierende Heteroatome im Molekül befinden. So konnten von *Still* et al. chirale Organolithiumverbindungen **2** aus dem konfigurativ stabilen Stannan **1** durch einen Zinn-Lithium Austausch erhalten werden. Diese konnten mit Dimethylsulfat unter Retention der Stereochemie zu den gewünschten methylierten Produkten **3** abgefangen werden (Schema 2).[9]



1 **2** **3**

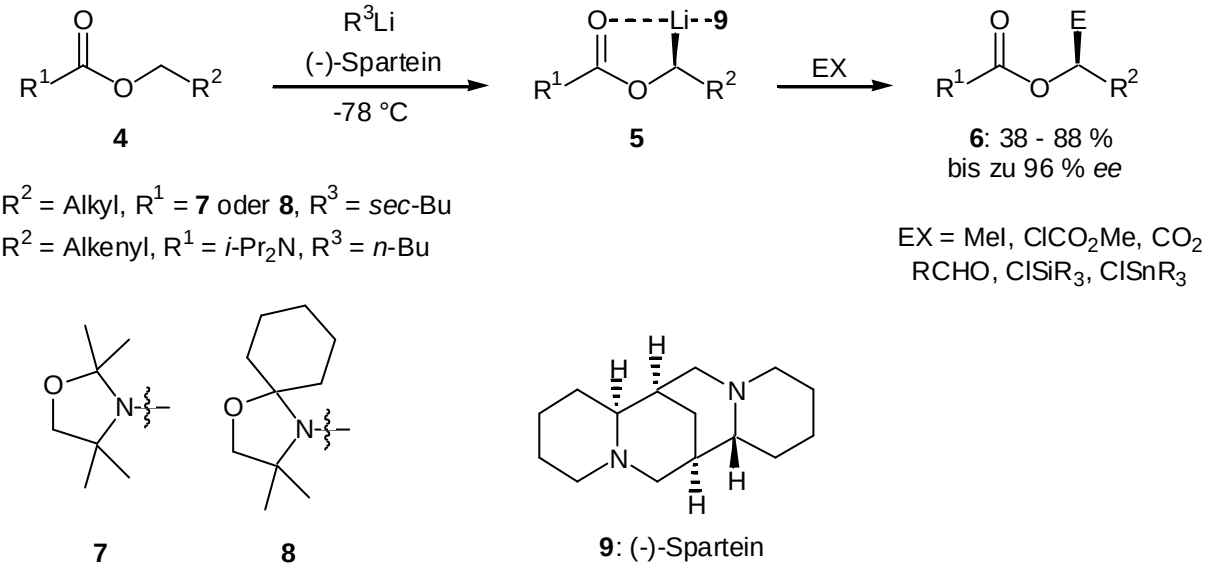
Schema 2

Von *Hoppe* et al. wurden optisch aktive Lithiumreagenzien **5** durch enantioselektive Deprotonierung verschiedener Carbamate **4** synthetisiert. Als chirale Basen wurden Butyllithium Reagenzien in Verbindung mit (–)-Spartein (**9**) benutzt. Diese Lithiumreagenzien **5** konnten mit verschiedensten Elektrophilen wiederum unter *Retention*

[8] Eine Ausnahme bilden die Cyclopropyllithium-Verbindungen, die auch ohne chelatisierende Heteroatome konfigurativ stabil sind: (a) D. E. Applequist, A. H. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 862; (b) D. E. Applequist, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 743; (c) H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3283; (d) E. J. Corey, T. M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2415; (e) K. Tanaka, K. Minami, I. Funaki, H. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2727.

[9] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201.

der Stereochemie zur Reaktion gebracht werden, wobei sich die gewünschten Produkte **6** in hohen Enantioselektivitäten ergaben (Schema 3).[10]



Schema 3

Auch chirale Lithiumreagenzien in α-Stellung zum Stickstoff können konfigurativ stabil sein. Dies wurde eingehend vor allem von der Gruppe um *Beak* erforscht.[11]

Chirale **Organomagnesiumverbindungen** wurden besonders in letzter Zeit von *Hoffmann* et al. intensiv studiert.[12] Diese sind auch ohne chelatisierende Heteroatome konfigurativ stabil, allerdings nur bei tiefen Temperaturen (T < –30 °C).[13] Die Synthese dieser optisch aktiven Spezies kann durch einen Sulfoxid-Magnesium Austausch, ausgehend von optisch aktiven Sulfoxiden erreicht werden. So erhielten *Hoffmann* et al. beispielsweise aus dem optisch aktiven α-Chloralkylsulfoxid **10** durch Zugabe von EtMgBr die entsprechende Alkylmagnesiumverbindung **11**, welche zum Amin **13** abgefangen werden konnte. Wurde ein

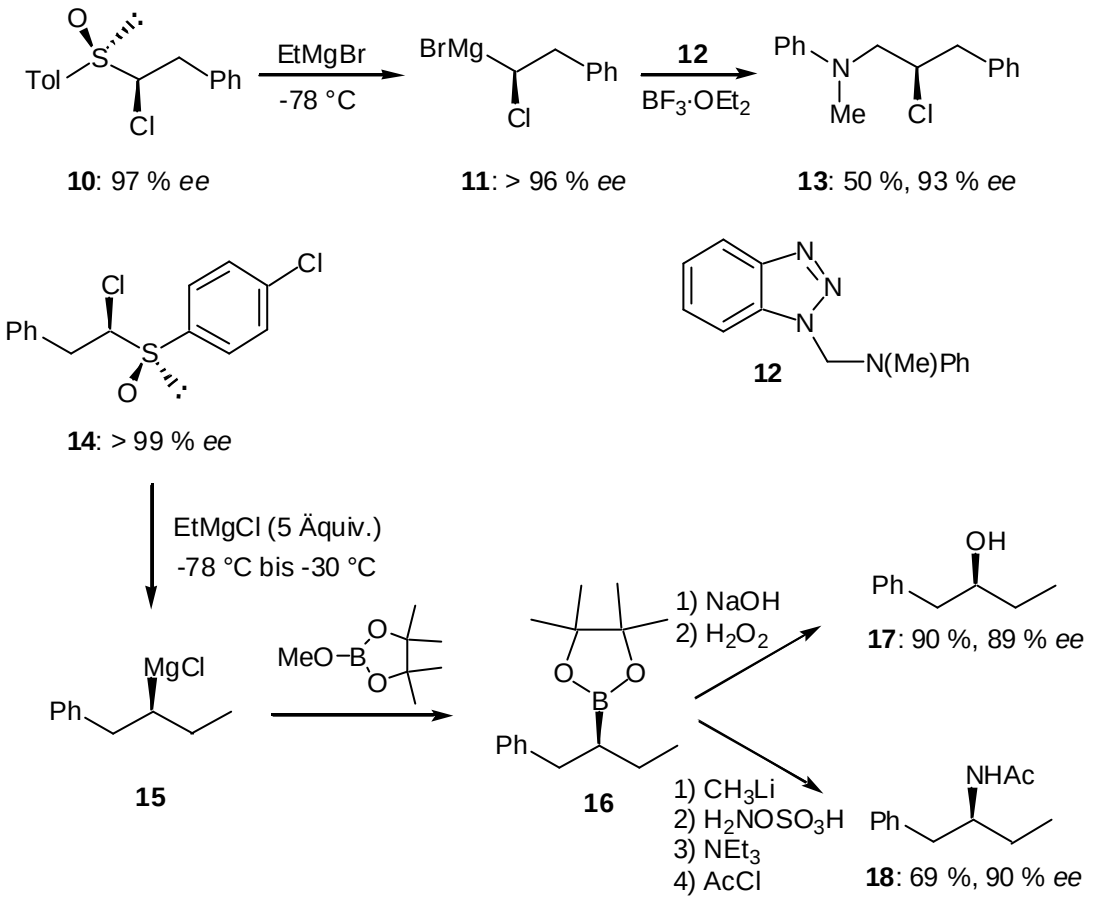
[10] (a) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 67; (b) M. Paetow, H. Ahrens, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5323; (c) D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2282; (d) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, M. Paetow, H. Ahrens, J. Schwerdtfeger, P. Sommerfeld, J. Haller, W. Guarnieri, S. Kolczewski, T. Hense, I. Hoppe, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1479; (e) D. Hoppe, H. Ahrens, W. Guarnieri, H. Helmke, S. Kolczewski, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 613.

[11] (a) S. Thayumanavan, S. Lee, C. Liu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9755; (b) P. Beak, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2516; (c) P. Beak, S. T. Kerrick, S. Wu, J. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3231; (d) A. Basu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1575; (e) A. Basu, D. J. Gallagher, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5718; (f) K. M. B. Gross, Y. M. Jun, P. Beak, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7679; (g) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522; (h) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708.

[12] (a) R. W. Hoffmann, P. G. Nell, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 338; (b) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, O. Knopff, K. Harms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3072; (c) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, *Chem. Commun.* **2001**, 491; (d) R. W. Hoffmann, B. Hölzer, O. Knopff, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1945.

[13] Auch hier ist zu erwähnen, daß Cyclopropylmagnesium-Verbindungen genau wie Cyclopropyllithium-Verbindungen konfigurativ stabil sind. Diese können einfach durch einen Iod-Magnesium Austausch erhalten werden: V. A. Vu, I. Marek, K. Polborn, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 351.

Überschuss von EtMgCl verwendet, so konnte das Sulfoxid **14** unter Inversion der Stereochemie am chiralen Zentrum zu der Magnesiumspezies **15** abgefangen werden, welche weiter zum Alkohol **17** oxidiert oder in das Amin **18** überführt werden konnte (Schema 4).



Schema 4

Eine Alternative zu dem hier aufgezeigten Weg ist die Synthese optisch aktiver Organomagnesiumreagenzien durch Diskriminierung enantiotoper Gruppen. So kann z. B., ausgehend von einem geminalen Diiodid, nur ein Iod selektiv mittels eines optisch aktiven Grignard-Reagenzes gegen Magnesium ausgetauscht werden.[14]

Chirale **Organoborverbindungen** sind auf Grund ihres nahezu vollständig kovalenten Bindungscharakters ohne Heteroatome auch bei hohen Temperaturen konfigurativ stabil und in optisch aktiver Form relativ leicht zugänglich.[15] Wie aus der oben abgebildeten Skala (Schema 1) jedoch deutlich wird, ist die Reaktivität der Trialkylborverbindungen recht

[14] V. Schulze, R. W. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 337.
[15] H. C. Brown, B. Singaram, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 287.

eingeschränkt. So ist es praktisch nicht möglich, direkt ausgehend von Trialkylboranen neue C-C Bindungen zu knüpfen.[16]

Wie anhand der Skala weiter deutlich wird, nehmen die **Organozinkverbindungen** eine Mittelstellung ein: ihre Reaktivität ist gegenüber der der Borverbindungen deutlich erhöht, jedoch unter der von Lithium- oder Magnesiumverbindungen. Hieraus ergeben sich zwei wichtige Konsequenzen: zum einen zeigen die Zinkverbindungen ob ihrer geringeren Reaktivität im Vergleich zu Lithium- oder Magnesiumreagenzien eine hohe Kompatibilität gegenüber einer Reihe von funktionellen Gruppen (z. B. COOR, CN, CHO, Cl, Br, I), zum anderen sind chirale Diorganozinkverbindungen selbst bei Raumtemperatur und ohne chelatisierende Heteroatome konfigurativ stabil.[17] So konnte gezeigt werden, dass die Inversionsbarriere bei primären Diorganozinkverbindungen, wie z. B. Dineohexylzink, bei ca. 109 kJ/mol liegt, wohingegen bei vergleichbaren Lithiumorganylen nur eine Inversionsbarriere von ca. 63 kJ/mol vorliegt.[18] *Rieke* bestimmte die freie Aktivierungsenergie zur Inversion eines sekundären Alkylzinkbromids auf ca. 113 kJ/mol.[19]

Die mit der Stellung des Zinks in der oben angeführten Skala einhergehende geringere Reaktivität im Vergleich zu Lithium- oder Magnesiumorganylen kann durch Transmetallierung auf Übergangsmetalle wie z. B. Palladium kompensiert werden, so dass Reaktionen mit einer Vielzahl unterschiedlichster, funktionalisierter Elektrophile möglich sind.[20,21]

Es stellt sich nun die Frage nach einem generellen Zugang zu chiralen Diorganozinkverbindungen. Erste Versuch von *Knochel* et al., aktiviertes Zinkmetall („*Rieke*-Zink“)[22] in chirale Alkyliodide zu insertieren gingen mit einem teilweisen Verlust der stereochemischen Information einher.[17] Kurze Zeit später jedoch wurde wiederum von *Knochel* et al. eine Lösung des Problems präsentiert: durch eine Sequenz aus Hydroborierung und anschließendem Bor-Zink Austausch konnten die gewünschten

[16] Als Ausnahme sei hier das Homologisierungskonzept von *Matteson* erwähnt, in welchem jedoch Alkylboronate und nicht Alkylborane zur C-C Bindungsknüpfung verwendet werden: (a) D. S. Matteson in *ACS Symp. Ser.* **2001**, *783*, 207; (b) D. S. Matteson, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10555; (c) D. S. Matteson, *Synthesis* **1986**, 973.

[17] R. Duddu, M. Eckhardt, M. Furlong, H. P. Knoess, S. Berger, P. Knochel, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 2415.

[18] M. Witanowski, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 737.

[19] A. Guijarro, R. D. Rieke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1475.

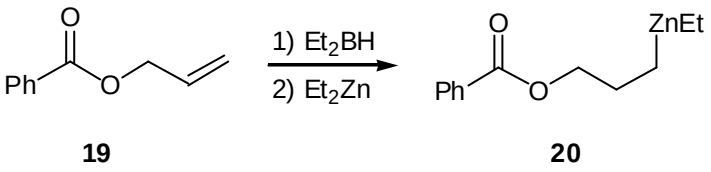
[20] (a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117; (b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393; (c) P. Knochel, J. J. Almena Perea, P. Jones, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8275.

[21] P. Knochel, P. Jones, *Organozinc Reagents, A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1999**.

[22] (a) R. D. Rieke, *Science* **1989**, *246*, 1260; (b) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2395.

Diorganozinkverbindungen einfach dargestellt werden. In ersten Arbeiten wurde dieses Konzept zur Synthese *primärer* Diorganozinkverbindungen ausgenutzt.[23,24,25]

So konnte beispielsweise nach Hydroborierung des olefinischen Esters **19** mit Et_2BH[26] durch Zugabe von Et_2Zn das primäre Zinkreagenz **20** synthetisiert werden, welches nach Transmetallierung auf Kupfer[27] ($CuCN \cdot 2LiCl$)[28] mit den unterschiedlichsten Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden konnte (Schema 5).



19 **20**

Schema 5

Das bei dieser Eintopf-Sequenz verwendete Hydroborierungsreagenz Diethylboran erwies sich schnell als das Hydroborierungsreagenz der Wahl: zum einen zeigen Borane des Typs Et_2BR nicht die Tendenz im Molekül zu wandern,[29] zum anderen sind die beiden Ethyl-Reste klein genug um eine Annäherung des Diorganozinkreagenzes zu gewährleisten und somit den Bor-Zink Austausch möglich zu machen.

Kurze Zeit später wurde die entwickelte Sequenz auch auf *sekundäre* Organoborane ausgedehnt.[30] Es stellte sich heraus, dass sich für sekundäre Borane das reaktivere Diisopropylzink (*i*-Pr_2Zn)[31] hervorragend zur Transmetallierung eignet. So konnte 1-Phenyl-1-cyclohexen (**21**) mit Diethylboran hydroboriert und dann durch Zugabe von *i*-Pr_2Zn in das entsprechende Zinkreagenz **23** überführt werden, welches nach Transmetallierung mit

---

[23] Von *Thiele* et al. waren Arbeiten zur Darstellung von Allylzinkverbindungen aus Allylboranen bekannt: (a) K. H. Thiele, P. Zdunneck, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *4*, 10; (b) K. H. Thiele, J. Köhler, *J. Prakt. Chem.* **1966**, *32*, 54; (c) K. H. Thiele, G. Engelhardt, J. Köhler, M. Arnstedt, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 385; (d) G. A. Molander, P. W. Zinke, *Organometallics* **1986**, *5*, 2161.

[24] *Oppolzer* und *Srebnik* haben in mehreren Artikeln auf einen zu beobachtenden Bor-Zink Austausch bei Vinylboranen hingewiesen. Es wurde im Rahmen dieser Arbeit mehrmals versucht, die nach Literaturvorschrift zu erhaltenen Reagenzien auf Kupfer zu transmetallieren und dann mit verschiedenen Elektrophilen abzufangen. Dies konnte bis jetzt nicht gelingen. Siehe: (a) M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2449; (b) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 170; (c) W. Oppolzer, R. N. Radinov, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1593.

[25] (a) F. Langer, J. Waas, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5261; (b) F. Langer, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *Synlett* **1994**, 410; (c) L. Schwink, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9007; (d) F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8229.

[26] R. Köster, P. Binger, *Inorg. Synth.* **1974**, *15*, 141.

[27] R. J. K. Taylor, *Organocopper Reagents, A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.

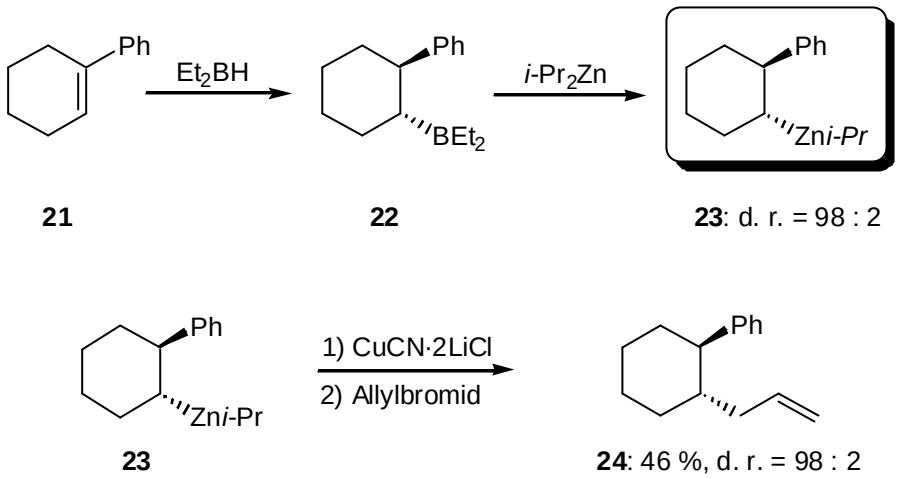
[28] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390.

[29] Für Beispiele zur Wanderung von Boranen siehe: (a) F. Lhermitte, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2460; (b) L. O. Bromm, H. Laaziri, F. Lhermitte, K. Harms, P. Knochel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10218.

[30] (a) L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 245; (b) C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1998**, 205.

[31] M. W. Rathke, H. Yu, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1732.

CuCN·2LiCl unter Retention der Stereochemie in exzellenten Diastereoselektivitäten mit den verschiedensten Elektrophilen abgefangen werden konnte (Schema 6).



Schema 6

Bei dieser Sequenz handelt es sich um eine Eintopf-Sequenz, bei der die entsprechenden Reagenzien im Regelfall im Überschuss eingesetzt werden (3 - 5 Äquiv. Diethylboran, 3 - 5 Äquiv. Diisopropylzink). Die Verwendung eines Überschusses von *i*-Pr_2Zn scheint mit die treibende Kraft für die Transmetallierung von Bor auf Zink zu sein: wird weniger *i*-Pr_2Zn eingesetzt, kann ein Austausch von Bor gegen Zink in nur sehr geringem Maße beobachtet werden.[32,33] Die überschüssigen Reagenzien werden jeweils am Hochvakuum nach erfolgter Reaktion entfernt. Die durchweg exzellenten Diastereoselektivitäten der erhaltenen Produkte zeigen klar die konfigurative Stabilität der Diorganozinkreagenzien: der Austausch der *trans*-Borspezies zu der entsprechenden Zinkspezies verläuft unter nahezu vollständiger Retention der Stereochemie. Alle folgenden Transformationen laufen ebenfalls stereospezifisch unter Retention ab, so dass sich fast ausschließlich die *trans*-Produkte ergeben.

Erst kürzlich konnte gezeigt werden, dass durch die hier beschriebene Bor-Zink Austauschreaktion auch *optisch aktive* Zinkreagenzien[34] dargestellt werden können. Diese können wiederum unter Retention der Stereochemie bei sämtlichen Teilschritten mit

---

[32] Für eine mechanistische Betrachtung von Metall-Metall Austauschprozessen siehe: D. S. Matteson, *Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements*, Academic Press, New York, **1974**.

[33] E. Hupe, P. Knochel, K. J. Szabó, *Organometallics* **2002**, *21*, 2203.

[34] Optisch aktive Organozinkiodide können auch durch die von *Matsubara* et al. beschriebene Methode dargestellt werden: dabei wird unter Verwendung eines chiralen Katalysators in einer Pd(0)-katalysierten nukleophilen allylischen Substitution ein Allylcarbonat mit Dizinkiodethan ($CH_3CH(ZnI)_2$) zur Reaktion gebracht. Enantioselektivitäten für die so erhaltenen optisch aktiven Zinkspezies liegen jedoch nur um ca. 33 % *ee*. Siehe: (a) K. Utimoto, N. Toda, T. Mizuno, M. Kobata, S. Matsubara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2804; (b) S. Matsubara, Y. Otake, T. Morikawa, K. Utimoto, *Synlett* **1998**, 1315; (c) S. Matsubara, Y. Otake, Y. Hashimoto, K. Utimoto, *Chem. Lett.* **1999**, 747; (d) S. Matsubara, H. Yoshino, K. Utimoto, K. Oshima, *Synlett* **2000**, 495.

verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden.[35] So konnte 1-Phenyl-1-cyclopenten (**25**) asymmetrisch mit (–)-Monoisopinocampheylboran ((–)-$IpcBH_2$[36,37], **26**) (1.2 Äquiv.) hydroboriert werden, um so zum Boran **27** zu gelangen, welches, um den Enantiomerenüberschuss zu steigern, *in situ* rekristallisiert wurde.[38] Ein Austausch mit *i*-Pr_2Zn (5 Äquiv.) konnte nun jedoch erst erfolgen, wenn vorher für 16 h mit Et_2BH bei 50 °C (5 Äquiv.) gerührt wurde. Dies lässt sich wohl am besten durch die sterische Überfrachtung des nach der asymmetrischen Hydroborierung gebildeten Borans erklären: der sterisch anspruchsvolle Pinen-Rest machte eine Annäherung des Diisopropylzinks unmöglich. Durch Zugabe von Diethylboran wurde ein Ligandenaustausch am Bor erzielt.[33,39,40,41] Das nun sterisch deutlich weniger beanspruchte Boran **28** konnte so mit *i*-Pr_2Zn umgesetzt werden, um zum Zinkreagenz **29** zu gelangen, welches auf Kupfer transmetalliert und mit Allylbromid abgefangen wurde. Das allylierte Produkt **30** ergab sich in ausgezeichneter Diastereo- und Enantioselektivität und in akzeptabler Gesamtausbeute (Schema 7).

[35] A. Boudier, F. Flachsmann, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1438.

[36] (a) H. C. Brown, J. R. Schwier, B. Singaram, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4395; (b) H. C. Brown, A. K. Mandal, N. M. Yoon, B. Singaram, J. R. Schwier, P. K. Jadhav, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5069; (c) H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5074.

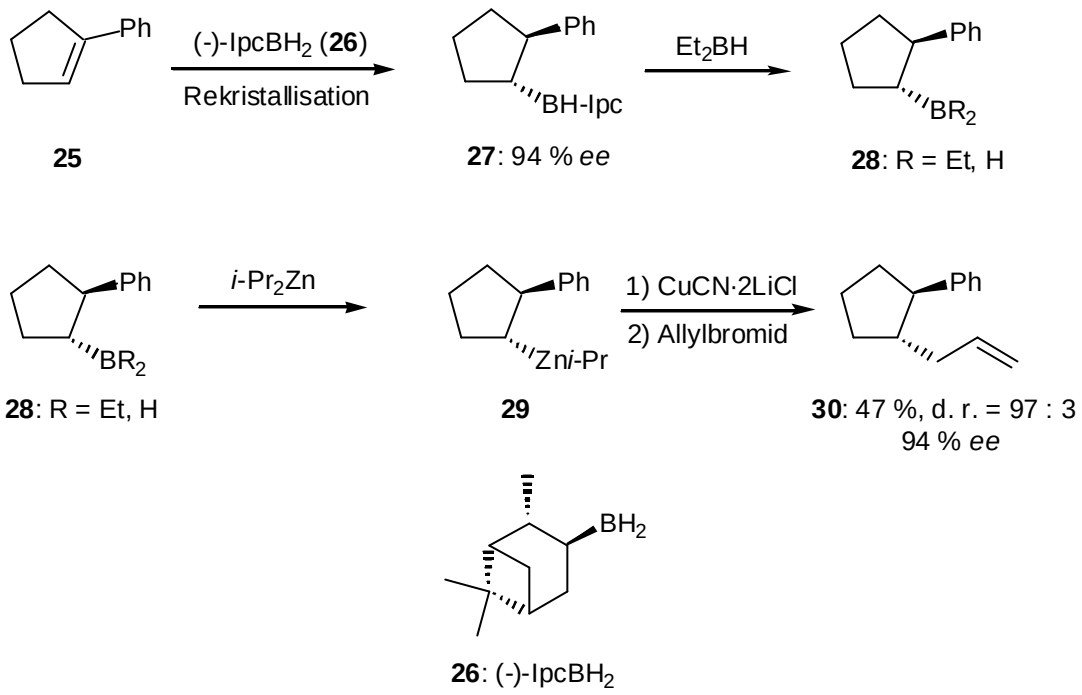
[37] Obwohl das eingesetzte chirale Hydrobrierungsreagenz stöchiometrisch verwendet werden muss, wurde hier von *Brown* et al. eine exzellente Chemie zur Synthese optisch aktiver Alkohole und Amine entwickelt, denn α-Pinen ist in beiden enantiomeren Formen ausgesprochen günstig kommerziell erhältlich. Preise bei Fluka, Katalog 2001/2002: (–)-α-Pinen: 100 mL 62 €; (+)-α-Pinen: 250 mL 106 €.

[38] (a) H. C. Brown, J. V. N. Vara Prasad, A. K. Gupta, R. K. Bakshi, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 310; (b) H. C. Brown, B. Singaram, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1797.

[39] Ligandenaustauschprozesse am Bor sind literaturbekannt: (a) R. Köster, G. Bruno, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 89; (b) R. Köster, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 520; (c) J. C. Lockhart, *Chem. Rev.* **1965**, *65*, 131; (d) R. Köster, G. Schomburg, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 567.

[40] A. Boudier, *Dissertation*, München, **2001**.

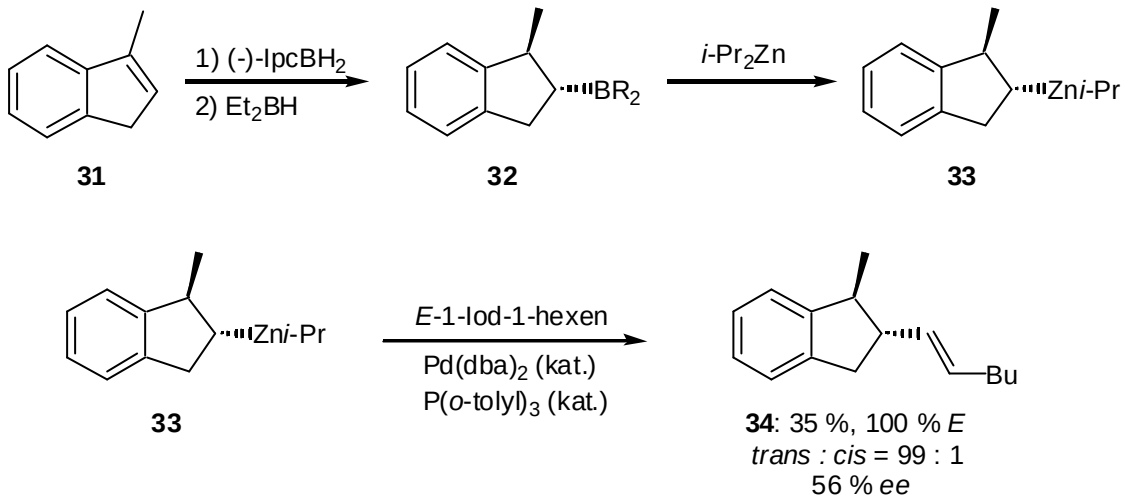
[41] (a) G. F. Hennion, P. A. McCusker, E. C. Ashby, A. J. Rutkowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5190; (b) P. A. McCusker, G. F. Hennion, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5192; (c) P. A. McCusker, J. V. Marra, G. F. Hennion, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1924.



Schema 7

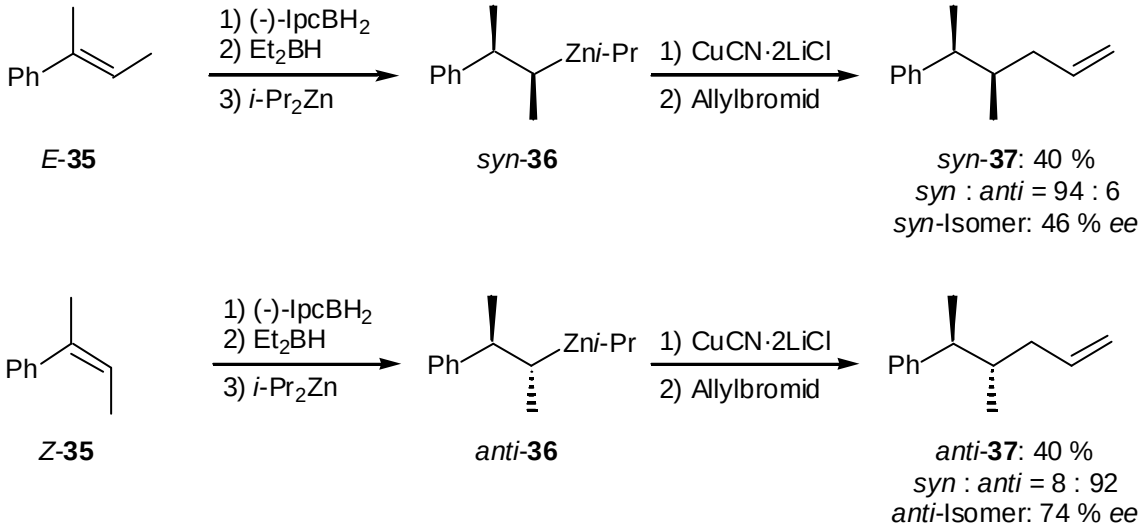
Es konnte weiter gezeigt werden, dass die optisch aktiven Zinkreagenzien auch Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen eingehen können.[42,43] So konnte das Inden-Derivat **31** nach asymmetrischer Hydroborierung (1 Äquiv. (–)-IpcBH$_2$, dann 6 Äquiv. Diethylboran) und erfolgtem Bor-Zink Austausch (3 Äquiv. Diisopropylzink) durch Zugabe von katalytischen Mengen an Pd(dba)$_2$ (0.02 Äquiv.) und P(*o*-tolyl)$_3$ (0.04 Äquiv.) mit *E*-1-Iod-1-hexen (3 Äquiv.) zur Reaktion gebracht werden. Das entstandene Produkt **34** weist wiederum exzellente Diastereoselektivitäten auf, konnte jedoch nur in moderater Gesamtausbeute und Enantioselektivität erhalten werden (Schema 8).

[42] A. Boudier, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 687.
[43] Für eine Übersicht über Pd-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen siehe: E. Negishi, F. Liu, *Cross Coupling Reactions*, Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich, Verlag Chemie, Weinheim, **1997**.



Schema 8

Die entwickelte Methode konnte auch auf offenkettige Systeme angewandt werden.[35,44] So ergab die gleiche Sequenz wie oben bei den *E*- und *Z*-Styrol Derivaten *E*- und *Z*-**35** nach Transmetallierung auf Kupfer und Allylierung die erwarteten Produkte *syn*- und *anti*-**37** in guten Diastereoselektivitäten und akzeptablen Gesamtausbeuten (Schema 9).



Schema 9

Bemerkenswert ist hierbei, dass durch die Verwendung des chiralen Hydroborierungsreagenzes die zu beobachtende Diastereoselektivität um 5 - 10 % höher war im Vergleich zur racemischen Variante (Hydroborierung des Olefins mit *Diethylboran*, Bor-Zink Austausch mit Diisopropylzink, Transmetallierung auf Kupfer und Allylierung). Dies lässt sich mit der Geschwindigkeit des Bor-Zink Austausches begründen, welche weiter unten noch diskutiert werden wird.

[44] A. Boudier, C. Darcel, F. Flachsmann, L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2748.

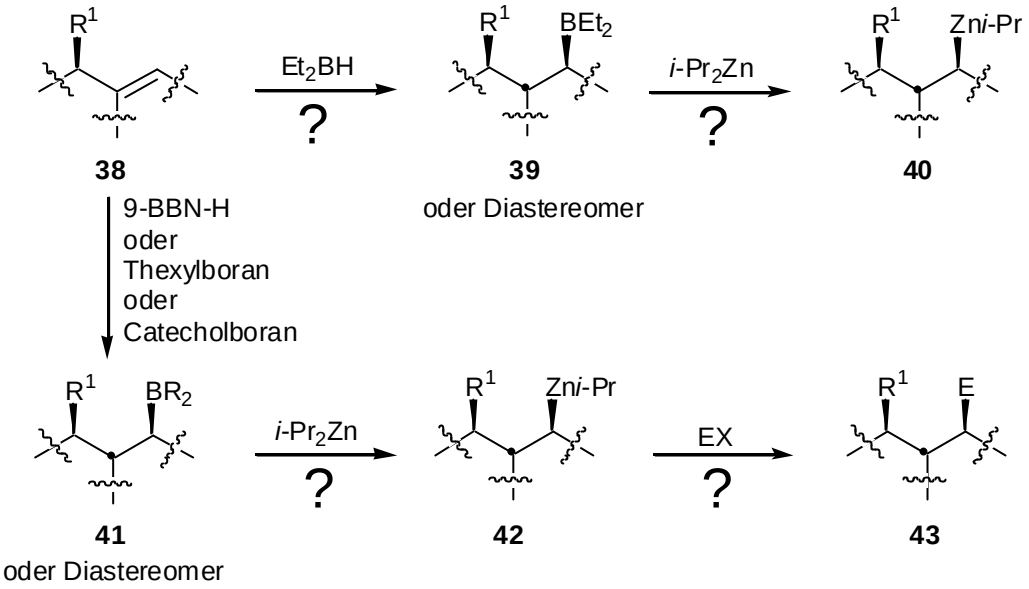
2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, Anwendungen der beschriebenen Sequenz aus asymmetrischer Hydroborierung und anschließendem Bor-Zink Austausch zu finden. So sollte in einem ersten Projekt versucht werden, die Reaktivität der klassischen Michael-Reaktion umzukehren. Dazu sollte eine α,β-ungesättigte Carbonylverbindung acetalisiert oder ketalisiert werden. Nach asymmetrischer Hydroborierung und Bor-Zink Austausch würde jetzt die geschützte Carbonylverbindung die nukleophile Komponente sein, die mit einem Elektrophil zur Reaktion gebracht werden kann. Nach Entschützung würden die erhaltenen Produkte dann gerade denen der klassischen Michael-Reaktion mit umgepoolter Reaktivität entsprechen.

In einem weiteren Projekt sollte untersucht werden, inwiefern sich die durch die beschriebene Sequenz erhaltenen Diorganozinkverbindungen mit verschiedenen heteroatomaren Elektrophilen abfangen lassen. Es sollte untersucht werden, ob die hier dargestellte Sequenz beispielsweise zur Ligandensynthese geeignet ist, wenn $XPPh_2$ als elektrophile Komponente eingesetzt wird.

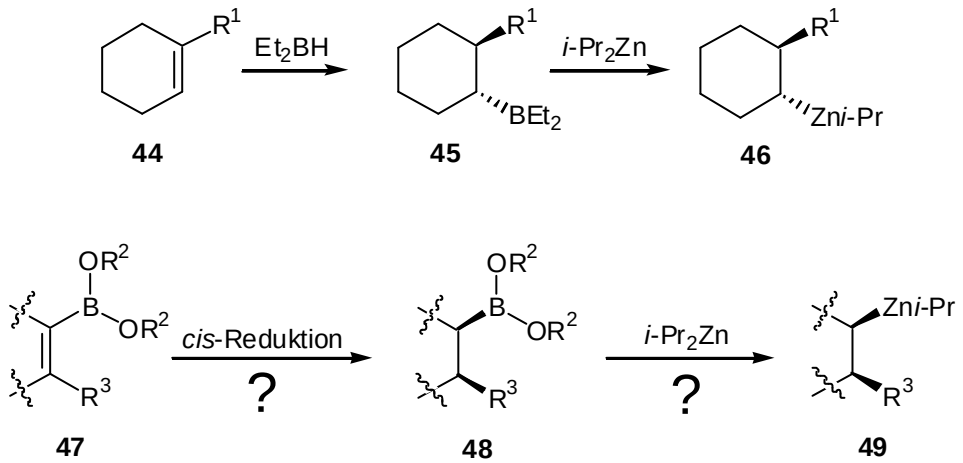
Es sollte weiter überprüft werden, ob chirale Moleküle **38** nach einer möglichen substratkontrollierten, diastereoselektiven Hydroborierung[45] in die entsprechenden chiralen Zinkreagenzien **40** überführt werden können. Hierbei sollte zum einen versucht werden, neue Systeme zu finden, die sich mit Diethylboran diastereoselektiv hydroborieren lassen. Zum anderen sollte überprüft werden, ob literaturbekannte, chirale Borane **41**, die nach substratkontrollierten Hydroborierungen mit 9-BBN-H, Thexyl- oder Catecholboran entstanden sind, in die entsprechenden Zinkreagenzien **42** umgewandelt werden können (Schema 10). Dies würde die Anwendungsbreite der substratkontrollierten, diastereoselektiven Hydroborierung entscheidend vergrößern, da, wie einleitend erwähnt, Organozinkreagenzien wesentlich reaktiver als Organoborreagenzien sind und deshalb mit den verschiedensten Elektrophilen abgefangen werden können.

[45] (a) R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841; (b) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307; (c) R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 123; (d) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179.



Schema 10

Wie aus den in der Einleitung beschriebenen Beispielen deutlich wird, können mit der Sequenz aus Hydroborierung und Bor-Zink Austausch in zyklischen Systemen **44** nur die *trans*-Verbindungen **46** synthetisiert werden. Es sollte versucht werden, die *cis*-Verbindungen **49** darzustellen. Dazu sollte eine neuartige Reduktion von vinylischen Boronaten **47** entwickelt werden. Diese sollte auch in offenkettigen Systemen untersucht werden (Schema 11).



Schema 11

In einem letzten Projekt sollte versucht werden, einen Bor-Zink Austausch am Aromaten durchzuführen. Ausgehend von Arylsilanen sollten in einer Eintopf-Sequenz Arylborane synthetisiert werden, welche in die entsprechenden Zinkreagenzien überführt und dann weiter Kupfer(I)-vermittelt mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden sollten.

Theoretischer Teil

1 Formale Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität

1.1 Allgemeine Überlegungen

Die 1,4-Addition von Nukleophilen an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen ist eine wichtige Reaktion,[46] deren enantioselektive Variante gerade innerhalb der letzten Jahre viel Aufmerksamkeit erhalten hat.[47] Viele generelle Methoden wie z.B. Kupfer-katalysierte Additionen von Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen[48] oder auch die Addition von Diorganozinkverbindungen[49] wurden in der Literatur ausführlich beschrieben. Ein aktuelles Beispiel ist die Rhodium-katalysierte Addition von Boronsäuren.[50] Obwohl in vielen Fällen befriedigende Resultate erzielt wurden, können bestimmte Klassen von organometallischen Verbindungen, wie z.B. Alkinyl-,[51] Allyl- und Allenyl-Organometallreagenzien immer noch nicht enantioselektiv addiert werden. Durch die hier

---

[46] P. Perlmutter, *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Tetrahedron Organic Chemistry Series, Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus, Bd. 9, Pergamon Press, **1992**.

[47] (a) K. Tomioka, Y. Nagaoka, *Comprehensive Asymmetric Catalysis III*, Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, Springer Verlag, New York, **1999**; (b) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res*. **2000**, *33*, 346; (c) A. Alexakis, *Chimia* **2000**, *54*, 55; (d) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res*. **2000**, *33*, 336; (e) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Synthesis* **2001**, 171.

[48] (a) M. van Klaveren, F. Lambert, D. J. F. M. Eijkelkamp, D. M. Grove, G. van Koten, *Tetrahedron Lett*. **1994**, *35*, 6135; (b) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1455; (c) Y. Nakagawa, K. Matsumoto, K. Tomioka, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2857; (d) Y. Nagaoka, K. Tomioka, *Org. Lett*. **1999**, *1*, 1467; (e) M. Kanai, Y. Nakagawa, K. Tomioka, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3831; (f) Y. Moritani, D. H. Appella, V. Jurkauskas, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 6797.

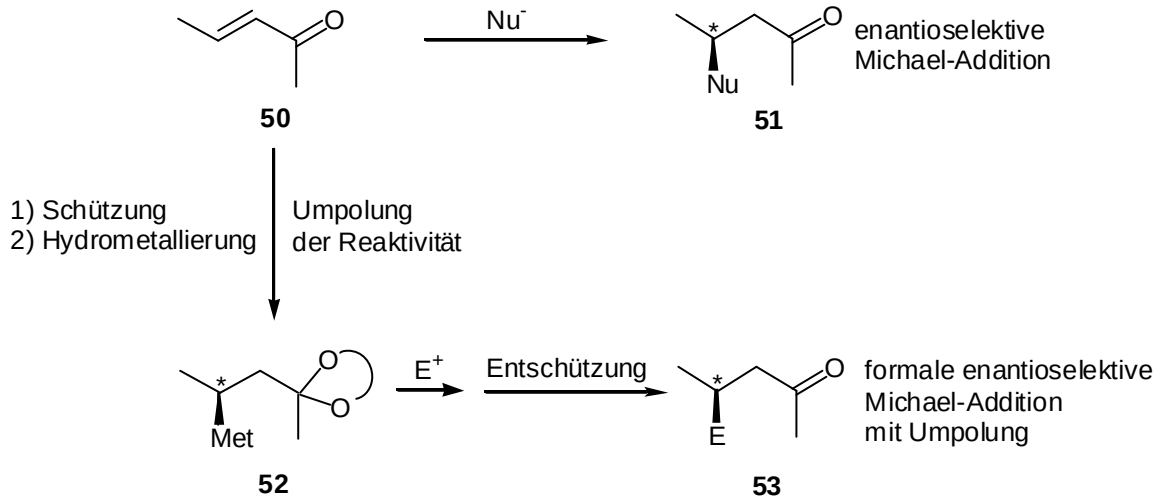
[49] (a) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3193; (b) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaim, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 7869; (c) A. Alexakis, C. Benhaim, X. Founioux, A. van den Heuvel, J.-M. Leveque, S. March, S. Rosset, *Synlett* **1999**, 1811; (d) A. Alexakis, C. Benhaim, *Org. Lett*. **2000**, *2*, 2579; (e) A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournioux, A. Van den Heuvel, J.-M. Leveque, F. Maze, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *24*, 4011; (f) X. Hu, H. Chen, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3518; (g) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. De Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2620; (h) R. Naasz, L. A. Arnold, M. Pineschi, E. Keller, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 1104; (i) R. Imbos, M. H. G. Brilman, M. Pineschi, B. L. Feringa, *Org. Lett*. **1999**, *1*, 623; (j) J. P. G. Versleijen, A. M. van Leusen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 5803; (k) L. A. Arnold, R. Imbos, A. Mandolini, A. H. M. de Vries, R. Naasz, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865; (l) I. Chataigner, C. Gennari, U. Piarulli, S. Ceccarelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 916; (m) A. K. H. Knoebel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429; (n) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2879.

[50] (a) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579; (b) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 8479; (c) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett*. **1999**, *40*, 6957; (d) T. Hayashi, T. Senda, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 11591; (e) Y. Takaya, T. Senda, K. Hiroaki, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4047; (f) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Chirality* **2000**, *12*, 469; (g) T. Hayashi, T. Senda, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 10716.

[51] J. M. Chong, L. Shen, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 1822.

präsentierte Eintopf-Sequenz aus Hydroborierung und anschließendem Bor-Zink Austausch (wie einleitend erwähnt, werden die jeweiligen Reagenzien in der Regel im Überschuss eingesetzt; bei sämtlichen in dieser Arbeit erwähnten Reaktionssequenzen werden die überschüssigen Reagenzien nach den entsprechenden Teilschritten (Hydroborierung und Bor-Zink Austausch) am Hochvakuum entfernt) sollte es möglich sein, eine Umpolung[52] der klassischen Michael-Addition zu erzielen.

So bedingt die normale Reaktivität eines Enons **50** (a^3-Reaktivität)[52] eine Reaktion mit einem *Nukleophil* (Nu^-), und es entstehen somit Produkte des Typs **51**. Mit einer Sequenz aus Schützung einer α,β-ungesättigten Carbonylgruppe, Hydroborierung und anschließendem Bor-Zink Austausch würde dagegen ein chirales Organometallreagenz des Typs **52** erzeugt werden. Dieses kann nun mit einem *Elektrophil* (E^+) zur Reaktion gebracht werden. Nach Entschützung würden dann Produkte des Typs **53** resultieren (Schema 12). Falls eine *asymmetrische* Hydrometallierung und eine stereoselektive Reaktion mit dem Elektrophil (E^+) möglich ist, würde diese Sequenz formal einer enantioselektiven Michael-Addition unter Umpolung der normalen Reaktivität entsprechen



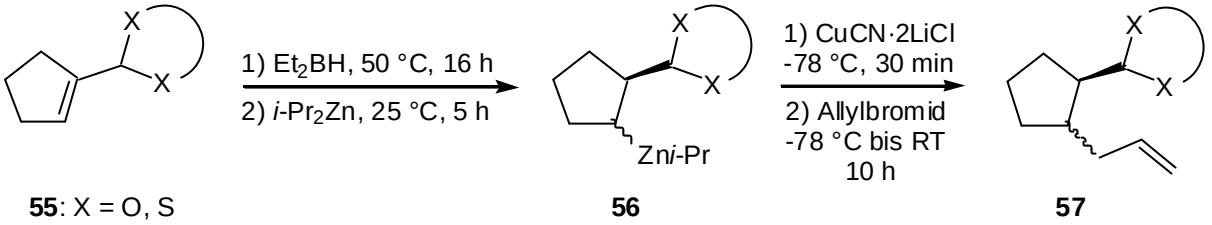
Schema 12

[52] D. Seebach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 239.

1.2 Prochirale Edukte

1.2.1 Hydroborierungen mit Diethylboran

Es sollte zuerst gezeigt werden, ob das angestrebte Konzept praktikabel ist. Dazu sollten geschützte Cyclopentencarbaldehyd-Systeme[53] **55** mit Diethylboran hydroboriert werden, anschließend mit *i*-Pr_2Zn in die entsprechenden Diorganozinkverbindungen **56** überführt werden und nach Transmetallierung auf Kupfer (CuCN·2LiCl) mit Allylbromid zu den entsprechenden allylierten Produkten **57** abgefangen werden (Schema 13).



55: X = O, S **56** **57**

Schema 13

Erstaunlicherweise ergaben sich je nach Wahl der Schutzgruppe unterschiedliche Diastereomerenverhältnisse in den gewünschten Produkten. Als Beispiel sei hier die Hydroborierung des 1,3-Dioxolans[54] **58** mit Et_2BH (3 Äquiv., 50 °C, 16 h, dann 2 h h. v.), anschließendem Bor-Zink Austausch mit *i*-Pr_2Zn (3 Äquiv., 25 ° C, 5 h, dann 30 min h. v.), Transmetallierung auf Kupfer(I) (CuCN·2LiCl, 1 Äquiv., –78 °C, 30 min) und Reaktion mit Allylbromid (3 Äquiv., –78 °C bis 25 °C, 10 h) angeführt. Das erwartete Produkt **59** wurde in 68 % als eine 47 : 53 Mischung von *cis*- und *trans*-Isomeren erhalten, was nur mit einer Epimerisierung während des Bor-Zink Austausches zu erklären ist (Tabelle 1). Eine systematische Studie zeigte klar, dass dieses Ergebnis durch die richtige Wahl der Schutzgruppe zu verbessern ist: das 1,3-Dioxan Acetal **64** ergab bereits eine deutlich verbesserte Selektivität. Das beste Resultat wurde jedoch mit dem 1,3-Dithian[55] **66** erhalten, welches zu einer *cis* : *trans* Selektivität von 5 : 95 führte.

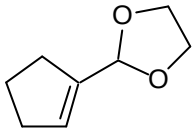
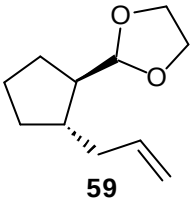
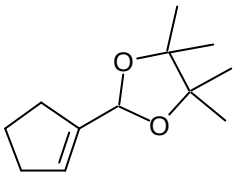
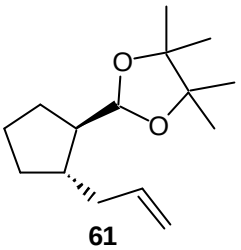
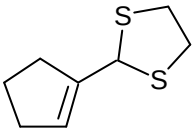
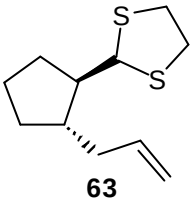
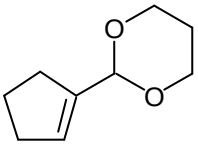
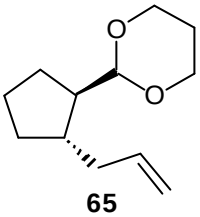
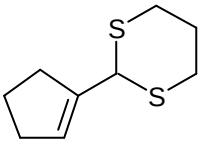
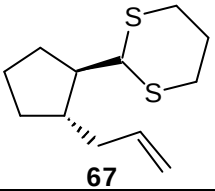
---

[53] Synthese von 1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (**54**, siehe Exp. Teil, Kapitel 3.1.1): J. B. Brown, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, *J. Chem Soc.* **1950**, 3634.

[54] Zur Synthese von Acetalen siehe: (a) M. Kurihara, N. Miyata, *Chem. Lett.* **1995**, 263; (b) T. Tsunoda, M. Suzuki, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1357.

[55] Zur Synthese von Thioacetalen siehe: R. P. Hatch, J. Shringarpure, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4172.

Tabelle 1. Hydroborierung der ungesättigten Acetale und Thioacetale, gefolgt von einem Bor-Zink Austausch und Kupfer(I)-vermittelter Allylierung.

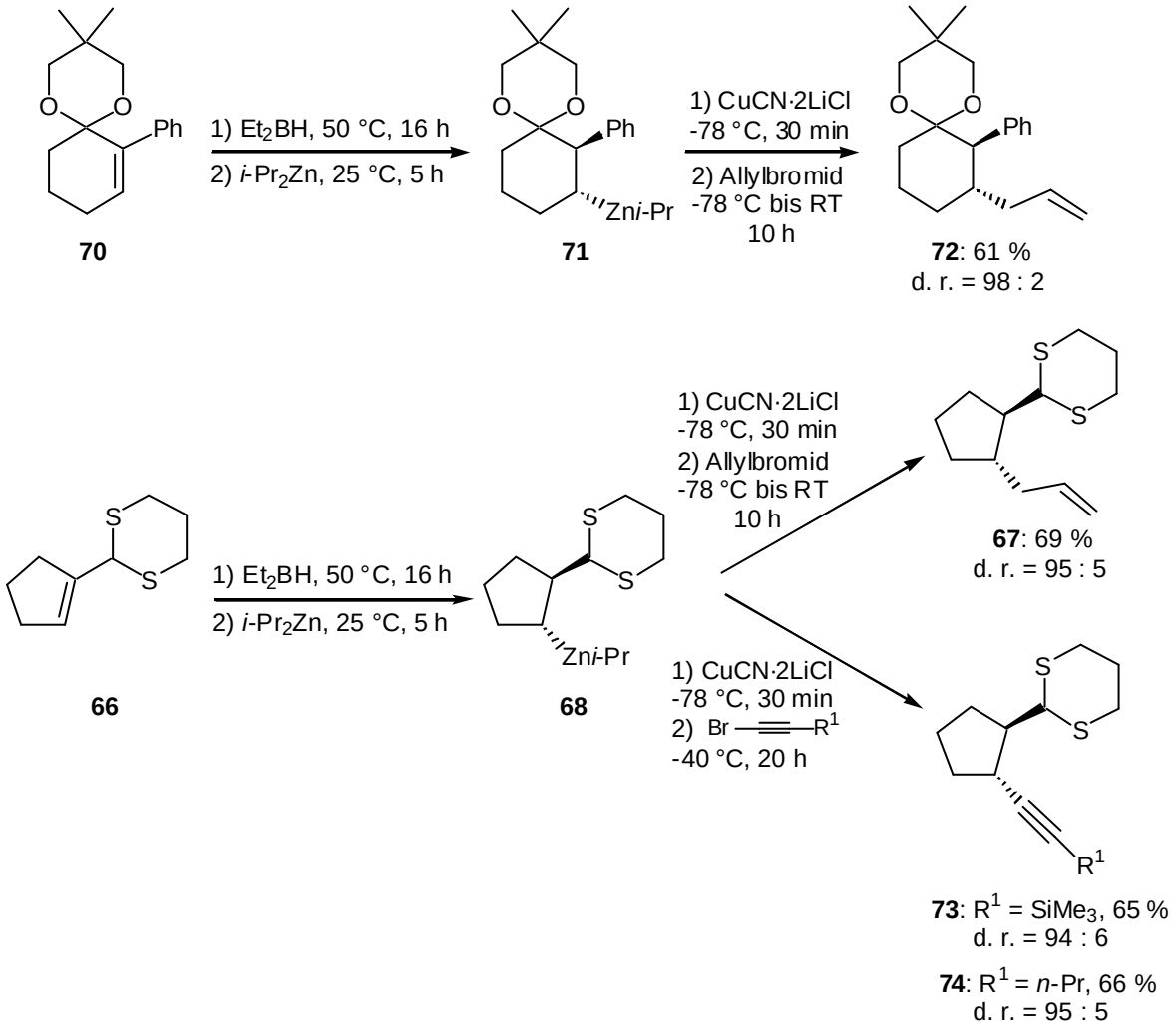
Eintrag	Ungesättigtes Acetal oder Thioacetal	Allyliertes Produkt	*trans : cis*	Ausbeute (%)
1	 **58**	 **59**	53 : 47	68
2	 **60**	 **61**	60 : 40	65
3	 **62**	 **63**	72 : 28	59
4	 **64**	 **65**	80 : 20	62
5	 **66**	 **67**	95 : 5	69

Ein entscheidender Faktor für diese unterschiedlichen Selektivitäten ist sicherlich die Geschwindigkeit des Bor-Zink Austausches: der Austausch von Bor zu Zink war bei **58** bereits nach 2.5 h bei RT zu mehr als 90 % abgeschlossen, wohingegen zum gleichen Zeitpunkt bei **66** erst ca. 50 % der Borspezies in die entsprechende Zinkspezies überführt wurde.[56,57]

[56] Der Umsatz des Bor-Zink Austausches wird durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) ermittelt.

[57] Versuche, den Bor-Zink Austausch am Substrat **58** bei tieferen Temperaturen durchzuführen, erbrachten zwar eine Verbesserung der Selektivität im allylierten Produkt **59**; eine Selektivität > 75 : 25 konnte jedoch nie erreicht werden.

Die Resultate dieser Studie wurden nun auf das geschützte Cyclohexenon-System **70**[58] und auf das 1,3-Dithian **66** angewandt, wobei exzellente Diastereoselektivitäten (*trans* : *cis* Verhältnis = 94 : 6) erhalten wurden. Als Beispiel sei hier die Allylierung von **71**, welches durch die übliche Sequenz aus **70** erhalten wurde, erwähnt: eine Diastereoselektivität von 98 : 2 (*trans* : *cis* Verhältnis) wurde beobachtet und **72** in 61 % Ausbeute erhalten. Analog ergab die Alkinylierung (3 Äquiv. des entsprechenden Bromids, –40 °C, 20 h) des ungesättigten Dithians **66** die alkinylierten Produkte **73** und **74** in 65 und 66 % Gesamtausbeute (d. r. = 94 : 6 und 95 : 5) (Schema 14).



Schema 14

1.2.2 Hydroborierungen mit (–)-IpcBH$_2$

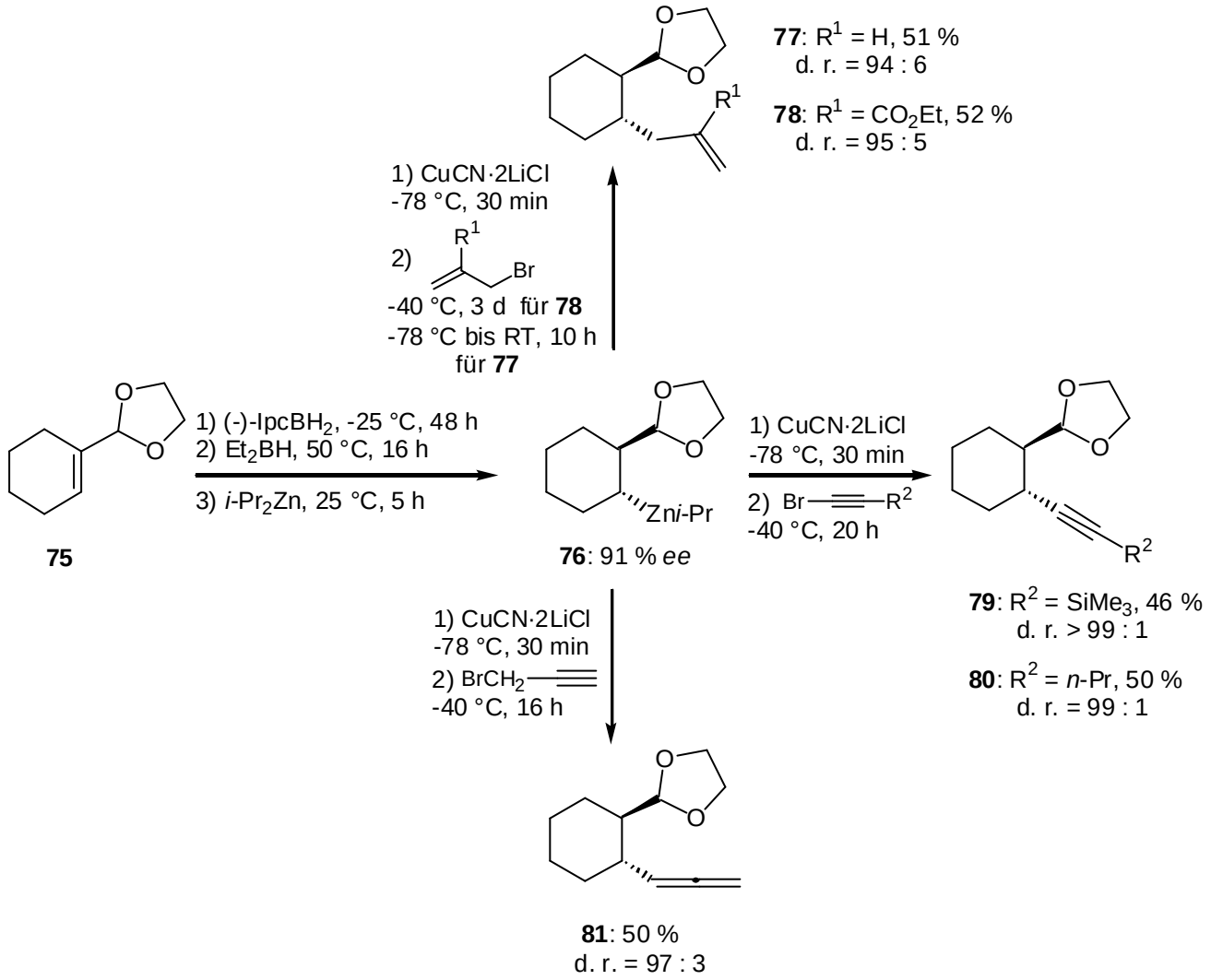
Nun wurde versucht, die hier beschriebene Umpolungsreaktion in einer asymmetrischen Variante durchzuführen. Dazu wurde der ungesättigte, geschützte Aldehyd **75** mit (–)-

[58] Synthetisiert durch Kreuzkupplung zwischen 7-Iod-3,3-dimethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-7-en (**69**, siehe Exp. Teil, Kapitel 3.1.2) und Iodbenzol.

Isopinocampheylboran (1.1 Äquiv.) asymmetrisch hydroboriert. Um anschließend zu dem entsprechenden Zinkreagenz zu gelangen, musste erst mit Diethylboran (5 Äquiv., 50 °C, 16 h, dann 2 h h. v.) „äquilibriert" werden (wie schon in der Einleitung erwähnt, werden durch diesen „Äquilibrierungsschritt" die sterisch anspruchsvollen Substituenten am Bor gegen kleinere ausgetauscht, so dass eine Reaktion mit Diisopropylzink möglich ist). Nach erfolgtem Bor-Zink Austausch mit *i*-Pr_2Zn (5 Äquiv., 25 °C, 5 h, dann 30 min. h. v.) konnte das *trans*-sekundäre Diorganozinkreagenz **76** in 91 % *ee* erhalten werden.[59] Diese Organozinkverbindung wurde nun Kupfer(I)-vermittelt (1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) mit den verschiedensten Elektrophilen zur Reaktion gebracht. So entstanden bei der Verwendung von Allyl-, Alkinyl- und Propargylbromiden die entsprechenden allylierten Produkte **77** und **78**, die alkinylierten Produkte **79** und **80** und die allenylierte Verbindung **81** in befriedigenden Gesamtausbeuten (46 - 52 %) (Schema 15).[60]

[59] Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels chiraler GC-Analyse des nach asymmetrischer Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Alkohols **82** (siehe Exp. Teil, Kapitel 3.1.3) bestimmt.

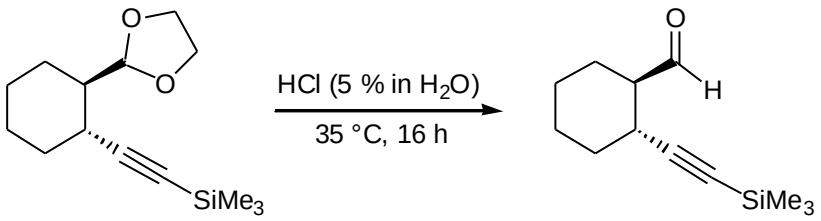
[60] Die absolute Konfiguration von **77** - **81** wurde durch Entschützung und Reduktion des entsprechenden *trans*-Alkohols **82** bestimmt, welcher nach asymmetrischer Hydroborierung von **75** und oxidativer Aufarbeitung erhalten wurde. Der $[\alpha]_D^{20}$ wurde mit den literaturbekannten Werten verglichen. Siehe: L. J. Dolby, F. A. Meneghini, T. Koizumi, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3060.



Schema 15

Um zu demonstrieren, dass mit der hier beschriebenen Sequenz tatsächlich Produkte erhalten werden können, die einer formalen Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität entsprechen, wurde stellvertretend **79** durch Zugabe von verdünnter HCl (aq) entschützt. Der *trans*-Aldehyd[61] **83** wurde in 92 % Ausbeute und 88 % *ee* (42 % Gesamtausbeute ausgehend vom ungesättigten Acetal **75**) erhalten (Schema 16).

[61] Zum Vergleich wurde in einer racemischen Variante (Hydroborierung mit Et_2BH, Bor-Zink Austausch, Transmetallierung auf Kupfer, Abfangen mit dem entsprechenden Alkin und Entschützen) das Racemat synthetisiert.

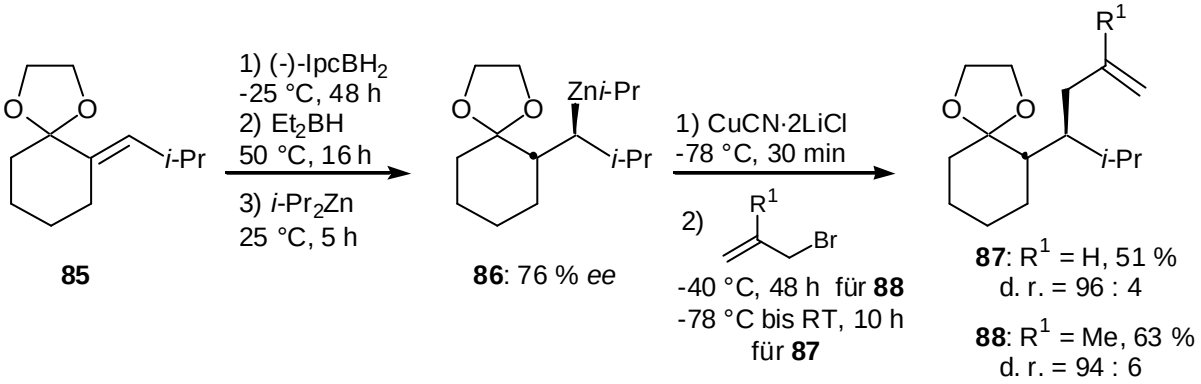


79: d. r. > 99 : 1

83: 92 %, 88 % *ee*
> 99 % *trans*

Schema 16

Schließlich wurde die hier beschriebene Sequenz auf ein exozyklisches System ausgedehnt. Das geschützte *exo*-Alkyliden-Enon **85**[62] wurde mit (–)-Isopinocampheylboran (1.1 Äquiv.) asymmetrisch hydroboriert, um nach Äquilibrierung mit Et_2BH (5 Äquiv.) und Bor-Zink Austausch mit *i*-Pr_2Zn (5 Äquiv.) das optisch aktive sekundäre Diorganozinkreagenz **86** in 76 % *ee* zu ergeben.[63] Nach Transmetallierung mit CuCN·2LiCl und Allylierung konnten die Produkte **87** und **88** mit exzellenten Diastereoselektivitäten (≥ 94 : 6) erhalten werden (Schema 17).[64]



85

86: 76 % *ee*

87: R^1 = H, 51 %
d. r. = 96 : 4

88: R^1 = Me, 63 %
d. r. = 94 : 6

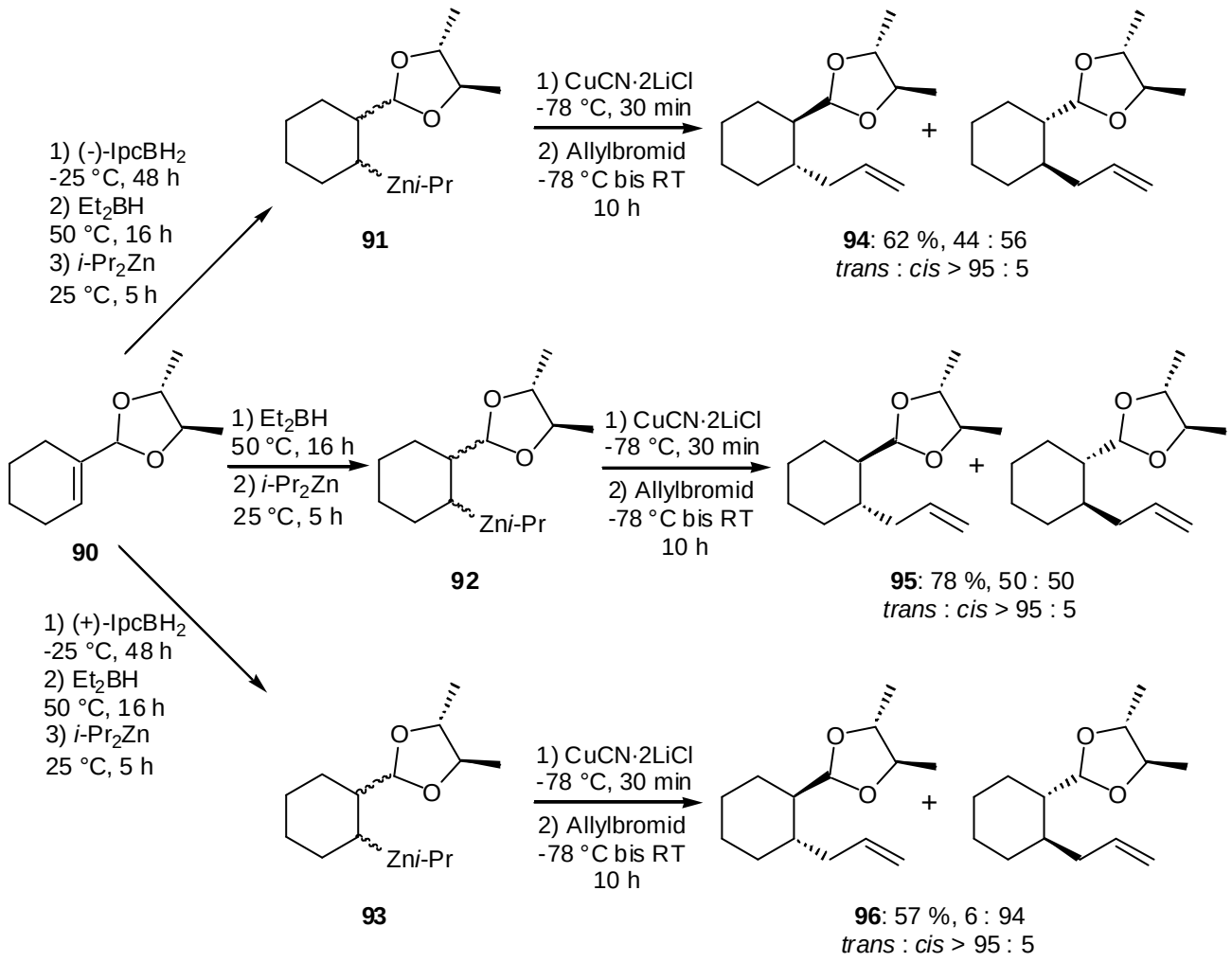
Schema 17

1.3 Optisch aktive Edukte

Es wurde nun weiter versucht, *chirale* α,β-ungesättigte Acetale diastereoselektiv mit (–)-Isopinocampheyl-, (+)-Isopinocampheyl- und Diethylboran zu hydroborieren (matched-

[62] Synthetisiert durch Ketalisierung von (2*E*)-2-(2-Methylpropyliden)cyclohexanon (**84**, siehe Exp. Teil, Kapitel 3.1.1).
[63] Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels chiraler GC-Analyse des nach asymmetrischer Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Alkohols **89** (siehe Exp. Teil, Kapitel 3.1.3) bestimmt.
[64] Die absolute Konfiguration von **87** und **88** wurde bestimmt durch Vergleich mit: K. Ishihara, S. Kondo, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9125.

mismatched Prinzip). Dazu wurde das optisch aktive Acetal **90** mit Diethyl- (3 Äquiv.), (–)-Isopinocampheyl- und (+)-Isopinocampheylboran (je 1.1 Äquiv.) hydroboriert, in die entsprechenden Zinkreagenzien überführt (3 Äquiv. *i*-Pr_2Zn für **92**, 5 Äquiv. Et_2BH und 5 Äquiv. *i*-Pr_2Zn für **91** und **93**) und nach anschließender Transmetallierung auf Kupfer (1 bzw. 1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) allyliert (3 bzw. 5 Äquiv. Allylbromid) (Schema 18).



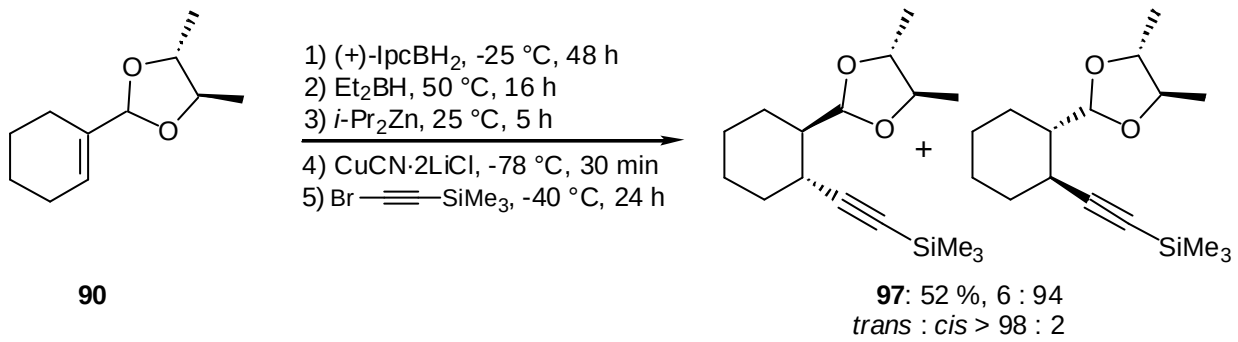
Schema 18

Nach Hydroborierung mit Et_2BH ergab sich eine 1 : 1 Mischung der entsprechenden allylierten Produkte **95**. Die stereochemische Information der chiralen Schutzgruppe hatte also keinen Einfluss auf den Angriff des Diethylborans. Anders bei der asymmetrischen Hydroborierung mit (–)-Isopinocampheylboran: es resultierte eine 56 : 44 Mischung der erwarteten Produkte **94**. Nach asymmetrischer Hydroborierung mit (+)-Isopinocampheylboran ergaben sich die allylierten Produkte **96** in einer hervorragenden 94 : 6 Mischung. Es handelte sich also um den matched-Fall: die stereochemischen Wechselwirkungen zwischen der chiralen Schutzgruppe und dem chiralen Hydroborierungsreagenz ermöglichten eine nahezu diastereoselektive Synthese von **96**.

In allen drei Fällen wurden noch ca. 5 % des epimerisierten Produkts gefunden (*trans* zu *cis* Selektivität), was erneut die hohe konfigurative Stabilität der intermediär gebildeten Diorganozink-Spezies zeigt.

Der entscheidende Vorteil der hier beschriebenen Strategie liegt in der Möglichkeit, dass die entstandenen Produkte säulenchromatographisch potenziell trennbar sind. So könnten nach Trennung der entstandenen *Diastereomere* und anschließender Entschützung im Idealfall Produkte mit bis zu 100 % *ee* erhalten werden.

Um die absolute Stereochemie der entstandenen Produkte zu bestimmen, wurde der geschützte Aldehyd **90** alkinyliert (Schema 19).

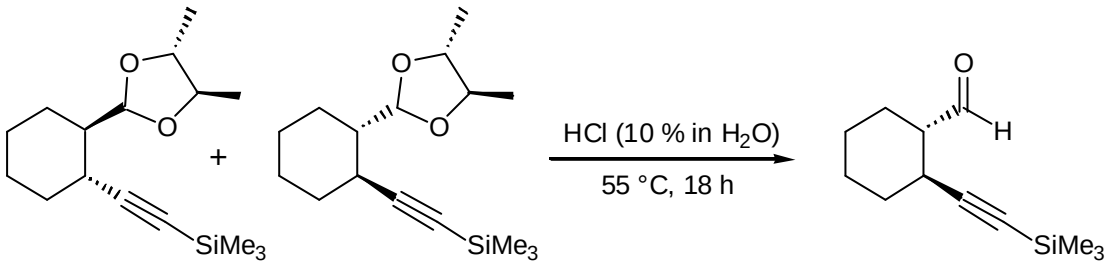


90

97: 52 %, 6 : 94
trans : *cis* > 98 : 2

Schema 19

Das so entstandene Produktgemisch **97** konnte teilweise säulenchromatographisch getrennt werden. Nach Entschützung ergab sich der Aldehyd *ent*-**83** in 81 % Ausbeute und 90 % *ee* (Schema 20).



97: 5 : 95
trans : *cis* > 98 : 2

ent-**83**: 81 %, 90 % *ee*
> 99 % *trans*

Schema 20

Durch Vergleich der Chromatogramme von **83** und *ent*-**83** ergab sich, dass, wie erwartet, der Angriff des Hydroborierungsreagenzes am chiralen Edukt **90** verglichen mit dem geschützten Aldehyd **75** genau von der entgegengesetzten Seite stattgefunden haben muss.

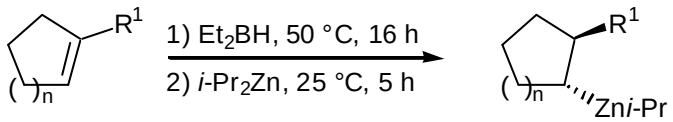
2 Abfangen der chiralen Diorganozinkverbindungen mit heteroatomaren Elektrophilen

2.1 Allgemeine Überlegungen

Die hier beschriebene Sequenz aus Hydroborierung eines trisubstituierten Olefins, Bor-Zink Austausch, Transmetallierung auf Kupfer und Reaktion mit einem Elektrophil wurde bisher nur mit Kohlenstoff-Elektrophilen durchgeführt, d. h. dass bislang nur die Knüpfung von neuen C-C-Bindungen bearbeitet wurde. Es sollte nun versucht werden, eine Reihe von Heteroatom-Elektrophilen mit den entsprechenden Zink-Kupfer Reagenzien zur Reaktion zu bringen, um so die Anwendungsbreite der Bor-Zink Austauschreaktion zu erweitern.

2.2 Reaktionen in zyklischen Systemen

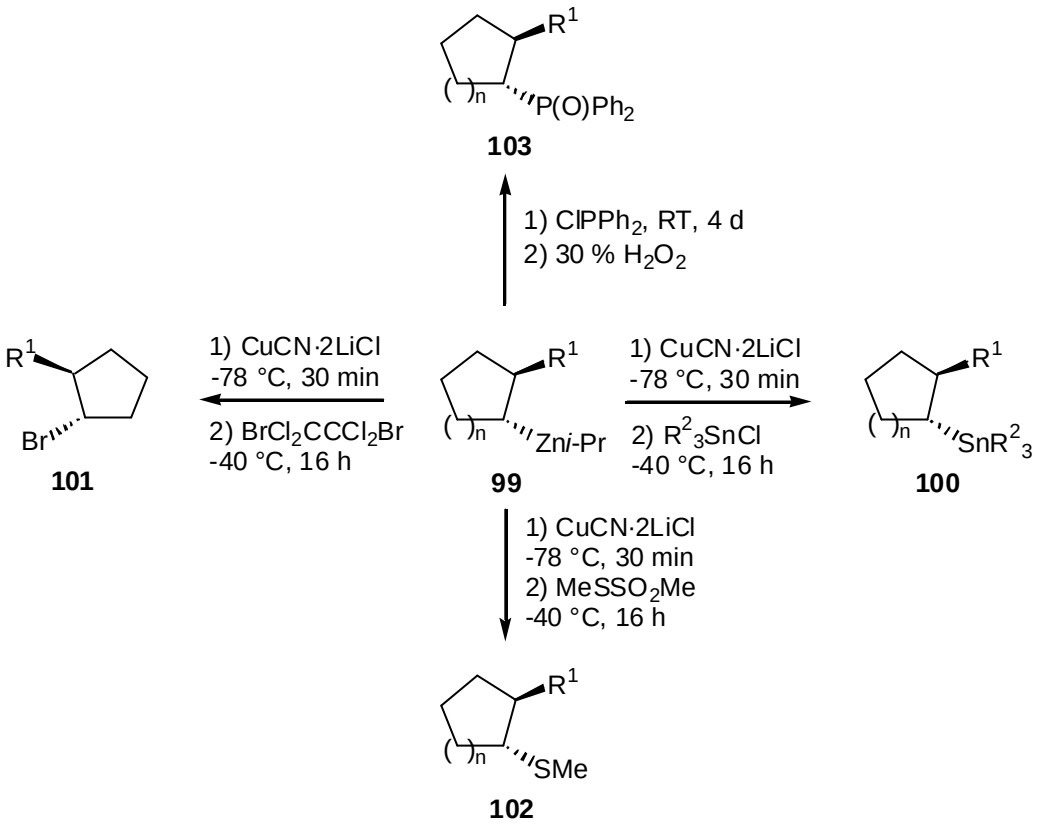
Gemäß dem folgenden allgemeinen Schema konnte eine Reaktion der Diorganozinkspezies **99**, erhalten durch die übliche Eintopf-Sequenz (3 Äquiv. Et_2BH, 3 Äquiv. *i*-Pr_2Zn, Entfernen der überschüssigen Lösungsmittel und Reagenzien nach jedem Teilschritt am Hochvakuum) aus dem Olefin **98**, mit Sn-, Br-, S- und Phosphor-Elektrophilen beobachtet werden.



98 **99**

R^1 = $SiMe_2Ph$, Ph, *o*-Br-C_6H_4

n = 1, 2

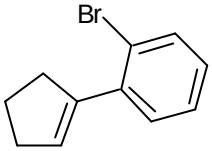
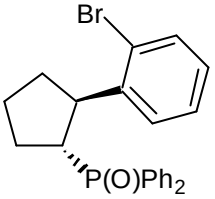
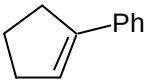
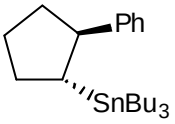
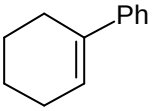
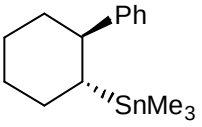
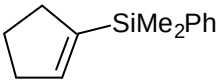
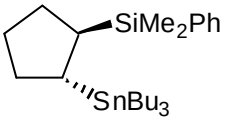
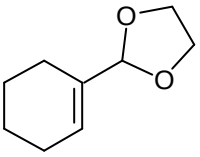
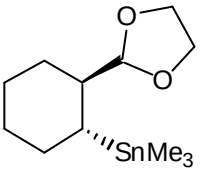
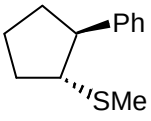
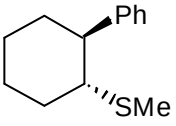
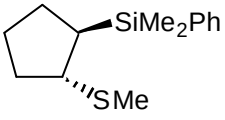
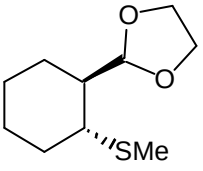
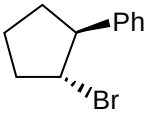


Schema 21

Bemerkenswert war die direkte Reaktion von **99** mit $ClPPh_2$ (4 Äquiv.): eine Transmetallierung auf Kupfer hat die Reaktionsgeschwindigkeit nicht verändert, so dass hier auf den Einsatz von CuCN·2LiCl verzichtet wurde. Nach erfolgter Reaktion (RT, 4 d) wurde das erhaltene Produkt zur besseren Aufarbeitung zum Phosphinoxid **103** oxidiert, welches als *ein* Diastereomer erhalten wurde.

Die Reaktionen mit den anderen Elektrophilen (3 Äquiv.) waren in der Regel nach 16 h bei – 40 °C vollständig. Es wurden durchweg gute bis exzellente *cis* : *trans* Selektivitäten in akzeptablen Gesamtausbeuten erzielt. Alle Reaktionen liefen unter Retention der Stereochemie ab, was durch NMR-Messungen bewiesen wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

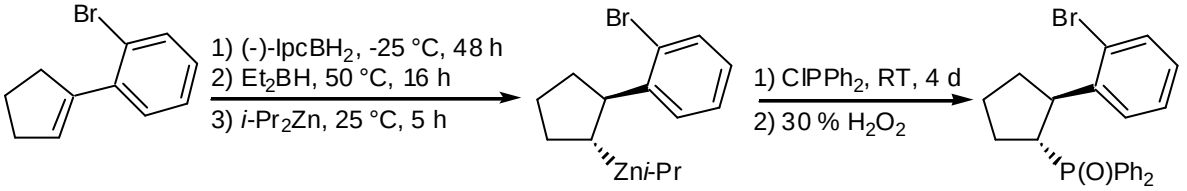
Tabelle 2. Abfangen der chiralen Diorganozinkverbindungen **99** mit heteroatomaren Elektrophilen.

Eintrag	Olefin	Elektrophil	Produkt	*trans* : *cis*	Ausbeute (%)
1	 **104**	$ClPPh_2$	 **103**	> 99 : < 1	48
2	 **25**	Bu_3SnCl	 **105**	93 : 7	65
3	 **21**	Me_3SnCl	 **106**	> 99 : < 1	41
4	 **107**	Bu_3SnCl	 **108**	97 : 3	50
5	 **75**	Me_3SnCl	 **109**	95 : 5	71
6	**25**	$MeSO_2SMe$	 **110**	94 : 6	59
7	**21**	$MeSO_2SMe$	 **111**	> 99 : < 1	51
8	**107**	$MeSO_2SMe$	 **112**	95 : 5	58
9	**75**	$MeSO_2SMe$	 **113**	> 99 : < 1	61
10	**25**	$BrCl_2CCCl_2Br$	 **101**	95 : 5	51

2.3 Ligandensynthese für die asymmetrische Katalyse

In der asymmetrische Synthese spielen optisch aktive Katalysatoren eine entscheidende Rolle. So können bei Verwendung eines chiralen Liganden Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen zu optisch aktiven Produkten führen.[1,6,7]

Die erhaltene exzellente Diastereoselektivität für die Reaktion von **104** mit $ClPPh_2$ sollte nun für die Synthese eines solchen optisch aktiven Liganden genutzt werden. So wurde **104** in einer asymmetrischen Version mit (–)-Isopinocampheylboran (1.1 Äquiv.) hydroboriert und in das Phosphinoxid **103**[65,66] überführt (5 Äquiv. *i*-Pr_2Zn, 4 Äquiv. $ClPPh_2$, 30 % H_2O_2) (Schema 22).

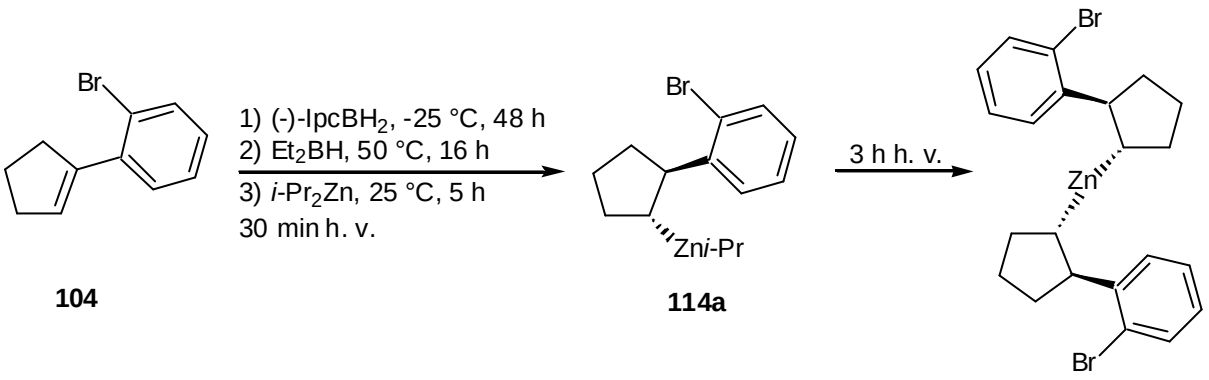


104 **114a**: 82 % *ee* **103**: 45 %, 82 % *ee*
d. r. > 99 : 1

Schema 22

Ein Problem bei der Umsetzung von **114a** zu **103** war, dass nach der üblichen Verfahrensweise (30 min Hochvakuum nach abgeschlossener Bor-Zink Austauschreaktion, um den Überschuss an *i*-Pr_2Zn zu entfernen) neben dem gewünschten Produkt **103** äquimolare Mengen des entsprechenden isopropylierten Phosphinoxids gebildet wurden. Diese Produkte konnten säulenchromatographisch nur schwer getrennt werden. Die Bildung des isopropylierten Phosphinoxids konnte jedoch völlig zurückgedrängt werden, wenn statt der üblichen 30 min Hochvakuum nach erfolgtem Bor-Zink Austausch Hochvakuum für 3 h angelegt wurde. Offensichtlich ist somit der zweite organische Rest am Zink im Intermediat **114a** nicht mehr *i*-Pr, sondern es bildet sich die homoleptische Zinkspezies **114b** mit zwei gleichen organischen Resten (Schema 23).[67]

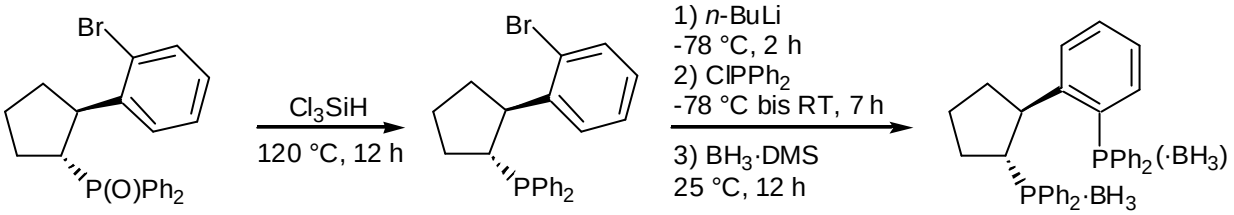
[65] Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels chiraler GC-Analyse des nach asymmetrischer Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Alkohols bestimmt.
[66] Das entsprechende Iodid ergab in der asymmetrischen Hydroborierung nur einen Enantiomerenüberschuss von 60 % *ee*.
[67] Vergleiche: F. Dübner, *Dissertation*, München, **2000**, S. 53.



104 **114a** **114b**

Schema 23

Das Phosphinoxid **103** wurde nun weiter in einer Eintopf-Sequenz in den geschützten Liganden **116** überführt. Dazu wurde **103** zuerst mit Cl_3SiH (5 Äquiv.) zum freien Phosphin **115** reduziert. Nach Zugabe von *n*-BuLi (1.2 Äquiv.) und erfolgtem Brom-Lithium Austausch wurde das so entstandene Lithiumreagenz mit $ClPPh_2$ (1.2 Äquiv.) abgefangen und *in situ* mit BH_3 (10 Äquiv.) geschützt (Schema 24).



103: 82 % *ee* **115** **116a**, (**b**) : 76 %

Schema 24

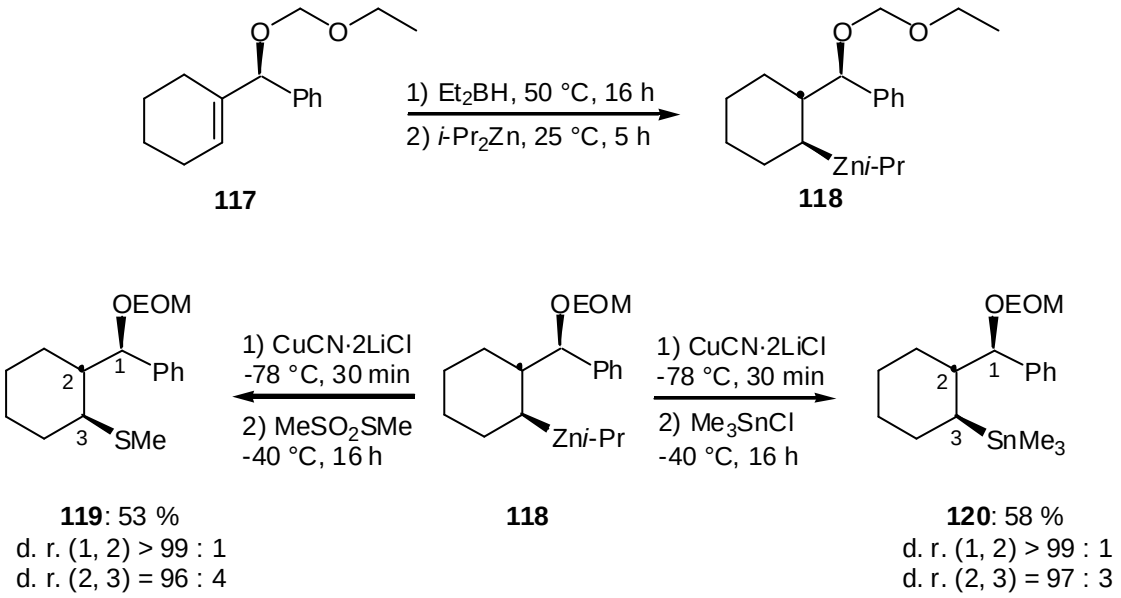
Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes **116** wurden die Monoboran- und Diboran-geschützten Phosphine **116a** und **116b** (Verhältnis: 1 : 1.5) als jeweils ein Diastereomer in getrennten Fraktionen und 76 % Gesamtausbeute erhalten.[68]

2.4 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung

Kürzlich konnte gezeigt werden, dass chirale, geschützte allylische Alkohole bei Hydroborierungen mit Et_2BH exzellente Selektivitäten geben können. So konnte der EOM-

[68] Die erhaltenen Diphosphine **116a** und **116b** wurden mit der Degussa A.-G. patentiert und werden dort in der asymmetrischen Synthese getestet.

geschützte, allylische Alkohol **117**[69] diastereoselektiv mit Diethylboran hydroboriert und weiter Kupfer(I)-vermittelt allyliert werden.[70] Es sollte nun versucht werden, ob ähnliche Selektivitäten bei der Reaktion mit $MeSO_2SMe$ und Me_3SnCl als Elektrophil erreicht werden können, um so Stereotriaden aufzubauen. Dazu wurde **117** hydroboriert (3 Äquiv. Et_2BH), nach Entfernen der überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum in das entsprechende Zinkreagenz **118** überführt (3 Äquiv. *i*-Pr_2Zn, 5 h RT, dann 30 min h. v.) und anschließend Kupfer(I)-vermittelt (1 Äquiv. CuCN·2LiCl) mit den eben erwähnten Elektrophilen (je 3 Äquiv.) abgefangen (Schema 25).



Schema 25

Die erwarteten Produkte **119** und **120** ergaben sich in ausgezeichneten Selektivitäten bezüglich der Hydroborierung (d. r. (1, 2)) und bezüglich der Reaktion mit den Heteroatom-Elektrophilen (d. r. (2, 3)). Die Gesamtausbeuten (53 und 58 %) waren akzeptabel.

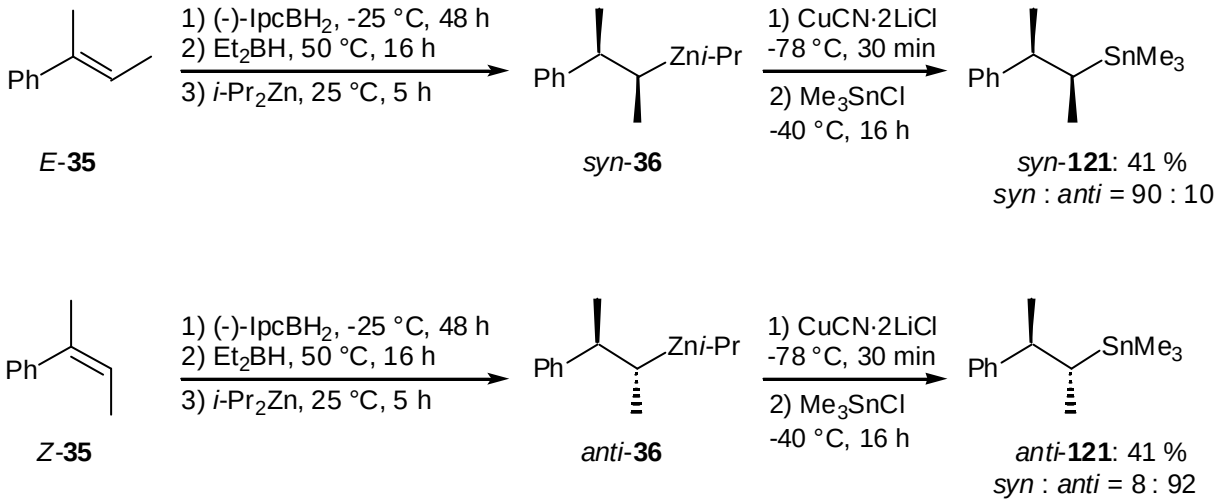
2.5 Offenkettige Systeme

Im Vergleich zu den oben erwähnten zyklischen Systemen stellen offenkettige Systeme eine besondere Herausforderung dar: während es bei den zyklischen Systemen bedingt durch die

[69] Zur EOM oder MEM-Schützung von Alkoholen siehe: (a) G. Stork, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1275; (b) D. Askin, R. P. Volante, R. A. Reamer, K. M. Ryan, I. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 277.
[70] A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2294.

syn-verlaufende Hydroborierung immer zur Ausbildung der thermodynamisch günstigeren, da sterisch weniger gehinderten, *trans*-Produkte kommt, liegt bei den offenkettigen Systemen eine flexiblere Struktur durch die freie Drehbarkeit um die Einfachbindung vor.

Es sollte nun versucht werden, die in der Einleitung schon kurz erwähnten *E*- und *Z*- Styrol Derivate *E*- und *Z*-**35**[40] asymmetrisch zu hydroborieren (1.1 Äquiv. (–)-$IpcBH_2$; wie erwähnt ergeben sich aus dem daraus resultierenden langsameren Bor-Zink Austausch bessere Selektivitäten in den zu erwartenden Produkten), in die entsprechenden Zinkreagenzien *syn*- und *anti*-**36** zu überführen (5 Äquiv. Diethylboran, 5 Äquiv. Diisopropylzink) und nach Transmetallierung auf Kupfer (1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) mit Me_3SnCl (5 Äquiv.) abzufangen (Schema 26).



Schema 26

Wie aus dem Schema ersichtlich, ergaben sich auch hier akzeptable Selektivitäten. Die gewünschten Produkte *syn*- und *anti*-**121** wurden in Selektivitäten ≥ 90 : 10 und in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten erhalten.[71]

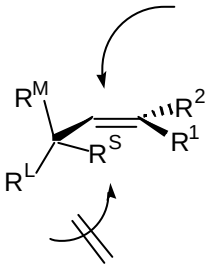
[71] Die Enantioselektivitäten bei der asymmetrischen Hydroborierung mit (–)-Isopinocampheylboran liegen bei diesen Systemen, wie in der Einleitung beschrieben, zwischen 46 und 74 % *ee*.

3 Bor-Zink Austausch nach substratkontrollierter, diastereoselektiver Hydroborierung

3.1 Allgemeine Überlegungen

In Kapitel 1 und 2 wurde ausführlich diskutiert, wie vicinale Stereozentren in prochiralen Molekülen durch Hydroborierungen mit Diethylboran oder (–)-Isopinocampheylboran aufgebaut werden können („Reagenz-kontrollierte Reaktion“).[72] Hier sollte nun gezeigt werden, wie bereits existierende Stereozentren in den Edukten die Hydroborierung steuern können („Substrat-kontrollierte Reaktion“),[45] also einen stereodifferenzierenden Effekt auf das angreifende Hydroborierungsreagenz ausüben können. Es sollten hier also chirale Moleküle, die zusätzlich eine prochirale Gruppe aufweisen (in diesem Fall die Doppelbindung) diastereoselektiv hydroboriert werden, in die entsprechenden Zinkreagenzien überführt und dann mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden. Je nachdem in welcher Position sich die chirale Information (das Stereozentrum) zur prochiralen Gruppe (die Doppelbindung) befindet, spricht man von 1,2 bzw. 1,3-asymmetrischer Induktion.

Ein in der Literatur viel diskutiertes Konzept zur asymmetrischen Induktion in offenkettigen Molekülen basiert auf der sogenannten 1,3-Allylspannung.[73] Dieses Konzept enthält die Ausbildung einer Vorzugskonformation des Substrates aufgrund sterischer Wechselwirkungen.[45a,74,75]



122

Figur 1

[72] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 1.
[73] F. Johnson, *Chem. Rev.* **1968**, *68*, 375.
[74] W. C. Still, J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2487.
[75] I. Fleming, N. J. Lawrence, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2077.

So sollte bei **122** ein Angriff auf die prochirale Gruppe nicht von der Unterseite des Moleküls erfolgen, da sich die chirale Gruppe so anordnet, dass sterische Wechselwirkungen in der Ebene der Doppelbindung minimiert werden; d. h. der kleine Substituent R^S wird sich in der Ebene der Doppelbindung befinden. Dadurch definiert sich aber gleichzeitig die räumliche Ausrichtung des großen Restes R^L, der so die Unterseite des Moleküls abschirmt. Der Angriff auf die prochirale Gruppe sollte nach diesem Modell deswegen von der sterisch weniger gehinderten Oberseite des Moleküls erfolgen. Für eine substratkontrollierte, diastereoselektive Reaktion sollten also prinzipiell zwei Bedingungen erfüllt sein: zum einen sollte sich das Substrat in einer Vorzugskonformation befinden und zum anderen sollten die Substituenten am stereogenen Zentrum so gewählt sein, dass die Richtung, aus der sich das entsprechende Reagenz der prochiralen Gruppe nähert, klar bestimmt wird. Dieses Prinzip[76] wurde, neben einer Vielzahl anderer Reaktionen wie Epoxidierungen,[77] Cyclopropanierungen[78] oder Cycloadditionen,[79] auch auf die Hydroborierung angewandt.[80,81]

Neben rein sterischen Wechselwirkungen spielt bei der Hydroborierung ob der Lewis-sauren Eigenschaften des angreifenden Borans auch die Fähigkeit von im Substrat eventuell vorhandenen funktionellen Gruppen zur Komplexierung eine große Rolle. Man spricht in solchen Fällen von einer chelatkontrollierten Hydroborierung, welche zum Beispiel bei olefinischen Amiden,[82] Ethern[83] oder Estern[84] vorliegen kann.

Die große Bedeutung der substratkontrollierten, diastereoselektiven Hydroborierung spiegelt sich in einer Vielzahl von Anwendungen in der Naturstoffsynthese wider. So wurde auf dieses Konzept bei der Synthese von z. B. Rifamycin,[74] (+)-Macbecin I,[85] (±)-Helenalin[86] und Thromboxan A_2[87] zurückgegriffen.[88]

---

[76] Siehe auch: E. Winterfeldt, *Prinzipien und Methoden der stereoselektiven Synthese*, F. Vieweg & Sohn: Verlagsgesellschaft, Braunschweig, **1988**.

[77] (a) I. Fleming, A. Sarkar, A. P. Thomas, *Chem. Commun.* **1987**, 157; (b) Y. Yamamoto, H. Yatagai, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3229.

[78] (a) F. Mohamadi, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 893; (b) G. A. Molander, J. B. Etter, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3942; (c) G. A. Molander, L. S. Harring, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3525.

[79] (a) M. J. Fisher, W. J. Hehre, S. D. Kahn, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4625; (b) R. Tripathy, R. W. Franck, K. D. Onan, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3257; (c) B. M. Trost, D. C. Lee, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2271.

[80] D. A. Evans, J. Bartroli, T. Godel, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4577.

[81] G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 259.

[82] D. M. Hodgson, A. J. Thompson, S. Wadman, C. J. Keats, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10815.

[83] K. Suzuki, M. Miyazawa, M. Shimazaki, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4061.

[84] H. O. House, D. G. Melillo, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1398.

[85] J. S. Panek, F. Xu, A. C. Rondón, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4113.

[86] M. C. Welsh, T. A. Bryson, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 523.

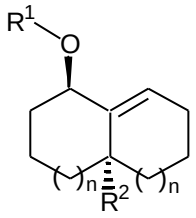
[87] S. S. Bhagwat, P. R. Hamann, W. C. Still, S. Bunting, F. A. Fitzpatrick, *Nature* **1985**, *315*, 511.

[88] M. Nakata, T. Osumi, A. Ueno, T. Kimura, T. Tamai, K. Tatsuta, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6015.

3.2 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit Diethylboran

3.2.1 Allgemeine Überlegungen

In einem ersten Projekt zur substratkontrollierten Hydroborierung sollte versucht werden, bizyklische chirale Systeme des Typs **123** mit Diethylboran diastereoselektiv zu hydroborieren, durch den beschriebenen Bor-Zink Austausch in das entsprechende Zinkreagenz zu überführen und anschließend Kupfer(I)-vermittelt mit verschiedenen Elektrophilen zur Reaktion zu bringen.



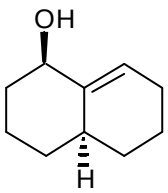
123: R^1 = TIPS, MEM, EOM, ...
R^2 = Me, H; n = 0, 1

Figur 2

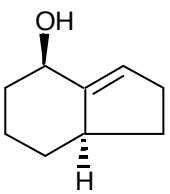
Es sollte versucht werden, bei gegebener Ringgröße (n) und Substitutionsmuster (R^2) durch Variation der Alkohol-Schutzgruppe (R^1) zu stereochemisch einheitlichen Produkten zu kommen. Dazu sollten auch die Bedingungen für die Hydroborierung mit Diethylboran optimiert werden.

3.2.2 Darstellung der allylischen Alkohole

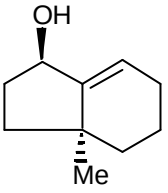
Die bizyklischen, allylischen Alkohole **124**, **125** und **126** wurden synthetisiert, dann geschützt, hydroboriert und anschließend in der Bor-Zink Austauschreaktion getestet:



124



125

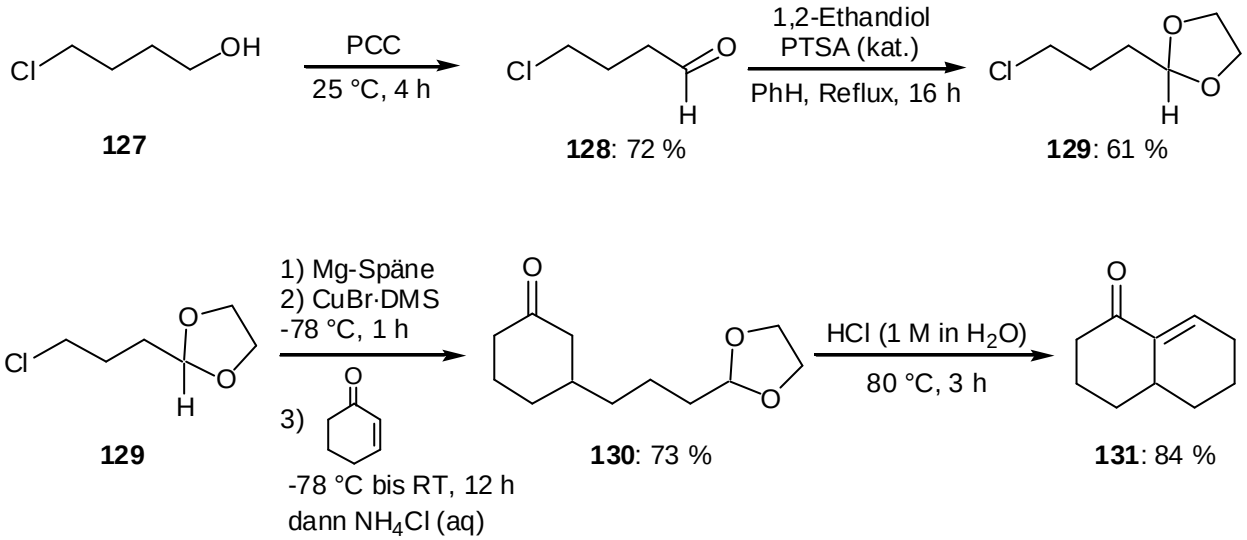


126

Figur 3

Die Synthese von **124** sei im Folgenden näher besprochen:

Kommerziell erhältliches 4-Chlor-1-butanol (**127**) wurde mit Pyridinium-Chlorochromat zum entsprechenden Aldehyd **128**[89] oxidiert. Nach Acetalisierung mit 1,2-Ethandiol und PTSA (kat.) am Wasserabscheider[90] wurde das so entstandene Acetal **129** in das entsprechende Grignard-Reagenz überführt und dann Kupfer(I)-vermittelt in einer 1,4-Addition an 2-Cyclohexen-1-on addiert. Das so erhaltene Produkt **130** wurde nun durch Zugabe von wässriger HCl-Lösung zu **131** zyklisiert (Schema 27).[91]

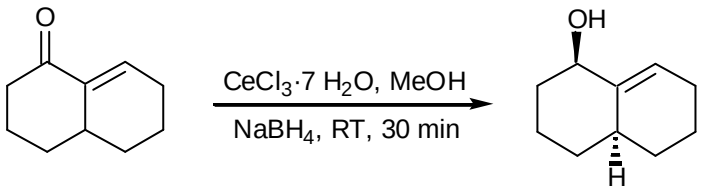


127 **128**: 72 % **129**: 61 %

129 **130**: 73 % **131**: 84 %

Schema 27

Die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung **131** wurde dann in einer *Luche*-Reduktion[92] zum allylischen Alkohol **124** reduziert. Erfreulicherweise verlief diese Reduktion diastereoselektiv: **124** wurde als einziges Diastereomer erhalten (Schema 28).[93]

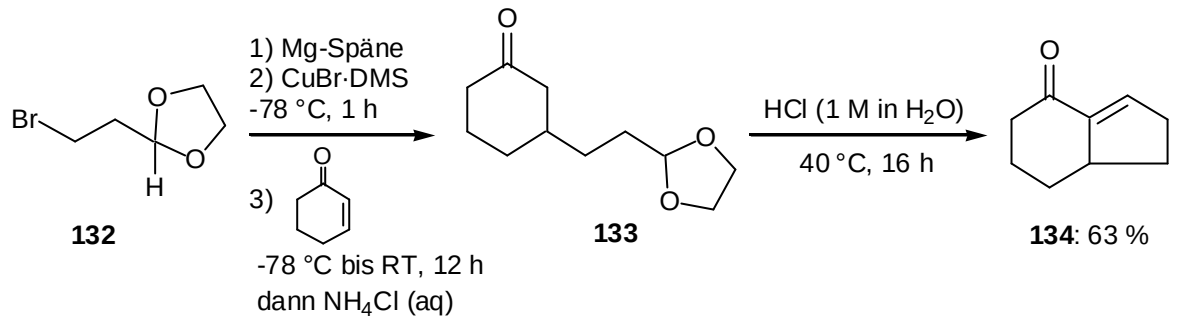


131 **124**: 98 %
d. r. > 99 : 1

Schema 28

[89] S. Li, S. Kosemura, S. Yamamura, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6661.
[90] Autorenkollektiv, *Organikum*, 16. Aufl., VEB Leipzig, **1986**.
[91] S. A. Bal, A. Marfat, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5045.
[92] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226.
[93] Die relative Stereochemie wurde durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente bestimmt (NOE, HETCOR, COSY, DEPT).

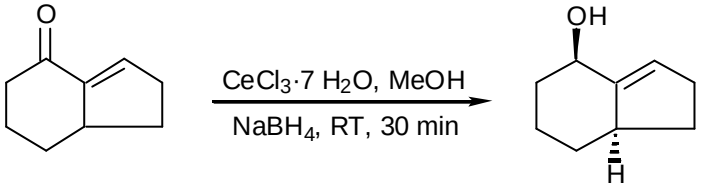
Die Synthese von **125** verlief analog: aus kommerziell erhältlichem 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (**132**) und 2-Cyclohexen-1-on wurde in einer Eintopf-Sequenz das Additionsprodukt **133** synthetisiert, welches ohne weitere Reinigung nach extraktiver Aufarbeitung in den Bizyklus **134** transformiert wurde (Schema 29).[91]



132 **133** **134**: 63 %

Schema 29

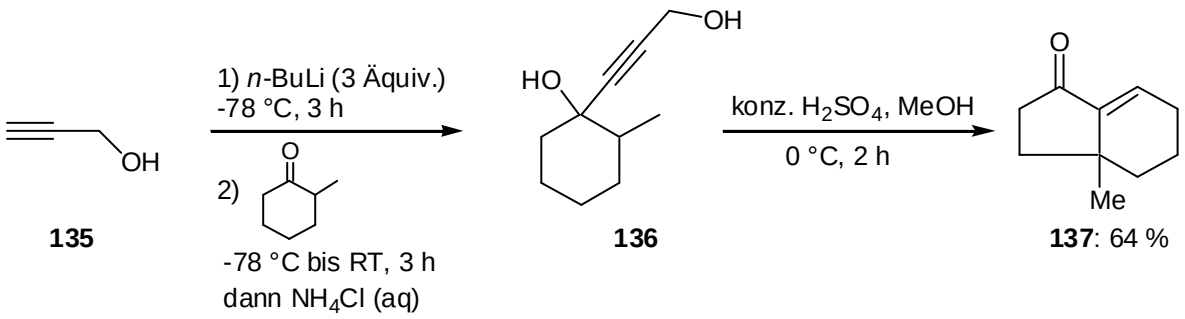
Nun wurde wiederum in einer *Luche*-Reduktion mit $NaBH_4$ diastereoselektiv reduziert. Der gewünschte allylische Alkohol **125** wurde als *ein* Diastereomer[93] erhalten (Schema 30).



134 **125**: 98 %
d. r. > 99 : 1

Schema 30

Der Vorläufer von **126**, das α,β-ungesättigte Keton **137**, wurde durch Addition von Propargylalkohol (**135)** an 2-Methylcyclohexanon und anschließender Zyklisierung erhalten (Schema 31).[94]

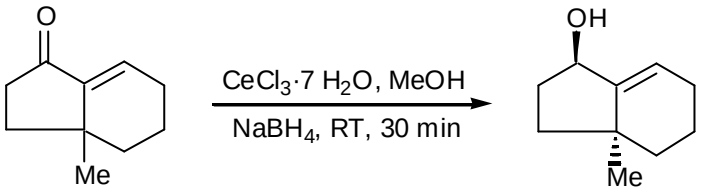


135 **136** **137**: 64 %

Schema 31

[94] T. Hiyama, M. Shinoda, H. Saimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2747.

Die *Luche*-Reduktion von **137** zu **126** verlief in einer Diastereoselektivität von 75 : 25. Die so erhaltenen Alkohole ließen sich jedoch nach Schützung säulenchromatographisch problemlos trennen (Schema 32).



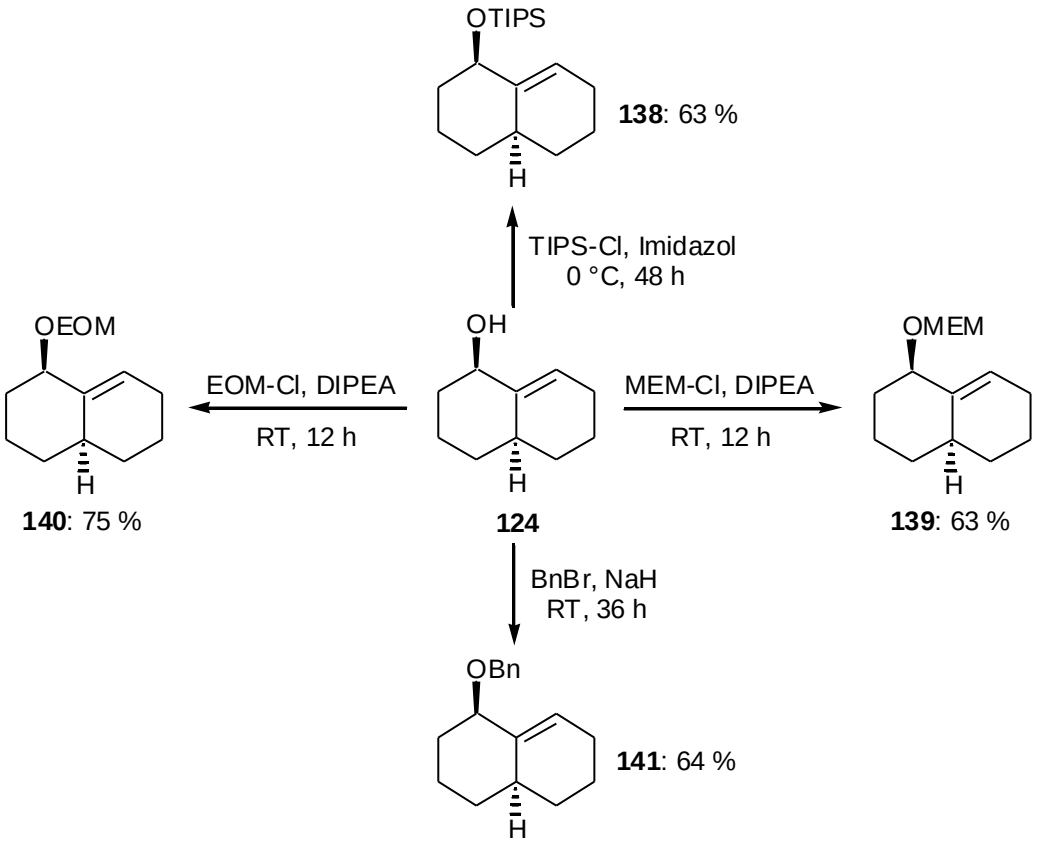
137 **126**: 97 %
d. r. = 75 : 25

Schema 32

3.2.3 Variation der Schutzgruppe

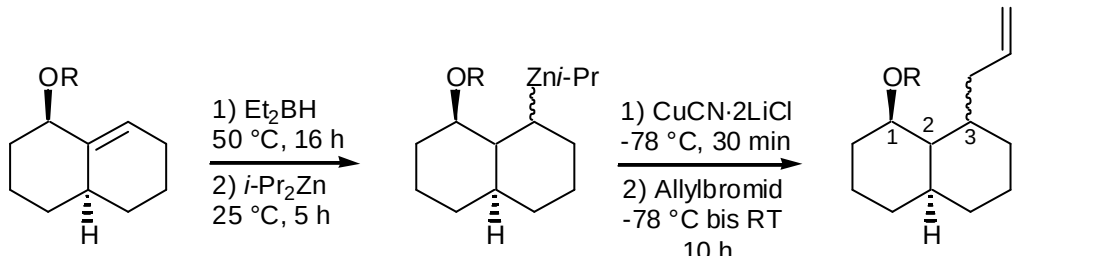
Wie schon einleitend erwähnt wurde, sollte nun getestet werden, mit welcher Alkoholschutzgruppe die besten Diastereoselektivitäten für die substratkontrollierte Hydroborierung und den anschließenden Bor-Zink Austausch erhalten werden können. Dazu wurde eine Reihe verschiedener Schutzgruppen am allylischen Alkohol **124** getestet: **124** wurde TIPS[95]-, MEM[69]-, Bn[96]- und EOM[69]-geschützt (Schema 33).

[95] R. F. Cunico, L. Bedell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4797.
[96] T. M. Willson, P. Kocienski, K. Jarowicki, K. Isaac, P. M. Hitchcock, A. Faller, S. F. Campbell, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 1767.



Schema 33

Es wurde nun bei den geschützten Alkoholen **138** - **141** die erarbeitete Eintopf-Sequenz aus Hydroborierung mit Diethylboran (3 Äquiv.), Bor-Zink Austausch (3 Äquiv. Diisopropylzink, Entfernen der überschüssigen Reagenzien und Lösungsmittel nach jedem Teilschritt am Hochvakuum), Transmetallierung auf Kupfer (1 Äquiv. CuCN·2LiCl) und anschließender Allylierung (3 Äquiv. Allylbromid) angewandt, wobei sich die in Schema 34 dargestellten Selektivitäten ergaben.



138: R = TIPS
139: R = MEM
140: R = EOM
141: R = Bn

142: R = TIPS
143: R = MEM
144: R = EOM
145: R = Bn

146: R = TIPS, 62 %
d. r. (1, 2) = 57 : 43

147: R = MEM, 59 %
d. r. (1, 2) = 67 : 33

148: **R = EOM**, 71 %
d. r. (1, 2) = **75 : 25**

149: R = Bn, 71 %
d. r. (1, 2) = 66 : 33

Schema 34

Wie zu erkennen ist, war die Selektivität für die Hydroborierung, also die Selektivität zwischen den Zentren 1 und 2, im Fall der EOM-Schutzgruppe (geschützter Alkohol **140**) am vielversprechendsten für weitere Optimierungen. Die Selektivität zwischen den Zentren 2 und 3 lag in allen Fällen über 95 : 5, was erneut die hohe konfigurative Stabilität der entstandenen Diorganozinkreagenzien aufzeigt.

3.2.4 Variation der Bedingungen für die Hydroborierung mit Diethylboran

Es wurde nun versucht, die Selektivitäten für die Hydroborierung weiter zu verbessern, da dies der entscheidende Parameter bei der Synthese stereochemisch einheitlicher Produkte zu sein schien. Hierzu wurde der EOM-geschützte Alkohol **140**, der unter den Standardbedingungen die besten Selektivitäten ergab, bei unterschiedlichen Temperaturen, mit unterschiedlichen Lösungsmitteln sowie im Ultraschallbad hydroboriert und dann weiter wie oben beschrieben umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst:

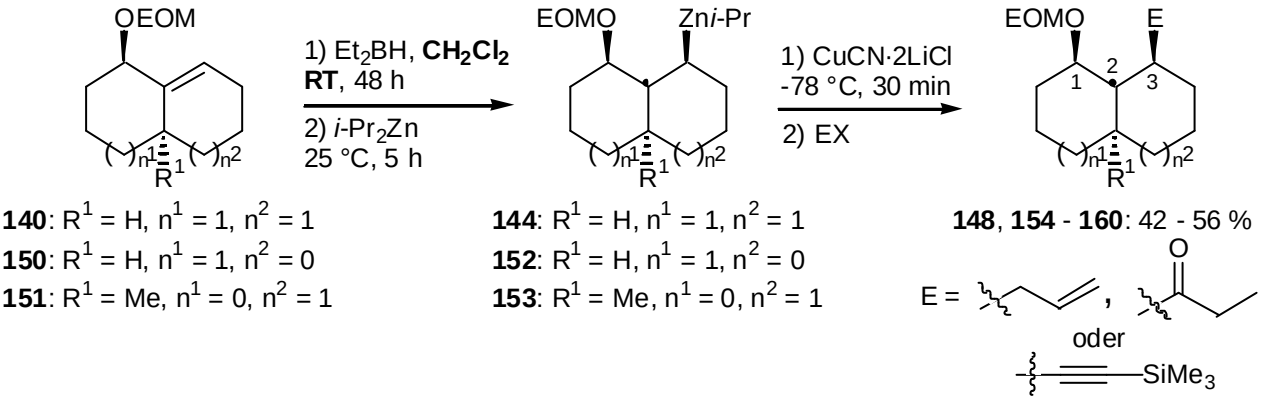
Tabelle 3. Hydroborierung, Bor-Zink Austausch und Kupfer(I)-vermittelte Allylierung für den geschützten Alkohol **140** bei verschiedenen Bedingungen für die Hydroborierung mit Diethylboran.

Eintrag	Substrat	Bedingungen für die Hydroborierung	d. r. (1, 2) im allylierten Produkt
1	**140**	Standardbedingungen (Et_2BH in Me_2S, 50 °C, 16 h)	75 : 25
2	**140**	Et_2BH in Me_2S RT, 48 h	86 : 14
3	**140**	Et_2BH in Me_2S, Ultraschallbad RT, 16 h	78 : 22
4	**140**	Et_2BH in Me_2S Dichlormethan als Co-Solvens (Me_2S : CH_2Cl_2 = 1 : 4) 50 °C, 16 h	91 : 9
5	**140**	Et_2BH in Me_2S Dichlormethan als Co-Solvens (Me_2S : CH_2Cl_2 = 1 : 4) RT, 48 h	**97 : 3**
6	**140**	Et_2BH in Me_2S Diethylether als Co-Solvens (Me_2S : Et_2O = 1 : 4) 40 °C, 16 h	77 : 23
7	**140**	Et_2BH in Me_2S Diethylether als Co-Solvens (Me_2S : Et_2O = 1 : 4) RT, 48 h	77 : 23

Es ist zu erkennen, dass alle vorgenommenen Manipulationen eine Verbesserung der Selektivität ergeben haben. Dichlormethan jedoch hatte den größten Einfluss: bei der Hydroborierung mit CH_2Cl_2 als Co-Solvens (Me_2S : CH_2Cl_2 = 1 : 4) ergab sich bei 50 °C eine Selektivität von 91 : 9 (Tabelle 3, Eintrag 4), die auf 97 : 3 gesteigert werden konnte, wenn die Hydroborierung bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (Tabelle 3, Eintrag 5). Die Selektivität zwischen den Zentren 2 und 3 war erneut in allen Fällen über 95 : 5. Es konnten also durch die geeignete Wahl der Schutzgruppe und optimierte Bedingungen für die Hydroborierung bei der Allylierung von **140** alle 4 stereogenen Zentren nahezu vollständig kontrolliert werden.

3.2.5 Ausdehnung der erhaltenen Resultate

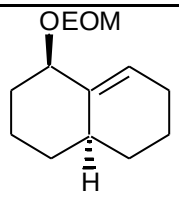
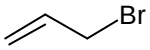
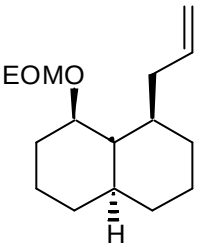
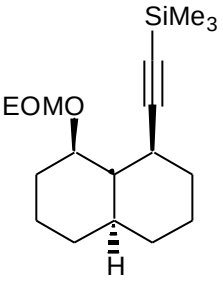
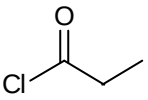
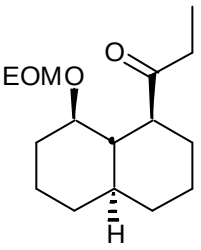
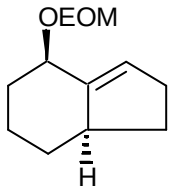
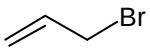
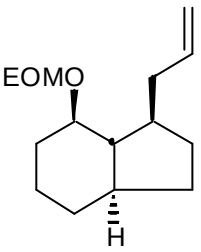
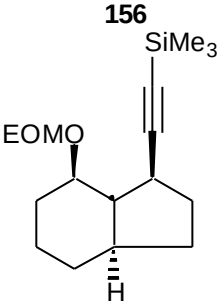
Die optimierten Bedingungen sollten nun neben dem geschützten Alkohol **140** auch auf die Alkohole **125** und **126** angewandt werden. Dazu wurden diese in die EOM-geschützten Alkohole **150** und **151** überführt und gemäß dem folgenden Schema in die entsprechenden Zinkreagenzien (3 Äquiv. Diethylboran, CH_2Cl_2 als Co-Solvens für die Hydroborierung bei RT, dann 3 Äquiv. Diisopropylzink) umgewandelt.

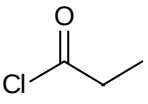
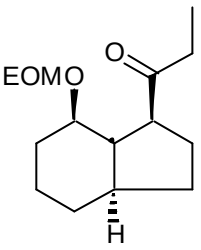
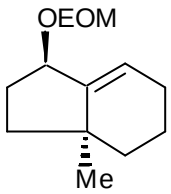
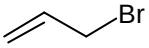
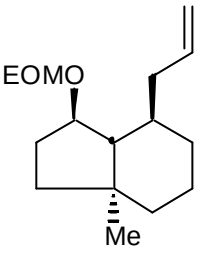
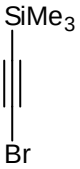
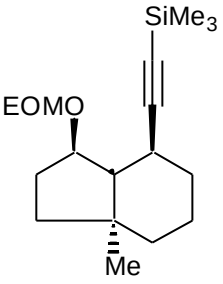
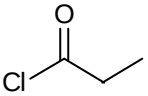
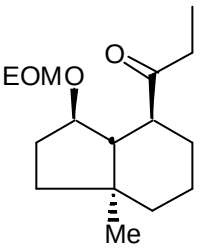


Schema 35

Nach der üblichen Transmetallierung mit CuCN·2LiCl (1 Äquiv., –78 °C, 30 min) wurden **144**, **152** und **153** mit Allybromid (3 Äquiv., –78 °C bis RT, 10 h), Propionylchlorid (3 Äquiv., –78 °C bis RT, 10 h) oder (Bromethinyl)(trimethyl)silan (5 Äquiv., –40 °C, 3 - 4 d) abgefangen (Schema 35). Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4. Hydroborierung, Bor-Zink Austausch und Kupfer(I)-vermittelte Reaktion mit einem Elektrophil für die geschützten Alkohole **140**, **150** und **151** unter optimierten Bedingungen.

Eintrag	Alken	Elektrophil	Produkt	d. r. (1, 2)	d. r. (2, 3)	Ausb. (%)
1	 **140**		 **148**	97 : 3	> 98 : < 2	65
2	**140**		 **154**	97 : 3	> 99 : < 1	42
3	**140**		 **155**	97 : 3	94 : 6	59
4	 **150**		 **156**	84 : 16	99 : 1	65
5	**150**		 **157**	85 : 15	> 99 : < 1	43

6	**150**		 **158**	87 : 13	95 : 5	62
7	 **151**		 **159**	96 : 4	98 : 2	59
8	**151**		 **160**	96 : 4	> 99 : < 1	41
9	**151**		 **161**	96 : 4	94 : 6	61

Zu erkennen sind durchweg gute bis exzellente Selektivitäten (lediglich der geschützte Alkohol **150** lieferte eine etwas geringere Selektivität in der Hydroborierung) zwischen den neu aufgebauten Stereozentren.[97] Die konfigurative Stabilität der Zinkspezies **144**, **152** und **153** (d. r. (2, 3)) war in allen Fällen ausgezeichnet, wobei die gewünschten Produkte in akzeptablen Gesamtausbeuten erhalten wurden.

[97] Die relative Stereochemie wurde durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente für ausgewählte Vertreter bestimmt (NOE, HETCOR, COSY, DEPT).

3.3 Substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran

3.3.1 Allgemeine Überlegungen

Im vorangehenden Abschnitt wurde die substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit Diethylboran und ein sich anschließender Bor-Zink Austausch an chiralen Allylethern diskutiert. Da Diethylboran ein sterisch relativ wenig anspruchsvolles Hydroborierungsreagenz ist, werden hiermit in vielen Fällen sicherlich keine optimalen Resultate erzielt werden können. In vielen beschriebenen Systemen[45] werden exzellente Resultate mit sterisch anspruchsvolleren Hydroborierungsreagenzien wie z. B. 9-BBN-H, Catecholboran[98] oder Thexylboran erhalten. Dies liegt wohl an den stärkeren sterischen Wechselwirkungen dieser Hydroborierungsreagenzien mit dem Chiralitätszentrum im Substrat, wodurch wiederum die diastereotopen Seiten der Doppelbindung besser diskriminiert werden können.[99]

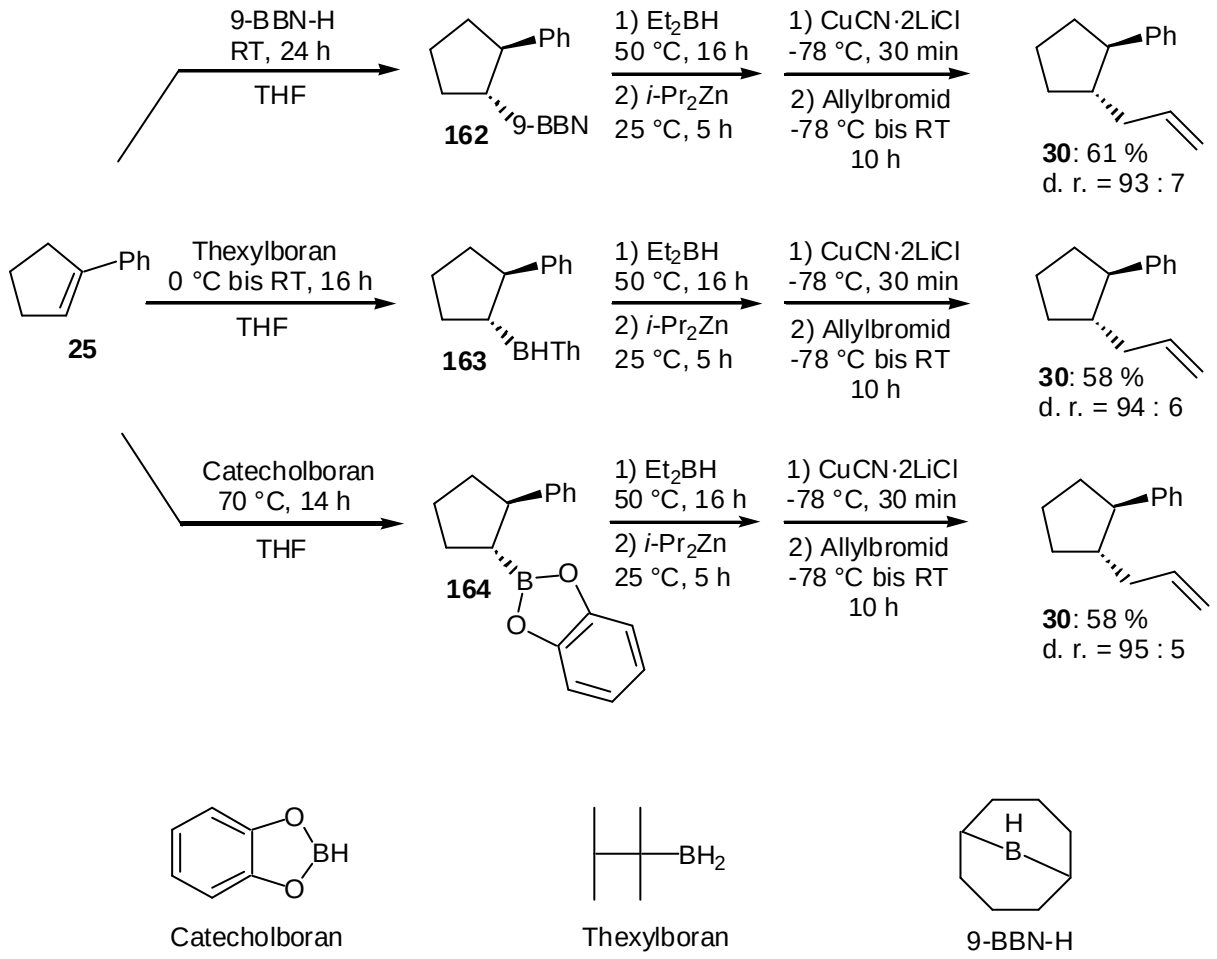
Fraglich ist jedoch, ob nach Hydroborierungen mit den angesprochenen Hydroborierungsreagenzien ein Bor-Zink Austausch durchgeführt werden kann. Wäre dies möglich, so könnte die Anwendungsbreite vieler literaturbeschriebener, substratkontrollierter Hydroborierungen entscheidend vergrößert werden: es wäre somit möglich, nicht nur die Alkohole oder Amine zu synthetisieren, sondern es könnten dann auch problemlos z. B. neue Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen mit der gleichen Selektivität geknüpft werden.

3.3.2 Bor-Zink Austausch nach Hydroborierungen mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran

In einer ersten Testreihe wurde untersucht, ob sich Substrate, die nach Hydroborierung mit den oben angesprochenen Hydroborierungsreagenzien entstanden sind, überhaupt in die entsprechenden Zinkspezies überführen lassen. Dazu wurde 1-Phenyl-1-cyclopenten (**25**) mit 9-BBN-H (4 Äquiv.), Thexylboran (2 Äquiv.) und Catecholboran (3 Äquiv.) hydroboriert. Die so entstandenen Borane konnten nun nach Äquilibrierung mit Diethylboran (5 Äquiv.)

[98] (a) D. Männig, H. Nöth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 878; (b) I. Beletskaya, A. Pelter, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4975.
[99] A. Bryson, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4577.

durch Zugabe von Diisopropylzink (5 Äquiv., nach jedem Teilschritt werden die überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum entfernt) in die entsprechenden Zinkreagenzien überführt werden, welche nach Transmetallierung mit CuCN·2LiCl (1.5 Äquiv.) und Reaktion mit Allylbromid (5 Äquiv.) zu den entsprechenden allylierten Produkten **30** umgeformt werden konnten (Schema 36).



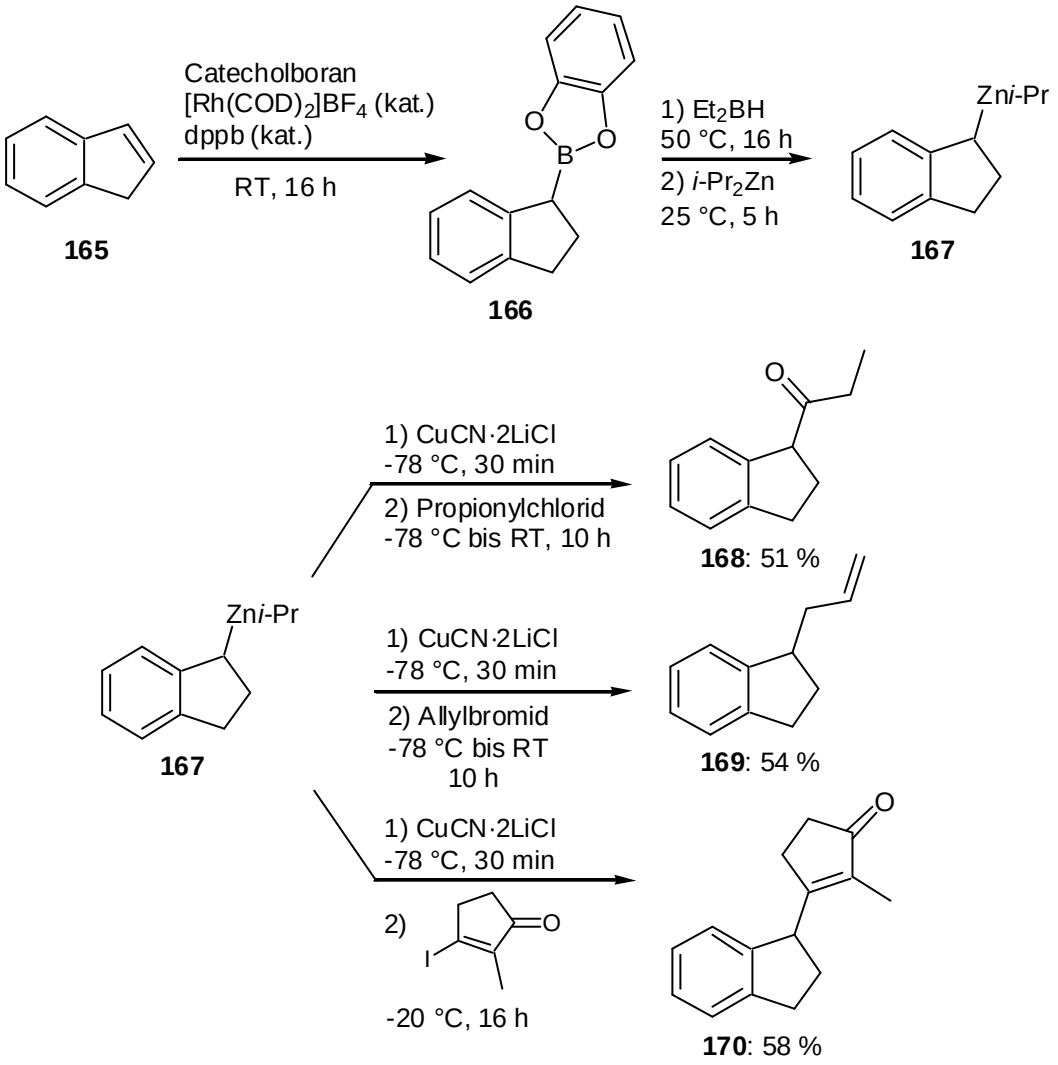
Schema 36

Wie aus dem Schema ersichtlich, verlief die Kupfer(I)-vermittelte Allylierung der aus **162** - **164** entstandenen Zinkreagenzien in allen Fällen mit guter Diastereoselektivität und in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten.

Die Hydroborierung mit Catecholboran (1.2 Äquiv.) wurde nun Rhodium-katalysiert[98,100] (0.03 Äquiv. $[Rh(COD)_2]BF_4$, 0.03 Äquiv. dppb) an Inden (**165**) durchgeführt. Auch hier konnte nach Äquilibrierung mit Diethylboran (5 Äquiv.) ein Bor-Zink Austausch beobachtet werden (5 Äquiv. Diisopropylzink; die überschüssigen Reagenzien wurden wie immer am

[100] T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 601.

Hochvakuum entfernt). Erneut konnte nun Kupfer(I)-vermittelt (1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) mit den verschiedensten Elektrophilen (5 Äquiv.) abgefangen werden (Schema 37).



Schema 37

Es war also möglich, nach metallkatalysierter Hydroborierung mit Catecholboran das entsprechende Zinkreagenz zu generieren. Wie aus dem Beispiel des Indens ersichtlich, bietet dies den großen Vorteil, dass die Bor-Zink Chemie nun nicht mehr nur auf Systeme mit geeignetem Substitutionsmuster (in den bisher beschriebenen Beispielen: *trisubstituierte* Olefine) festgelegt ist, um somit die Regiochemie zu kontrollieren. Es konnte jetzt regioselektiv aus einer *disubstituierten* Doppelbindung das entsprechende Zinkreagenz gebildet werden.

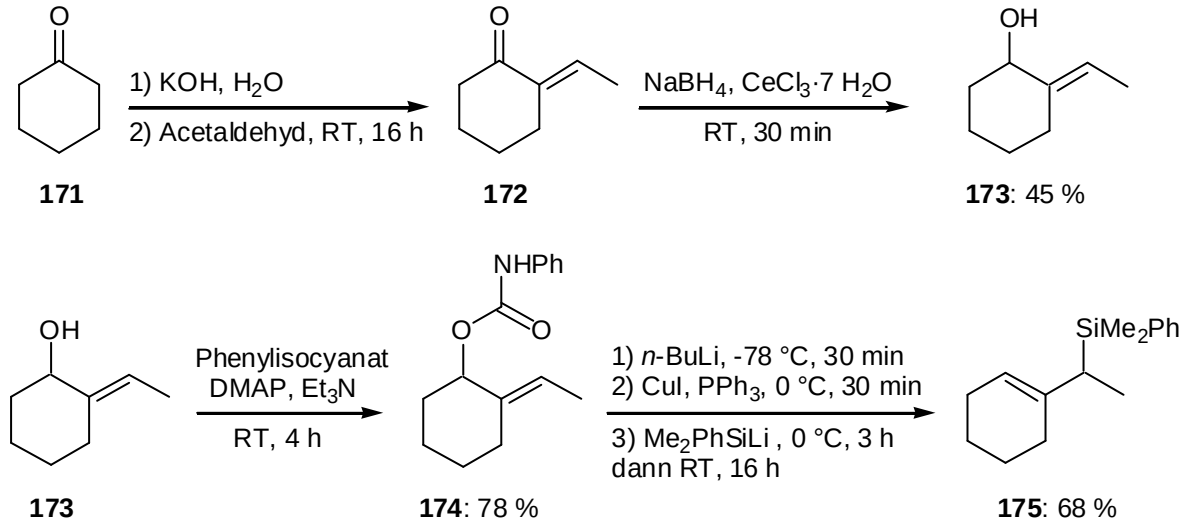
Natürlich wurde nun versucht, in einer asymmetrischen Hydroborierung mit Catecholboran, katalytischen Mengen an Rhodium und einem chiralen Liganden das entsprechende optisch aktive Boronat zu synthetisieren und daraus das Zinkreagenz zu bilden. Leider stellte sich schnell heraus, dass benzylische Zinkreagenzien konfigurativ nicht stabil sind. So wurde das

vom Inden abgeleitete Boronat nach asymmetrischer Hydroborierung in optisch aktiver Form erhalten; nach Bor-Zink Austausch und Allylierung ergab sich das allylierte Produkt jedoch in nahezu racemischer Form.[101]

3.3.3 Anwendung der erhaltenen Resultate auf literaturbekannte Systeme

Nachdem nun erarbeitet wurde, dass ein Bor-Zink Austausch nach Hydroborierungen mit den oben genannten Hydroborierungsreagenzien problemlos möglich ist, sollten literaturbekannte Systeme, die mit diesen Hydroborierungsreagenzien sehr gute Selektivitäten geben, getestet werden.

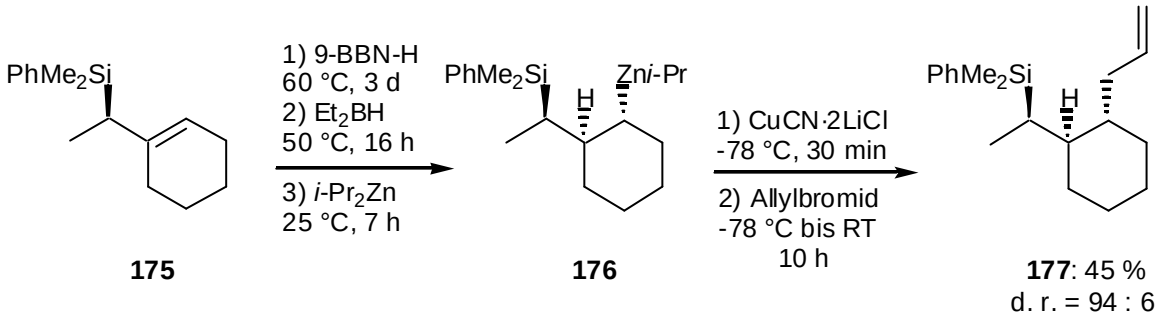
Von *Fleming* et al. wurden exzellente Resultate für eine substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung mit 9-BBN-H in zyklischen und offenkettigen Allylsilanen publiziert.[102] Die Bor-Zink Methodologie sollte nun auf diese Systeme angewandt werden. So wurde zuerst ausgehend von Cyclohexanon (**171**) der α,β-ungesättigte Alkohol **173**[103] synthetisiert, welcher in das Carbamat **174**[104] umgeformt wurde. Durch eine allylische Substitution wurde **174** dann in das gewünschte Allylsilan **175**[104] überführt (Schema 38).



Schema 38

[101] Siehe dazu auch: E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper, J. M. Brown, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.
[102] I. Fleming, N. J. Lawrence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1992**, 3309; zur Hydroborierung mit 9-BBN-H siehe auch: K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1027.
[103] (a) C. Dupuy, J.-L. Luche, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3437; (b) D. H. Birtwistle, J. M. Brown, M. W. Foxton, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4367.
[104] I. Fleming, D. Higgins, N. J. Lawrence, A. P. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1992**, 3331.

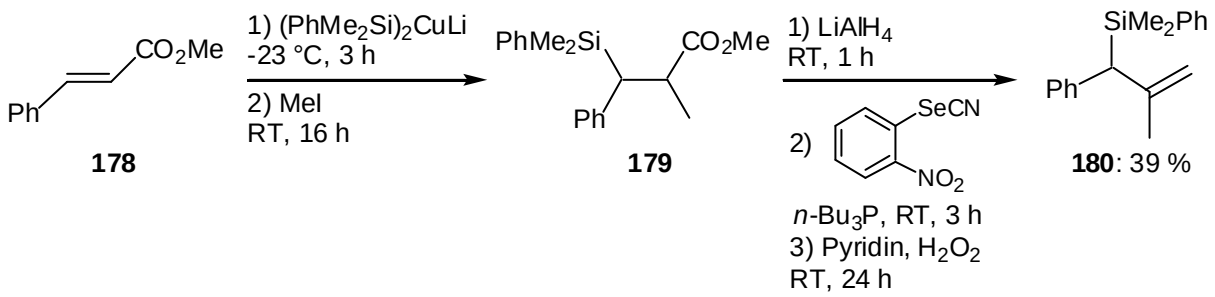
Nach Hydroborierung mit 9-BBN-H (3 Äquiv.), Äquilibrierung mit Diethylboran (5 Äquiv.) und Bor-Zink Austausch (5 Äquiv. Diisopropylzink) wurde in der üblichen Eintopf-Sequenz das Diorganozinkreagenz **176** erhalten, welches nach Transmetallierung auf Kupfer (1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) und Allylierung (5 Äquiv. Allylbromid) in das gewünschte Produkt **177** umgeformt wurde. Im allylierten Produkt **177** ergaben sich die gleichen Diastereoselektivitäten, die von *Fleming* für den nach Hydroborierung und Oxidation erhaltenen Alkohol berichtet wurden (Schema 39). Dies zeigt erneut die hohe konfigurative Stabilität der Zinkreagenzien und macht den Nutzen der hier vorgestellten Sequenz deutlich: es können jetzt in diesen Systemen, die bislang nur in den entsprechenden Alkohol oder das Amin überführt werden konnten, ohne größere Probleme eine Reihe unterschiedlichster Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungen diastereoselektiv neu geknüpft werden.



175 **176** **177**: 45 %
d. r. = 94 : 6

Schema 39

Es wurde weiter das ebenfalls von *Fleming* beschriebene offenkettige Allylsilan **180**[105] synthetisiert. Dazu wurde kommerziell erhältliches Methyl (2*E*)-3-phenyl-2-propenoat (**178**) gemäß dem folgenden Schema in einer 1,4-Addition silyliert und mit Methyliodid gequencht. Das so entstandene Substrat **179** wurde dann zum Alkohol reduziert, welcher zum gewünschten Produkt **180** eliminiert wurde (Schema 40).

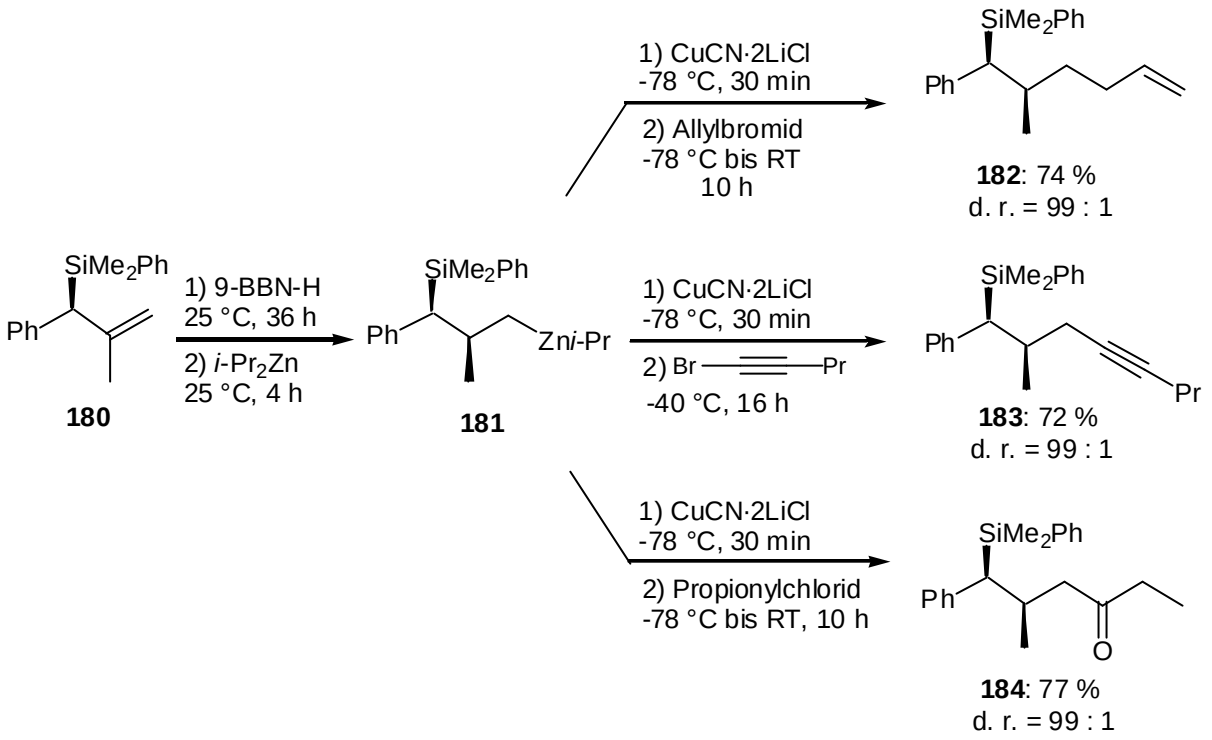


178 **179** **180**: 39 %

Schema 40

[105] I. Fleming, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1* **1984**, 1809.

Wie aus dem folgenden Schema ersichtlich, konnte das Zinkreagenz **181** nach Hydroborierung von **180** (3 Äquiv. 9-BBN-H) *direkt* durch die Zugabe von Diisopropylzink (4 Äquiv.) erhalten werden. Eine Äquilibrierung mit Diethylboran war also zur Synthese dieses *primären* Zinkreagenzes nicht nötig. Nach Zugabe von CuCN·2LiCl (1.5 Äquiv.) wurde mit dem entsprechenden Elektrophil (3 Äquiv.) abgefangen. Die gewünschten Produkte **182** - **184** wurden in identischen Selektivitäten zu der von *Fleming* für den entsprechenden Alkohol beschriebenen in guten Gesamtausbeuten erhalten (Schema 41).

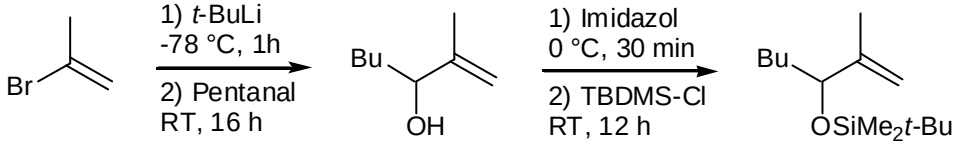


Schema 41

Zum Vergleich wurde **180** mit Diethylboran hydroboriert. Nach der üblichen Sequenz ergab sich das allylierte Produkt in einer 90 : 10 Selektivität, was den Vorteil der Hydroborierung mit dem sterisch anspruchsvolleren 9-BBN-H deutlich werden lässt.

Ein weiteres untersuchtes System ist der geschützte allylische Alkohol **187**.[106] Dieser wurde durch Brom-Lithium Austausch von **185**, Abfangen mit Pentanal zum Alkohol **186** und anschließender Schützung der Alkoholfunktion erhalten (Schema 42).

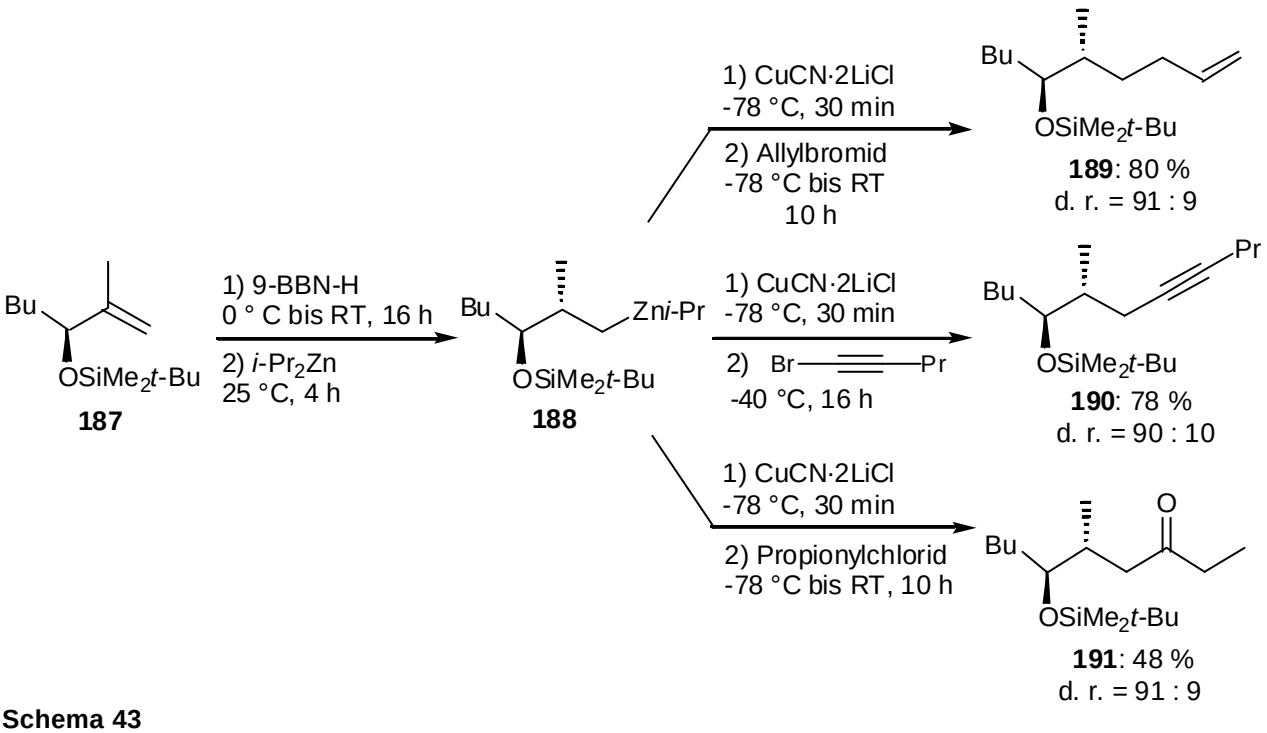
[106] (a) K. Ikura, I. Ryu, N. Kambe, N. Sonoda *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1520; (b) M. R. Detty, M. D. Seidler, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1283; (c) M. R. Detty, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 924.



185 **186** **187**: 62 %

Schema 42

Still et al. haben dieses System genauer untersucht.[74] Sie fanden heraus, dass Hydroborierungen mit 9-BBN-H zu einer 91 : 9 Selektivität im durch Oxidation erhaltenen Alkohol führten. Es wurde nun erneut die erarbeitete Methodologie zur Knüpfung neuer C-C Bindungen benutzt. So wurde **187** unter den von *Still* beschriebenen Bedingungen mit 9-BBN-H (3 Äquiv.) hydroboriert, dann in das entsprechende Zinkreagenz (4 Äquiv. Diisopropylzink) umgeformt (wiederum war hier keine Äquilibrierung mit Diethylboran nötig)[107] und schließlich nach Transmetallierung mit CuCN·2LiCl (1.5 Äquiv) mit verschiedenen Elektrophilen (3 Äquiv.) abgefangen. Es ergaben sich für die so synthetisierten Produkte die in der Literatur für den entsprechenden Alkohol beschriebenen Selektivitäten, wobei die gewünschten Produkte in akzeptablen bis guten Gesamtausbeuten erhalten wurden (Schema 43).

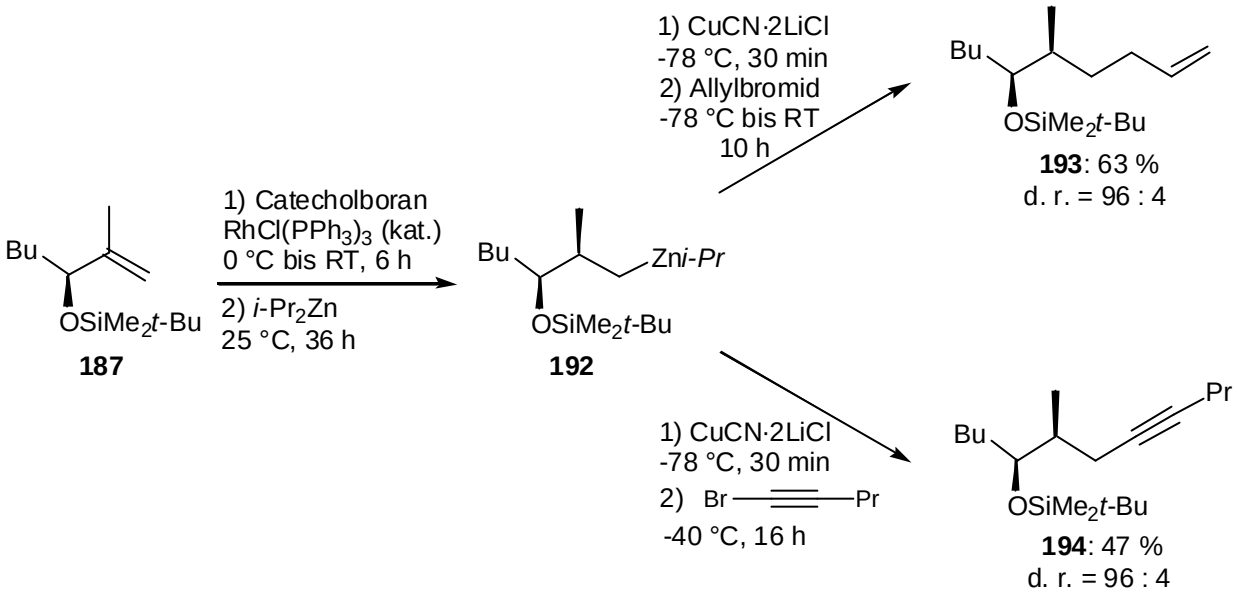


Schema 43

Das gleiche System wurde von *Evans* et al. untersucht. *Evans* fand heraus, dass nach Rhodium-katalysierter Hydroborierung mit Catecholboran (3 Äquiv., 0.03 Äquiv.

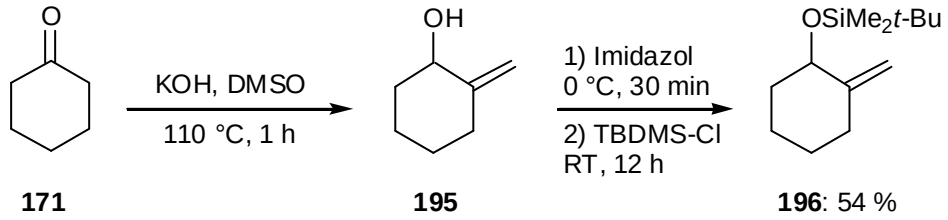
[107] In einem Kontrollexperiment ergab sich, dass das Startmaterial **187** gegenüber der Hydroborierung mit Diethylboran nicht stabil ist.

$RhCl(PPh_3)_3$) und oxidativer Aufarbeitung der diastereomere Alkohol gebildet wird.[108] Es wurden also die von *Evans* beschriebenen Bedingungen für die Hydroborierung angewandt. Auch hier konnte ein direkter Bor-Zink Austausch (16 Äquiv. Diisopropylzink) ohne Äquilibrierung mit Diethylboran durchgeführt werden. Die gewünschten Produkte **193** und **194** ergaben sich nach Transmetallierung der so erhaltenen Zinkspezies auf Kupfer (1.5 Äquiv. CuCN·2LiCl) und anschließender Reaktion mit den entsprechenden Elektrophilen (5 Äquiv.) als Diastereomere der Produkte **189** und **190** (Schema 44).



Schema 44

Nun wurde noch das *exo*-Methyliden-System **196**[109] untersucht, das durch Methylierung von Cyclohexanon (**171**) mit KOH in DMSO und anschließendem Schützen des so entstandenen allylischen Alkohols **195** synthetisiert wurde (Schema 45).

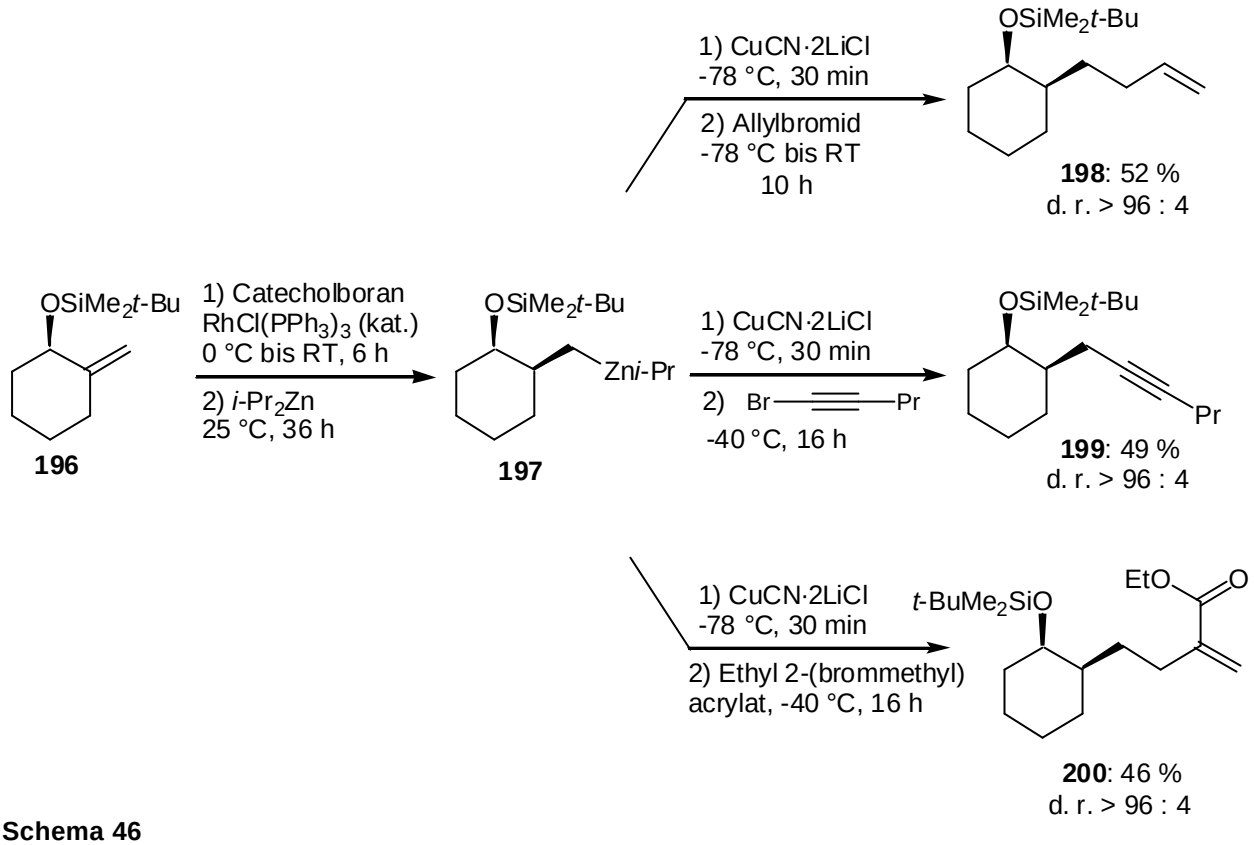


Schema 45

Der geschützte Alkohol **196** wurde nun wiederum in Analogie zu *Evans* unter den gleichen Bedingungen wie oben hydroboriert,[108] in das Zinkreagenz überführt (16 Äquiv.

[108] (a) D. A. Evans, G. C. Fu, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc*. **1988**, *110*, 6917; (b) K. Burgess, M. J. Ohlmeyer, *Tetrahedron Lett*. **1989**, *30*, 395.
[109] (a) S. N. Istomina, A. I. Mikhaleva, O. V. Petrova, B. A. Trofimov, *Zh. Org. Khim*. **1990**, *26*, 516; (b) K. Burgess, M. Jaspars, *Organometallics* **1993**, *12*, 4197 und Lit. 74.

Diisopropylzink) und anschließend nach Transmetallierung mit CuCN·2LiCl (1.5 Äquiv.) mit einer Reihe von Elektrophilen (5 Äquiv.) zur Reaktion gebracht. Die erhaltenen Selektivitäten entsprechen erneut den in der Literatur beschriebenen. Die gewünschten Produkte **198** - **200** ergaben sich in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten (Schema 46).



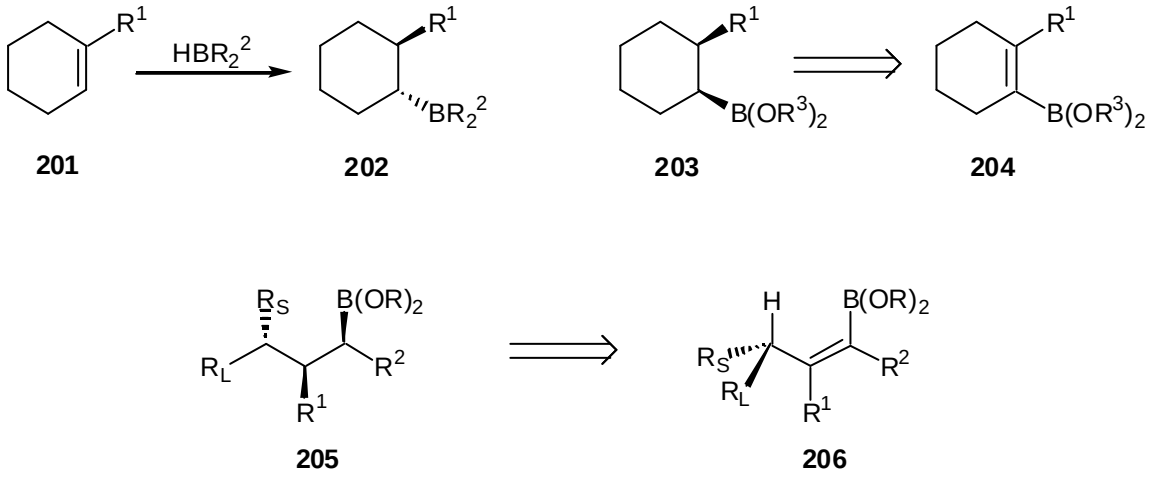
Schema 46

In einem Kontrollexperiment wurde **196** unter Standardbedingungen mit Diethylboran hydroboriert und nach erfolgtem Bor-Zink Austausch und Transmetallierung auf Kupfer allyliert. Es ergab sich eine 37 : 63 Mischung von Diastereomeren, was erneut den Vorteil der hier präsentierten Methode verdeutlicht.

4 Pd/C-katalysierte Reduktion von vinylischen Boronaten zu Alkylboronaten und deren Folgereaktionen

4.1 Allgemeine Überlegungen

Wie aus den vorangehenden Betrachtungen zur Hydroborierung deutlich wurde, werden in zyklischen Systemen durch die *syn*-verlaufende Hydroborierung Produkte mit *trans*-Stereochemie synthetisiert. So wird bei der Hydroborierung von **201** mit beliebigen Hydroborierungsreagenzien das Boran **202** erhalten, bei dem R^1 und BR_2^2 *trans* zueinander stehen. Die Folgeprodukte von **202** (z. B. Alkohole, Amine, ...) werden deswegen in der Regel auch eine *trans*-Stereochemie aufweisen. Hier sollte nun versucht werden, ob es möglich ist, durch eine Reduktion eines vinylischen Boronates Produkte mit *cis*-Stereochemie zu synthetisieren.[110] So sollte überprüft werden, ob Boronate des Typs **203** durch eine diastereoselektive *syn*-Hydrierung von ungesättigten Boronsäureestern **204** erhalten werden können. Es sollte weiter überprüft werden, ob eine solche *syn*-Hydrierung von Vinylboronaten auch in offenkettigen Systemen des Typs **206** möglich ist. So könnten synthetisch wertvolle Stereotriaden (wie in **205**) aufgebaut werden (Schema 47).



201 **202** **203** **204** **205** **206**

Schema 47

[110] Zur Reduktion von Alkinylboronaten siehe: M. Srebnik, N. G. Bhat, H. C. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2635.

Falls die angedachte Sequenz möglich wäre, könnte dies sicherlich die klassische Hydroborierungsreaktion ergänzen und somit von großem synthetischen Nutzen sein.[111]

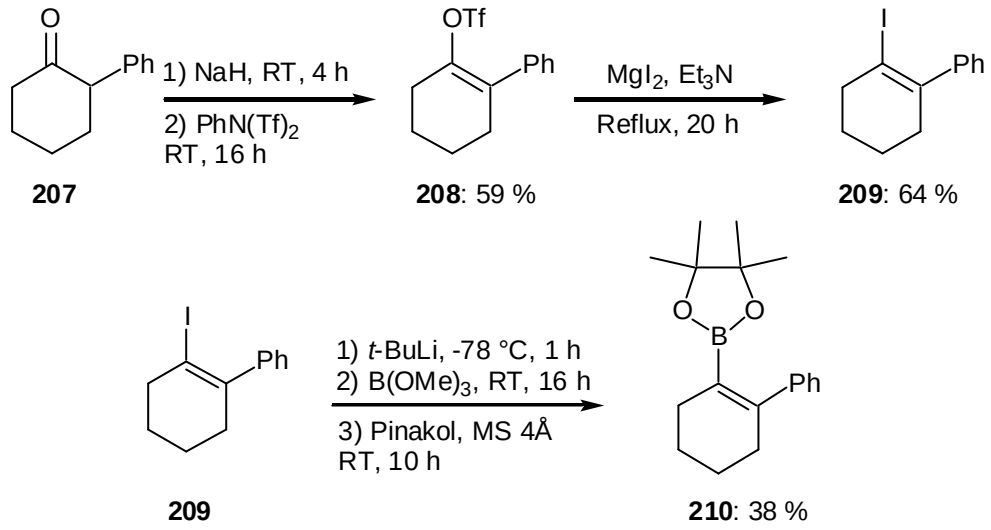
4.2 Pd/C-katalysierte Reduktion von Vinylboronaten

4.2.1 Zyklische Systeme

In ersten Experimenten wurde nach generellen Reduktionsbedingungen für tetrasubstituierte vinylische Boronate des Typs **204** gesucht. Obwohl Versuche mit Diimid[112] oder PtO_2 / H_2 im Gegensatz zu Reduktionen mit $RhCl(PPh_3)_3$ / H_2 vielversprechende Resultate brachten, wurde schnell klar, dass Hydrierungen mit Pd/C (10 %) in Kombination mit Wasserstoff (1 bar) die Methode der Wahl darstellen. Als Testsystem wurde hier das Vinylboronat **210** gewählt. Dieses wurde ausgehend von 2-Phenylcyclohexanon (**207**) dargestellt. Dazu wurde **207** mit NaH (2 Äquiv.) deprotoniert, das entstandene Anion in das Triflat **208**[113] überführt, welches dann mit MgI_2 (3 Äquiv.) in das korrespondierende ungesättigte Iodid **209**[113] umgeformt wurde. Dieses wurde nun mit *t*-BuLi (2 Äquiv.) durch einen Iod-Lithium Austausch in das entsprechende Lithiumreagenz überführt, welches mit Trimethylborat (1.5 Äquiv.) abgefangen wurde. Nach Aufarbeitung wurde dann mit Pinakol (1.5 Äquiv.) und MS 4Å gerührt, wobei sich das gewünschte Produkt **210** ergab (Schema 48).[114]

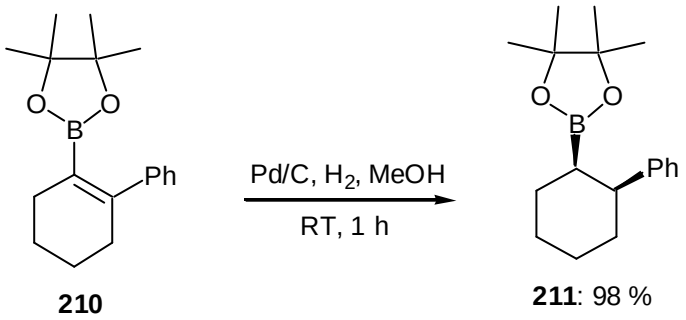
---

[111] Für eine Übersicht über stereoselektive Synthesen mittels Organoboranen siehe Lit. 16a-b, 29a, 45c und W. R. Roush in *ACS Symp. Ser.* **1989**, *386*, 242.
[112] E. E. van Tamelen, R. J. Timmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1067.
[113] R. C. Larock, Q. Tian, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2002.
[114] Diese Sequenz wurde durchgeführt in Analogie zu: (a) J. Kristensen, M. Lysén, P. Vedso, M. Begtrup, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1435; (b) B. I. Alo, A. Kandil, P. A. Patil, M. J. Sharp, M. A. Siddiqui, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3763; (c) P. Rocca, F. Marsais, A. Godard, G. Quéguiner, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 49.



Schema 48

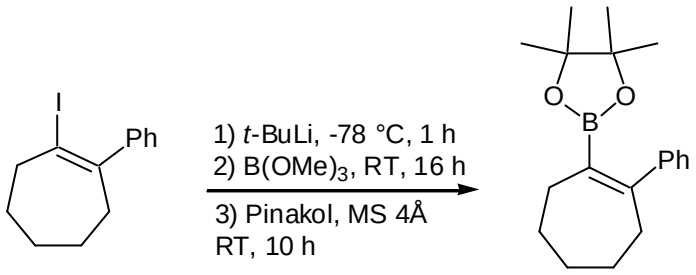
Das α,β-ungesättigte Boronat **210** konnte erstaunlich glatt mit Pd/C (10 %) in einer Wasserstoffatmosphäre (1 bar) zum entsprechenden gesättigten Alkylboronat **211** reduziert werden (RT, 1 h, 98 % Ausbeute). Die Hydrierung verlief zu 100 % *syn*-selektiv (Schema 49).



Schema 49

Das entstandene Rohprodukt war so sauber, dass auf eine säulenchromatographische Reinigung verzichtet wurde. Einfaches Filtrieren durch eine kurze Kieselgelsäule reichte aus, um **211** analysenrein zu erhalten.

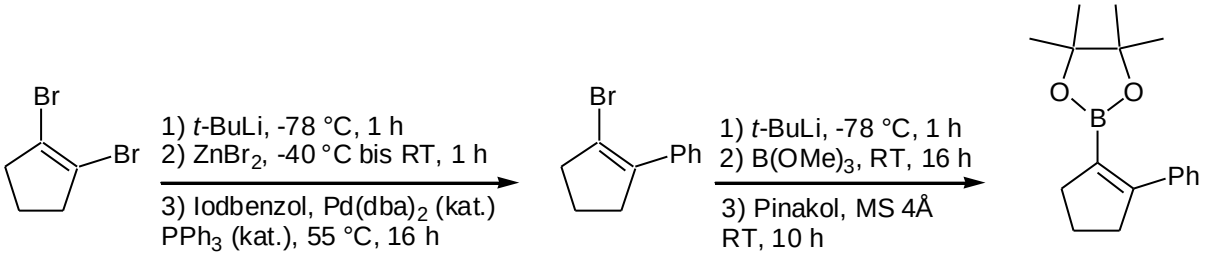
Es sollte nun überprüft werden, wie generell die hier beschriebene Methode ist. Dazu wurden die 5- und 7-Ring Analogen von **210** synthetisiert: das 7-Ring Boronat **213** wurde ganz analog zu **210** synthetisiert und ergab sich in 46 % Ausbeute ausgehend vom ungesättigten Iodid **212** (Schema 50).



212 **213**: 46 %

Schema 50

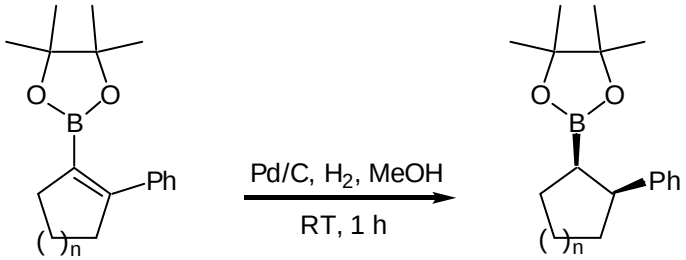
Das 5-Ring Boronat **216** wurde nach der üblichen Sequenz aus dem ungesättigten Bromid **215** erhalten, welches durch Kreuzkupplung[43] zwischen Iodbenzol und kommerziell erhältlichem 1,2-Dibrom-1-cyclopenten (**214**) synthetisiert wurde (Schema 51).



214 **215**: 72 % **216**: 48 %

Schema 51

Die ungesättigten Boronate **213** und **216** wurden nun unter den gleichen Bedingungen wie **210** hydriert (katalytische Mengen Pd/C, 1 bar H_2, MeOH). Auch hier war die Reduktion nach einer Stunde quantitativ; zur Reinigung der Rohprodukte reichte wieder eine kurze Filtration. Die Reduktion verlief hier wiederum *syn*-selektiv (Schema 52).



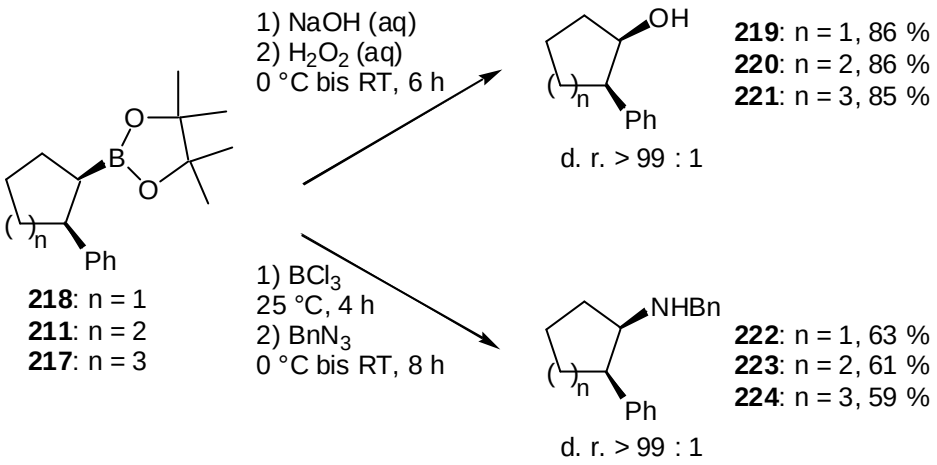
213: n = 3
216: n = 1

217: n = 3, 98 %
218: n = 1, 97 %

Schema 52

Um den Nutzen der vorgestellten Sequenz zu verdeutlichen, wurden die so synthetisierten Alkylboronate **211**, **217** und **218** zu den entsprechenden *cis*-Alkoholen oxidiert und in die

entsprechenden *cis*-Benzylamine (5 Äquiv. BCl_3, dann h. v., anschließend 3 Äquiv. BnN_3)[115] überführt (Schema 53).



Schema 53

Wie ersichtlich ergaben sich die gewünschten Alkohole und Amine in akzeptablen bis guten Ausbeuten und exzellenten Diastereoselektivitäten. Die relative Stereochemie der Alkohole wurde durch Vergleich der analytischen Daten mit den in der Literatur[116] beschriebenen verifiziert.

4.2.2 Darstellung der Zinkreagenzien

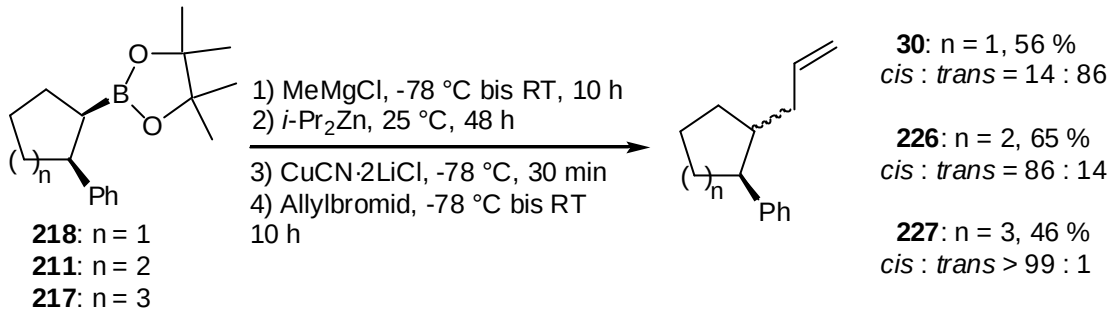
Natürlich sollte jetzt versucht werden, die entsprechenden Zinkreagenzien aus den Boronaten **211**, **217** und **218** zu generieren. Dies stellte sich als relativ schwierig heraus. Versuche, einen direkten Bor-Zink Austausch mit Diisopropylzink zu erzielen, scheiterten ebenso wie Versuche, einen Bor-Zink Austausch nach Äquilibrierung mit Diethylboran durchzuführen. Die einzige beobachtete Möglichkeit eines Bor-Zink Austausches ergab sich nach vorangehender Zugabe von MeMgCl[12d,101] (2 Äquiv.). Es konnten nun nach Zugabe von Diisopropylzink (40 Äquiv., die überschüssigen Reagenzien wurden nach den jeweiligen Teilreaktionen am Hochvakuum entfernt) die gewünschten Zinkreagenzien erhalten werden, welche nach Transmetallierung mit CuCN·2LiCl (1 Äquiv.) mit Allylbromid (4 Äquiv.) abgefangen wurden und so die allylierten Produkte **30**,[44] **226**[117] und **227** ergaben (Schema 54).

---

[115] P. Y. Chavant, F. Lhermitte, M. Vaultier, *Synlett* **1993**, 519.

[116] Für **219**: H. C. Brown, V. Varma, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1631; für **220**: (a) B. D. Brandes, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 4378; (b) L. Verbit, H. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5143; für **221**: J. C. Saddler, P. C. Conrad, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *51*, 5079.

[117] H. M. Barentsen, E. G. Talman, D. Piet, J. Cornelisse, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 7469.



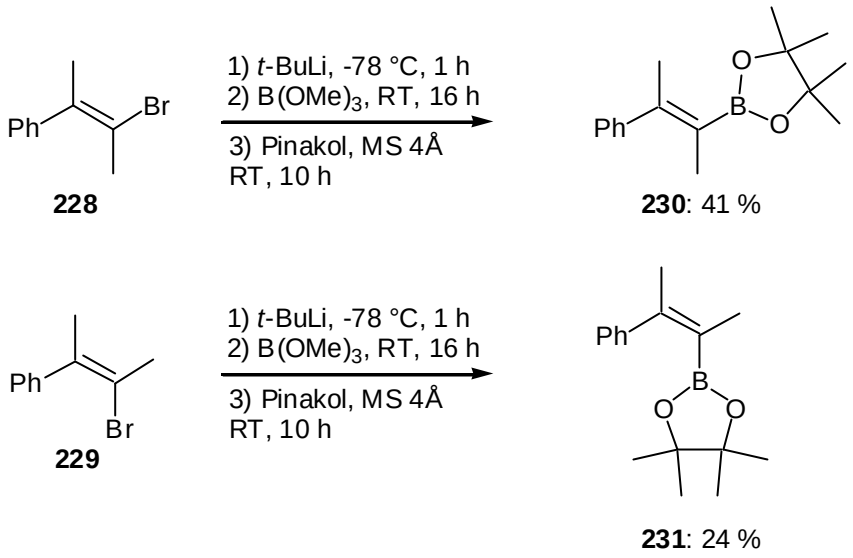
Schema 54

Wie aus dem Schema ersichtlich, ergaben sich unterschiedliche Selektivitäten. Wohingegen **30** hauptsächlich in *trans*-Konfiguration vorlag,[118] konnte **227** selektiv als das entsprechende *cis*-Produkt erhalten werden.[119] Zu erklären ist der hohe Grad an Epimerisierung von **218** sicherlich auch mit der Anwesenheit von Zinkhalogeniden (entstanden durch die Zugabe von MeMg*Cl*) in der Reaktionsmischung.[44,120]

4.2.3 Offenkettige Systeme

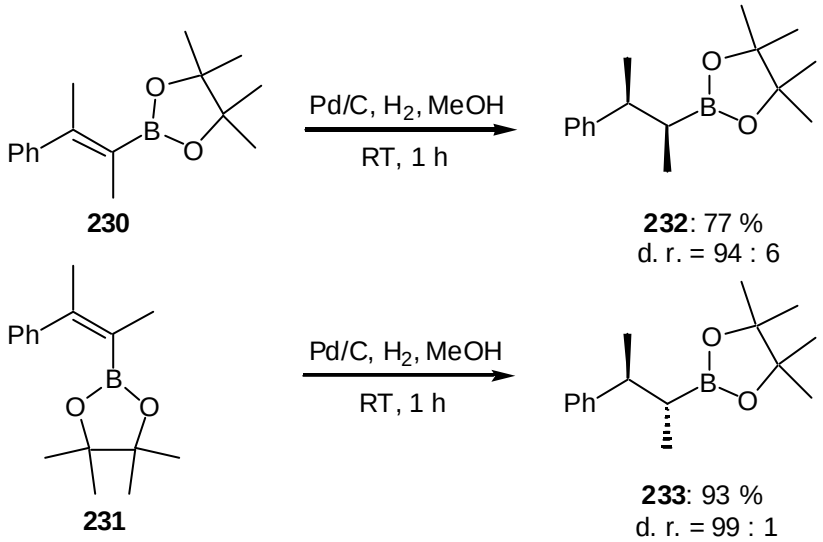
Es sollte nun versucht werden, die entwickelte Methodologie auf offenkettige Vinylboronate zu übertragen. Dazu wurden ausgehend von den *E*- und *Z*-Bromiden **228** und **229**[121] nach der oben beschriebenen Methode die vinylischen Boronate **230** und **231** synthetisiert (Schema 55).

[118] Dies wurde verifiziert durch Vergleich mit den in Lit. 44 angegebenen analytischen Daten.
[119] In einem Kontrollexperiment wurde 1-Phenyl-1-cyclohepten mit Diethylboran hydroboriert und nach der üblichen Sequenz allyliert. Die spektroskopischen Daten wurden mit denen von **227** verglichen.
[120] Es wurde versucht, nach Zugabe von Me_2Mg anstelle von MeMgCl einen Bor-Zink Austausch zu erzielen. Erste Experimente führten jedoch nicht zum Erfolg.
[121] A. Schoenberg, I. Bartoletti, R. F. Heck, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3318.



Schema 55

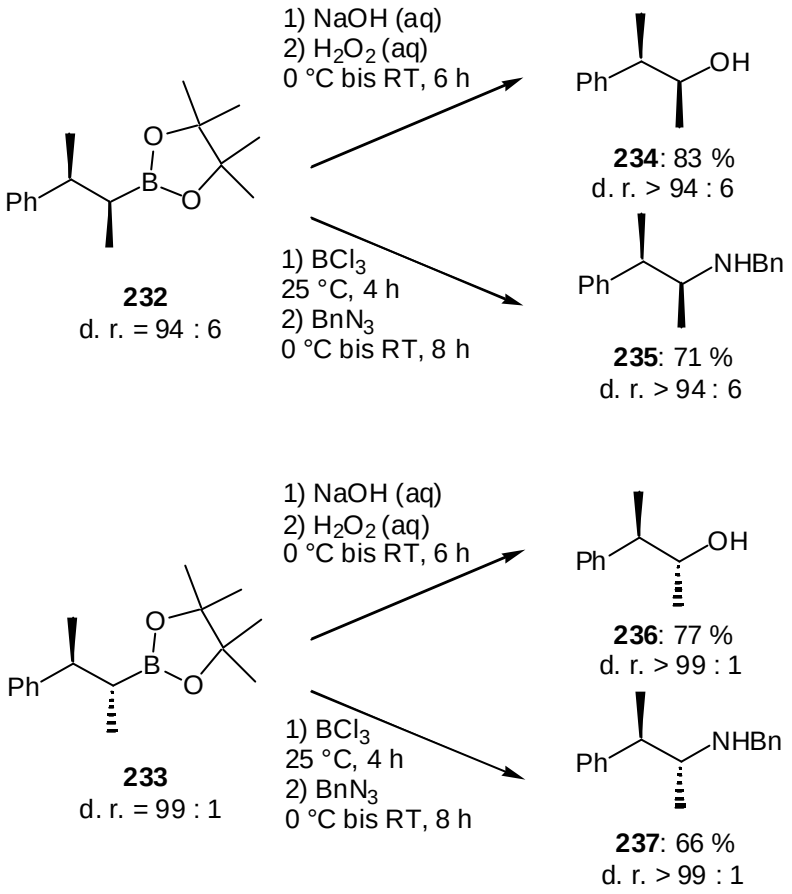
Die so erhaltenen offenkettigen Boronate **230** und **231** wurden nun unter den entwickelten Standardbedingungen (katalytische Mengen Pd/C, 1 bar H_2, MeOH) hydriert. Es ergab sich eine exzellente Selektivität für das *anti*-Boronat **233**, das erneut zur Reinigung nur durch eine kurze Kieselgelsäule gefiltert und in 93 % Ausbeute erhalten wurde. Das *syn*-Boronat **232** wurde in 77 % Ausbeute in einer *syn* : *anti* Selektivität von 94 : 6 erhalten (Schema 56).



Schema 56

Es wurden nun wiederum die entsprechenden Alkohole und Amine (5 Äquiv. BCl_3, dann h. v., anschließend 3 Äquiv. BnN_3) synthetisiert, welche allesamt die gleiche Selektivität wie die entsprechenden Boronate **232** und **233** aufwiesen (Schema 57). Die relative Stereochemie von

232 und **233** wurde durch Vergleich der analytischen Daten der synthetisierten Alkohole **234** und **236** mit den in der Literatur[122] erwähnten bestimmt.



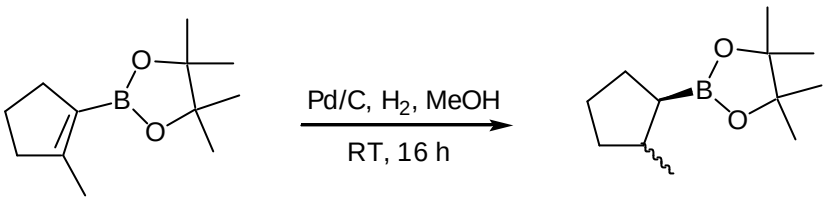
Schema 57

4.2.4 Reduktion von vinylischen Boronaten ohne Phenyl-Substituent an der Doppelbindung

In den vorangehenden Beispielen wurden nur Substrate hydriert, die einen Phenyl-Substituenten an der Doppelbindung haben. Es sollte nun überprüft werden, welchen Einfluss dieser Substituent auf die Stereochemie und die Geschwindigkeit der Hydrierung hat. Dazu wurde das ungesättigte Methyl-substituierte Boronat **238**[123] unter den oben beschriebenen Standardbedingungen hydriert (Schema 58).

[122] (a) A. Laurent, E. Laurent-Dieuzeide, J. Pous, *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1968**, 3307; (b) J. Mani, J. H. Cho, R. R. Astik, E. Stamm, P. Bigler, V. Meyer, R. Keese, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1930; (c) Y. Kodama, K. Nishihata, S. Zushi, M. Nishio, J. Uzawa, K. Sakamoto, H. Iwamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1979**, *52*, 2661.

[123] Synthetisiert nach der üblichen Sequenz aus 1-Brom-2-methyl-1-cyclopenten (**240**). Siehe (a) L. A. Paquette, S. Liang, H.-L. Wang, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3268; (b) L. A. Paquette, S. Liang, P. Galatsis, *Synlett* **1990**, 663.

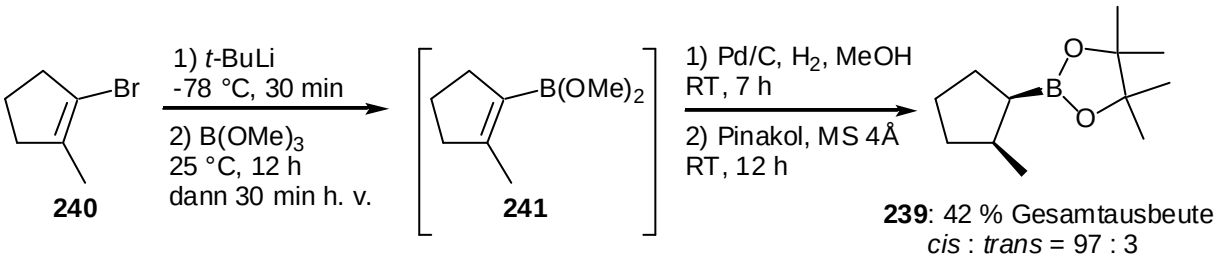


238 **239**: 98 %
cis : *trans* = 60 : 40

Schema 58

Wie zu erkennen ist, ergab sich eine erstaunlich schlechte Selektivität für die Hydrierung. Das entsprechende gesättigte Boronat **239** konnte lediglich in einem *cis* : *trans* Verhältnis von 60 : 40 erhalten werden. Es ist außerdem die ungewöhnlich lange Zeit bis zum vollständigen Umsatz zu erwähnen. Zwar verlief die Reduktion sauber ohne Nebenprodukte, bis zum vollständigen Umsatz musste jedoch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt werden.

Es wurden nun verschiedene Versuche unternommen, um die Selektivität zu verbessern. Als Methode der Wahl ergab sich eine praktische Eintopf-Sequenz ausgehend von 1-Brom-2-methyl-1-cyclopenten (**240**): das ungesättigte Bromid wurde durch Zugabe von *t*-BuLi (2 Äquiv.) in das entsprechende Lithiumreagenz überführt, welches dann mit Trimethylborat (1.5 Äquiv.) abgefangen wurde. Nach Entfernung sämtlicher überschüssiger Reagenzien und Lösungsmittel am Hochvakuum wurde das so erhaltene Rohprodukt **241** in MeOH aufgenommen und unter den beschriebenen Standardbedingungen (katalytische Mengen Pd/C, 1 bar H_2) hydriert. Nun wurde wässrig aufgearbeitet und das so erhaltene Rohprodukt in Toluol gelöst. Nach Zugabe von Pinakol (1.5 Äquiv.) und MS 4Å konnte das gesättigte Boronat **239** in einer ausgezeichneten *cis* : *trans* Selektivität[124] (*cis* : *trans* = 97 : 3) und 42 % Gesamtausbeute erhalten werden (Schema 59).



240 **241**

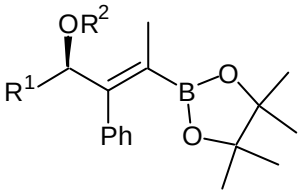
239: 42 % Gesamtausbeute
cis : *trans* = 97 : 3

Schema 59

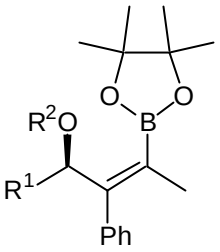
[124] Die relative Stereochemie wurde durch Oxidation von **239** zu dem entsprechenden Alkohol und Vergleich der analytischen Daten mit den in der Literatur erwähnten bestimmt. Siehe: M.-H. Rei, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2173.

4.3 Substratkontrollierte, diastereoselektive Reduktion von offenkettigen, vinylischen Boronaten

Es wurde nun weiter untersucht, ob durch eine substratkontrollierte, diastereoselektive Reduktion von offenkettigen Vinylboronaten des Typs **242** und **243** der Aufbau von Stereotriaden möglich ist (Figur 4).



242

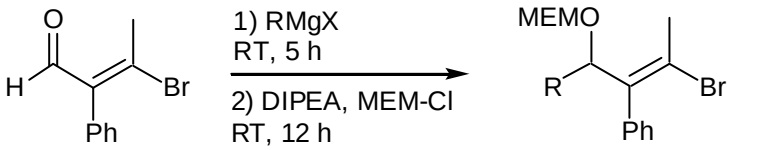


243

Figur 4

Wie aus **242** und **243** ersichtlich, sind bei diesen chiralen Systemen zwei Parameter zu variieren: zum einen der organische Rest R^1 und zum anderen die Alkoholschutzgruppe R^2. Als Schutzgruppe der Wahl ergab sich die MEM-Schutzgruppe. Diese bereitete keine Probleme bei der Synthese der entsprechenden Vinylboronate[125] und lieferte in den meisten Fällen die besten Selektivitäten. Als Reste R^1 wurden Methyl, Phenyl und *t*-Butyl getestet.

Als Vorläufer der offenkettigen, vinylischen Boronate wurden die entsprechenden Bromide gewählt, die sich einfach durch Grignard-Addition an die ungesättigten *E*- und *Z*-Aldehyde **244** und **247**[126] und anschließendes Schützen mit MEM-Cl[69] ergaben (Schema 60).

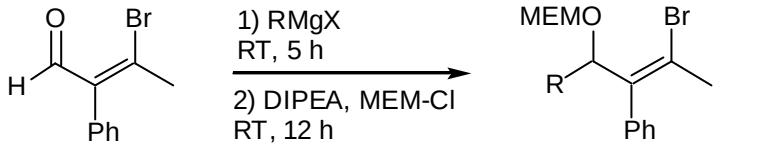


244

245: R = Me, 65 %
246: R = Ph, 65 %

[125] Verschiedene Silyl-Schutzgruppen (TIPS, TBDPS) wurden ebenfalls untersucht. Da das Boronat *nach* Schützung der Alkoholfunktion durch einen Brom-Lithium Austausch eingeführt wurde, kam es bei den Silyl-geschützten Alkoholen zu einer Wanderung der Schutzgruppe (siehe auch: P. G. M. Wuts, S. S. Bigelow, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5023), so dass auf deren Einsatz verzichtet wurde.

[126] I. R. Robertson, J. T. Sharp, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3095.

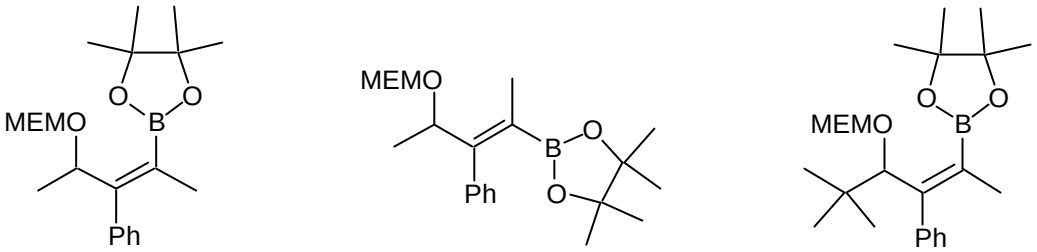


247

248: R = Me, 83 %
249: R = Ph, 62 %
250: R = *t*-Bu, 68 %

Schema 60

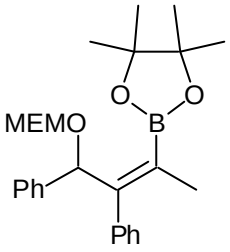
Analog zu der in Kapitel 4.2 ausführlich diskutierten Sequenz aus Brom-Lithium Austausch, Abfangen der Lithium-Spezies mit Trimethylborat und anschließendem Rühren mit Pinakol wurden aus **245**, **246** und **248** - **250** die folgenden Boronate synthetisiert (Figur 5).



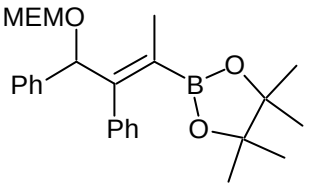
251: 34 %

252: 18 %

253: 48 %



254: 25 %

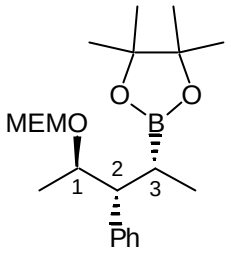
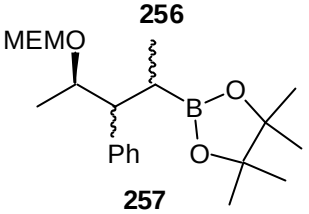
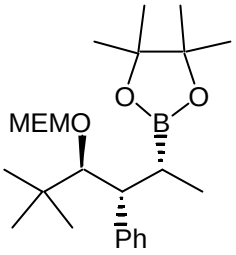
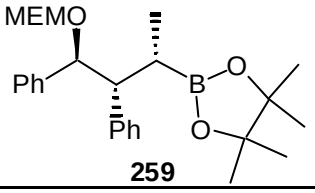


255: 37 %

Figur 5

Es wurde nun getestet, inwieweit die Hydrierung dieser chiralen Boronate nach der neu entwickelten Methodologie (10 % Pd/C, MeOH, 1 bar H_2, RT) diastereoselektiv erfolgt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

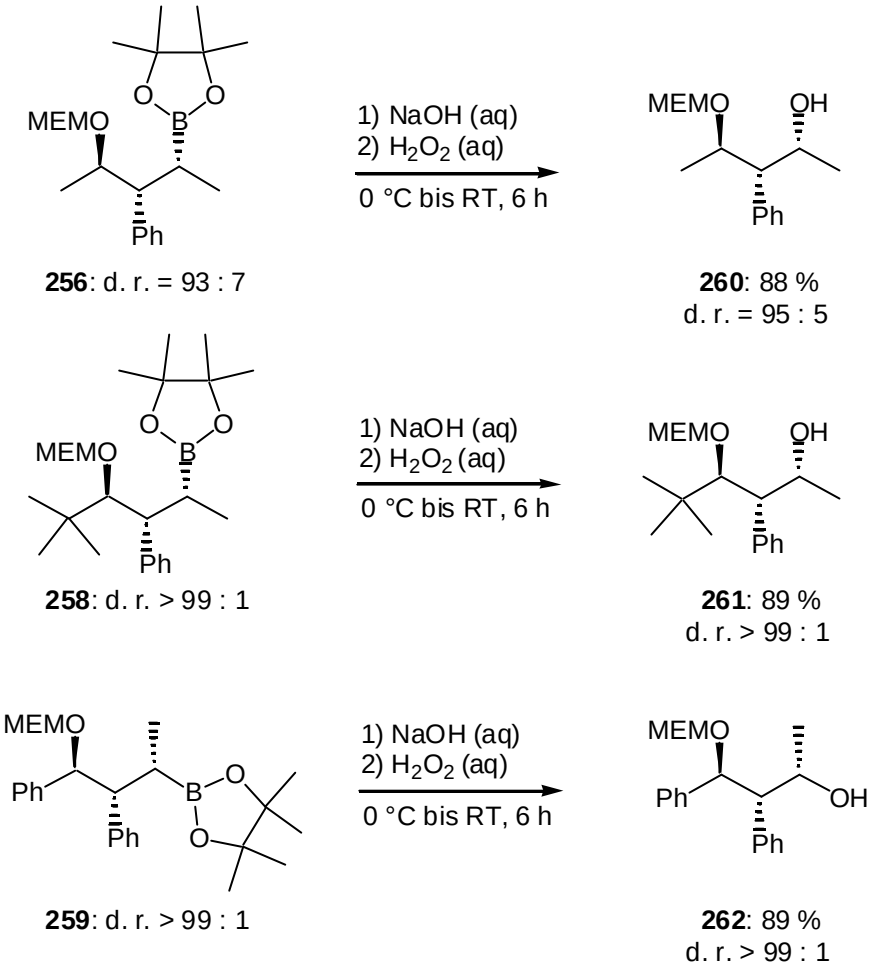
Tabelle 5. Substratkontrollierte Hydrierung der vinylischen Boronate **251** - **255**.

Eintrag	Boronat	Reaktions-zeit	Produkt	d. r.	Ausb. (%)
1	**251**	1 h	 **256**	93 : 7	97
2	**252**	1 h	 **257**	60 : 40	97
3	**253**	13 h	 **258**	> 99 : < 1	98
4	**254**	-	-	-	-
5	**255**	16 h	 **259**	> 99 : < 1	62

Das Vinylboronat **254** ergab kein gewünschtes Produkt. In allen anderen Fällen verliefen die Hydrierungen problemlos und in den meisten Fällen in exzellenten Selektivitäten. Lediglich **259** musste nach abgeschlossener Reaktion säulenchromatographisch gereinigt werden und wurde in 62 % Ausbeute erhalten. Alle anderen Produkte wurden zur Reinigung durch eine kurze Kieselgelsäule gefiltert.

In allen Fällen, die zum gewünschten Produkt führten, ergaben sich maximal zwei Produkte. Für die Vinylboronate **251** und **252** konnte gezeigt werden, dass die Selektivitäten in den reduzierten Produkten **256** und **257** (93 : 7 bzw. 60 : 40) den Selektivitäten zwischen den Kohlenstoffen C-1 und C-2 entsprechen: die Hydrierung von **252** im Vergleich zu **251** ergab *zwei neue* Produkte.

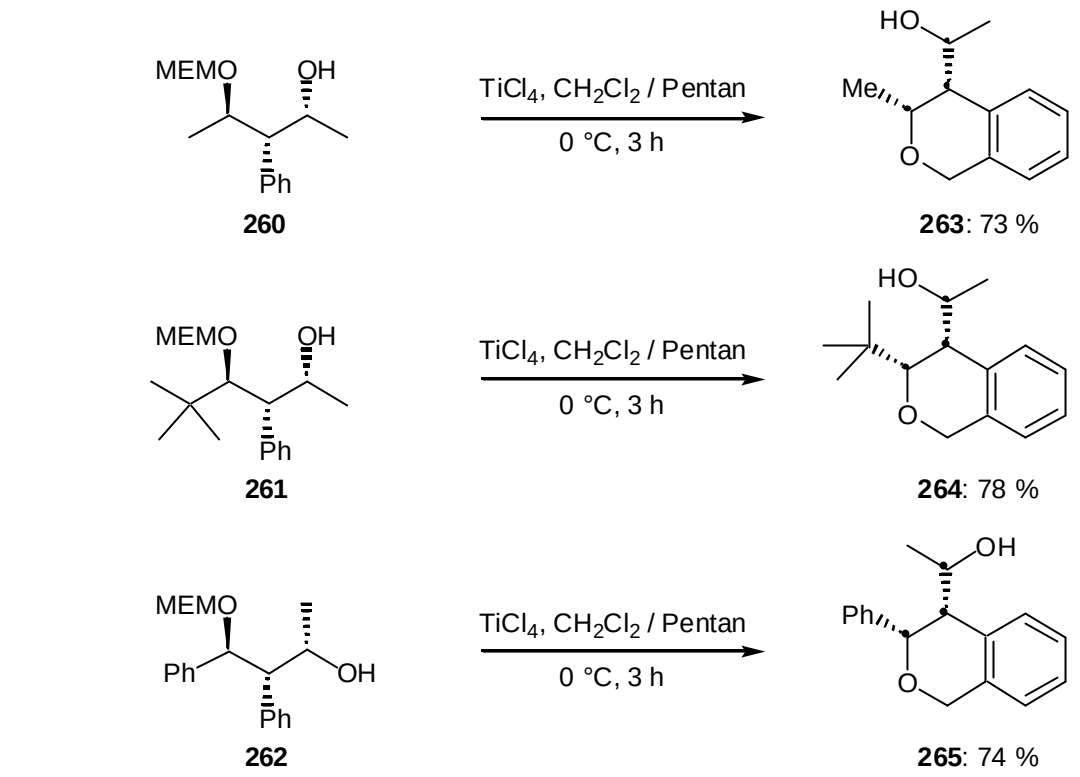
Im Folgenden wurde nun die relative Stereochemie der erhaltenen Produkte durch NMR-Experimente bestimmt. Dazu wurden die reduzierten Borsäureester **256**, **258** und **259** in die entsprechenden Alkohole überführt, was in allen Fällen problemlos möglich war (Schema 61).



Schema 61

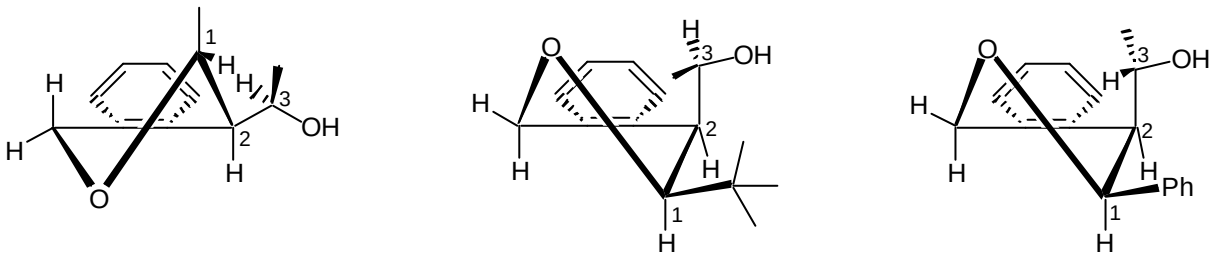
Die so erhaltenen Alkohole **260**, **261** und **262** wurden nun durch Zugabe von $TiCl_4$ (3.3 Äquiv.) zu den entsprechenden Isochromen-Derivaten **263**, **264** und **265** zyklisiert (Schema 62).[127]

[127] D. L. Mohler, D. W. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 2567.



Schema 62

Hier konnte in allen drei Fällen durch ein- und zweidimensionale NMR-Experimente die relative Stereochemie bestimmt werden. Es ergaben sich auf Grund der durchgeführten NOE-Messungen und Evaluation der Kopplungskonstanten folgende stark übertrieben dargestellte Strukturen im Raum, auf die im Weiteren noch kurz eingegangen werden soll.



Figur 6

In allen drei Fällen ergaben sich kleine Kopplungskonstanten (ca. 3 - 4 Hz) zwischen den Wasserstoffen an C-1 und C-2, was für einen relativ kleinen Winkel (ca. 60 °) zwischen diesen Protonen spricht („Karplus-Beziehung“). Weiter waren in allen Fällen klare NOE's zwischen diesen Protonen zu beobachten. Für die Systeme **264** und **265** lagen außerdem NOE's zwischen den -C*H*$_2$ Protonen und den Protonen an C-1 vor, was auf die äquatoriale Lage der *t*-Butyl Gruppe bzw. des Phenylrings schließen lässt. Dies ist in Übereinstimmung mit der zu erwartenden Lage dieser sterisch anspruchsvolleren Gruppen. Für **263** ergaben sich

keine NOE's zwischen diesen Protonen. Es ist also hier davon auszugehen, dass diesmal die Methylgruppe axial steht und die sterisch anspruchsvollere Gruppe an C-2 die äquatoriale Lage einnimmt. Die so bestimmten Strukturen im Raum sind in Übereinstimmung mit in der Literatur erwähnten dreidimensionalen Strukturen für verschieden substituierte Isochromen-Derivate.[128]

[128] K. Pihlaja, J. Mattinen, E. Kleinpeter, R. Meusinger, C. Duscheck, R. Borsdorf, *Magn. Reson. Chem.* **1985**, *23*, 754.

5 Chemoselektive Funktionalisierung von Arylsilanen durch einen Bor-Zink Austausch am Aromaten

5.1 Allgemeine Überlegungen

In den vorangehenden Kapiteln wurde die Synthese chiraler Diorganozinkreagenzien durch einen Bor-Zink Austausch an sp^3-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen diskutiert. Von *Oppolzer* und *Srebnik* wurde ein Bor-Zink Austausch an vinylischen Boranen erarbeitet.[24] Um das Potenzial der Bor-Zink Austauschreaktion voll auszuschöpfen, sollte nun versucht werden, ob ein Bor-Zink Austausch auch am Aromaten möglich ist.[129] Dazu sollten leicht zugängliche Arylsilane[130] durch einen Silizium-Bor Austausch[131,132] in die korrespondierenden Borane überführt werden, welche dann in die entsprechenden Zinkreagenzien umgeformt werden sollten. All dies sollte in einer Eintopf-Sequenz[133] realisiert werden.

5.2 Bor-Zink Austausch am Aromaten

Zuerst wurde nach einfach zugänglichen Arylboranen gesucht, wobei schnell klar wurde, dass eine relativ leicht zu synthetisierende Klasse von Arylboranen Substrate des Typs $ArBCl_2$ sind. Diese können problemlos durch den bereits erwähnten Silizium-Bor Austausch erhalten

---

[129] 1996 wurde von *Knochel* et al. *ein* Beispiel für einen Austausch einer $-BCl_2$ Gruppe gegen Zink am Aromaten veröffentlicht. Hier wurde jedoch eine recht komplizierte Methode zur Generierung des Zinkreagenzes gewählt (BEt_3, kat. BH_3, Et_2Zn), die durch die hier vorgestellte Sequenz stark vereinfacht wird. Siehe: M. Rottländer, N. Palmer, P. Knochel, *Synlett* **1996**, 573.

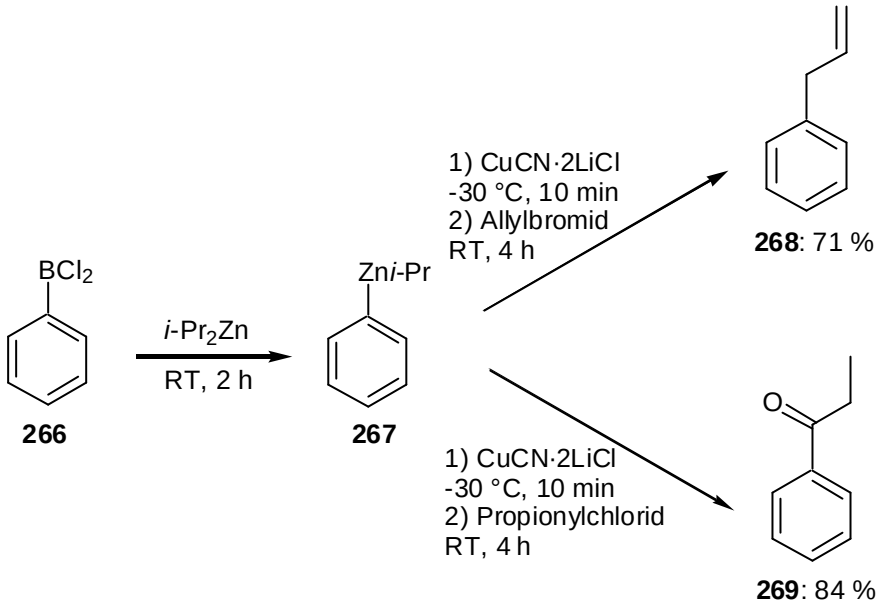
[130] Arylsilane selbst können nur schlecht zur Bildung neuer C-C Bindungen benutzt werden, da der kovalente Charakter der C-Si Bindung zu stark ausgeprägt ist. Siehe: (a) W. P. Weber, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1983**; (b) E. W. Colin, *Best Synthetic Methods, Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1988**.

[131] M. Herrlich, N. Hampel, H. Mayr, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1629.

[132] Der Silizium-Bor Austausch am Aromaten ist bekannt: (a) D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 853; (b) D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 901; (c) U. Gross, D. Kaufmann, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 991; (d) C. Malan, C. Morin, *Synlett* **1996**, 167.

[133] L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115.

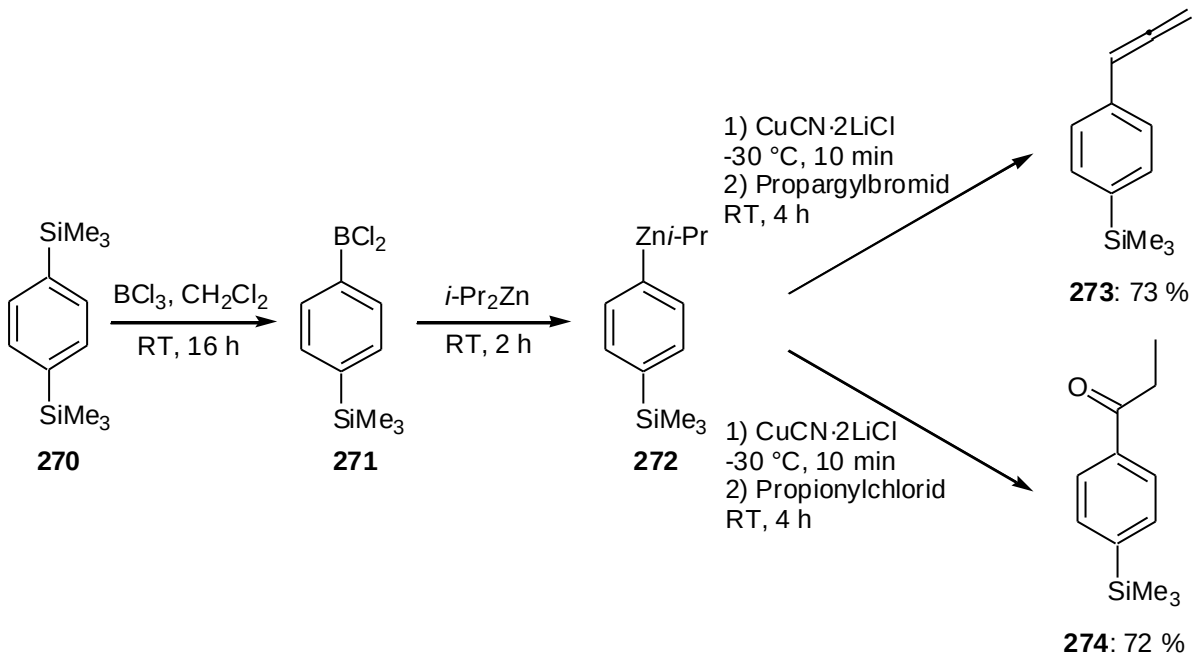
werden.[132] Es wurde nun in ersten Experimenten untersucht, ob ein Bor-Zink Austausch an Aromaten des Typs $ArBCl_2$ prinzipiell möglich ist. Dazu wurde kommerziell erhältliches Phenylbordichlorid (**266**) mit Diisopropylzink (3 Äquiv.) versetzt und 2 h bei RT gerührt. Die Analyse eines oxidierten Aliquots ergab einen quantitativen Bor-Zink Austausch. Nach Entfernen der Lösungsmittel und überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum wurde mit CuCN·2LiCl (1 Äquiv.) auf Kupfer transmetalliert und anschließend mit Allylbromid oder Propionylchlorid (je 3 Äquiv.) abgefangen. Die gewünschten Produkte **268** und **269** ergaben sich in guten Ausbeuten (Schema 63).



266 **267**

Schema 63

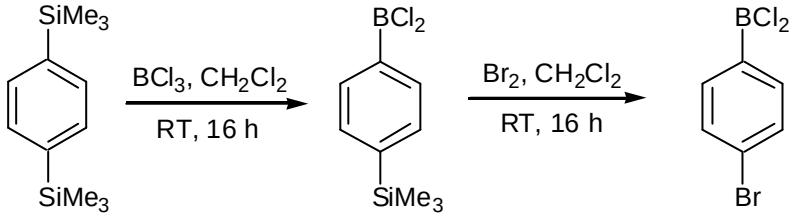
Nach diesen ersten vielversprechenden Ergebnissen wurden nun komplexere Systeme in Angriff genommen. Analog zu den Arbeiten von *Kaufmann* über den Silizium-Bor Austausch[132] wurde jetzt in einer Eintopf-Sequenz kommerziell erhältliches Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (**270**) durch Zugabe von BCl_3 (3 Äquiv.) in die gemischte Bor/Silizium-Spezies **271** überführt. Nach Entfernen der überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum konnte durch Zugabe von Diisopropylzink (3 Äquiv.) selektiv die gemischte Silizium/Zink-Spezies **272** erhalten werden, welche durch die übliche Sequenz (Entfernen der überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum, Transmetallierung mit 1 Äquiv. CuCN·2LiCl und Abfangen mit den gewünschten Elektrophilen (3 Äquiv.)) in die Produkte **273** und **274** überführt werden konnte (Schema 64).



270 **271** **272** **273**: 73 % **274**: 72 %

Schema 64

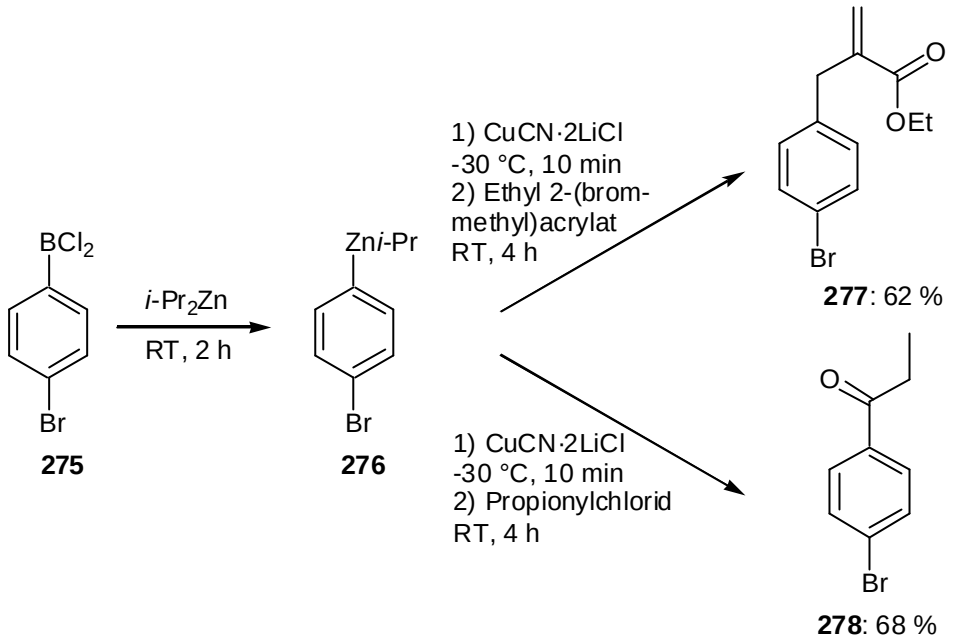
Ebenfalls in einer Eintopf-Sequenz konnte **270** noch weiter funktionalisiert werden. Im Zwischenprodukt **271** konnte die zweite Trimethylsilyl-Gruppe gegen Brom ausgetauscht werden (1 Äquiv. Br_2) um so die gemischte Brom/Bor-Spezies **275** zu erhalten (Schema 65).[132]



270 **271** **275**

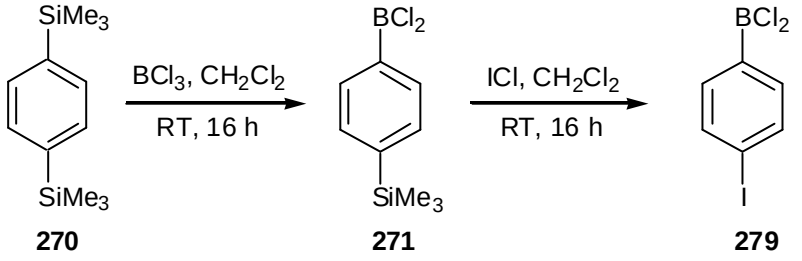
Schema 65

Es wurde nun nach Entfernen des Lösungsmittels am Hochvakuum Diisopropylzink (3 Äquiv.) zugegeben. Nach Entfernen der überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum, Transmetallierung auf Kupfer (1 Äquiv. CuCN·2LiCl) und Abfangen mit den gewünschten Elektrophilen (3 Äquiv.) konnten die gewünschten funktionalisierten Arylbromide **277** und **278** in zufriedenstellenden Gesamtausbeuten und exzellenten Chemoselektivitäten erhalten werden (Schema 66).

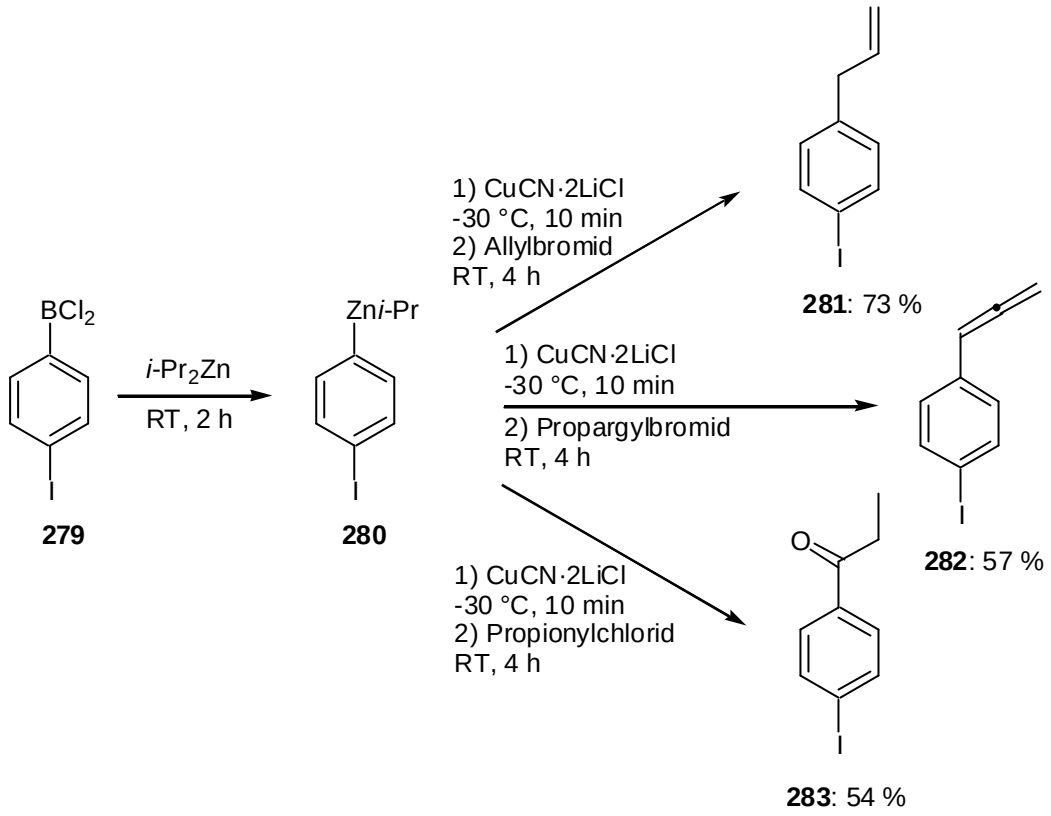


Schema 66

Eine analoge Sequenz ergab sich durch Zugabe von ICl anstelle von Br_2.[134] Die gewünschten Aryliodide **281** - **283** konnten in akzeptablen bis guten Gesamtausbeuten und ebenfalls in exzellenten Chemoselektivitäten ausgehend vom Disilan **270** erhalten werden (Schema 67).

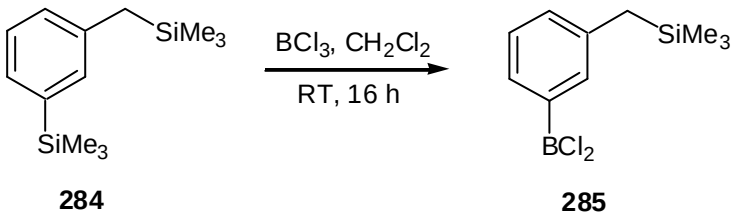


[134] Die Verwendung von I_2 anstelle von ICl führte nicht zum Erfolg.

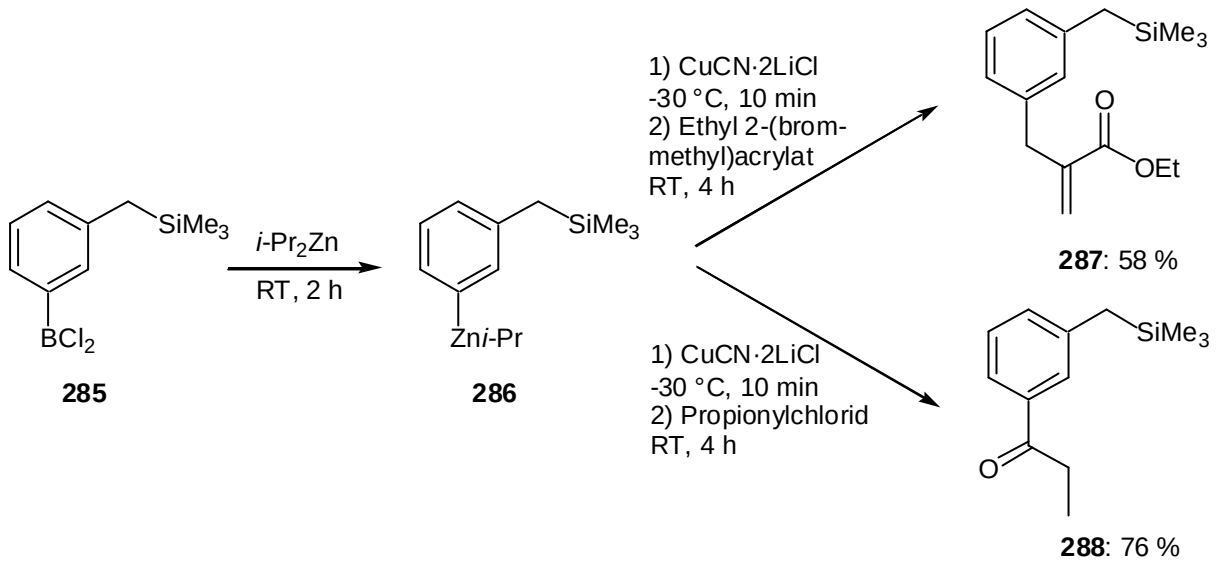


Schema 67

Die Möglichkeit eines Silizium-Bor Austausches durch BCl_3 ist nur bei Arylsilanen gegeben. Alkylsilane bleiben bei Zugabe von BCl_3 unangetastet.[132] Demzufolge ergab die Zugabe von BCl_3 zu dem Alkyl-Arylsilan **284**[135] selektiv das Arylboran **285**, welches nach der üblichen Sequenz (Entfernen der überschüssigen Reagenzien am Hochvakuum, Zugabe von 3 Äquiv. Diisopropylzink) in das Zinkreagenz **286** überführt werden konnte. Nach Zugabe von CuCN·2LiCl (1 Äquiv.) konnte mit den gewünschten Elektrophilen (3 Äquiv.) abgefangen werden (Schema 68).



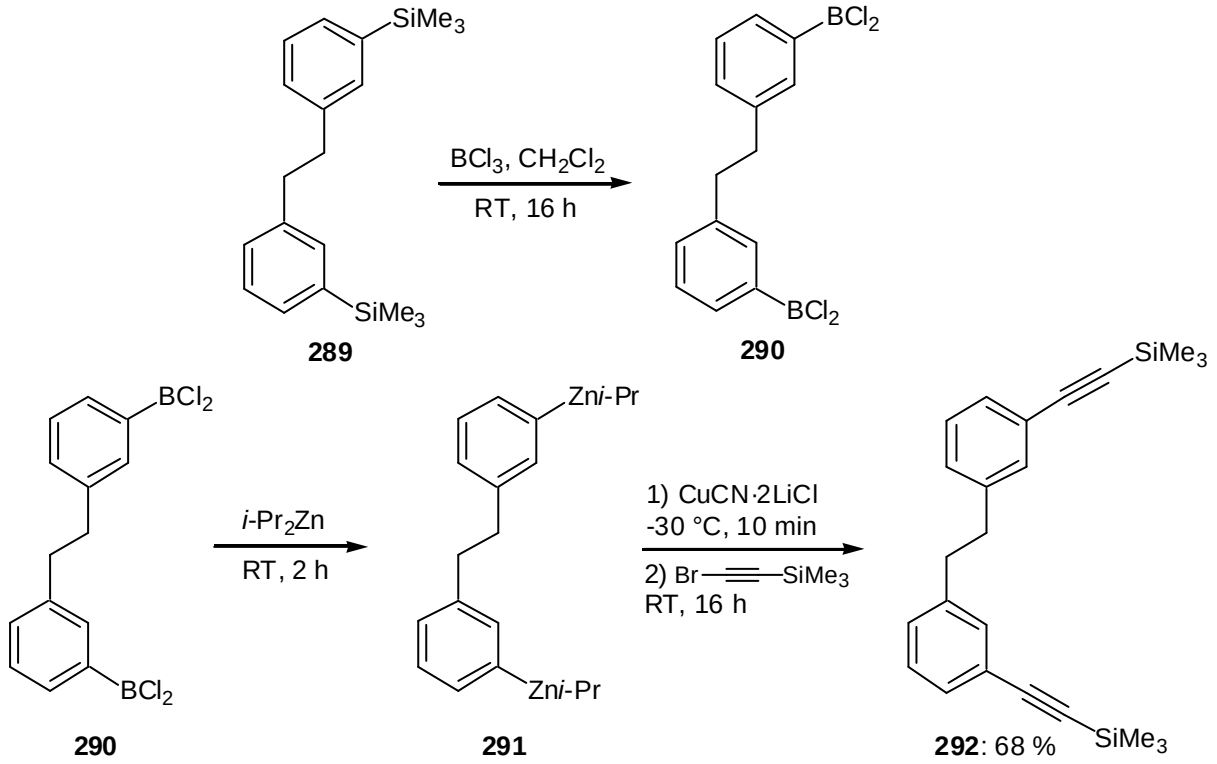
[135] C. Gomez, F. F. Huerta, M. Yus, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 1853.



285 **286** **287**: 58 % **288**: 76 %

Schema 68

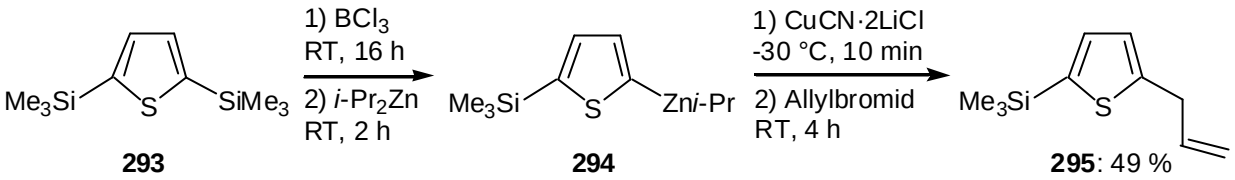
Es wurde nun versucht, einen doppelten Bor-Zink Austausch am Aromaten durchzuführen. Dazu wurde das Disilan **289** mit BCl_3 (6 Äquiv.) in das entsprechende Boran **290** überführt, welches nach Entfernen der überschüssigen Reagenzien und Lösungsmittel am Hochvakuum durch Zugabe von Diisopropylzink (6 Äquiv.) in die Bimetallspezies **291** umgewandelt werden konnte. Die überschüssigen Reagenzien wurden erneut am Hochvakuum entfernt. Nach Transmetallierung auf Kupfer (2 Äquiv. CuCN·2LiCl) konnte nun mit (Bromethinyl) (trimethyl)silan (6 Äquiv.) zum gewünschten Produkt **292** abgefangen werden (Schema 69).



289 **290** **290** **291** **292**: 68 %

Schema 69

Abschließend wurde die hier vorgestellte Sequenz noch auf ein heteroaromatisches System ausgedehnt. So wurde das Thiophen-Derivat **293**[136] gemäß der erarbeiteten Sequenz mit BCl_3 (3 Äquiv.) und Diisopropylzink (3 Äquiv.) in die gemischte Zink/Silizium-Spezies **294** überführt, welche nach Zugabe von CuCN·2LiCl (1 Äquiv.) mit Allylbromid (3 Äquiv.) zum gewünschten Produkt **295** umgeformt werden konnte (Schema 70).



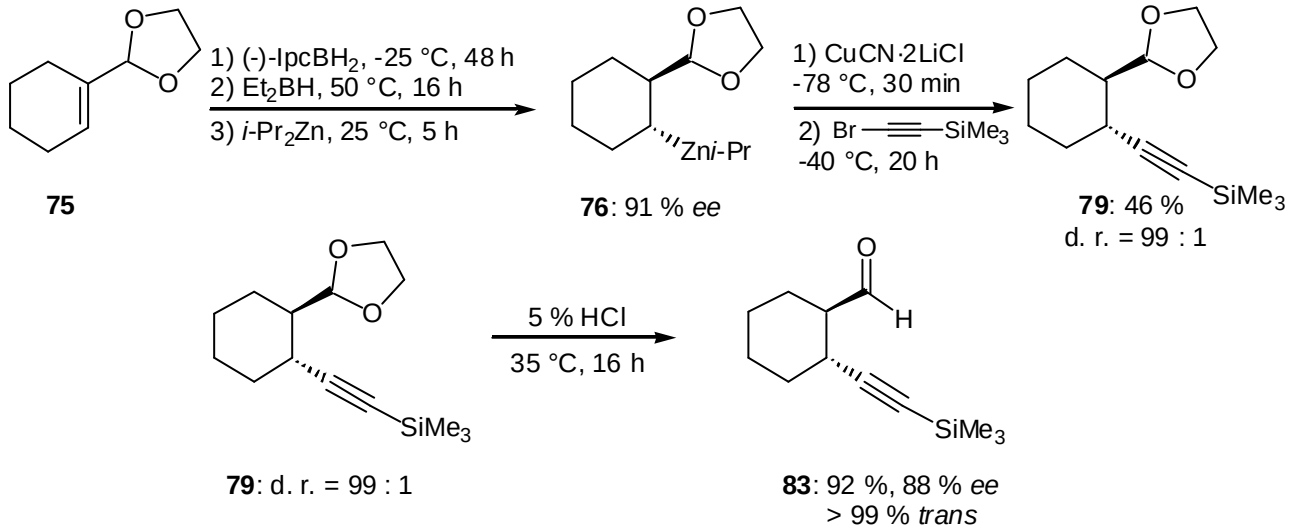
293 **294** **295**: 49 %

Schema 70

[136] T. Veszpremi, Y. Harada, K. Ohno, H. Mutoh, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 121.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, Anwendungen der von *Knochel* et al. entwickelten Bor-Zink Austauschreaktion zu finden. Dazu wurden in einem ersten Projekt geschützte, α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone hydroboriert und anschließend in die entsprechenden Zinkreagenzien umgeformt. Nach Reaktionen mit Elektrophilen und Entschützung ergaben sich Produkte, die einer formalen Michael-Reaktion mit Umpolung der Reaktivität entsprechen. So konnte beispielsweise der geschützte, ungesättigte Aldehyd **75** nach asymmetrischer Hydroborierung in das chirale Zinkreagenz **76** überführt werden, welches nach Transmetallierung auf Kupfer und Abfangen mit einem Elektrophil durch Entschützung in den optisch aktiven Aldehyd **83** überführt werden konnte (Schema 71).

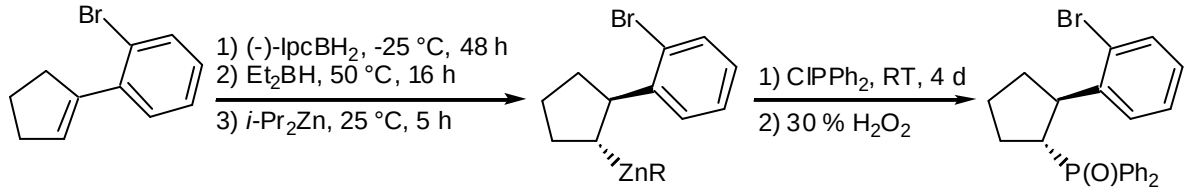


75 **76**: 91 % *ee* **79**: 46 %
d. r. = 99 : 1

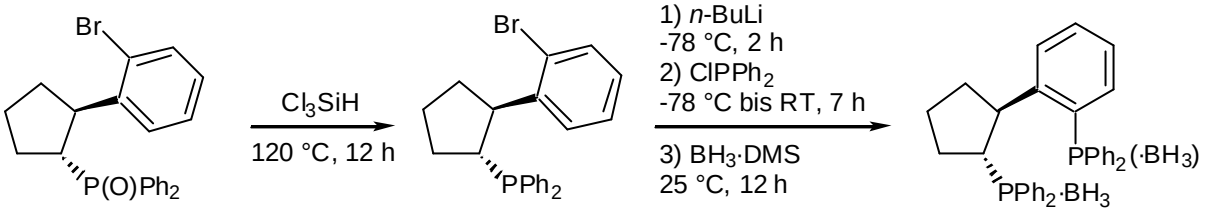
79: d. r. = 99 : 1 **83**: 92 %, 88 % *ee*
> 99 % *trans*

Schema 71

Weiter konnte erstmals gezeigt werden, dass chirale, sekundäre Diorganozinkverbindungen mit einer Reihe von heteroatomaren Elektrophilen zur Reaktion gebracht werden können. So konnte ein neuer Ligand für die asymmetrische Synthese dargestellt werden (Schema 72).



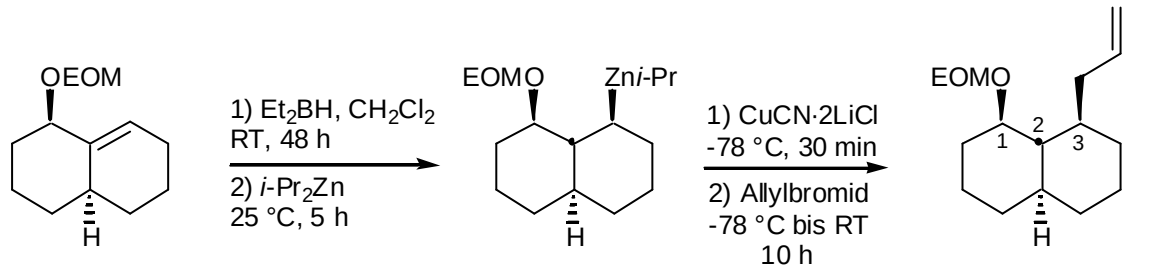
104 **114b**: 82 % *ee* **103**: 45 %, 82 % *ee*
d. r. > 99 : 1



103: 82 % *ee* **115** **116a**, (**b**) : 76 %

Schema 72

Durch eine substratkontrollierte, diastereoselektive Hydroborierung chiraler Substrate konnten komplexere Moleküle mit Stereotriaden aufgebaut werden. Es war möglich, durch Optimierung der Bedingungen für die Hydroborierung mit Diethylboran bis zu 4 stereogene Zentren nahezu vollständig zu kontrollieren (Schema 73).

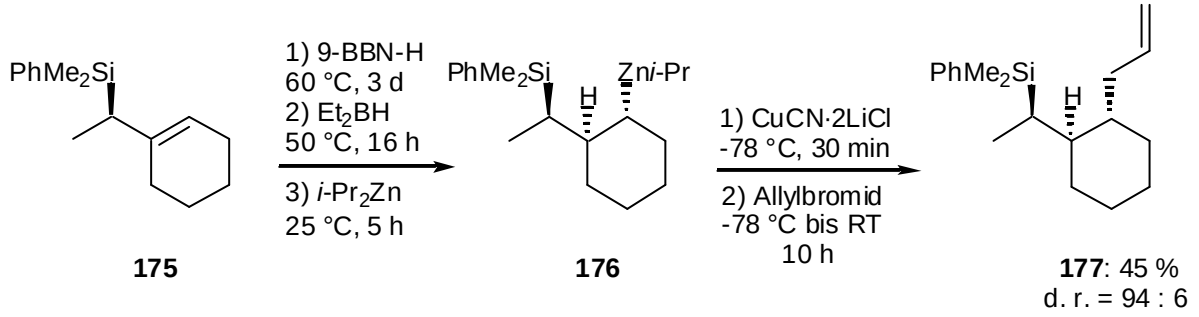


140 **144**

148: 65 %
d. r. (1, 2) = 97 : 3
d. r. (2, 3) > 98 : 2

Schema 73

Es ergab sich, dass auch nach Hydroborierungen mit sterisch anspruchsvolleren Hydroborierungsreagenzien wie 9-BBN-H, Thexyl- oder Catecholboran die entsprechenden Zinkreagenzien erhalten werden konnten, welche mit exzellenten Diastereoselektivitäten Kupfer(I)-vermittelt weiter transformiert wurden. So wurden chirale Substrate, die, wie in der Literatur beschrieben, nach Hydroborierungen mit diesen Reagenzien sehr gute Selektivitäten ergaben, mit verschiedensten Elektrophilen zur Reaktion gebracht (Schema 74).



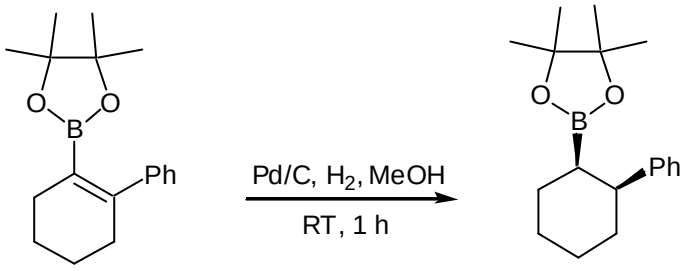
175 **176**

177: 45 %
d. r. = 94 : 6

Schema 74

Wünschenswert wäre hier, die hierdurch stark erweiterten Möglichkeiten der Bor-Zink Austauschreaktion für die Synthese komplexerer Moleküle, wie zum Beispiel Naturstoffe, zu nutzen.

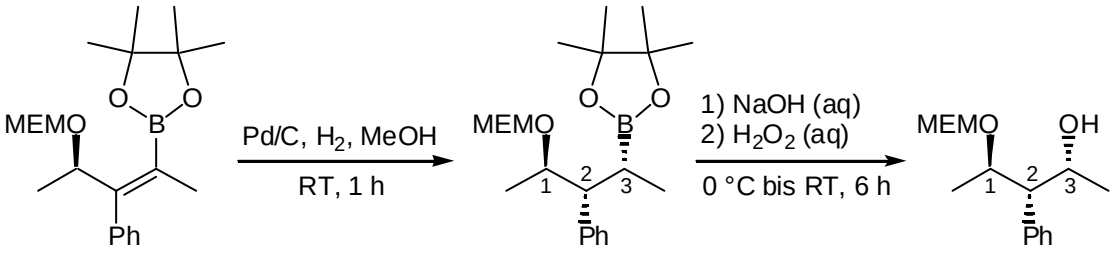
Weiter wurde nach einem generellen Zugang zu *cis*-Diorganozinkverbindungen gesucht. Obwohl deren Synthese bisher nur in Ansätzen gelingen konnte (hier besteht sicherlich Bedarf für weitere Arbeiten) konnte dabei durch eine neu entwickelte Pd/C katalysierte Hydrierung von vinylischen Boronaten eine einfache Synthese von *cis*-Boronaten entwickelt werden (Schema 75).



210 **211**: 98 %

Schema 75

Diese konnten durch literaturbekannte Transformationen in akzeptablen bis sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden *cis*-Amine und *cis*-Alkohole umgeformt werden. Die entwickelte Methode ließ sich problemlos auf offenkettige Substrate übertragen. In einer substratkontrollierten, diastereoselektiven Hydrierung konnten so Stereotriaden aufgebaut werden (Schema 76).



251

256: 97 %
d. r. (1, 2) = 93 : 7
d. r. (2, 3) > 99 : 1

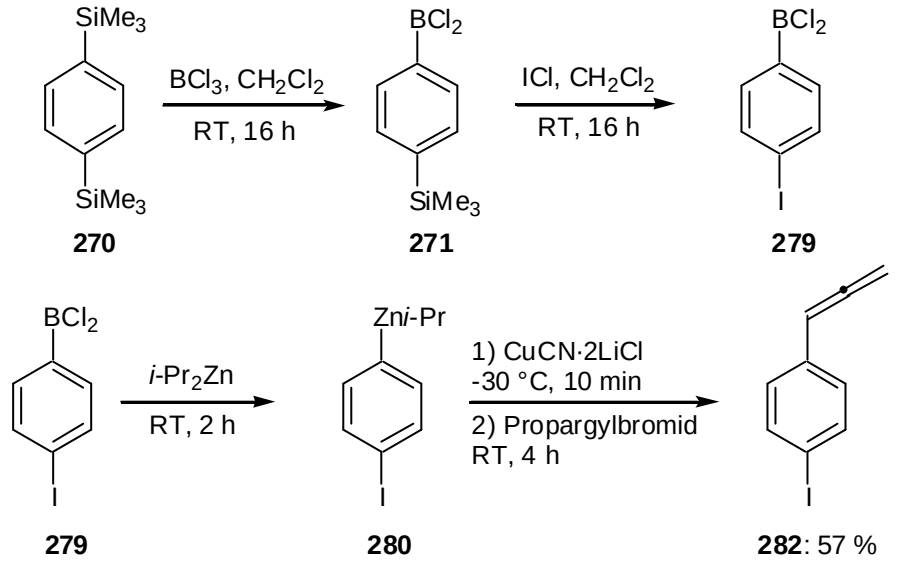
260: 88 %
d. r. (1, 2) = 95 : 5
d. r. (2, 3) > 99 : 1

Schema 76

Hier besteht sicherlich sehr großer Bedarf für weitere Experimente. Zum einen sollte untersucht werden, ob und wenn ja unter welchen Bedingungen die hier entwickelte Methode auf offenkettige Substrate übertragen werden kann, bei denen der organische Rest an C-2 keine Phenylgruppe ist. Zum anderen wäre es wünschenswert zu überprüfen, ob eine

homogene Variante dieser Methode möglich ist. So könnte unter Umständen in einer *asymmetrischen*, homogenen Hydrierung die Reduktion von **210** zum *optisch aktiven* Produkt **211** führen.

In einem letzten Projekt wurde der Bor-Zink Austausch am Aromaten untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Polyfunktionalisierung von Trimethylsilyl-substituierten, aromatischen Systemen durch eine Eintopf-Sequenz aus Silizium-Bor-, Silizium-Halogen- und anschließendem Bor-Zink Austausch möglich ist. Die so erhaltenen Zinkreagenzien konnten Kupfer(I)-vermittelt mit einer Vielzahl unterschiedlichster Elektrophile zur Reaktion gebracht werden. Diese Sequenz konnte chemoselektiv durchgeführt werden und ergab die gewünschten Produkte in akzeptablen bis guten Ausbeuten (Schema 77).



Schema 77

Wünschenswert wäre hier sicherlich eine Ausdehnung auf höher funktionalisierte Arylsilane. Hier wäre auch der Einsatz von Organometallverbindungen, die eine höhere Toleranz für Funktionalitäten zeigen, anstelle von Diisopropylzink denkbar. So könnte versucht werden, ob zum Beispiel ein Bor-Gallium Austausch (erste Versuche einer Transmetallierung primärer Triorganoborane auf Gallium verliefen sehr vielversprechend)[33] am hoch funktionalisierten Aromaten möglich wäre.

Experimenteller Teil

1 Vorbemerkungen

Allgemeines

Sämtliche Reaktionen mit hydrolyse- oder luftempfindlichen Reagenzien wurden in Glasapparaturen, die zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizt wurden, in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die zum Transfer der Reagenzien und Lösungsmittel benötigten Spritzen und Kanülen wurden vor ihrem Gebrauch mehrmals mit Argon gespült.

Lösungsmittel

Die für die Reaktionen verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardverfahren getrocknet und unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) aufbewahrt:

Dichlormethan wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend über Calciumhydrid abdestilliert.
Diethylether wurde zuerst über Calciumchlorid, dann über Natrium vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss gekocht und destilliert.
Dimethylformamid wurde 8 h über Calciumhydrid refluxiert und dann im Membranpumpenvakuum destilliert.
Methanol wurde mit Magnesium-Späne (ca. 20 g/L) versetzt, 6 h refluxiert und dann abdestilliert.
Tetrahydrofuran wurde zuerst über Calciumchlorid, dann über Natrium vorgetrocknet, am Rotationsverdampfer destilliert und anschließend über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss gekocht und destilliert.
Toluol wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet und anschließend in einer Umlaufapparatur über Natrium destilliert.

Laufmittel für säulenchromatographische Trennungen (Dichlormethan, Diethylether, Ethylacetat, Methanol, Pentan) wurden vor Gebrauch am Rotationsverdampfer destilliert.

Vakuum

Für die verwendeten Vakuumpumpen wurden folgende nicht korrigierte Werte gemessen:
Membranpumpenvakuum (MPV): 11 mbar; *Ölpumpenvakuum* (ÖPV): 0.1 mbar.

Gehaltsbestimmung metallorganischer Reagenzien

Der Gehalt von lithium- und magnesiumorganischen Lösungen wurde nach der Methode von *Paquette*[137] durch Titration bestimmt. Der Gehalt von Zinkverbindungen wurde durch Iodolyse[138] bestimmt.

Reagenzien

Handelsübliche Chemikalien wurden bei einer Reinheit > 97 % ohne weitere Reinigung direkt eingesetzt.

Bortrifluorid-Diethylether-Komplex wurde im Vakuum umkondensiert und unter Schutzgas aufbewahrt.
n-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Hexan der Firma Chemetall eingesetzt.
t-Butyllithium wurde als 1.6 M Lösung in Pentan der Firma Chemetall eingesetzt.
t-Butylmagnesiumchlorid wurde als 3 M Lösung in Diethylether der Firma Chemetall eingesetzt.
Diisopropylamin wurde 12 h über Calciumhydrid gerührt und anschließend bei Normaldruck destilliert.
Methylmagnesiumchlorid wurde als 2.9 M Lösung in THF der Firma Chemetall eingesetzt.
Phenyllithium wurde als 1.9 M Lösung in Toluol der Firma Chemetall eingesetzt.
Phenylmagnesiumchlorid wurde als 1.7 M Lösung in THF der Firma Chemetall eingesetzt.
Triethylamin wurde über Kaliumhydroxid unter Normaldruck destilliert.
Tetramethylethylendiamin wurde vor dem Gebrauch frisch destilliert.

Chromatographie

Chromatographische Trennungen wurden mit Kieselgel 60 (Korngröße 0.063 - 0.200 mm) der Firma Merck durchgeführt. Die dabei verwendeten Kieselgelmengen und Säulendurchmesser richteten sich nach den von *Still*[139] ausgearbeiteten Parametern.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F-254 der Firma Merck verwendet. Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte mit Molybdophosphorsäure/Cersulfat (2.5 g Molybdophosphorsäure, 2 g $Ce(SO_4)_2$ und 6 mL konz. Schwefelsäure in 100 mL Wasser) oder mit Kaliumpermanganat (2.5 g Kaliumpermanganat, 16 g Kaliumcarbonat und 0.25 g Kaliumhydroxid in 250 mL Wasser) und anschließender Erwärmung mit einem Heißluftgebläse.

Analytik

Für literaturbekannte Substanzen (gekennzeichnet durch die entsprechende Fußnote) wurden die analytischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen verglichen.

---

[137] H.-S. Lin, L. A. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 2503.
[138] F. Langer, *Dissertation*, Marburg **1996**.
[139] W. C. Still, M. Khan, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.

Elementaranalyse

Die Verbrennungsanalysen wurden an einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus in der Routine-Analytikabteilung des Departments Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Gaschromatographie

Für die analytische Gaschromatographie (GC) standen Gaschromatographen 5890 Series 2 und 6890 der Fa. Hewlett & Packard zur Verfügung.
Säule: Methylpolysiloxan-Säule HP 1 der Fa. Hewlett & Packard (30 m x 250 µm x 0.25 µm). Säulenvordruck: 25 PSI; Stickstoffffluss: 1.3 mL/min.
Chirale ß-Cyclodextrin-Säule:
Chirasil-DEX CB der Fa. Chrompak (25 m x 250 µm x 0.25 µm). Säulenvordruck: 12 PSI; Stickstoffffluss: 2.4 mL/min.
Zur Detektion der getrennten Verbindungen kamen Flammenionisationsdetektoren (FID's) zum Einsatz.

Hochleistungsflüssigchromatographie

Zur Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen chiraler Produkte mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) standen Geräte der Fa. Gynkotek mit automatischem Probengeber und UV-VIS-Diodenarraydetektor zur Verfügung. Es wurden Säulen der Fa. Daicel vom Typ *Chiralcel OB, OD, OJ* und *OK* benutzt. Als Laufmittel dienten isokratische Gemische von *iso*-Propanol und *n*-Heptan.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Nicolet 510 FT-IR Spektrometer bzw. an einem Perkin-Elmer 281 IR-Spektrometer aufgenommen. Flüssige Proben wurden als Film zwischen zwei Natriumchlorid-Platten, feste Proben als Kaliumbromid-Pressling vermessen. Die Absorption wurde in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Der Aufnahmebereich erstreckte sich von 400 - 4000 cm^{-1}.
Folgende Abkürzungen wurden zur Charakterisierung der Banden benutzt: vs (sehr stark), s, (stark), m (mittel) und w (schwach).

Kernresonanzspektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an den Geräten Bruker AC300, Varian XL 300 und JEOL Eclipse-270 aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen sind als d-Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan gegen den Restprotonengehalt des verwendeten Lösungsmittels bzw. deren Kohlenstoffatome angegeben (^{1}H-NMR: $CDCl_3$ = 7.24 ppm, CD_3OD = 3.35 ppm; ^{13}C-NMR: $CDCl_3$ = 77.0 ppm, CD_3OD = 49.3 ppm).
Zur Charakterisierung der beobachteten Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quint (Quintett), m (Multiplett) und br für die Kennzeichnung breiter Signalformen.

Bei überlagernden Signalen im ^{13}C-Spektrum ist dies nicht explizit erwähnt. O*H*- und N*H*-Protonen sind nur dann erwähnt, wenn sie klar identifiziert wurden.

Massenspektrometrie

Für die massenselektiven Messungen (MS) wurde ein Varian MAT CH 7A (Elektronenstoßionisation (EI), 70 eV) und ein Varian MAT 711 für hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) verwendet. Weiterhin wurde für die Kopplung von Gaschromatographie und massenspektroskopischer Detektion eine GC/MS Kombination der Fa. Hewlett & Packard vom Typ HP 6890 / MSD 5973 eingesetzt.
Säule A: HP-5MS (30 m x 250 µm x 0.25 µm). Säule B: HP-5MS (15 m x 250 µm x 0.25 µm). Säulenvordruck: 7 PSI; Heliumfluss: 1.0 mL/min.

Polarimetrie

Zur Messung von Drehwerten wurde ein Polarimeter 241 der Firma Perkin-Elmer verwendet. Es wurde eine Messzelle mit einer Schichtdicke von 5 cm bei RT verwendet. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf g/100 mL. Gemessen wurde mit einer Natriumdampflampe bei 589.3 nm.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden an einem B 450 der Fa. Büchi gemessen. Die angegebenen Temperaturen sind nicht korrigiert.

2 Allgemeines

2.1 Verzeichnis der Allgemeinen Arbeitsvorschriften

1. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ketale und Acetale (AAV 1).....91

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur *Negishi*-Kreuzkupplung (AAV 2) 95

3. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thioketale (AAV 3) 96

4. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Reaktion chiraler Dialkylzinkreagenzien mit Elektrophilen (AAV 4) 97

5. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Reaktion optisch aktiver Dialkylzinkreagenzien mit Elektrophilen (AAV 5) 103

6. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen Hydroborierung und oxidativen Aufarbeitung (AAV 6) 109

7. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Schützung sekundärer Alkohole mit EOM-Cl oder MEM-Cl (AAV 7) 116

8. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Luche*-Reduktion α,β-ungesättigter Ketone (AAV 8) 131

9. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit CH_2Cl_2 als Co-Solvens und anschließendem Bor-Zink Austausch (AAV 9).....140

10. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit Catecholboran, 9-BBN-H und Thexylboran und anschließendem Bor-Zink Austausch (AAV 10) 151

11. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Vinyliodiden aus Vinyltriflaten (AAV 11) 165

12. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinylboronate (AAV 12) 172

13. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung der Vinylboronate (AAV 13) 180

14. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur oxidativen Aufarbeitung der Alkylboronate (AAV 14) 189

15. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Benzylamine (AAV 15) 193

16. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Allylierung der Alkylboronate (AAV 16) 197

17. Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Zyklisierung der offenkettigen Alkohole (AAV 17) 198

18. Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Bor-Zink Austausch am Aromaten (AAV 18) ...203

2.2 Darstellung der Elektrophile

Die eingesetzten Elektrophile wurden käuflich erworben oder nach den Literaturvorschriften synthetisiert:

1-Brom-1-pentin[40,140]

(Bromethinyl)(trimethyl)silan[40,141]

3-Iod-2-methyl-2-cyclopenten-1-on[142]

2.3 Darstellung der benötigten Reagenzien

Darstellung von Diisopropylzink[31]

Aus 2-Brompropan (39.4 g, 320 mmol, 1 Äquiv.) und Mg-Späne (8.5 g, 350 mmol, 1.1 Äquiv.) wird eine 1.3 M Lösung von *i*-PrMgBr in Et_2O dargestellt. Diese wird in einen 500 mL Zweihalskolben überkanüliert. Unter Eiskühlung wird nun eine Lösung von $ZnBr_2$ (1 M in Et_2O, 160 mL, 160 mmol, 0.5 Äquiv.) vorsichtig zugegeben. Das entstehende zweiphasige Gemisch wird für 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird nun im MPV abdestilliert. Das *i*-Pr_2Zn und restlicher Et_2O werden über eine kurze, nicht gekühlte Destillationsbrücke im ÖPV in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkgefäß destilliert. Hierbei wird die zu destillierende Reaktionsmischung langsam auf 100 °C erwärmt. Nach beendeter Destillation wird die erhaltene Lösung des *i*-Pr_2Zn solange im MPV eingeengt, bis sich durch Titration mit I_2 eine Konzentration von ca. 5 M ergibt. Die erhaltene Lösung wird unter Schutzgas und Lichtausschluss bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Darstellung der Et_2BH-Lösung[26]

Zu BEt_3 (ca. 7.1 M, 14.3 mL, 100 mmol, 2 Äquiv.) in einem 50 mL-Kolben wird langsam unter Argon $BH_3 \cdot SMe_2$ (ca. 10.5 M, 4.8 mL, 50 mmol, 1 Äquiv.) gegeben. Zur notwendigen Gleichgewichtseinstellung wird die so erhaltene Lösung für 4 d bei RT unter gelegentlichem Schwenken stehen gelassen. Die Lösung wird danach im Kühlschrank aufbewahrt.

---

[140] (a) L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, *Synthesis* **1990**, 984; (b) H. J. Bestmann, H. Frey, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 2061.
[141] F. Suzenet, J.-L. Parrain, J.-P. Quintard, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2957.
[142] E. Piers, I. Nagakura, *Synth. Commun.* **1975**, *5*, 193.

Darstellung einer 1 M Lösung von CuCN·2LiCl in THF[28]

In einem 25 mL Schlenkkolben mit Rührkern und Septum werden CuCN (0.896 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) und LiCl (0.848 g, 20.0 mmol, 2 Äquiv.) für 4 h bei 120 °C am ÖPV getrocknet. Danach werden die Salze auf RT abgekühlt und der Kolben mit Argon geflutet. Nach Zugabe von THF (10 mL) wird noch bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt (ca. 30 min).

Darstellung des [(–)-IpcBH$_2$]$_2$·TMEDA-Komplexes[36b,38b]

Zu $BH_3 \cdot Et_2O$ (10 M, 20 mL, 200 mmol, 1 Äquiv.) in Et_2O (150 mL) wird (–)-a-Pinen (92 % *ee*, 62.7 g, 73.6 mL, 460 mmol, 2.3 Äquiv.) derart zugetropft, dass die Reaktionsmischung gerade siedet. Nach vollständiger Zugabe wird noch 0.5 h refluxiert. Nun wird frisch destilliertes Tetramethylethylendiamin (11.6 g, 100 mmol, 0.5 Äquiv.) zugetropft und für weitere 60 min refluxiert. Das Ölbad wird entfernt. Beim vorsichtigen Abkühlen der Reaktionsmischung kann eine Kristallisation des TMEDA-Komplexes beobachtet werden. Falls dies nicht der Fall sein sollte, kann die Kristallisation durch Zugabe eines Impfkristalles oder Anritzen des Reaktionskolbens angeregt werden. Die überstehende Mutterlauge wird nun entfernt und die Kristalle mit trockenen Pentan (3 x 100 mL) gewaschen. Nun wird noch für 2 h im ÖPV getrocknet. Die so erhaltenen Kristalle werden im Tiefkühlschrank (–30 °C) aufbewahrt.
Zur Synthese des [(+)-IpcBH$_2$]$_2$·TMEDA-Komplexes wird analog verfahren, nur dass jetzt (+)-a-Pinen eingesetzt wird.

Darstellung einer 1 M Lösung von (–)-IpcBH$_2$ in THF[36b,38b]

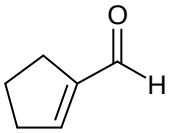
Zu einer Lösung des oben dargestellten [(–)-IpcBH$_2$]$_2$·TMEDA-Komplexes (17.1 g, 44 mmol, 1 Äquiv.) in THF (72 mL) wird frisch destilliertes $BF_3 \cdot OEt_2$ (10.8 mL, 88 mmol, 2 Äquiv.) zugetropft. Die nun breiartige Reaktionsmischung wird für 2 h bei RT gerührt, mittels einer Umkehrfritte über trockenes Kieselgur filtriert und in einem 250 mL Stickstoffkolben aufgefangen. Der Niederschlag wird noch mit THF (2 x 7.8 mL) gewaschen. Bei genauem Einhalten der Volumina ergibt sich so eine ca. 1 M Lösung von (–)-IpcBH$_2$ in THF.
Zur Synthese einer Lösung von (+)-IpcBH$_2$ in THF wird analog mit dem [(+)-IpcBH$_2$]$_2$·TMEDA-Komplex verfahren.

3 Experimente zur formalen Michael-Reaktion unter Umpolung der Reaktivität

3.1 Prochirale Edukte

3.1.1 Darstellung der Vorläufer

Darstellung von 1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (54)[53]



Eine Suspension von $NaIO_4$ (122.8 g, 574 mmol, 1.35 Äquiv.) in H_2O (1 L) wird mit konz. HNO_3 (20 mL) versehen und dann durch Zugabe von NaOH-Lösung auf einen pH = 4 gebracht. Nun wird Cyclohexandiol (49.4 g, 425 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei RT gerührt. Nacheinander werden nun eine 20 % KOH-Lösung (150 mL) und Et_2O (300 mL) dazugegeben. Die Mischung wird erneut für 1 h bei RT gerührt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$), filtriert und eingeengt. Das Rohprodukt wird destillativ gereinigt. Der Aldehyd **54** (20.8 g, 217 mmol, 51 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

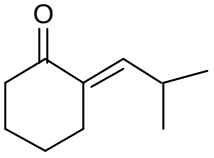
Sdp.: 59 °C, 36 mbar.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 9.72 (s, 1H), 6.81 (s, 1H), 2.42 - 2.56 (m, 4H), 1.92 (quint, *J* = 7.5 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 189.7, 153.0, 147.7, 33.5, 28.1, 22.7.

MS (EI): 96 (76, M^+), 67 (100), 53 (15), 41 (81), 39 (72), 27 (11).

Darstellung von (2*E*)-2-(2-Methylpropyliden)cyclohexanon (84)[143]



Zu einer wässrigen KOH-Lösung (1.5 M, 50 mL) wird Cyclohexanon (14.9 g, 152 mmol, 1.09 Äquiv.) gegeben. Nun wird *iso*-Butyraldehyd (10.0 g, 139 mmol, 1 Äquiv.) bei RT zugetropft. Die Reaktionsmischung wird dann 3 h zum Sieden erhitzt. Nach Extraktion mit Et_2O (3 x 100 mL) werden die vereinigten etherischen Phasen mit H_2SO_4-Lösung (0.5 M, 150

[143] R. Baltzly, E. Lorz, P. B. Russell, F. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 624.

mL) und ges. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen. Nach Trocknung ($MgSO_4$) wird die etherische Phase eingeengt und das Rohprodukt destillativ gereinigt. Das α,β-ungesättigte Keton **84** (13.8 g, 90 mmol, 65 %) wird als farblose Flüssigkeit erhalten.

Sdp.: 92 °C, 10 mbar.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.18 (dt, *J* = 9.1 Hz, *J* = 1.8 Hz, 1H), 2.20 - 2.30 (m, 1H), 2.24 (td, *J* = 7.0 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 2.15 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.59 (quint, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.47 (quint, *J* = 7.0 Hz, 2H), 0.73 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 201.5, 145.7, 134.0, 40.1, 26.8, 26.5, 23.6, 23.3, 21.8.

MS (EI): 152 (100, M^+), 137 (33), 124 (15), 109 (62), 97 (31), 81 (37), 67 (33).

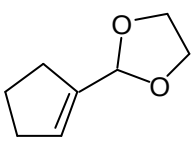
3.1.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Ketale und Acetale (AAV 1)

Variante A[54]
Die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wird bei –20 °C vorgelegt. Nun werden das entsprechende Diol (1.3 Äquiv.), Isopropoxytrimethylsilan (4 Äquiv.) und Trimethylsilyltriflat (kat.) in dieser Reihenfolge zugegeben. Es wird bei –20 °C bis zum vollständigen Umsatz weitergerührt. Nach Zugabe von Pyridin (1 mL) und ges. NaCl-Lösung wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Variante B[54]
Die α,β-ungesättigte Carbonylverbindung (1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wird bei –20 °C vorgelegt. Nun werden Bis-1,2-(trimethylsilyloxy)-ethan (1.4 Äquiv.), und Trimethylsilyltriflat (kat.) in dieser Reihenfolge zugegeben. Es wird bei –20 °C bis zum vollständigen Umsatz weitergerührt. Nach Zugabe von Pyridin (1 mL) und ges. NaCl-Lösung wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 2-Cyclopent-1-enyl-1,3-dioxolan (58)



Gemäß AAV 1 Variante B wurde der Aldehyd **54** (1.92 g, 20.0 mmol) mit Bis-1,2-(trimethylsilyloxy)-ethan (5.78 g, 28.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.05g, kat.) in CH_2Cl_2 (20 mL) 16 h bei –20 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **58** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.44 g, 17.4 mmol, 87 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.88 (m, 1H), 5.42 (s, 1H), 4.99 (m, 2H), 3.90 (m, 2H), 2.37 (m, 4H), 1.91 (m, 2H).

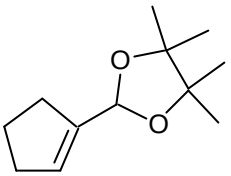
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.3, 131.0, 101.6, 65.1, 32.3, 29.8, 23.1.

IR (Film): 2888 (vs), 1661 (m), 1385 (m), 1166 (m), 1084 (vs), 827 (m), 713 (w).

MS (EI): 140 (25, M^+), 112 (100), 95 (10), 79 (8), 68 (12), 53 (2).

HRMS für $C_8H_{12}O_2$ ber.: 140.0837
gef.: 140.0855

Darstellung von 2-Cyclopent-1-enyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (60)



Gemäß AAV 1 Variante A wurde der Aldehyd **54** (1.92 g, 20.0 mmol) mit Pinakol (3.07 g, 26.0 mmol), Isopropoxytrimethylsilan (10.58 g, 80.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.05 g, kat.) in CH_2Cl_2 (50 mL) 4 h bei –20 °C gerührt. Dann wurde noch 4 h bei RT nachgerührt. Das gewünschte Produkt **60** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (3.61 g, 18.4 mmol, 92 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.81 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 2.32 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.17 (s, 6H), 1.16 (s, 6H).

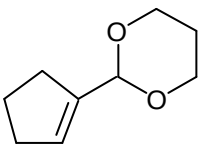
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 142.4, 131.0, 97.7, 81.6, 32.1, 29.8, 24.0, 23.0, 21.9.

IR (Film): 2976 (s), 1657 (w), 1461 (m), 1390 (s), 1155 (vs), 1072 (s), 983 (s), 825 (w), 728 (w).

MS (EI): 196 (32, M^+), 168 (17), 138 (15), 123 (18), 96 (71), 83 (100), 68 (82), 55 (21).

HRMS für $C_{12}H_{20}O_2$ ber.: 196.1463
gef.: 196.1452

Darstellung von 2-Cyclopent-1-enyl-1,3-dioxan (64)



Gemäß AAV 1 Variante A wurde der Aldehyd **54** (1.92 g, 20.0 mmol) mit 1,3-Propandiol (1.98 g, 26.0 mmol), Isopropoxytrimethylsilan (10.58 g, 80.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.05 g, kat.) in CH_2Cl_2 (30 mL) 16 h bei –20 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **64** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.68 g, 17.4 mmol, 87 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.78 (m, 1H), 5.04 (s, 1H), 4.11 (m, 2H), 3.81 (td, *J* = 12.4 Hz, *J* = 2.6 Hz, 2H), 2.32 (m, 4H), 2.07 (m, 1H), 1.85 (q, *J* = 7.9 Hz, 2H), 0.90 (dm, *J* = 13.3 Hz, 1H).

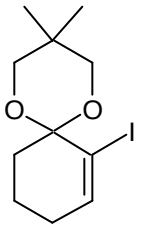
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.6, 128.6, 99.6, 66.8, 32.1, 30.7, 25.7, 22.9.

IR (Film): 2956 (s), 2849 (s), 1663 (w), 1469 (m), 1380 (m), 1238 (m), 1103 (vs), 1015 (s), 829 (m), 641 (w).

MS (EI): 154 (45, M^+), 126 (100), 113 (2).

HRMS für $C_9H_{14}O_2$ ber.: 154.0994
gef.: 154.0988

Darstellung von 7-Iod-3,3-dimethyl-1,5-dioxaspiro[5.5]undec-7-en (69)



Gemäß AAV 1 Variante A wurde das literaturbekannte 2-Iod-2-cyclohexen-1-on[144] (2.22 g, 10.0 mmol) mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (1.35 g, 13.0 mmol), Isopropoxytrimethylsilan (5.29 g, 40.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.02 g, kat.) in CH_2Cl_2 (30 mL) 4 h bei –20 °C gerührt. Dann wurde noch 16 h bei RT nachgerührt. Das gewünschte Produkt **69** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 4 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.23 g, 4.0 mmol, 40 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.65 (t, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.73 (d, *J* = 12.0 Hz, 2H), 3.43 (d, *J* = 11.1 Hz, 2H), 2.06 - 2.22 (brm, 4H), 1.72 (m, 2H), 1.36 (s, 3H), 0.75 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 159.4, 143.7, 95.1, 71.8, 70.5, 29.9, 26.6, 23.6, 22.8, 21.3, 18.9.

IR (Film): 3057 (w), 2933 (s), 2958 (s), 1631 (w), 1474 (m), 1359 (m), 1173 (s), 1113 (vs), 963 (s), 818 (m), 643 (w).

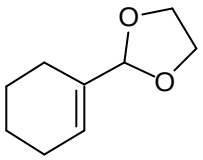
---

[144] (a) E. Djuardi, P. Bovonsombat, E. Nelis, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2497; (b) S. Demay, K. Harms, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4981.

MS (EI): 308 (3, M^+), 280 (100), 223 (9), 194 (51), 181 (21), 141 (17), 69 (7).

HRMS für $C_{11}H_{17}IO_2$ ber.: 308.0273
gef.: 308.0287

Darstellung von 2-Cyclohex-1-en-1-yl-1,3-dioxolan (75)



Gemäß AAV 1 Variante B wurde 1-Cyclohexen-1-carbaldehyd (2.20 g, 20.0 mmol) mit Bis-1,2-(trimethylsilyloxy)-ethan (5.78 g, 28.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.05g, kat.) in CH_2Cl_2 (20 mL) 16 h bei –20 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **75** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.50 g, 16.2 mmol, 81 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.88 (m, 1H), 5.05 (s, 1H), 3.93 (m, 2H), 3.82 (m, 2H), 1.98 (m, 4H), 1.59 (m, 4H).

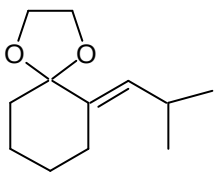
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 134.7, 128.1, 106.4, 65.1, 24.7, 33.2, 22.0, 21.0.

IR (Film): 2883 (vs), 1710 (w), 1675 (w), 1395 (m), 1300 (m), 1190 (s), 1072 (vs), 1043 (vs), 946 (s), 838 (s), 692 (w).

MS (EI): 154 (12, M^+), 139 (4), 125 (100), 113 (7), 109 (10), 99 (27), 86 (6), 82 (7).

HRMS für $C_9H_{14}O_2$ ber.: 154.0994
gef.: 154.0986

Darstellung von 6-(2-Methylpropylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (85)



Gemäß AAV 1 Variante A wurde das Keton **84** (3.04 g, 20.0 mmol) mit 1,2-Ethandiol (1.61 g, 26.0 mmol), Isopropoxytrimethylsilan (10.58 g, 80.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.05 g, kat.) in CH_2Cl_2 (30 mL) 20 h bei –20 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **85** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.98 g, 15.2 mmol, 76 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.35 (d, J = 9.3 Hz, 1H), 3.89 (m, 4H), 2.52 (m, 1H), 2.26 (m, 2H), 1.70 (m, 4H), 1.47 (m, 2H), 0.94 (s, 3H), 0.92 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 135.0, 129.5, 108.7, 64.1, 37.7, 27.0, 26.7, 26.1, 24.1, 23.4.

IR (Film): 2956 (vs), 1690 (w), 1463 (m), 1085 (s), 946 (m), 804 (m), 552 (w).

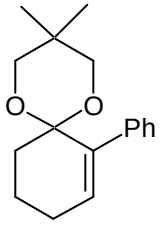
MS (EI): 196 (2, M^+), 181 (4), 153 (100), 139 (4), 109 (9), 99 (7), 81 (6), 67 (5), 55 (4).

HRMS für $C_{12}H_{20}O_2$	ber.:	196.1463			
	gef.:	196.1467			
$C_{12}H_{20}O_2$ (196.29)	ber.:	**C**	73.43	**H**	10.27
	gef.:	**C**	73.07	**H**	10.38

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur *Negishi*-Kreuzkupplung (AAV 2)[43,145]

Zu dem entsprechenden Vinylhalogenid (1 Äquiv.) in THF wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird langsam eine Lösung von $ZnBr_2$ (1.0 M in THF, 1 Äquiv.) zugegeben. Es werden 30 min bei –40 °C und weitere 30 min bei RT gerührt.
Parallel werden $Pd(dba)_2$ (0.06 Äquiv.) und PPh_3 (0.12 Äquiv.) in THF 10 min bei RT gerührt. Zu dieser Lösung wird nun das entsprechende Arylhalogenid (1 Äquiv.) gegeben. Es wird erneut 10 min bei RT gerührt. Die so erhaltene Lösung wird zu der anderen Lösung überkanüliert. Es wird bis zum vollständigen Umsatz bei 55 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 6-(2-Methylpropylidene)-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (70)



Gemäß AAV 2 wurde das Vinyliodid **69** (0.924 g, 3.00 mmol) in THF (8 mL) mit Iodbenzol (0.612 g, 3.00 mmol), $Pd(dba)_2$ (0.105 g, 0.18 mmol) und PPh_3 (0.096 g, 0.36 mmol) in THF (8 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 20 h bei 55 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **70** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.690 g, 2.67 mmol, 89 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.54 (m, 2H), 7.28 (m, 3H), 5.89 (m, 1H), 3.80 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 3.35 (d, J = 11.1 Hz, 2H), 2.20 (m, 4H), 1.80 (m, 2H), 3.20 (s, 3H), 3.00 (s, 3H).

[145] T. Stüdemann, *Dissertation*, Marburg **1998**.

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.8, 132.3, 129.2, 12.3, 126.4, 97.6, 70.4, 70.2, 29.6, 26.1, 25.9, 23.7, 22.6, 19.2.

IR (Film): 2953 (s), 1600 (w), 1472 (m), 1366 (m), 1173 (m), 1081 (vs), 962 (m), 758 (m), 701 (m), 500 (w).

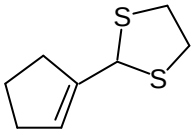
MS (EI): 258 (6, M^+), 172 (12), 141 (100), 128 (13), 115 (22), 69 (8), 55 (7).

HRMS für $C_{17}H_{22}O_2$ ber.: 258.1620
gef.: 258.1620

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Thioketale (AAV 3)[55]

Der α,β-ungesättigte Aldehyd (20.0 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (14 mL) wird bei 0 °C vorgelegt. Nun werden das entsprechende Dithiol (30.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und $BF_3 \cdot OEt_2$ (0.1 mL, kat.) zugegeben. Die erhaltene Lösung wird für 16 h bei RT gerührt. Nun wird mit ges. NaCl-Lösung gequencht und mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 2-Cyclopent-1-enyl-1,3-dithiolan (62)



Gemäß AAV 3 wurde der Aldehyd **54** (1.92 g 20.0 mmol) mit 1,2-Ethandithiol (2.83 g, 30.0 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **62** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.86 g, 16.6 mmol, 83 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.66 (m, 1H), 5.28 (s, 1H), 3.22 (m, 4H), 2.42 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 1.87 (m, 2H).

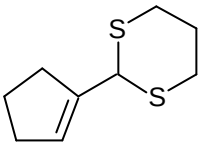
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.1, 127.7, 52.2, 39.2, 32.1, 31.4, 23.3.

IR (Film): 2845 (vs), 1675 (m), 1422 (m), 1273 (m), 1038 (m), 952 (m), 814 (m), 725 (w).

MS (EI): 172 (100, M^+), 144 (17), 116 (59), 97 (7), 79 (9), 67 (7).

HRMS für $C_8H_{12}S_2$ ber.: 172.0380
gef.: 172.0375

Darstellung von 2-Cyclopent-1-enyl-1,3-dithian (66)



Gemäß AAV 3 wurde der Aldehyd **54** (1.92 g, 20.0 mmol) mit 1,3-Propandithiol (3.25 g, 30.0 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **66** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloser Feststoff (2.98 g, 16.0 mmol, 80 %) erhalten.

Smp.: 53 °C.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.80 (m, 1H), 4.74 (s, 1H), 2.87 (m, 4H), 2.43 (m, 2H), 2.35 (m, 2H), 2.09 (m, 1H), 1.87 (m, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.0, 129.0, 47.4, 33.5, 32.5, 31.0, 25.6, 23.1.

IR (KBr): 3435 (m), 2953 (vs), 1641 (w), 1421 (m), 1277 (m), 1179 (m), 952 (m), 763 (s), 676 (m).

MS (EI): 186 (100, M^+), 153 (8), 112 (22), 97 (19), 79 (25), 67 (5).

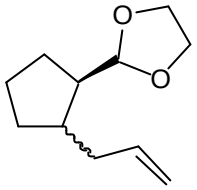
HRMS für $C_9H_{14}S_2$ ber.: 186.0537
gef.: 186.0534

3.1.3 Darstellung der Produkte

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Reaktion chiraler Dialkylzinkreagenzien mit Elektrophilen (AAV 4)

Zu dem entsprechenden Olefin (1.00 mmol, 1 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben wird bei RT Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.41 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die resultierende Lösung wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 85 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 2-(2-Prop-2-enylcyclopentyl)-1,3-dioxolan (59)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **58** (0.140 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **59** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.124 g, 0.68 mmol, 68 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 53 : 47.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 7.96 min, *cis*: 8.12 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 5.81 (m, 1H), 4.98 (m, 2H), 4.79 (m, 1H), 3.70 - 4.03 (m, 4H), 2.35 (m, 1H), 1.10 - 2.15 (m, 9H).

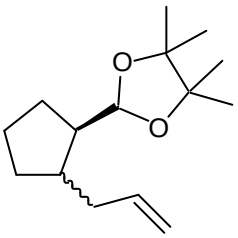
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 137.9/138.5, 115.2/115.0, 107.1/105.5, 65.0/64.8, 47.8/45.5, 40.6/40.8, 39.8/34.2, 32.4/30.8, 27.3/25.7, 23.1/24.8.

IR (Film): 2981 (s), 1658 (m), 1493 (m), 1321 (s), 981 (m), 912 (m), 809 (s), 590 (w).

MS (EI): 181 (2, $M^+ - H$), 139 (5), 120 (4), 113 (4), 99 (5), 73 (100), 55 (2).

HRMS für $C_{11}H_{17}O_2$ ber.: 181.1229
gef.: 181.1243

Darstellung von 2-(2-Prop-2-enylcyclopentyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolan (61)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **60** (0.196 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **61** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.155 g, 0.65 mmol, 65 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 60 : 40.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.51 min, *cis*: 8.56 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 5.78 (m, 1H), 4.94 (m, 2H), 4.85 (m, 1H), 2.37 (m, 1H), 1.09 - 2.15 (brm, 9H), 1.17 (s, 12H).

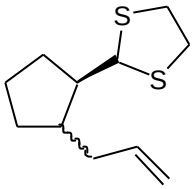
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 138.1/138.7, 115.0/114.9, 103.9/101.7, 81.4/81.4, 81.3/81.2, 49.7/48.3, 40.5/40.4, 39.8/39.8, 32.0/33.9, 28.2/30.4, 24.6/26.1, 24.4/24.4, 24.0/24.2, 22.2/22.8, 22.2/22.1.

IR (Film): 2976 (s), 1640 (m), 1444 (m), 1366 (m), 1159 (vs), 994 (m), 909 (m), 739 (w).

MS (EI): 237 (5, $M^+ - H$), 223 (2), 195 (3), 129 (100), 122 (4), 101 (51), 83 (47), 67 (6), 55 (7).

HRMS für $C_{15}H_{25}O_2$ ber.: 238.1933
gef.: 238.1927

Darstellung von 2-(2-Prop-2-enylcyclopentyl)-1,3-dithiolan (63)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **62** (0.172 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **63** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.126 g, 0.59 mmol, 59 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 72 : 28.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 9.41 min, *cis*: 9.31 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 5.74 (m, 1H), 5.00 (m, 2H), 4.43 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H, *trans*), 4.64 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, *cis*), 3.18 (m, 4H), 1.20 - 2.43 (brm, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$, als *trans*- und *cis*-Diastereomerengemisch): 137.7/137.4, 115.6/115.5, 58.8/58.8, 55.8/55.8, 51.7/51.1, 42.0/44.8, 38.4/39.7, 38.5/38.4, 33.0/32.2, 30.1/29.7, 22.5/24.3.

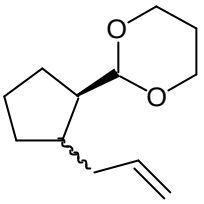
IR (Film): 3073 (m), 2868 (vs), 1639 (m), 1438 (w), 1275 (w), 993 (m), 911 (s), 852 (w).

MS (EI): 214 (7, M^+), 186 (72), 153 (22), 121 (15), 105 (100), 79 (9), 67 (6).

HRMS für $C_{11}H_{18}S_2$ ber.: 214.0850
gef.: 214.0847

$C_{11}H_{18}S_2$ (214.39)	ber.:	**C**	61.61	**H**	8.46
	gef.:	**C**	61.94	**H**	8.82

Darstellung von 2-(2-Prop-2-enylcyclopentyl)-1,3-dioxan (65)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **64** (0.154 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **65** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.122 g, 0.62 mmol, 62 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 80 : 20.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.39 min, *cis*: 8.29 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.77 (m, 1H), 4.97 (m, 2H), 4.40 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.07 (m, 2H), 3.73 (td, *J* = 12.4 Hz, *J* = 2.7 Hz, 2H), 2.25 (m, 1H), 2.06 (m, 3H), 1.20 - 1.86 (brm, 8H).

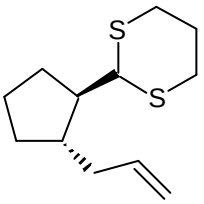
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.6, 114.9, 103.8, 66.8, 66.7, 49.6, 40.0, 33.8, 30.5, 25.9, 25.7, 22.8.

IR (Film): 2958 (s), 1640 (m), 1378 (m), 1240 (m), 1145 (vs), 1103 (s), 996 (s), 909 (m), 855 (w).

MS (EI): 196 (5, M^+), 153 (20), 120 (21), 95 (7), 87 (100), 79 (5), 67 (7), 59 (6).

HRMS für $C_{12}H_{19}O_2$ ber.: 196.1463
gef.: 196.1432

Darstellung von (±)-2-(2-Prop-2-enylcyclopentyl)-1,3-dithian (67)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **66** (0.186 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **67** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.157 g, 0.69 mmol, 69 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 9.74 min, *cis*: 9.64 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.67 (m, 1H), 4.95 (m, 2H), 3.91 (d, *J* = 10.2 Hz, 1H), 2.79 (m, 4H), 2.26 (m, 1H), 1.95 - 2.19 (m, 3H), 1.18 - 1.94 (brm, 8H).

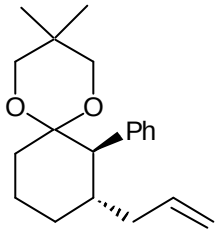
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 137.7, 115.3, 49.6, 47.8, 39.7, 31.7, 30.3, 29.0, 27.8, 25.8, 21.4.

IR (Film): 3073 (m), 2871 (vs), 1639 (m), 1422 (s), 1275 (m), 1183 (w), 993 (m), 910 (s), 780 (m), 683 (w).

MS (EI): 228 (66, M^+), 195 (7), 185 (8), 153 (22), 119 (100), 106 (56), 91 (14), 79 (21).

HRMS für $C_{12}H_{20}S_2$	ber.:	228.1006			
	gef.:	228.1002			
$C_{12}H_{20}S_2$ (228.42)	ber.:	**C**	63.10	**H**	8.83
	gef.:	**C**	63.14	**H**	9.10

Darstellung von (±)-3,3-Dimethyl-1,5-dioxa-7-phenyl-8-prop-2-enylspiro[5.5]undecan (72)



Gemäß AAV 4 wurde das geschützte Keton **70** (0.258 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **72** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.183 g, 0.61 mmol, 61 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 98 : 2.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 10.33 min, *cis*: 10.15 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.25 (m, 5H), 5.70 (m, 1H), 4.87 (m, 2H), 3.64 (m, 2H), 3.27 (dd, *J* = 11.1 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.09 (dd, *J* = 11.1 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H), 2.85 (dm, *J* = 13.3 Hz, 1H), 2.43 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H), 2.17 (m, 1H), 1.93 (m, 2H), 1.40 - 1.76 (m, 3H), 1.01 - 1.19 (m, 2H), 0.61 (s, 3H), 0.41 (s, 3H).

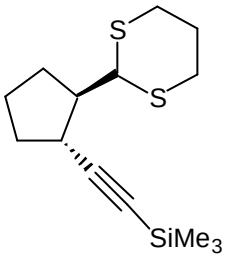
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.6, 136.9, 126.9, 125.8, 115.7, 98.6, 69.8, 58.7, 38.8, 37.7, 31.5, 29.8, 27.4, 22.2, 22.1, 21.5.

IR (Film): 2952 (s), 1640 (m), 1496 (m), 1470 (m), 1362 (m), 1114 (vs), 908 (m), 757 (w), 703 (m).

MS (EI): 300 (62 , M^+), 285 (10), 259 (71), 209 (100), 141 (42), 128 (39), 115 (17), 91 (42), 69 (21), 55 (8).

HRMS für $C_{20}H_{28}O_2$ ber.: 300.2089
gef.: 300.2074

Darstellung von (±)-2-[2-(3,3-Dimethyl-3-silabut-1-inyl)cyclopentyl]-1,3-dithiolan (73)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **66** (0.186 g, 1.00 mmol) mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.531 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 20 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **73** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.185 g, 0.65 mmol, 65 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 94 : 6.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 10.00 min, *cis*: 10.11 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.14 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 3.05 (tm, *J* = 5.3 Hz, 1H), 2.86 (m, 4H), 2.10 (m, 2H), 1.87 (m, 4H), 1.59 (m, 3H), 0.16 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 107.5, 87.4, 50.5, 48.2, 35.1, 32.5, 30.1, 30.1, 28.3, 26.0, 22.5, 0.2.

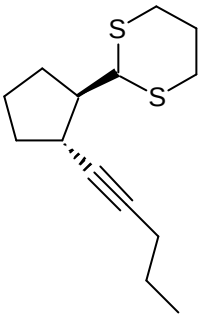
IR (Film): 2897 (vs), 2163 (s), 1448 (w), 1422 (m), 1248 (s), 910 (m), 841 (vs), 759 (s), 698 (w).

MS (EI): 284 (69, M^+), 256 (8), 237 (14), 209 (22), 195 (71), 179 (21), 137 (14), 119 (100), 73 (78).

HRMS für $C_{14}H_{24}SiS_2$ ber.: 284.1089
gef.: 284.1080

$C_{14}H_{24}SiS_2$ (284.56)	ber.:	**C**	59.09	**H**	8.50
	gef.:	**C**	59.11	**H**	8.11

Darstellung von (±)-2-(2-Pent-1-inylcyclopentyl)-1,3-dithiolan (74)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Aldehyd **66** (0.186 g, 1.00 mmol) mit 1-Brom-1-pentin (0.441 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 20 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **74** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.168 g, 0.66 mmol, 66 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 10.28 min, *cis*: 10.40 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.12 (d, *J* = 11.1 Hz, 1H), 2.99 (m, 1H), 2.81 (m, 4H), 1.97 - 2.20 (brm, 4H), 1.68 - 1.96 (brm, 5H), 1.42 - 1.66 (brm, 4H), 0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 83.1, 80.1, 50.2, 48.4, 34.2, 32.7, 30.0, 29.9, 28.1, 26.0, 22.5, 22.1, 20.8, 13.4.

IR (Film): 2932 (vs), 1422 (s), 1338 (m), 1242 (w), 1181 (m), 999 (w), 908 (m), 780 (m), 683 (w).

MS (EI): 254 (6, M^+), 221 (7), 211 (8), 179 (51), 147 (36), 119 (100), 106 (14), 91 (15), 77 (8), 65 (5).

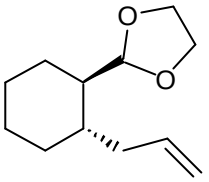
HRMS für $C_{14}H_{22}S_2$	ber.:	254.1163			
	gef.:	254.1181			
$C_{14}H_{22}S_2$ (254.46)	ber.:	**C**	66.08	**H**	8.71
	gef.:	**C**	65.92	**H**	8.70

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Reaktion optisch aktiver Dialkylzinkreagenzien mit Elektrophilen (AAV 5)

Ein 25 mL-Kolben wird auf –25 °C abgekühlt und mit frisch dargestelltem (–)-$IpcBH_2$ (1 M in THF, 1.1 mL, 1.10 mmol, 1.1 Äquiv.) bestückt. Das entsprechende Olefin (1 M in THF, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird nun langsam innerhalb von 1 h zugetropft. Bei –25 °C wird 2 Tage gerührt. Nach vollständiger Hydroborierung wird die Mischung eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h) und Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.69 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben. Die resultierende Mischung wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die Mischung wird nun erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.0 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 85 % ermittelt werden. Die Mischung wird eingeengt (0.1

mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.5 mL, 1.50 mmol, 1.5 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (5.00 mmol, 5 Äquiv.) in THF (2 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 2-((2*S*,1*R*)-2-Prop-2-enylcyclohexyl)-1,3-dioxolan (77)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.605 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **77** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.100 g, 0.51 mmol, 51 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 94 : 6.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.44 min, *cis*: 8.49 min.

$[a]_D^{20}$ = – 24.0 (c = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.80 (m, 1H), 5.10 (m, 3H), 3.87 (m, 4H), 2.40 (m, 1H), 2.02 (m, 1H), 1.39 - 1.85 (brm, 6H), 0.94 - 1.37 (brm, 4H).

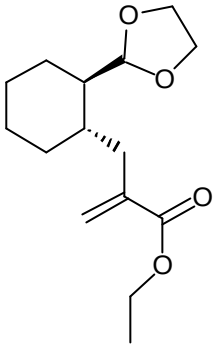
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 137.1, 115.9, 104.9, 65.0, 64.9, 44.1, 37.9, 37.8, 31.7, 25.8, 25.5, 24.6.

IR (Film): 2882 (vs), 1639 (m), 1449 (m), 1120 (s), 1038 (s), 910 (s), 824 (w).

MS (EI): 196 (2, M^+), 153 (21), 134 (6), 113 (3), 99 (4), 73 (100), 55 (3).

HRMS für $C_{12}H_{19}O_2$ ber.: 195.1385
gef.: 195.1372

Darstellung von Ethyl 2-[((1*S*,2*R*)-2-(1,3-dioxolan-2-yl)cyclohexyl)methyl]prop-2-enoat (78)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit Ethyl 2-(brommethyl)acrylat (0.965 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 3 d bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **78** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.140 g, 0.52 mmol, 52 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 9.72 min, *cis*: 9.78 min.

$[\alpha]_D^{20}$ = – 50.9 (c = 0.35, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.15 (m, 1H), 5.49 (brs, 1H), 5.00 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 4.20 (qd, *J* = 7.5 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 3.87 (m, 4H), 2.88 (dd, *J* = 14.2 Hz, *J* = 4.0 Hz, 1H), 1.97 (m, 1H), 1.50 - 1.85 (brm, 5H), 1.07 - 1.49 (brm, 4H), 1.29 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.87 (m, 1H).

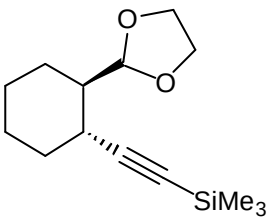
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 167.5, 139.7, 125.7, 105.2, 65.0, 64.8, 60.5, 45.1, 37.0, 36.2, 31.2, 25.4, 25.3, 24.9, 14.1.

IR (Film): 2929 (vs), 1717 (vs), 1628 (m), 1448 (m), 1300 (m), 1199 (s), 1122 (s), 1031 (m), 946 (m), 820 (w).

MS (EI): 268 (2, M^+), 239 (17), 223 (6), 195 (5), 153 (11), 73 (100).

HRMS für $C_{15}H_{24}O_4$ ber.: 268.1675
gef.: 268.1682

Darstellung von 4-((1*R*,2*R*)-2-(1,3-Dioxolan-2-yl)cyclohexyl)-2,2-dimethyl-2-silabut-3-in (79)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.885 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils

wurde die Reaktionsmischung 20 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **79** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.116 g, 0.46 mmol, 46 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.08 min.

$[a]_D^{20}$ = – 21.5 (c = 0.65, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.24 (d, *J* = 2.2 Hz ,1H), 3.91 (m, 4H), 2.28 (td, *J* = 11.1 Hz, *J* = 3.5 Hz, 1H), 2.00 (dm, *J* = 13.3 Hz, 1H), 1.61 - 1.82 (brm, 4H), 1.30 - 1.46 (brm, 1H), 1.04 - 1.28 (brm, 3H), 0.12 (s, 9H).

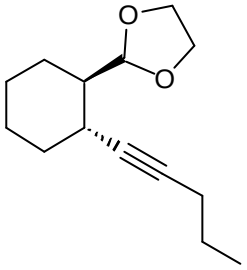
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 109.5, 104.8, 85.3, 65.3, 65.2, 45.0, 33.4, 31.9, 25.5, 24.9, 23.0, 0.2.

IR (Film): 2934 (s), 2171 (m), 1452 (w), 1249 (s), 1121 (s), 954 (m), 842 (vs), 759 (m), 659 (w).

MS (EI): 252 (4, M^+), 237 (3), 209 (4), 193 (5), 179 (41), 163 (4), 153 (8), 109 (4), 73 (100), 59 (4).

HRMS für $C_{14}H_{24}SiO_2$ ber.: 252.1546
gef.: 252.1546

Darstellung von 2-((1*R*,2*R*)-2-Pent-1-inylcyclohexyl)-1,3-dioxolan (80)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit 1-Brom-1-pentin (0.735 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 20 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **80** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.111 g, 0.50 mmol, 50 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 9.13 min, *cis*: 9.02 min.

$[a]_D^{20}$ = – 29.9 (c = 0.75, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.27 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 3.88 (m, 4H), 2.08 - 2.27 (brm, 3H), 1.98 (m, 1H), 1.57 - 1.81 (brm, 4H), 1.41 - 1.54 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.01 - 1.40 (brm, 4H), 0.87 - 0.99 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

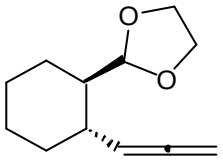
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 104.9, 82.6, 81.4, 65.3, 65.2, 45.5, 34.0, 31.2, 25.6, 25.0, 22.9, 22.5, 20.8, 13.4.

IR (Film): 2932 (vs), 1451 (m), 1233 (w), 1160 (s), 1119 (s), 1040 (s), 948 (m), 876 (w).

MS (EI): 222 (6, M^+), 193 (42), 179 (14), 149 (5), 91 (6), 73 (100), 65 (2), 55 (4).

HRMS für $C_{14}H_{22}O_2$ ber.: 222.1620
gef.: 222.1602

Darstellung von 2-((2*S*,1*R*)-2-Propa-1,2-dienylcyclohexyl)-1,3-dioxolan (81)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit Propargylbromid (0.595 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **81** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (97 mg, 0.50 mmol, 50 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 97 : 3.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.72 min, *cis*: 8.80 min.

$[a]_D^{20}$ = – 12.0 (c = 0.35, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.13 (qm, *J* = 6.6 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 4.67 (dd, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.8 Hz, 2H), 3.90 (m, 4H), 2.01 (m, 1H), 1.61 - 1.83 (brm, 4H), 1.53 (tm, *J* = 10.2 Hz, 1H), 1.10 - 1.33 (brm, 4H).

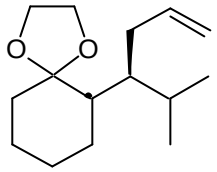
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 207.8, 105.0, 94.0, 75.2, 65.1, 45.5, 38.5, 33.7, 25.8, 25.3, 24.0.

IR (Film): 2855 (vs), 1953 (m), 1729 (w), 1450 (m), 1399 (m), 1120 (s), 1042 (s), 950 (s), 841 (m), 679 (w).

MS (EI): 194 (2, M^+), 179 (5), 151 (7), 125 (9), 112 (32), 99 (12), 91 (8), 73 (100), 65 (4), 55 (6).

HRMS für $C_{12}H_{18}O_2$ ber.: 194.1307
gef.: 194.1301

Darstellung von (6*S*)-6-[(1*S*)-1-(Methylethyl)but-3-enyl]-1,4-dioxaspiro[4.5]decan (87)



Gemäß AAV 5 wurde das geschützte Keton **85** (0.196 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.605 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **87** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.122 g, 0.51 mmol, 51 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.94 min, *cis*: 8.91 min.

$[a]_D^{20}$ = + 9.5 (c = 0.65, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.77 (m, 1H), 5.00 (m, 2H), 3.94 (m, 4H), 2.28 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 1.39 - 1.91 (m, 7H), 1.01 - 1.36 (m, 4H), 0.89 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.79 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H).

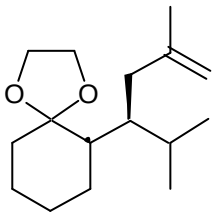
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.8, 115.3, 112.0, 64.6, 64.1, 45.9, 39.8, 35.9, 31.9, 26.9, 26.1, 25.6, 24.5, 24.1, 18.5.

IR (Film): 2936 (vs), 1639 (w), 1465 (m), 1126 (m), 1087 (s), 926 (s), 849 (w).

MS (EI): 238 (5, M^+), 207 (10), 197 (71), 141 (12), 113 (9), 99 (100), 91 (12), 81 (13), 67 (9), 55 (15).

HRMS für $C_{15}H_{26}O_2$ ber.: 238.1933
gef.: 238.1929

Darstellung von (6*S*)-6-[(1*S*)-3-Methyl-1-(methylethyl)but-3-enyl]-1,4-dioxaspiro [4.5]decan (88)



Gemäß AAV 5 wurde das geschützte Keton **85** (0.196 g, 1.00 mmol) mit Methallylbromid (0.675 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 2 d bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **88** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.159 g, 0.63 mmol, 63 %) erhalten.

Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 94 : 6 (quantitatives ^{13}C; z. B. *cis* = 146.0 ppm und *trans* = 145.7 ppm).

[a]$_D^{20}$ = + 8.3 (c = 0.73, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.75 (s, 1H), 4.68 (s, 1H), 3.93 (m, 4H), 2.33 (quint, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.83 - 2.00 (brm, 3H), 1.57 - 1.80 (brm, 4H), 1.69 (s, 3H), 1.41 - 1.51 (brm, 2H), 1.26 (td, *J* = 13.3 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1H), 0.92 - 1.99 (brm, 2H), 0.88 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.78 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.7, 111.7, 112.0, 64.0, 64.5, 45.2, 36.6, 35.9, 35.3, 26.8, 26.0, 25.2, 24.3, 24.0, 21.6, 18.2.

IR (Film): 2936 (vs), 1643 (m), 1448 (s), 1370 (m), 1277 (m), 1151 (s), 1138 (s), 1025 (s), 926 (s), 884 (s), 850 (w).

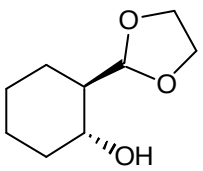
MS (EI): 252 (12, M^+), 209 (51), 197 (100), 153 (12), 141 (11), 125 (13), 99 (93), 81 (9), 69 (8), 55 (11).

HRMS für $C_{16}H_{28}O_2$ ber.: 252.2089
gef.: 252.2084

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur asymmetrischen Hydroborierung und oxidativen Aufarbeitung (AAV 6)

Ein 25 mL-Kolben wird auf –25 °C abgekühlt und mit frisch dargestelltem (–)-IpcBH_2 (1 M in THF, 1.1 mL, 1.10 mmol, 1.1 Äquiv.) bestückt. Das entsprechende Olefin (1 M in THF, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird nun langsam innerhalb von 1 h zugetropft. Bei –25 °C wird 2 Tage gerührt. Nach vollständiger Hydroborierung wird die Lösung auf 0 °C erwärmt. Nun werden langsam (je 40 min) nacheinander NaOH-Lösung (2 M in H_2O, 2.5 mL) und H_2O_2-Lösung (30 % in H_2O, 2.5 mL) zugetropft. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt und bei dieser Temperatur für 4 h nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) wird mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (1*R*,2*R*)-2-(1,3-Dioxolan-2-yl)cyclohexan-1-ol (82)



Gemäß AAV 6 wurde der geschützte Aldehyd **75** (0.154 g, 1.00 mmol) hydroboriert und oxidativ aufgearbeitet. Der Alkohol **82** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 4) gereinigt und als farbloses Öl (0.144 g, 0.84 mmol, 84 %) erhalten.

[a]$_D^{20}$ = – 9.3 (c = 0.60, $CHCl_3$).

GC (Chirasil-DEX CB): 98 °C konst.; 46.6 min und 49.4 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.76 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 3.90 (m, 4H), 3.58 (m, 1H), 2.00 (m, 1H), 1.45 - 1.93 (m, 4H), 0.98 - 1.41 (m, 4H).

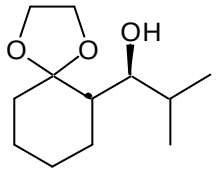
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 107.7, 70.5, 64.9, 64.4, 47.4, 34.1, 26.3, 24.8, 24.3.

IR (Film): 3468 (s), 2932 (vs), 1451 (s), 1161 (s), 1034 (s), 945 (m), 833 (w), 555 (w).

MS (EI): 171 (3, M^+ – H), 154 (3), 91 (10), 82 (7), 73 (100), 67 (5), 57 (4).

HRMS für $C_9H_{15}O_3$ ber.: 172.1099
gef.: 172.1096

Darstellung von (1*S*)-1-((6*S*)-1,4-Dioxaspiro[4.5]dec-6-yl)-2-methylpropan-1-ol (89)



Gemäß AAV 6 wurde das geschützte Keton **85** (0.196 g, 1.00 mmol) hydroboriert und oxidativ aufgearbeitet. Der Alkohol **89** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 4) gereinigt und als farbloses Öl (0.191 g, 0.89 mmol, 89 %) erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$ = – 14.6 (c = 0.70, $CHCl_3$).

GC (Chirasil-DEX CB): 40 °C (10 min) bis 140 °C (2 °C/min); 57.2 min und 57.8 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.03 (m, 4H), 3.70 (dd, *J* = 8.8 Hz, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.57 - 1.96 (m, 6H), 1.23 - 1.53 (m, 4H), 1.02 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.83 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H).

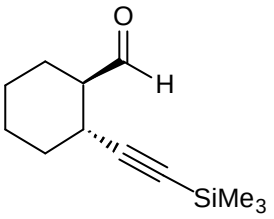
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 112.5, 74.4, 64.5, 63.5, 46.4, 34.1, 28.9, 26.3, 24.3, 23.5, 20.3, 13.7.

IR (Film): 3513 (s), 2870 (vs), 1462 (m), 1365 (m), 1258 (m), 1097 (s), 993 (m), 820(w), 537 (w).

MS (EI): 214 (4, M^+), 196 (4), 171 (72), 152 (10), 115 (7), 99 (100), 81 (11), 73 (8), 55 (9).

HRMS für $C_{12}H_{22}O_3$ ber.: 214.1569
gef.: 214.1591

Darstellung von (1*R*,2*R*)-2-(3,3-Dimethyl-3-silabut-1-inyl)cyclohexancarbaldehyd (83)



Das optisch aktive Produkt **79** (0.126 g, 0.50 mmol) wird in THF (9 mL) bei 0 °C vorgelegt. Nun wird langsam HCl-Lösung (5 % in H_2O, 9 mL) zugegeben. Die Lösung wird auf 35 °C erwärmt und dort für 16 h bis zur vollständigen Entschützung gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) wird mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt. Der freie Aldehyd **83** wird als farbloses Öl (96 mg, 0.46 mmol, 92 %) erhalten. Das gewünschte Produkt **83** wurde als ein Diastereomer erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$ = – 66.8 (c = 1.10, $CHCl_3$).

GC (Chirasil-DEX CB): 95 °C konst.; 23.9 min und 24.8 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 9.78 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 1.80 - 2.11 (m, 2H), 1.59 - 1.79 (m, 2H), 1.45 (m, 1H), 1.10 - 1.38 (m, 3H), 0.13 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 203.8, 108.0, 86.7, 54.0, 31.8, 30.3, 24.9, 24.5, 24.2, 0.0.

IR (Film): 2926 (vs), 2172 (m), 1729 (s), 1449 (m), 1249 (m), 1077 (w), 843 (s), 760 (m), 658 (w).

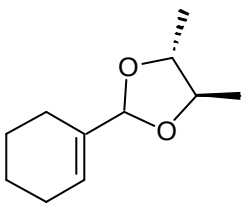
MS (EI): 208 (8, M^+), 193 (100), 179 (9), 163 (37), 135 (24), 91 (13), 75 (82), 59 (10).

HRMS für $C_{12}H_{20}SiO$	ber.:	208.1283
	gef.:	208.1278

3.2 Optisch aktive Edukte

3.2.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Darstellung von (4*R*,5*S*)-2-(1-Cyclohexen-1-yl)-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (90)



Gemäß AAV 1 Variante A wurde 1-Cyclohexen-1-carbaldehyd (1.10 g, 10.0 mmol) mit dem kommerziell erhältlichen optisch aktiven Diol (1.17 g, 13.0 mmol), Isopropoxytrimethylsilan (5.28 g, 40.0 mmol) und Trimethylsilyltriflat (0.03 g, kat.) in CH_2Cl_2 (15 mL) 10 h bei –20 °C gerührt. Es wurde noch 12 h bei RT nachgerührt. Das gewünschte Produkt **90** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.39 g, 7.6 mmol, 76 %) erhalten.

$[a]_D^{20}$ = – 15.3 (c = 0.90, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.98 (m, 1H), 5.34 (s, 1H), 3.71 (m, 2H), 2.14 (brm, 4H), 1.69 (brm, 4H), 1.38 (d, *J* = 5.7 Hz, 3H), 1.33 (d, *J* = 5.6 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 135.5, 128.3, 105.6, 79.7, 78.7, 24.8, 22.3, 22.1, 21.6, 17.2, 16.6.

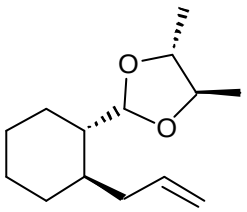
IR (Film): 2930 (vs), 1676 (w), 1376 (m), 1299 (m), 1191 (s), 1098 (vs), 974 (s), 928 (m), 838 (m), 691 (w).

MS (EI): 182 (98, M^+), 167 (5), 153 (93), 127 (34), 109 (76), 101 (41), 95 (24), 81 (100), 73 (45), 67 (71), 55 (73).

HRMS für $C_{11}H_{18}O_2$	ber.:	182.1307			
	gef.:	182.1302			
$C_{11}H_{18}O_2$ (182.26)	ber.:	**C**	72.49	**H**	9.95
	gef.:	**C**	72.16	**H**	10.33

3.2.2 Darstellung der Produkte

Darstellung von (4*R*,5*S*)-2-[(1*S*,2*R*)-2-Allylcyclohexyl]-4,5-dimethyl-1,3-dioxolan (96)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **90** (0.182 g, 1.00 mmol) nach asymmetrischer Hydroborierung mit (+)-$IpcBH_2$ mit Allylbromid (0.605 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **96** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.128 g, 0.57 mmol, 57 %) erhalten. Die Selektivität für den Angriff des Hydroborierungsreagenzes betrug 94 : 6 (quantitatives ^{13}C; z. B. 44.7 ppm und 44.5 ppm). Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 96 : 4 (quantitatives ^{13}C; z. B. *cis* = 45.0 ppm und *trans* = 44.5 ppm).

[a]$_D^{20}$ = + 9.5 (c = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.78 (m, 1H), 5.20 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 4.99 (m, 2H), 3.46 - 3.64 (brm, 2H), 2.35 (m, 1H), 1.97 - 2.08 (brm, 1H), 0.91 - 1.88 (brm, 10H), 1.24 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.21 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H).

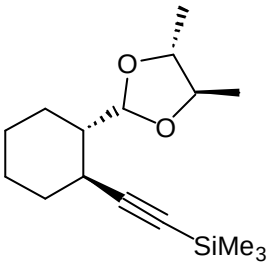
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 137.1, 115.8, 103.4, 79.5, 78.3, 44.5, 37.9, 37.5, 31.8, 25.8, 25.5, 24.8, 17.4, 16.7.

IR (Film): 2930 (vs), 2855 (vs), 1820 (w), 1639 (m), 1451 (m), 1381 (s), 1120 (s), 1084 (s), 995 (m), 909 (s), 811 (w), 593 (w).

MS (EI): 223 (3, M^+ – H), 135 (5), 121 (3), 101 (100), 73 (12), 55 (11).

HRMS für $C_{14}H_{24}O_2$ ber.: 224.1776
gef.: 224.1726

Darstellung von ({(1*S*,2*S*)-2-[(4*R*,5*S*)-4,5-Dimethyl-1,3-dioxolan-2-yl]cyclohexyl}ethinyl)(trimethyl)silan (97)



Gemäß AAV 5 wurde der geschützte Aldehyd **90** (0.182 g, 1.00 mmol) nach asymmetrischer Hydroborierung mit (+)-IpcBH$_2$ mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.885 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 24 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **97** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.146 g, 0.52 mmol, 52 %) erhalten. Die Selektivität für den Angriff des Hydroborierungsreagenzes betrug 94 : 6 (quantitatives ^{13}C; z. B. 23.4 ppm und 23.1 ppm). Das *trans* : *cis* Verhältnis war > 98 : 2.

[a]$_D^{20}$ = + 7.2 (c = 0.25, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.41 (d, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.46 - 3.61 (m, 2H), 2.25 (tm, *J* = 11.1 Hz, 1H), 1.97 (m, 1H), 1.07 - 1.82 (brm, 8H), 1.26 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 1.21 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.12 (s, 9H).

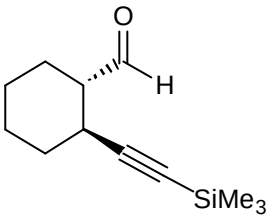
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 109.9, 103.7, 85.2, 79.4, 78.6, 45.5, 33.4, 31.8, 25.5, 25.0, 23.4, 17.1, 16.5, 0.2.

IR (Film): 2943 (s), 2132 (m), 1467 (w), 1246 (s), 1234 (s), 989 (m), 856 (vs), 734 (m), 678 (w).

MS (EI): 280 (5, M^+), 221 (3), 207 (18), 181 (11), 135 (4), 101 (100), 73 (23), 55 (7).

HRMS für $C_{16}H_{27}O_2Si$ ber.: 279.1780
gef.: 279.1781

Darstellung von (1*S*,2*S*)-2-(3,3-Dimethyl-3-silabut-1-inyl)cyclohexancarbaldehyd (*ent*-83)



Das optisch aktive Produkt **97** (0.140 g, 0.50 mmol) wird in THF (9 mL) bei 0 °C vorgelegt. Nun wird langsam HCl-Lösung (10 % in H_2O, 9 mL) zugegeben. Die Lösung wird auf 55 °C erwärmt und bei dieser Temperatur für 18 h bis zur vollständigen Entschützung gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) wird mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt. Der freie Aldehyd *ent*-**83** wird als farbloses Öl (84 mg, 0.41 mmol, 81 %) erhalten. Das gewünschte Produkt *ent*-**83** wurde als ein Diastereomer erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$ = + 69.5 (c = 1.05, $CHCl_3$).

GC (Chirasil-DEX CB): 95 °C konst.; 23.9 min und 24.8 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 9.78 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 1.80 - 2.11 (m, 2H), 1.59 - 1.79 (m, 2H), 1.45 (m, 1H), 1.10 - 1.38 (m, 3H), 0.13 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 203.8, 108.0, 86.7, 54.0, 31.8, 30.3, 24.9, 24.5, 24.2, 0.0.

IR (Film): 2926 (vs), 2172 (m), 1729 (s), 1449 (m), 1249 (m), 1077 (w), 843 (s), 760 (m), 658 (w).

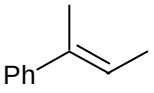
MS (EI): 208 (8, M^+), 193 (100), 179 (9), 163 (37), 135 (24), 91 (13), 75 (82), 59 (10).

HRMS für $C_{12}H_{20}SiO$ ber.: 208.1283
gef.: 208.1281

4 Experimente zur Reaktion der Zinkverbindungen mit Heteroatom-Elektrophilen

4.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Darstellung von [(1*E*)-1-Methyl-1-propenyl]benzol (*E*-35)[40,146]



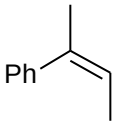
Gemäß AAV 2 wurde (2*E*)-2-Brom-2-buten (2.70 g, 20.0 mmol) in THF (20 mL) mit Iodbenzol (4.08 g, 20.0 mmol), $Pd(dba)_2$ (0.700 g, 1.20 mmol) und PPh_3 (0.640 g, 2.40 mmol) in THF (20 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 55 °C gerührt. Das gewünschte Produkt *E*-**35** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.12 g, 16.0 mmol, 80 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.17 - 7.36 (m, 5H), 5.56 (qd, *J* = 3.5 Hz, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.01 (d, *J* = 1.6 Hz, 3H), 1.60 (d, *J* = 4.0 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.9, 136.8, 128.0, 126.4, 121.6, 25.4, 14.9.

MS (EI): 132 (82, M^+), 117 (100), 103 (10), 91 (34), 77 (13).

Darstellung von [(1*Z*)-1-Methyl-1-propenyl]benzol (*Z*-35)[40,146]



Gemäß AAV 2 wurde (2*Z*)-2-Brom-2-buten (1.00 g, 7.4 mmol) in THF (8 mL) mit Iodbenzol (1.51 g, 7.4 mmol), $Pd(dba)_2$ (0.257 g, 0.44 mmol) und PPh_3 (0.235 g, 0.88 mmol) in THF (8 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 55 °C gerührt. Das gewünschte Produkt *Z*-**35** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (0.79 g, 6.0 mmol, 81 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.22 - 7.38 (m, 5H), 5.86 (q, *J* = 4.5 Hz, 1H), 2.02 (s, 3H), 1.78 (d, *J* = 4.5 Hz, 3H).

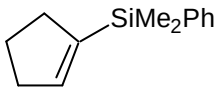
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.0, 135.5, 128.1, 126.4, 125.5, 122.4, 15.5, 14.3.

MS (EI): 132 (82, M^+), 131 (27), 117 (100), 115 (32), 91 (34), 77 (13).

---

[146] M. Bianchi, U. Matteoli, P. Frediani, G. Menchi, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 317.

Darstellung von 2-(1-Cyclopenten-1-yl)-2-phenyltrisilan (107)[102]



Zu einer Lösung von 1-Iod-1-cyclopenten[147] (1.94 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (12 mL) wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 12.5 mL, 20.0 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird Dimethylphenylchlorosilan (2.56 g, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wird noch 4 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **107** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (1.39 g, 6.9 mmol, 69 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.18 - 7.37 (m, 5H), 5.91 (m, 1H), 2.24 (m, 4H), 1.67 (m, 2H), 0.21 (s, 3H), 0.20 (s, 3H).

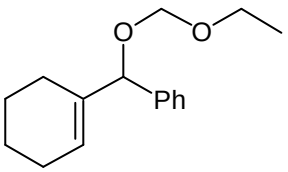
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 142.6, 142.4, 138.8, 133.8, 128.8, 127.7, 36.0, 35.1, 24.1, – 3.0.

MS (EI): 202 (41, M^+), 187 (100), 159 (43), 135 (32), 121 (12), 105 (11), 67 (2).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Schützung sekundärer Alkohole mit EOM-Cl oder MEM-Cl (AAV 7)[69]

Der freie Alkohol (1 Äquiv.) wird in CH_2Cl_2 bei 0 °C vorgelegt. Nun werden nacheinander Diisopropylethylamin (2 Äquiv.) und MEM- bzw. EOM-Cl (2 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wird noch 12 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von [1-Cyclohexen-1-yl(ethoxymethoxy)methyl]benzol (117)[40]



Gemäß AAV 7 wurde Cyclohexyl(phenyl)methanol[148] (1.88 g, 10.0 mmol) mit Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (15 mL) deprotoniert und dann weiter mit EOM-Cl (1.89 g, 20.0 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **117** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.89 g, 7.7 mmol, 77 %) erhalten.

---

[147] K. Lee, D. F. Wiemer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2433.
[148] K. Takai, K. Kimura, T. Kuroda, T. Hiyama, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5281.

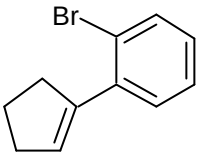
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.16 - 7.35 (m, 5H), 5.70 (m, 1H), 4.95 (s, 1H), 4.55 - 4.69 (m, 2H), 3.50 (q, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.40 - 2.00 (brm, 8H), 1.09 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.8, 137.1, 128.9, 128.1, 127.9, 125.7, 92.1, 81.1, 63.3, 25.1, 23.8, 22.4, 15.1.

IR (Film): 3027 (m), 2929 (s), 1493 (m), 1448 (m), 1107 (m), 1037 (vs), 701 (s).

MS (EI): 246 (1, M^+), 200 (12), 170 (100), 142 (21), 129 (40), 105 (64), 91 (39), 57 (81).

Darstellung von 1-Brom-2-(1-cyclopenten-1-yl)benzol (104)[149]



Gemäß AAV 2 wurde 1-Iod-1-cyclopenten[147] (1.36 g, 7.0 mmol) in THF (7 mL) mit 1-Brom-2-iodbenzol (1.98 g, 7.0 mmol), $Pd(dba)_2$ (0.245 g, 0.42 mmol) und PPh_3 (0.224 g, 0.84 mmol) in THF (7 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 55 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **104** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloser Feststoff (1.33 g, 6.0 mmol, 85 %) erhalten.

Smp.: 62 °C.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.14 (brm, 4H), 5.88 (m, 1H), 2.67 (m, 2H), 2.47 (m, 2H), 1.95 (m, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.0, 140.3, 133.1, 131.1, 129.8, 128.0, 127.0, 122.1, 36.2, 33.4, 23.8.

IR (KBr): 2851 (s), 1658 (m), 1467 (s), 1024 (vs), 751 (vs), 643 (w).

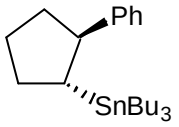
MS (EI): 223 (64), 143 (100), 128 (81), 115 (36), 102 (6), 63 (7).

HRMS für $C_{11}H_{11}Br$ ber.: 222.0044
gef.: 222.0027

4.2 Darstellung der Produkte

Darstellung von (±)-Tributyl(2-phenylcyclopentyl)stannan (105)

[149] G. W. Morrow, T. M. Marks, D. L. Sear, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10115.



Gemäß AAV 4 wurde 1-Phenyl-1-cyclopenten (0.144 g, 1.00 mmol) mit Tributylzinnchlorid (0.977 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **105** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.283 g, 0.65 mmol, 65 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 93 : 7.

GC/MS: Säule A, 70 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.96 min, *cis*: 9.16 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.21 - 7.41 (m, 5H), 2.99 (m, 1H), 2.20 (m, 2H), 1.51 - 2.00 (m, 6H), 1.22 - 1.50 (m, 11H), 0.95 (t, J = 7.4 Hz, 9H), 0.75 (m, 6H).

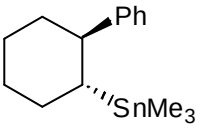
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 146.3, 128.2, 127.3, 125.9, 51.6, 36.9, 33.8, 31.5, 29.2, 27.5, 26.5, 13.6, 8.3.

IR (Film): 2953 (vs), 1602 (w), 1491 (m), 1453 (s), 1376 (m), 1072 (m), 756 (s), 699 (s), 526 (m).

MS (EI): 379 (M^+ – Bu, 97), 323 (10), 291 (21), 235 (98), 177 (100), 143 (60), 121 (31).

HRMS für $C_{19}H_{31}Sn$	ber.:	379.1460
	gef.:	379.1463

Darstellung von (±)-Trimethyl(2-phenylcyclohexyl)stannan (106)



Gemäß AAV 4 wurde 1-Phenyl-1-cyclohexen (0.158 g, 1.00 mmol) mit Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 3 mL, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **106** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.132 g, 0.41 mmol, 41 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.30 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.38 (m, 2H), 7.24 (m, 3H), 2.66 (m, 1H), 1.80 - 2.14 (m, 4H), 1.31 - 1.70 (m, 5H), – 0.23 (s, 9H).

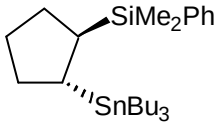
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.0, 128.4, 127.3, 126.2, 49.3, 37.9, 32.6, 31.4, 28.3, 27.3, – 11.1.

IR (Film): 3027 (m), 2848 (vs), 1603 (w), 1490 (m), 1444 (m), 1185 (w), 1050 (m), 978 (w), 756 (vs), 523 (s).

MS (EI): 309 (M^+ – CH_3, 100), 165 (30), 151 (24), 115 (10).

HRMS für $C_{14}H_{21}Sn$	ber.:	309.0693			
	gef.:	309.0691			
$C_{15}H_{24}Sn$ (323.06)	ber.:	**C**	55.77	**H**	7.49
	gef.:	**C**	55.47	**H**	7.64

Darstellung von (±)-Dimethyl(phenyl)[2-(tributylstannyl)cyclopentyl]silan (108)



Gemäß AAV 4 wurde **107** (0.202 g, 1.00 mmol) mit Tributylzinnchlorid (0.977 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **108** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.247 g, 0.50 mmol, 50 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 97 : 3 (quantitatives ^{1}H; z. B. *cis* = 0.31 ppm und *trans* = 0.18 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.42 (m, 2H), 7.23 (m, 3H), 1.11 - 1.87 (m, 20H), 0.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 9H), 0.62 (m, 6H), 0.18 (s, 3H), 0.17 (s, 3H).

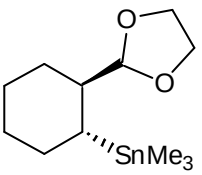
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.4, 133.9, 128.7, 127.6, 33.3, 29.4, 29.3, 28.3, 28.0, 27.5, 23.5, 13.7, 8.6, – 4.0, – 4.3.

IR (Film): 3069 (w), 2954 (vs), 1464 (m), 1247 (m), 1113 (m), 810 (s), 699 (s), 471 (w).

MS (EI): 437 (M^+ – Bu, 17), 291 (6), 235 (10), 177 (8), 135 (100).

HRMS für $C_{21}H_{37}SiSn$	ber.:	437.1659
	gef.:	437.1652

Darstellung von (±)-[2-(1,3-Dioxolan-2-yl)cyclohexyl](trimethyl)stannan (109)



Gemäß AAV 4 wurde **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 3 mL, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **109** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.226 g, 0.71 mmol, 71 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 60 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 11.16 min, *cis*: 11.20 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.52 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 3.75 - 3.99 (m, 4H), 1.62 - 1.95 (m, 5H), 1.05 - 1.39 (m, 5H), 0.00 (s, 9H).

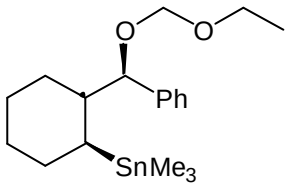
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 107.5, 64.8, 64.6, 44.5, 30.8, 29.0, 28.7, 26.9, 25.9, –9.5.

IR (Film): 2885 (vs), 1446 (w), 1402 (w), 1147 (m), 1077 (m), 1035 (m), 987 (m), 947 (w), 764 (s), 525 (s).

MS (EI): 305 ($M^+ - CH_3$, 31), 261 (9), 165 (100), 135 (57), 111 (31), 95 (83).

HRMS für $C_{11}H_{21}O_2Sn$	ber.:	305.0585			
	gef.:	305.0594			
$C_{12}H_{24}O_2Sn$ (319.03)	ber.:	**C**	45.18	**H**	7.58
	gef.:	**C**	45.41	**H**	7.62

Darstellung von (±)-{2-[(Ethoxymethoxy)(phenyl)methyl]cyclohexyl}(trimethyl)stannan (120)



Gemäß AAV 4 wurde **117** (0.246 g, 1.00 mmol) mit Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 3 mL, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **120** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.238 g, 0.58 mmol, 58 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1, und d. r. (2, 3) = 97 : 3 (quantitatives ^{1}H; z. B. 0.10 ppm und 0.06 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.25 (m, 5H), 4.51 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.41 (m, 2H), 3.59 (m, 1H), 3.33 (m, 1H), 1.94 (m, 2H), 1.30 - 1.61 (m, 5H), 1.19 (m, 2H), 1.06 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.82 (m, 1H), 0.10 (s, 9H).

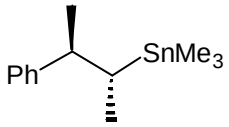
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.8, 127.9, 127.3, 92.7, 81.8, 63.3, 45.5, 29.9, 29.5, 27.9, 27.7, 24.8, 14.9, – 8.8.

IR (Film): 2918 (vs), 2349 (w), 1492 (m), 1446 (s), 1181 (m), 1024 (vs), 759 (s), 702 (s), 523 (s).

MS (EI): 397 (14, $M^+ - CH_3$), 269 (11), 193 (27), 165 (100), 129 (25), 104 (13).

$C_{19}H_{32}O_2Sn$ (411.17)	ber.:	**C**	55.50	**H**	7.84
	gef.:	**C**	55.87	**H**	7.84

Darstellung von Trimethyl[(1*S*,2*R*)-1-methyl-2-phenylpropyl]stannan (*anti*-121)



Gemäß AAV 5 wurde *Z*-**35** (0.132 g, 1.00 mmol) mit Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 5 mL, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt *anti*-**121** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.122 g, 0.41 mmol, 41 %) erhalten. Das *anti* : *syn* Verhältnis betrug 92 : 8.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *anti*: 8.56 min, *syn*: 8.64 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.28 (m, 2H), 7.19 (m, 3H), 2.82 (m, 1H), 1.52 (m, 1H), 1.31 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.20 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), – 0.20 (s, 9H).

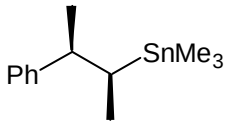
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.3, 128.3, 127.2, 126.0, 44.7, 29.0, 20.8, 15.6, – 10.6.

IR (Film): 2980 (s), 1570 (w), 1521 (m), 1399 (w), 1029 (w), 776 (s), 720 (vs), 514 (s).

MS (EI): 283 ($M^+ - CH_3$, 14), 162 (100), 150 (38), 135 (20), 117 (10), 105 (16), 91 (32).

HRMS für $C_{12}H_{19}Sn$	ber.:	281.0494
	gef.:	281.0498

Darstellung von Trimethyl[(1*R*,2*R*)-1-methyl-2-phenylpropyl]stannan (*syn*-121)



Gemäß AAV 5 wurde *E*-**35** (0.132 g, 1.00 mmol) mit Trimethylzinnchlorid (1 M in THF, 5 mL, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt *syn*-**121** wurde säulenchromatographisch

(SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.122 g, 0.41 mmol, 41 %) erhalten. Das *anti* : *syn* Verhältnis betrug 10 : 90.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *anti*: 8.56 min, *syn*: 8.64 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.36 (m, 2H), 7.25 (m, 3H), 2.85 (m, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.33 (d, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.05 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.11 (s, 9H).

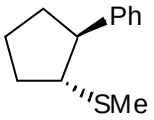
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 147.8, 128.2, 127.1, 125.8, 45.2, 29.6, 23.0, 17.1, –10.0.

IR (Film): 2958 (s), 1601 (w), 1451 (m), 1375 (w), 1187 (w), 1029 (w), 758 (s), 699 (vs), 523 (s).

MS (EI): 283 ($M^+ - CH_3$, 17), 162 (100), 150 (39), 135 (18), 117 (11), 105 (18), 91 (44).

HRMS für $C_{12}H_{19}Sn$	ber.:	281.0494			
	gef.:	281.0495			
$C_{13}H_{22}Sn$ (297.02)	ber.:	**C**	52.57	**H**	7.47
	gef.:	**C**	52.41	**H**	7.36

Darstellung von (±)-1-Methylthio-2-phenylcyclopentan (110)



Gemäß AAV 4 wurde 1-Phenyl-1-cyclopenten (0.144 g, 1.00 mmol) mit *S*-Methyl methansulfonthioat (0.379 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **110** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.113 g, 0.59 mmol, 59 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 94 : 6.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.89 min, *cis*: 8.95 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.25 (m, 5H), 2.99 (q, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.89 (q, *J* = 7.8 Hz, 1H), 2.21 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 1.66 - 1.90 (m, 4H).

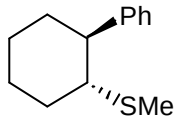
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.3, 128.4, 127.3, 126.3, 53.3, 53.1, 35.1, 33.9, 24.2, 14.7.

IR (Film): 2916 (s), 1602 (w), 1493 (m), 1451 (m), 1307 (w), 1231 (w), 1030 (w), 759 (s), 699 (vs), 531 (m).

MS (EI): 192 (M^+, 31), 144 (100), 129 (69), 115 (34), 91 (31).

HRMS für $C_{12}H_{16}S$	ber.:	192.0973					
	gef.:	192.0980					
$C_{12}H_{16}S$ (192.32)	ber.:	**C**	74.94	**H**	8.39	**S**	16.67
	gef.:	**C**	74.91	**H**	8.45	**S**	17.16

Darstellung von (±)-1-Methylthio-2-phenylcyclohexan (111)



Gemäß AAV 4 wurde 1-Phenyl-1-cyclohexen (0.158 g, 1.00 mmol) mit *S*-Methyl methansulfonthioat (0.379 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **111** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.105 g, 0.51 mmol, 51 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.20 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.59 (m, 5H), 2.71 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.29 (m, 1H), 1.92 (m, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.32 - 1.69 (m, 5H).

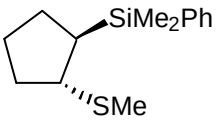
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.2, 128.3, 127.4, 126.4, 50.8, 50.0, 36.0, 34.0, 26.8, 26.3, 13.4.

IR (Film): 3028 (m), 2927 (vs), 1601 (w), 1493 (m), 1446 (m), 1068 (w), 756 (m), 698 (s), 532 (m).

MS (EI): 206 (M^+, 100), 158 (82), 143 (19), 129 (25), 115 (18), 104 (10).

HRMS für $C_{13}H_{18}S$	ber.:	206.1129
	gef.:	206.1116

Darstellung von (±)-2-(1-Methyl-1-phenyl-1-silaethyl)-1-methylthiocyclopentan (112)



Gemäß AAV 4 wurde **107** (0.202 g, 1.00 mmol) mit *S*-Methyl methansulfonthioat (0.379 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **112** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.145 g, 0.58 mmol, 58 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 9.48 min, *cis*: 9.56 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.55 (m, 2H), 7.35 (m, 3H), 2.90 (m, 1H), 2.01 (s, 3H), 1.35 - 1.95 (m, 6H), 1.19 (m, 1H), 0.32 (s, 6H).

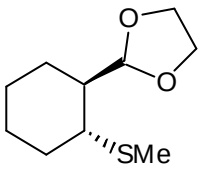
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.2, 134.0, 128.9, 127.7, 47.5, 35.1, 31.8, 28.3, 25.5, 15.0, – 3.8, – 4.4.

IR (Film): 3069 (m), 2952 (vs), 1879 (w), 1427 (s), 1299 (m), 1249 (s), 1111 (s), 878 (m), 832 (s), 734 (s), 700 (s), 650 (m), 474 (m).

MS (EI): 250 (M^+, 8), 235 (7), 203 (9), 167 (8), 135 (100), 107 (6), 91 (5).

HRMS für $C_{14}H_{22}SSi$ ber.: 250.1211
gef.: 250.1227

Darstellung von (±)-2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-1-methylthiocyclohexan (113)



Gemäß AAV 4 wurde **75** (0.154 g, 1.00 mmol) mit *S*-Methyl methansulfonthioat (0.379 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **113** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.123 g, 0.61 mmol, 61 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 8.87 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.32 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 3.68 (m, 4H), 2.51 (td, J = 10.5 Hz, J = 3.4 Hz, 1H), 2.09 (m, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.85 (m, 1H), 1.71 (m, 3H), 1.15 - 1.49 (m, 4H).

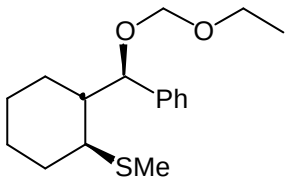
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 103.9, 65.2, 65.1, 45.8, 44.4, 33.6, 26.1, 24.8, 23.8, 13.0.

IR (Film): 2920 (vs), 1449 (m), 1202 (s) 1153 (m), 1118 (m), 1040 (m), 947 (m), 879 (w), 714 (w).

MS (EI): 202 (M^+, 41), 187 (7), 154 (23), 125 (21), 73 (100).

HRMS für $C_{10}H_{18}O_2S$ ber.: 202.1028
gef.: 202.1049

Darstellung von (±)-[(2-Methylthiocyclohexyl)phenylmethoxy]ethoxymethan (119)



Gemäß AAV 4 wurde **117** (0.246 g, 1.00 mmol) mit *S*-Methyl methansulfonthioat (0.379 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **119** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.156 g, 0.53 mmol, 53 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1, und d. r. (2, 3) = 96 : 4 (quantitatives ^{1}H; z. B. 4.66 ppm und 4.58 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.35 (m, 2H), 7.22 (m, 3H), 5.22 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H), 4.58 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.50 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.65 (m, 1H), 3.41 (m, 1H), 2.31 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 1.85 - 2.09 (m, 4H), 1.48 - 1.70 (m, 4H), 1.15 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.78 (m, 1H).

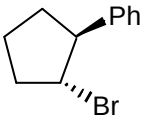
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.6, 128.3, 128.2, 127.7, 93.5, 77.4, 63.8, 46.2, 45.6, 32.2, 25.6, 25.5, 24.8, 15.5, 12.6.

IR (Film): 3030 (w), 2857 (vs), 1584 (w), 1493 (m), 1451 (s), 1390 (m), 1107 (s), 1026 (vs), 760 (m), 706 (s), 602 (w).

MS (EI): 294 (M^+, 4), 235 (100), 219 (11), 187 (19), 171 (59), 165 (31), 129 (60), 104 (43).

HRMS für $C_{17}H_{26}O_2S$ ber.: 294.1653
gef.: 294.1654

Darstellung von (±)-(2-Bromcyclopentyl)benzol (101)



Gemäß AAV 4 wurde 1-Phenyl-1-cyclopenten (0.144 g, 1.00 mmol) mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan (0.977 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **101** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.115 g, 0.51 mmol, 51 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis betrug 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.71 min, *cis*: 8.42 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.20 - 7.40 (m, 5H), 4.19 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H), 3.32 (q, *J* = 8.4 Hz, 1H), 2.43 (m, 1H), 2.10 - 2.30 (m, 2H), 1.71 - 2.10 (m, 3H).

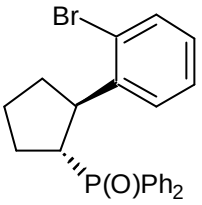
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 142.3, 128.5, 127.2, 126.8, 56.9, 56.0, 37.3, 32.7, 23.4.

IR (Film): 2963 (s), 1603 (w), 1493 (m), 1452 (m), 1224 (w), 1030 (w), 756 (s), 699 (vs), 527 (m).

MS (EI): 224 (M^+, 15), 145 (78), 129 (11), 117 (54), 103 (7), 91 (100).

HRMS für $C_{11}H_{13}Br$ ber.: 224.0201
gef.: 224.0238

Darstellung von [(1*S*,2*S*)-2-(2-Bromphenyl)cyclopentyl](diphenyl)phosphin oxid (103)



Ein 25 mL-Kolben wird auf –25 °C abgekühlt und mit frisch dargestelltem (–)-$IpcBH_2$ (1 M in THF, 1.1 mL, 1.10 mmol, 1.1 Äquiv.) bestückt. Das Olefin **104** (1 M in THF, 0.223 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird nun langsam innerhalb von 1 h zugetropft. Bei –25 °C wird 2 Tage gerührt. Nach vollständiger Hydroborierung wird die Mischung eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h) und Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.69 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben. Die resultierende Mischung wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die Mischung wird nun erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.0 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink-Umsatz > 85 % ermittelt werden. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 3 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und unter Argon zentrifugiert. Die überstehende klare Lösung wird in einen 25 mL-Kolben überkanüliert, auf 0 °C gekühlt und langsam mit PPh_2Cl (0.884 g, 4.00 mmol, 4 Äquiv.) versetzt. Es wird 4 d bei RT gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 30 % H_2O_2-Lösung (1 mL) wird 30 min bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit CH_2Cl_2 (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Produkt **103** wird säulenchromatographisch (SiO_2, CH_2Cl_2 : MeOH = 49 : 1) gereinigt und als farbloser Feststoff (0.191 g, 0.45 mmol, 45 %) erhalten. Das Produkt **103** wird als ein Diastereomer erhalten.

Smp.: 173 °C.

$[a]_D^{20}$ = – 15.0 (c = 0.80, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, CD_3OD): 8.84 (m, 2H), 8.49 (m, 6H), 8.05 - 8.49 (m, 5H), 7.85 (m, 1H), 4.95 (m, 1H), 4.39 (m, 1H), 3.12 (m, 3H), 2.49 - 2.95 (m, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, CD_3OD): 144.6, 134.6, 128.7 - 133.9 (m, 15C), 125.4, 45.8 (d, *J* = 15.0 Hz), 44.0 (d, *J* = 74.0 Hz), 38.5 (d, *J* = 7.7 Hz), 28.7, 27.2 (d, *J* = 6.6 Hz).

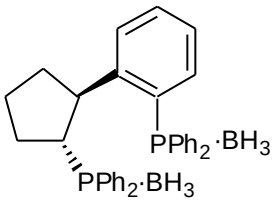
^{31}P-NMR (d/ppm, 81 MHz, CD_3OD): 38.7 (s).

IR (KBr): 2955 (m), 1591 (w), 1476 (m), 1434 (s), 1179 (vs), 1120 (s), 1021 (m), 754 (s), 723 (s), 700 (s), 554 (s).

MS (EI): 425 (M^+, 17), 345 (100), 229 (8), 202 (40).

HRMS für $C_{23}H_{23}BrOP$	ber.:	425.0670			
	gef.:	425.0627			
$C_{23}H_{22}BrOP$ (425.30)	ber.:	**C**	64.95	**H**	5.21
	gef.:	**C**	65.19	**H**	5.48

Darstellung von {(1*S*,2*S*)-2-[2-(Diphenylphosphin)phenyl]cyclopentyl}(diphenyl) phosphin-diboran (116b)



Das optisch aktive Phosphinoxid **103** (0.170 g, 0.40 mmol, 1 Äquiv.) wird in Toluol (9 mL) gelöst und mit Cl_3SiH (0.271 g, 2.00 mmol, 5 Äquiv.) für 12 h refluxiert. Nach dieser Zeit wird die Lösung eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h). Nun wird Toluol (10 mL) und entgaste wässrige KOH-Lösung (2 M in H_2O, 10 mL) zugegeben. Nach Entfernen der wässrigen Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet. Die Suspension wird unter Argon filtriert (Umkehrfritte). Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt (0.1 mm Hg, 25 °C, 1 h) und der farblose Rückstand in THF (6 mL) aufgenommen. Die Lösung wird auf –78 °C gekühlt und mit *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 0.30 mL, 0.48 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Nach 2 h bei dieser Temperatur wird $ClPPh_2$ (0.106 g, 0.48 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Langsames Aufwärmen auf RT (7 h) wird gefolgt von der Zugabe von $BH_3 \cdot DMS$ (0.304 g, 4.00 mmol, 10 Äquiv.). Die Lösung wird 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit CH_2Cl_2 (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (CH_2Cl_2 : Pentan = 1 : 1, dann CH_2Cl_2). Produkte **116b** (97 mg, 0.18 mmol, 46 %) und **116a** (63 mg, 0.12 mmol, 30 %) werden in getrennten Fraktionen als farblose Feststoffe (0.30 mmol, 76 % Gesamtausbeute) und jeweils ein Diastereomer erhalten.

Smp.: 291 °C.

$[a]_D^{20}$ = – 10.8 (c = 1.85, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.00 - 7.60 (m, 24H), 4.22 (m, 1H), 3.32 (m, 1H), 0.00 - 2.00 (m, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 150.5 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 2.8 Hz), 119.5 - 142.7 (m, 29C), 43.7 (d, *J* = 24.2 Hz), 37.9 (d, *J* = 6.1 Hz), 37.9 (d, *J* = 35.8 Hz), 28.6 (d, *J* = 3.4 Hz), 24.0 (d, *J* = 5.7 Hz).

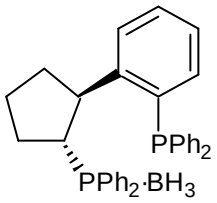
^{31}P-NMR (d/ppm, 81 MHz, $CDCl_3$): 25.1 (brs), 20.8 (brs).

IR (KBr): 3436 (s), 2956 (m), 2386 (s), 1629 (w), 1482 (w), 1436 (vs), 1105 (s), 1062 (s), 739 (s), 696 (vs), 506 (m).

MS (EI): 527 (M^+ – BH_3, 14), 514 (10), 437 (51), 329 (100), 300 (24), 262 (9), 183 (16), 108 (9).

HRMS für $C_{35}H_{34}BP_2$ ber.: 527.2192
gef.: 527.2189

Darstellung von {(1*S*,2*S*)-2-[2-(Diphenylphosphin)phenyl]cyclopentyl}(diphenyl) phosphin-boran (116a)



Smp.: 184 °C.

$[a]_D^{20}$ = + 24.6 (c = 0.95, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.00 - 7.65 (m, 20H), 6.89 (m, 3H), 6.62 (m, 1H), 4.19 (m, 1H), 3.30 (m, 1H), 0.00 - 2.21 (m, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 150.5 (dd, *J* = 6.0 Hz, *J* = 2.9 Hz), 123.4 - 138.5 (m, 29C), 44.7 (d, *J* = 26.1 Hz), 40.7 (dd, *J* = 36.0 Hz, *J* = 6.4 Hz), 38.3 (d, *J* = 7.0 Hz), 29.7 (d, *J* = 5.5 Hz), 26.7 (d, *J* = 5.9 Hz).

^{31}P-NMR (d/ppm, 81 MHz, $CDCl_3$): 24.1 (brs), – 16.5 (s).

IR (KBr): 3435 (m), 2953 (m), 2385 (s), 1479 (w), 1435 (vs), 1107 (m), 1062 (m), 742 (s), 696 (vs), 504 (m).

MS (EI): 527 (8, M^+), 514 (9), 437 (48), 329 (100), 300 (34), 262 (11), 183 (17), 108 (16).

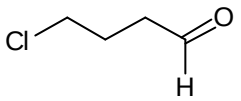
HRMS für $C_{35}H_{34}BP_2$ ber.: 527.2192
gef.: 527.2198

5 Experimente zum Bor-Zink Austausch nach substratdirigierter, diastereoselektiver Hydroborierung

5.1 Experimente mit Et_2BH als Hydroborierungsreagenz

5.1.1 Darstellung der Vorläufer

Darstellung von 4-Chlor-1-butanal (128)[89,91]



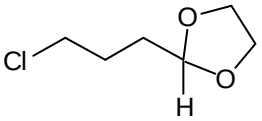
Zu PCC (44.6 g, 207 mmol, 1.5 Äquiv) in CH_2Cl_2 (250 mL) wird bei RT langsam eine Lösung von 4-Chlor-1-butanol (15.0 g, 138 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird noch 4 h bei RT nachgerührt und dann über Kieselgur und SiO_2 filtriert. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (250 mL) und Phasentrennung wird die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt **128** (10.5 g, 99 mmol, 72 %) wird ohne zusätzliche Reinigung weiter umgesetzt.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 9.82 (s, 1H), 3.60 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.65 (m, 2H), 2.11 (quint, *J* = 6.0 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 200.9, 44.1, 40.9, 24.8.

MS (EI): 106 (9, M^+), 77 (6), 70 (100), 63 (5), 51 (4).

Darstellung von 2-(3-Chlorpropyl)-1,3-dioxolan (129)[90,91]



Eine Lösung des Aldehyds **128** (10.5 g, 99 mmol, 1 Äquiv.), PTSA (0.3 g, kat.) und 1,2-Ethandiol (9.2 g, 149 mmol, 1.5 Äquiv.) in Benzol (120 mL) wird für 16 h am Wasserabscheider refluxiert. Das Lösungsmittel wird nun destillativ entfernt. Das gewünschte Produkt **129** wird nach Destillation als farblose Flüssigkeit (9.1 g, 60 mmol, 61 %) erhalten.

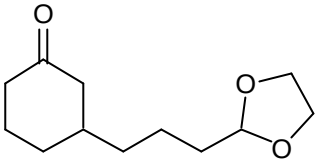
Sdp.: 70 °C, 9 mbar.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.91 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H), 3.97 (m, 2H), 3.87 (m, 2H), 3.61 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.35 (brs, 2H), 1.81 - 1.94 (brm, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 104.2, 65.3, 64.1, 45.2, 31.4, 27.4.

MS (EI): 149 (4, M^+ – H), 105 (2), 85 (3), 73 (100), 55 (2).

Darstellung von 3-[3-(1,3-Dioxolan-2-yl)propyl]cyclohexanon (130)[91]



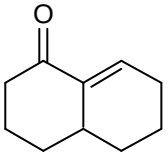
Zu Mg-Späne (2.4 g, 100 mmol, 3 Äquiv.) in THF (8 mL) wird langsam eine Lösung von **129** (4.95 g, 33.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) gegeben. Nach abgeschlossener Bildung des Grignard-Reagenzes (initiiert durch die Zugabe einiger Tropfen Dibromethans) wird die erhaltene Mischung auf –78 °C abgekühlt. Nun wird langsam eine Lösung von CuBr·DMS (1.63 g, 7.9 mmol, 0.24 Äquiv.) in DMS (16 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei –78 °C gerührt. Nun wird eine Lösung von 2-Cyclohexen-1-on (3.17 g, 33.0 mmol) in Et_2O (28 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : EtOAc = 4 : 1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **130** wird als farbloses Öl (5.11 g, 24.1 mmol, 73 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.84 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 3.97 (m, 2H), 3.84 (m, 2H), 2.11 - 2.48 (brm, 4H), 1.18 - 2.05 (brm, 11H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 211.9, 104.4, 64.9, 48.1, 41.5, 39.0, 36.4, 33.9, 31.1, 25.2, 21.4.

MS (EI): 212 (2, M^+), 169 (4), 159 (2), 73 (100), 55 (4).

Darstellung von 3,4,4a,5,6,7-Hexahydro-1(2*H*)-naphthalenon (131)[91]



Zu dem Keton **130** (2.12 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (40 mL) wird HCl-Lösung (1 M in H_2O, 34 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei 80 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : EtOAc = 3 : 1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **131** wird als farbloses Öl (1.26 g, 8.4 mmol, 84 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.73 (m, 1H), 2.56 (m, 1H), 1.15 - 2.40 (brm, 12H).

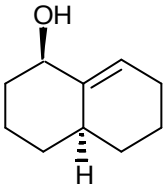
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 201.2, 139.9, 135.9, 40.2, 37.8, 31.6, 30.3, 26.2, 22.5, 21.4.

MS (EI): 150 (68, M^+), 135 (15), 132 (23), 122 (41), 117 (11), 107 (17), 104 (20), 94 (74), 79 (100), 66 (9).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die *Luche*-Reduktion a,b-ungesättigter Ketone (AAV 8)[92]

Das α,β-ungesättigten Keton (1 Äquiv.) wird in einer Lösung von $CeCl_3 \cdot 7\ H_2O$ (0.4 M in MeOH, 1 Äquiv.) bei RT vorgelegt. Nun wird langsam portionsweise $NaBH_4$ (1 Äquiv.) zugegeben. Es wird noch für 30 min bei RT nachgerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung geschüttet. Es wird nun mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Der gebildete Alkohol wird als Rohprodukt für Folgereaktionen eingesetzt.

Darstellung von (±)-1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1-naphthalenol (124)



Gemäß AAV 8 wurde das α,β-ungesättigten Keton **131** (1.50 g, 10.0 mmol) mit $NaBH_4$ (0.38 g, 10.0 mmol) reduziert. Der α,β-ungesättigte Alkohol **124** wurde als farbloses Öl (1.49 g, 9.8 mmol, 98 %) erhalten und als Rohprodukt weiter umgesetzt. Das Produkt **124** wurde als ein Diastereomer erhalten.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 8.17 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.69 (m, 1H), 3.96 (m, 1H), 0.97 - 2.12 (brm, 13H).

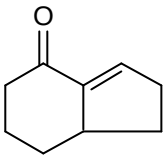
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.0, 115.7, 72.5, 37.2, 36.4, 34.7, 30.5, 25.2, 23.8, 21.1.

IR (Film): 3350 (s), 2854 (vs), 1671 (w), 1447 (s), 1354 (m), 1187 (w), 1103 (m), 1059 (m), 958 (m), 852 (m), 651 (w), 540 (w).

MS (EI): 152 (82, M^+), 134 (37), 123 (100), 110 (82), 91 (61), 81 (65), 67 (34), 55 (20).

HRMS für $C_{10}H_{16}O$ ber.: 152.1201
gef.: 152.1202

Darstellung von 1,2,5,6,7,7a-Hexahydro-4*H*-inden-4-on (134)[91]



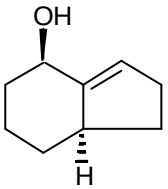
Zu Mg-Späne (2.4 g, 100 mmol, 3 Äquiv.) in THF (8 mL) wird langsam eine Lösung von kommerziell erhältlichem 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan (5.97 g, 33.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) gegeben. Nach abgeschlossener Bildung des Grignard-Reagenzes (initiiert durch die Zugabe einiger Tropfen Dibromethans) wird die erhaltene Mischung auf –78 °C abgekühlt. Nun wird langsam eine Lösung von CuBr·DMS (1.63 g, 7.9 mmol, 0.24 Äquiv.) in DMS (16 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei –78 °C gerührt. Nun wird eine Lösung von 2-Cyclohexen-1-on (3.17 g, 33.0 mmol) in Et_2O (28 mL) langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht auf RT aufgewärmt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird in THF (40 mL) aufgenommen und mit HCl-Lösung (1 M in H_2O, 34 mL) versetzt. Die Reaktionslösung wird für 16 h bei 40 °C gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : EtOAc = 3 : 1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **134** wird als farbloses Öl (2.83 g, 20.8 mmol, 63 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.55 (m, 1H), 2.81 (m, 1H), 1.05 - 2.50 (brm, 10H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 199.6, 145.1, 138.4, 45.8, 40.3, 33.1, 31.8, 31.6, 24.1.

MS (EI): 136 (4, M^+), 126 (2), 110 (100), 97 (51), 82 (34), 67 (21), 55 (2).

Darstellung von (±)-2,4,5,6,7,7a-Hexahydro-1*H*-inden-4-ol (125)



Gemäß AAV 8 wurde das α,β-ungesättigten Keton **134** (0.453 g, 3.33 mmol) mit $NaBH_4$ (0.126 g, 3.33 mmol) reduziert. Der α,β-ungesättigte Alkohol **125** wurde als farbloses Öl (0.450 g, 3.26 mmol, 98 %) erhalten und als Rohprodukt weiter umgesetzt. Das Produkt **125** wurde als ein Diastereomer erhalten.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 7.16 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.45 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 1.00 - 2.13 (brm, 11H).

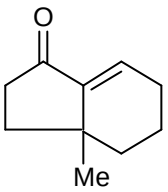
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 149.6, 118.5, 70.6, 45.6, 36.8, 34.9, 31.2, 30.5, 24.4.

IR (Film): 3259 (s), 2864 (vs), 1693 (w), 1367 (m), 1325 (w), 1213 (m), 1111 (m), 960 (m), 867 (m), 540 (w).

MS (EI): 138 (64, M^+), 110 (100), 95 (65), 79 (45), 67 (52), 55 (17).

HRMS für $C_9H_{14}O$ ber.: 138.1045
gef.: 138.1043

Darstellung von 3a-Methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (137)[94]



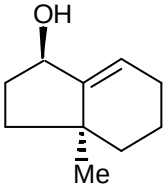
Zu einer Lösung von Propargylalkohol (2.52 g, 45.0 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (120 mL) bei –78 °C wird langsam *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 56.3 mL, 90.0 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Nachdem für 3 h bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird 2-Methylcyclohexanon (3.37 g, 30.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (30 mL) zugegeben. Es wird nun für 1 h bei –78 °C und für weiter 2 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird in MeOH (33 mL) aufgenommen und bei 0 °C mit konz. H_2SO_4-Lösung (33 mL) versetzt. Es wird noch für 2 h bei dieser Temperatur nachgerührt. Die Mischung wird nun mit ges. $NaHCO_3$-Lösung (200 mL) versehen. Es wird mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 7 : 1) gereinigt. Das gewünschte Produkt **137** wird als farbloses Öl (2.88 g, 19.2 mmol, 64 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.37 (t, J = 3.6 Hz, 1H), 1.20 - 2.50 (m, 10H), 1.08 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 206.9, 145.3, 131.4, 38.3, 36.1, 35.9, 35.1, 25.1, 24.6, 18.1.

MS (EI): 150 (42, M^+), 135 (32), 122 (33), 108 (75), 93 (88), 70 (100).

Darstellung von (±)-3a-Methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-ol (126)



Gemäß AAV 8 wurde das α,β-ungesättigten Keton **137** (1.50 g, 10.0 mmol) mit $NaBH_4$ (0.38 g, 10.0 mmol) reduziert. Der α,β-ungesättigte Alkohol **126** wurde als farbloses Öl (1.48 g, 9.7 mmol, 97 %) erhalten und als Rohprodukt weiter umgesetzt. Das Diastereomerenverhältnis betrug 75 : 25.

GC: 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 5.75 min und 5.92 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.61 (m, 1H), 4.60 (m, 1H), 1.10 - 2.23 (brm, 10H), 0.96 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 151.7, 117.7, 72.7, 38.4, 36.7, 32.7, 25.4, 25.1, 24.6, 18.7.

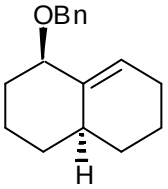
IR (Film): 3350 (s), 2932 (vs), 1648 (w), 1455 (m), 1352 (m), 1281 (w), 1056 (m), 985 (m), 794 (w).

MS (EI): 152 (3, M^+), 137 (100), 119 (12), 110 (13), 91 (11), 79 (9), 67 (6).

HRMS für $C_{10}H_{16}O$ ber.: 152.1201
gef.: 152.1203

5.1.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Darstellung von (±)-1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1-naphthalenyl benzyl ether (141)



Zu einer Suspension von NaH (60 % in Mineralöl, 0.25 g, 6.3 mmol, 1.25 Äquiv.) in THF (9 mL) wird eine Lösung des Alkohols **124** (0.76 g, 5.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (3 mL) gegeben. Es wird für 30 min bei RT gerührt. Nun wird Benzylbromid (1.03 g, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (4 mL) zugegeben. Die Suspension wird für 36 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **141** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.77 g, 3.2 mmol, 64 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.21 - 7.42 (m, 5H), 5.82 (m, 1H), 4.61 (m, 2H), 3.68 (m, 1H), 1.01 - 2.21 (brm, 13H).

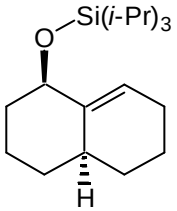
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.2, 139.3, 128.2, 127.2, 116.6, 79.8, 71.1, 36.5, 34.8, 34.4, 30.3, 25.2, 24.1, 20.9.

IR (Film): 3030 (m), 2926 (vs), 2855 (vs), 1705 (w), 1496 (m), 1454 (s), 1357 (m), 1073 (s), 855 (w), 733 (s), 696 (s).

MS (EI): 242 (6, M^+), 151 (36), 136 (35), 121 (5), 107 (7), 91 (100), 79 (13), 67 (11), 55 (4).

HRMS für $C_{17}H_{22}O$ ber.: 242.1671
gef.: 242.1672

Darstellung von (±)-(1,2,3,4,4a,5,6,7-Octahydro-1-naphthalenyloxy)(triisopropyl)silan (138)



Zu einer Lösung des Alkohols **124** (0.76 g, 5.0 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (30 mL) wird bei 0 °C Imidazol (0.85 g, 12.5 mmol, 2.5 Äquiv.) gegeben. Nachdem für 30 min bei dieser Temperatur gerührt wurde, wird TIPS-Cl (1.45 g, 7.5 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wird für 48 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit CH_2Cl_2 (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **138** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.97 g, 3.2 mmol, 63 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.83 (m, 1H), 4.02 (m, 1H), 1.00 - 2.03 (brm, 34H).

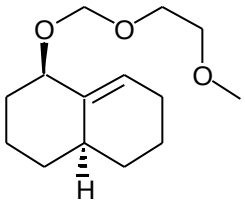
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.0, 117.1, 73.9, 38.4, 37.0, 35.2, 30.9, 25.7, 24.5, 21.5, 18.6, 12.9.

IR (Film): 2928 (vs), 1463 (m), 1242 (w), 1142 (s), 1115 (s), 967 (w), 882 (s), 804 (m), 680 (s), 518 (w).

MS (EI): 308 (2, M^+), 265 (100), 207 (4), 131 (65), 103 (42), 75 (21), 61 (8).

$C_{19}H_{36}SiO$ (308.57) ber.: **C** 73.95 **H** 11.76
gef.: **C** 73.87 **H** 11.39

Darstellung von (±)-1-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydro-naphthalen (139)



Gemäß AAV 7 wurde der Alkohol **124** (0.499 g, 3.28 mmol) mit Diisopropylethylamin (0.847 g, 6.56 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) deprotoniert und dann weiter mit MEM-Cl (0.817 g, 6.56 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **139** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.497 g, 2.06 mmol, 63 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.72 (m, 1H), 4.83 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.76 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.89 (m, 1H), 3.42 - 3.81 (m, 4H), 3.41 (s, 3H), 1.00 - 2.21 (brm, 13H).

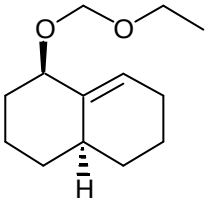
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.5, 116.9, 94.7, 77.8, 72.2, 67.2, 59.3, 36.9, 35.1, 35.1, 30.8, 26.2, 24.3, 21.3.

IR (Film): 2926 (vs), 2856 (vs), 1448 (m), 1176 (m), 1134 (s), 1115 (s), 1100 (s), 1048 (vs), 947 (w), 855 (w).

MS (EI): 240 (2, M^+), 164 (10), 151 (52), 135 (53), 107 (12), 89 (88), 79 (21), 59 (100).

HRMS für $C_{14}H_{24}O_3$ ber.: 240.1725
gef.: 240.1734

Darstellung von (±)-1-(Ethoxymethoxy)-1,2,3,4,4a,5,6,7-octahydronaphthalen (140)



Gemäß AAV 7 wurde der Alkohol **124** (0.90 g, 5.9 mmol) mit Diisopropylethylamin (1.53 g, 11.8 mmol) in CH_2Cl_2 (12 mL) deprotoniert und dann weiter mit EOM-Cl (1.12 g, 11.8 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **140** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.93 g, 4.4 mmol, 75 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.70 (m, 1H), 4.78 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.88 (m, 1H), 3.53 - 3.76 (brm, 2H), 1.54 - 2.11 (brm, 8H), 1.00 - 1.51 (brm, 5H), 1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

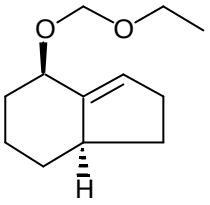
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.2, 116.5, 93.9, 63.2, 43.1, 36.6, 34.8, 34.7, 30.4, 25.2, 24.0, 21.0, 15.2.

IR (Film): 2927 (s), 1447 (w), 1390 (w), 1114 (m), 1099 (s), 1046 (vs), 947 (w), 847 (w), 629 (w).

MS (EI): 210 (12, M^+), 181 (11), 164 (23), 151 (17), 136 (100), 123 (78), 110 (61), 91 (62), 59 (56).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.31) ber.: **C** 74.24 **H** 10.54
gef.: **C** 74.60 **H** 10.84

Darstellung von (±)-4-(Ethoxymethoxy)-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden (150)



Gemäß AAV 7 wurde der Alkohol **125** (0.429 g, 3.11 mmol) mit Diisopropylethylamin (0.802 g, 6.22 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) deprotoniert und dann weiter mit EOM-Cl (0.588 g, 6.22 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **150** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.469 g, 2.39 mmol, 77 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.40 (m, 1H), 4.73 (m, 2H), 4.05 (m, 1H), 3.59 (m, 2H), 2.43 (m, 1H), 2.26 (m, 2H), 2.04 (m, 2H), 1.69 - 1.90 (m, 2H), 1.21 - 1.49 (m, 3H), 1.16 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.87 (m, 1H).

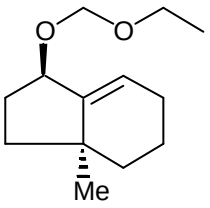
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 147.3, 119.6, 94.0, 75.7, 63.5, 46.3, 34.5, 31.6, 30.7, 30.1, 24.9, 15.5.

IR (Film): 2931 (m), 1603 (w), 1449 (m), 1375 (m), 1179 (m), 1108 (s), 1037 (vs), 970 (m), 814 (w), 735 (m), 699 (m).

MS (EI): 196 (6, M^+), 167 (5), 150 (92), 122 (98), 119 (56), 91 (78), 79 (82), 59 (100).

HRMS für $C_{12}H_{20}O_2$ ber.: 196.1463
gef.: 196.1470

Darstellung von (±)-1-(Ethoxymethoxy)-3a-methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden (151)



Gemäß AAV 7 wurde der Alkohol **126** (0.599 g, 3.94 mmol) mit Diisopropylethylamin (1.017 g, 7.88 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) deprotoniert und dann weiter mit EOM-Cl (0.745 g, 7.88 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **151** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.630 g, 2.99 mmol, 76 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.64 (m, 1H), 4.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.72 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.60 (m, 1H), 3.55 - 3.74 (brm, 2H), 1.99 - 2.20 (brm, 3H), 1.41 - 1.79 (brm, 6H), 1.17 - 1.31 (brm, 1H), 1.22 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.96 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.7, 118.7, 94.8, 77.4, 63.6, 39.7, 39.1, 37.0, 29.8, 25.8, 25.1, 19.3, 15.5.

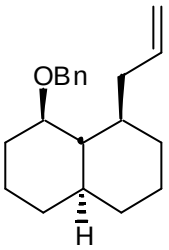
IR (Film): 2932 (s), 1678 (w), 1456 (w), 1390 (w), 1103 (s), 1046 (vs), 883 (w), 795 (w), 707 (w).

MS (EI): 210 (2, M^+), 195 (11), 181 (42), 135 (62), 121 (71), 107 (48), 97 (100), 79 (38), 59 (51).

$C_{13}H_{22}O_2$ (210.31)	ber.:	**C**	74.24	**H**	10.54
	gef.:	**C**	74.03	**H**	10.27

5.1.3 Darstellung der Produkte

Darstellung von (±)-1-Allyl-8-(benzyloxy)decahydronaphthalen (149)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Alkohol **141** (0.242 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **149** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.202 g, 0.71 mmol, 71 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 66 : 33 (quantitatives ^{13}C; z. B. 70.7 ppm und 70.5 ppm) und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.15 - 7.29 (m, 5H), 5.75 (m, 1H), 4.89 (m, 2H), 4.51 (s, 2H), 3.32 (m, 1H), 3.09 (m, 2H), 0.90 - 1.94 (brm, 15H).

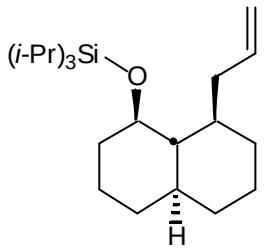
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.5, 138.8, 128.2, 127.2, 127.1, 114.0, 83.8, 70.5, 43.7, 42.3, 38.4, 36.2, 33.8, 31.5, 31.5, 27.3, 27.0, 21.0.

IR (Film): 3067 (w), 2921 (vs), 2856 (s), 1637 (m), 1447 (m), 1360 (m), 1093 (s), 1069 (s), 906 (m), 696 (s).

MS (EI): 284 (2, M^+), 255 (4), 193 (6), 175 (61), 147 (5), 135 (16), 91 (100), 80 (17), 67 (12).

HRMS für $C_{20}H_{28}O$	ber.:	284.2140
	gef.:	284.2157

Darstellung von (±)-[(8-Allyldecahydro-1-naphthalenyl)oxy](triisopropyl)silan (146)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Alkohol **138** (0.308 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **146** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 25 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.217 g, 0.62 mmol, 62 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 57 : 43 und d. r. (2, 3) > 98 : 2.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 11.92 min und 11.97 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.78 (m, 1H), 4.86 (m, 2H), 3.49 (m, 1H), 2.87 (m, 1H), 2.09 (m, 1H), 0.88 - 1.91 (brm, 36H).

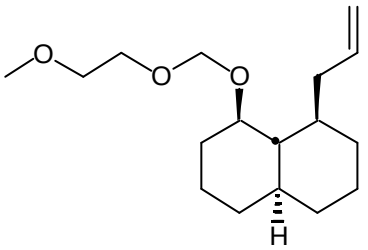
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.7, 114.9, 78.7, 53.3, 42.1, 41.6, 40.8, 38.2, 34.7, 34.5, 33.2, 25.8, 24.8, 18.7, 13.6.

IR (Film): 3073 (w), 2923 (vs), 2865 (s), 1638 (m), 1463 (m), 1365 (w), 1089 (s), 1064 (s), 883 (s), 781 (m), 681 (s), 562 (w).

MS (EI): 350 (1, M^+), 307 (94), 131 (100), 103 (32), 75 (24), 61 (9).

HRMS für $C_{22}H_{42}SiO$ ber.: 350.3005
gef.: 350.3004

Darstellung von (±)-1-Allyl-8-[(2-methoxyethoxy)methoxy]decahydronaphthalen (147)



Gemäß AAV 4 wurde der geschützte Alkohol **139** (0.240 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **147** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.166 g, 0.59 mmol, 59 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 67 : 33 und d. r. (2, 3) > 98 : 2.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.65 min und 10.69 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.78 (m, 1H), 4.88 (m, 2H), 4.76 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.65 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 3.42 - 3.74 (m, 4H), 3.33 (s, 3H), 3.29 (m, 1H), 2.42 (m, 1H), 0.81 - 2.21 (brm, 16H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.0, 115.5, 95.4, 83.5, 72.2, 67.8, 59.4, 51.1, 42.5, 42.1, 40.4, 34.7, 34.4, 34.2, 33.6, 26.2, 24.3.

IR (Film): 3072 (m), 2921 (vs), 2859 (vs), 1637 (m), 1447 (s), 1260 (m), 1200 (m), 1109 (vs), 1042 (vs), 906 (m), 803 (w), 660 (w).

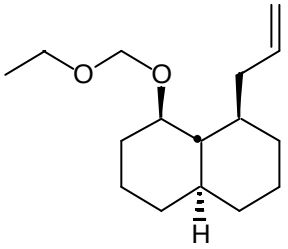
MS (EI): 281 (2, $M^+ - H$), 206 (8), 188 (10), 176 (21), 135 (75), 121 (21), 107 (19), 89 (100), 59 (94).

HRMS für $C_{17}H_{30}O_3$ ber.: 282.2195
gef.: 282.2146

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit CH_2Cl_2 als Co-Solvens und anschließendem Bor-Zink Austausch (AAV 9)

Zu einer Lösung des entsprechenden Olefins (1.00 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) in einem 25 mL-Kolben wird bei RT Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.41 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die resultierende Lösung wird für 48 h bei 25 °C gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 85 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv. bzw. 5.00 mmol, 5 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-1-Allyl-8-(ethoxymethoxy)decahydronaphthalen (148)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **140** (0.210 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung

über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **148** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.164 g, 0.65 mmol, 65 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 97 : 3 und d. r. (2, 3) > 98 : 2.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.41 min und 10.42 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.85 (m, 1H), 4.92 - 4.99 (m, 2H), 4.78 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.71 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.65 (m, 1H), 3.55 (m, 1H), 3.31 (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 1.45 - 1.74 (brm, 5H), 1.16 - 1.35 (brm, 4H), 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.95 - 1.10 (brm, 5H).

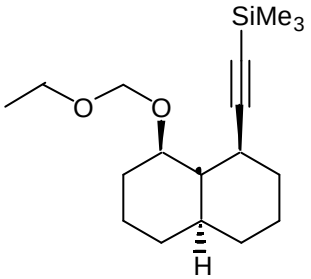
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.7, 114.9, 94.4, 82.9, 63.7, 50.8, 42.1, 41.8, 40.0, 34.3, 34.0, 33.8, 33.2, 25.8, 23.9, 15.1.

IR (Film): 2946 (vs), 1443 (w), 1431 (m), 1117 (m), 1080 (vs), 856 (w).

MS (EI): 252 (2, M^+), 234 (3), 206 (6), 188 (14), 175 (32), 147 (29), 135 (100), 93 (65), 80 (90), 59 (71).

$C_{16}H_{28}O_2$ (252.29)	ber.:	**C**	76.14	**H**	11.18
	gef.:	**C**	76.40	**H**	11.32

Darstellung von (±)-{[8-(Ethoxymethoxy)decahydro-1-naphthalenyl]ethinyl}(trimethyl) silan (154)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **140** (0.210 g, 1.00 mmol) mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.885 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 4 d bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **154** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.130 g, 0.42 mmol, 42 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 97 : 3 und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 11.29 min und 11.37 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.74 (s, 2H), 3.75 (m, 1H), 3.56 (m, 1H), 3.21 (m, 1H), 1.95 - 2.13 (brm, 3H), 0.84 - 1.75 (brm, 12H), 1.20 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.11 (s, 9H).

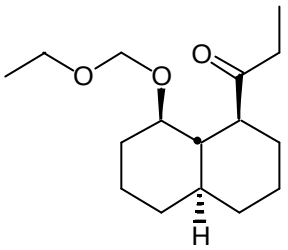
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 111.9, 96.3, 83.9, 82.3, 63.0, 51.4, 41.4, 35.8, 34.9, 34.3, 33.5, 33.4, 25.6, 23.9, 15.1, 0.4.

IR (Film): 2927 (s), 2165 (m), 1447 (w), 1247 (m), 1113 (m), 1048 (vs), 841 (s), 759 (m), 658 (w), 492 (w).

MS (EI): 308 (1, M^+), 293 (2), 279 (4), 263 (5), 235 (11), 189 (5), 159 (10), 103 (23), 73 (100), 59 (34).

HRMS für $C_{18}H_{32}SiO_2$ ber.: 308.2172
gef.: 308.2188

Darstellung von (±)-1-[8-(Ethoxymethoxy)decahydro-1-naphthalenyl]-1-propanon (155)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **140** (0.210 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **155** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.158 g, 0.59 mmol, 59 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 97 : 3 und d. r. (2, 3) = 94 : 6.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 11.34 min, 11.46 min und 11.56 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.53 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.45 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 3.59 (m, 1H), 3.41 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.33 (m, 1H), 2.12 (brm, 2H), 0.95 - 1.78 (brm, 13H), 1.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

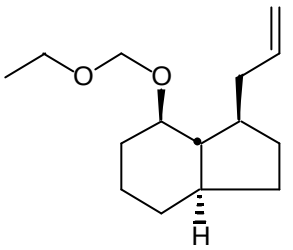
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 214.2, 193.7, 95.1, 82.5, 63.4, 56.2, 50.3, 40.9, 33.4, 33.2, 33.0, 30.5, 25.2, 23.8, 15.0, 7.8.

IR (Film): 3393 (m), 2970 (vs), 2664 (w), 1701 (vs), 1446 (m), 1368 (s), 1182 (s), 1050 (vs), 936 (w), 846 (m), 796 (m), 562 (w).

MS (EI): 268 (2, M^+), 253 (1), 239 (4), 209 (56), 193 (27), 163 (23), 135 (100), 122 (8), 93 (7), 59 (61).

$C_{16}H_{28}O_3$ (268.39)	ber.:	**C**	71.60	**H**	10.52
	gef.:	**C**	71.51	**H**	10.40

Darstellung von (±)-1-Allyl-7-(ethoxymethoxy)octahydro-1*H*-inden (156)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **150** (0.196 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **156** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.155 g, 0.65 mmol, 65 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 84 : 16 und d. r. (2, 3) = 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.73 min und 9.83 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.80 (m, 1H), 4.90 - 5.03 (brm, 2H), 4.68 (m, 2H), 3.87 (m, 1H), 3.62 (m, 2H), 2.55 (m, 1H), 0.87 - 2.21 (brm, 14H), 1.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

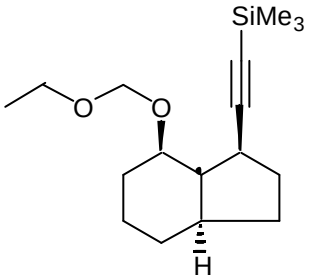
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.7, 114.8, 92.8, 76.4, 63.1, 43.3, 41.2, 41.1, 35.6, 30.5, 28.9, 27.4, 27.3, 23.5, 15.2.

IR (Film): 2932 (s), 1639 (m), 1460 (w), 1446 (m), 1390 (w), 1107 (s), 1041 (vs), 908 (m), 847 (w), 802 (w).

MS (EI): 238 (1, M^+), 205 (1), 192 (4), 174 (11), 161 (13), 148 (9), 133 (20), 121 (100), 93 (42), 79 (56), 59 (81).

$C_{15}H_{26}O_2$ (238.37)	ber.:	**C**	75.58	**H**	10.99
	gef.:	**C**	75.32	**H**	11.20

Darstellung von (±)-{[7-(Ethoxymethoxy)octahydro-1*H*-inden-1-yl]ethinyl}(trimethyl) silan (157)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **150** (0.196 g, 1.00 mmol) mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.885 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 3 d bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **157** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.127

g, 0.43 mmol, 43 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 85 : 15 und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC: 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.37 min und 9.60 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.82 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.56 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.94 (m, 1H), 3.42 - 3.73 (brm, 2H), 2.68 (m, 1H), 2.35 (m, 1H), 2.18 (m, 1H), 1.91 (m, 1H), 1.42 - 1.87 (m, 5H), 1.34 (m, 3H), 1.15 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.89 (m, 1H), 0.01 (s, 9H).

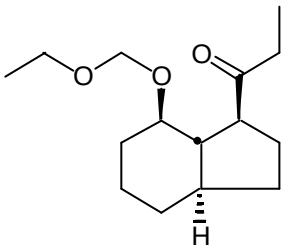
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 112.7, 91.8, 82.3, 72.7, 62.8, 49.0, 40.3, 31.3, 30.7, 27.5, 27.1, 26.9, 23.0, 14.9, 0.0.

IR (Film): 2933 (s), 2172 (s), 1461 (m), 1389 (w), 1294 (w), 1248 (s), 1108 (s), 1040 (vs), 938 (m), 841 (vs), 759 (m), 696 (m), 645 (w).

MS (EI): 294 (1, M^+), 277 (1), 248 (6), 203 (8), 176 (11), 145 (10), 103 (13), 94 (9), 73 (100), 59 (21).

$C_{17}H_{30}SiO_2$ (294.50)	ber.:	**C**	69.33	**H**	10.27
	gef.:	**C**	68.93	**H**	10.18

Darstellung von (±)-1-[7-(Ethoxymethoxy)octahydro-1*H*-inden-1-yl]-1-propanon (158)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **150** (0.196 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **158** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.158 g, 0.62 mmol, 62 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 87 : 13 und d. r. (2, 3) = 95 : 5.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.61 min, 10.71 min und 10.80 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.53 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.44 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.39 - 3.60 (brm, 2H), 3.04 - 3.16 (brm, 1H), 2.75 (m, 1H), 2.36 - 2.63 (brm, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.65 - 1.85 (brm, 3H), 1.13 - 1.59 (brm, 6H), 1.16 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 1.00 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H).

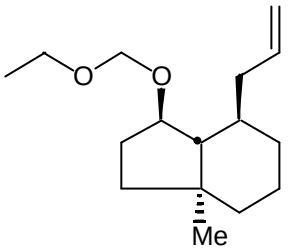
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 215.3, 92.5, 74.2, 63.0, 47.9, 47.3, 40.8, 36.9, 31.3, 27.8, 27.7, 27.3, 23.7, 15.1, 7.8.

IR (Film): 2934 (s), 1714 (s), 1448 (w), 1377 (w), 1111 (m), 1038 (vs), 914 (w), 847 (w).

MS (EI): 254 (1, M^+), 209 (3), 195 (7), 179 (12), 162 (11), 151 (10), 121 (100), 108 (13), 93 (8), 79 (9), 57 (14).

HRMS für $C_{15}H_{26}O_3$ ber.: 254.1882
gef.: 254.1901

Darstellung von (±)-7-Allyl-1-(ethoxymethoxy)-3a-methyloctahydro-1*H*-inden (159)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **151** (0.210 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **159** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.149 g, 0.59 mmol, 59 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 96 : 4 und d. r. (2, 3) = 98 : 2.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.91 min, 9.94 min und 9.98 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.78 (m, 1H), 4.91 - 5.10 (brm, 2H), 4.68 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.62 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 4.27 (m, 1H), 3.58 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.40 (m, 1H), 1.36 - 1.95 (brm, 9H), 1.17 - 1.32 (brm, 3H), 1.20 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.96 - 1.05 (brm, 1H), 0.98 (s, 3H).

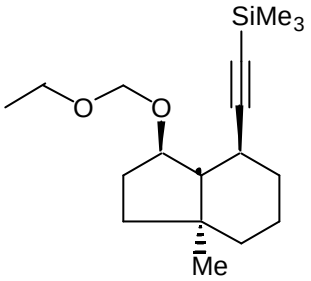
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.2, 115.2, 94.0, 81.1, 63.2, 53.5, 40.3, 39.6, 36.9, 35.5, 32.1, 30.5, 29.3, 27.8, 19.2, 15.1.

IR (Film): 2932 (s), 1639 (m), 1459 (m), 1319 (w), 1260 (m), 1181 (m), 1089 (s), 1042 (vs), 908 (m), 805 (m), 662 (w).

MS (EI): 252 (1, M^+), 237 (3), 219 (2), 188 (12), 173 (23), 135 (32), 95 (41), 81 (41), 59 (100).

HRMS für $C_{16}H_{28}O_2$ ber.: 252.2089
gef.: 252.2080

Darstellung von (±)-{[3-(Ethoxymethoxy)-7a-methyloctahydro-1*H*-inden-4-yl]ethinyl}(trimethyl)silan (160)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **151** (0.210 g, 1.00 mmol) mit (Bromethinyl)(trimethyl)silan (0.885 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 3 d bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **160** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.126 g, 0.41 mmol, 41 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 96 : 4 und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.86 min und 10.95 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.64 (m, 2H), 4.42 (m, 1H), 3.45 - 3.70 (brm, 2H), 2.44 (m, 1H), 1.96 (m, 2H), 1.15 - 1.76 (brm, 9H), 1.21 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.03 (s, 3H), 0.12 (s, 9H).

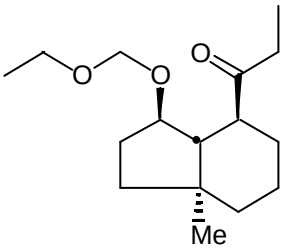
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 113.1, 94.4, 82.9, 79.3, 63.0, 52.0, 40.1, 35.3, 34.7, 30.9, 30.1, 28.9, 26.6, 19.7, 15.2, 0.3.

IR (Film): 2954 (s), 2166 (m), 1459 (m), 1378 (w), 1248 (s), 1098 (s), 1048 (vs), 842 (vs), 759 (m), 697 (w), 656 (w).

MS (EI): 308 (1, M^+), 293 (2), 262 (41), 247 (23), 217 (32), 190 (100), 159 (11), 135 (13), 103 (12), 73 (91), 59 (41).

HRMS für $C_{18}H_{32}SiO_2$ ber.: 308.2172
gef.: 308.2165

Darstellung von (±)-1-[3-(Ethoxymethoxy)-7a-methyloctahydro-1*H*-inden-4-yl]-1-propanon (161)



Gemäß AAV 9 wurde der geschützte Alkohol **151** (0.210 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **161** wurde säulenchromatographisch

(SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.163 g, 0.61 mmol, 61 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 96 : 4 und d. r. (2, 3) = 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.80 min, 10.85 min und 10.92 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.37 (s, 2H), 3.45 (m, 2H), 2.35 - 2.64 (brm, 2H), 2.06 - 2.22 (brm, 2H), 0.94 - 1.87 (brm, 14H), 1.16 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.99 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 214.6, 94.1, 78.8, 63.1, 49.6, 47.0, 40.0, 35.5, 35.0, 30.9, 30.8, 29.3, 28.3, 21.4, 15.1, 7.7.

IR (Film): 2874 (vs), 1714 (vs), 1458 (m), 1375 (m), 1272 (w), 1115 (s), 1042 (vs), 846 (w), 823 (w), 793 (w), 670 (w).

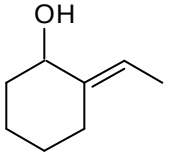
MS (EI): 268 (2, M^+), 239 (4), 222 (5), 209 (53), 193 (8), 163 (8), 135 (72), 121 (8), 93 (11), 81 (12), 59 (100).

HRMS für $C_{16}H_{28}O_3$ ber.: 268.2038
gef.: 268.2038

5.2 Experimente mit 9-BBN-H, Thexylboran und Catecholboran als Hydroborierungsreagenzien

5.2.1 Darstellung der Vorläufer

Darstellung von (2*E*)-2-Ethylidencyclohexanol (173)[103]



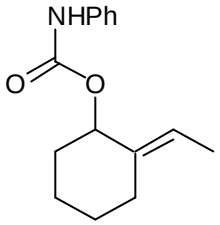
Zu einer wässrigen KOH-Lösung (1.5 M, 50 mL) wird Cyclohexanon (15.0 g, 153 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Nun wird Acetaldehyd (6.1 g, 139 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) bei RT zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Extraktion mit Et_2O (3 x 100 mL) werden die vereinigten etherischen Phasen mit H_2SO_4-Lösung (0.5 M, 150 mL) und ges. NaCl-Lösung (150 mL) gewaschen. Nach Trocknung ($MgSO_4$) wird die etherische Phase eingeengt und das Rohprodukt destillativ gereinigt (95 °C, 18 mbar).
Gemäß AAV 8 wird das so erhaltene (2*E*)-2-Ethylidencyclohexanon mit $NaBH_4$ (5.3 g, 139 mmol, 1 Äquiv.) reduziert. Der α,β-ungesättigte Alkohol **173** wird als farbloses Öl (7.9 g, 63 mmol, 45 %) erhalten und als Rohprodukt weiter umgesetzt.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.36 (m, 1H), 3.99 (m, 1H), 2.30 (m, 1H), 1.37 - 1.95 (brm, 8H), 1.53 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.5, 115.2, 73.6, 25.9, 26.9, 25.2, 22.7, 12.3.

MS (EI): 126 (34, M^+), 111 (35), 97 (100), 83 (26), 69 (28), 55 (29).

Darstellung von (2*E*)-2-Ethylidencyclohexyl phenylcarbamat (174)[104]



Der α,β-ungesättigte Alkohol **173** (0.63 g, 5.0 mmol, 1 Äquiv.) wird zu einer Lösung von Phenylisocyanat (0.60 g, 5.0 mmol, 1 Äquiv.), DMAP (0.61 g, 5.0 mmol, 1 Äquiv.) und Et_3N (0.61 g, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (7 mL) gegeben. Die erhaltene Lösung wird für 4 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C) und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2, CH_2Cl_2) gereinigt. Das Carbamat **174** wird als farbloses Öl (0.96 g, 3.9 mmol, 78 %) erhalten.

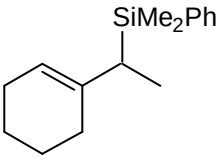
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.20 - 7.40 (m, 4H), 7.04 (m, 1H), 6.58 (m, 1H), 5.50 (m, 1H), 5.20 (m, 1H), 2.20 - 2.30 (m, 2H), 1.40 - 1.85 (m, 6H), 1.16 (d, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 153.0, 138.0, 136.8, 128.8, 122.9, 118.6, 118.3, 76.7, 33.0, 26.5, 25.2, 22.3, 12.3.

MS (EI): 245 (1, M^+), 201 (6), 186 (7), 109 (100), 93 (16).

5.2.2 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Darstellung von [1-(1-Cyclohexen-1-yl)ethyl](dimethyl)phenylsilan (175)[104]



Zu dem allylischen Carbamat **174** (0.735 g, 3.00 mmol, 1 Äquiv.) in THF (5 mL) wird bei – 78 °C langsam *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 2.1 mL, 3.30 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Es wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Die so erhaltene Lösung wird nun zu einer Lösung von CuI (0.590 g, 3.10 mmol, 1.03 Äquiv.) und PPh_3 (1.626 g, 6.20 mmol, 2.07 Äquiv.) in Et_2O (5 mL) bei 0 °C überkanüliert. Es wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nun wird eine Lösung von Dimethyl(phenyl)silyllithium (0.5 M in THF, 9.0 mL, 4.50 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 0 °C und dann für 16 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL, versehen mit 4 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt

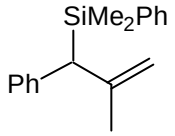
wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt. Das Allylsilan **175** wird als farbloses Öl (0.498 g, 2.04 mmol, 68 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.30 - 7.51 (m, 5H), 5.19 (m, 1H), 1.98 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 1.59 (q, *J* = 7.5 Hz, 1H), 1.50 (m, 4H), 1.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.28 (s, 3H), 0.25 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.4, 138.8, 133.9, 128.7, 127.5, 118.7, 30.1, 29.8, 25.4, 23.2, 22.7, 14.3, – 4.0, – 4.6.

MS (EI): 244 (6, M^+), 135(100), 108(20), 79 (6), 67 (2).

Darstellung von Dimethyl(2-methyl-1-phenyl-2-propenyl)phenylsilan (180)[105]



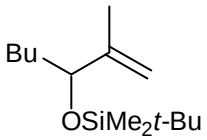
Zu einer Lösung von $(PhMe_2Si)_2CuLi$ (0.5 M in THF, 32.0 mL, 16.0 mmol, 1.07 Äquiv.) wird bei –23 °C langsam eine Lösung von kommerziell erhältlichem Methyl (2*E*)-3-phenyl-2-propenoat (2.43 g, 15.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (10 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei –23 °C gerührt. Nun wird Methyliodid (8.52 g, 60.0 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL, versehen mit 4 mL 30 % NH_3-Lösung) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt.
Das so erhaltene Rohprodukt wird in Et_2O (60 mL) gelöst und langsam zu einer Suspension von $LiAlH_4$ (0.75 g, 19.8 mmol, 1.3 Äquiv.) in Et_2O (60 mL) gegeben. Es wird 1 h bei RT nachgerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL, versehen mit 4 mL 30 % NH_3-Lösung) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt.
Zu einer Lösung des so erhaltene Rohprodukts in THF (150 mL) wird *o*-Nitrophenylselencyanat (4.09 g, 18.0 mmol, 1.2 Äquiv.) gegeben. Nach langsamer Zugabe von tri-*n*-Butylphosphin (3.64 g, 18.0 mmol, 1.2 Äquiv.) wird für 3 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C) und in CH_2Cl_2 (150 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Pyridin (2.37 g, 30.0 mmol, 2 Äquiv.) wird bei 0 °C langsam 30 % H_2O_2-Lösung (17 mL, 150.0 mmol, 10 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 24 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von H_2O (100 mL) und Phasentrennung wird die organische Phase mit ges. $NaHCO_3$-Lösung (100 mL) und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **180** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (1.56 g, 5.9 mmol, 39 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.95 - 7.55 (brm, 10H), 4.85 (s, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.05 (s, 1H), 1.65 (s, 3H), 0.35 (s, 3H), 0.30 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.8, 141.2, 138.1, 134.2, 128.9, 128.8, 127.9, 127.7, 127.5, 125.1, 46.7, 25.3, – 2.9, – 3.4.

MS (EI): 266 (10, M^+), 135 (100), 67 (4), 55 (3).

Darstellung von *tert*-Butyl[(1-butyl-2-methyl-2-propenyl)oxy]dimethylsilan (187)[106]



Zu einer Lösung von 2-Brom-1-propen (2.42 g, 20.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (25 mL) wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 25.0 mL, 40.0 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird Pentanal (1.89 g, 22.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in THF (3 mL) zugegeben. Die Lösung wird noch 16 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt.
Das so erhaltenen Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und nach Kühlung auf 0 °C mit Imidazol (2.04 g, 30.0 mmol, 1.5 Äquiv.) versehen. Es wird 30 min bei 0 °C gerührt und dann TBDMS-Cl (4.52 g, 30.0 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wird für 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) und Phasentrennung wird die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **187** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (3.00 g, 12.4 mmol, 62 %) erhalten.

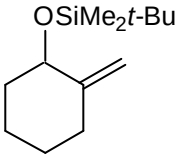
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.79 (brs, 1H), 4.70 (brs, 1H), 3.97 (t, *J* = 3.4 Hz, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.00 - 1.51 (brm, 6H), 0.85 (s, 12H), 0.00 (s, 3H), – 0.03 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.0, 110.3, 76.5, 35.9, 27.7, 25.8, 22.6, 18.2, 17.0, 14.0, – 4.8, – 5.1.

IR (Film): 3072 (w), 2957 (vs), 1651 (m), 1471 (s), 1361 (m), 1255 (s), 1079 (s), 898 (s), 774 (s), 666 (m), 562 (w).

MS (EI): 242 (1, M^+), 227 (2), 185 (100), 113 (8), 75 (89), 59 (4).

Darstellung von *tert*-Butyl(dimethyl)[(2-methylencyclohexyl)oxy]silan (196)[109]



Zu KOH (5.01 g, 89.3 mmol, 3.6 Äquiv) in DMSO (25 mL) wird bei 110 °C Cyclohexanon (2.45 g, 25.0 mmol, 1 Äquiv.) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt.

Das so erhaltenen Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und nach Kühlung auf 0 °C mit Imidazol (2.55 g, 37.5 mmol, 1.5 Äquiv.) versehen. Es wird 30 min bei 0 °C gerührt. Nun wird TBDMS-Cl (5.65 g, 37.5 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Die Lösung wird für 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (100 mL) und Phasentrennung wird die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **196** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (3.05 g, 13.5 mmol, 54 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 4.83 (brs, 1H), 4.62 (brs, 1H), 3.97 (m, 1H), 2.32 (m, 1H), 1.01 - 1.98 (brm, 7H), 0.85 (s, 9H), 0.00 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 151.5, 105.3, 73.3, 37.5, 36.6, 27.9, 25.8, 22.3, 18.3, –4.9.

IR (Film): 2934 (vs), 2857 (s), 1655 (m), 1472 (m), 1251 (s), 1112 (s), 1021 (s), 888 (s), 776 (s), 669 (m), 623 (w).

MS (EI): 226 (1, M^+), 211 (4), 169 (100), 141 (5), 93 (5), 75 (98), 59 (4).

5.2.3 Darstellung der Produkte

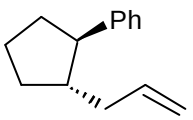
Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydroborierung mit Catecholboran, 9-BBN-H und Thexylboran und anschließendem Bor-Zink Austausch (AAV 10)

Variante A[100]
Zu $[Rh(COD)_2]BF_4$ (12 mg, 0.03 mmol, 0.03 Äquiv.) und 1,4-Bis(diphenylphosphino)-butan (13 mg, 0.03 mmol, 0.03 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben wird THF (1 mL) gegeben. Es wird für 30 min bei RT gerührt. Nun werden Inden (0.116 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) und Catecholboran (0.144 g, 1.20 mmol, 1.2 Äquiv.) zugegeben. Die resultierende Lösung wird für 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 3 h) und dann mit Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.69 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) versehen. Es wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.0 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 80 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.5 mL, 1.50 mmol, 1.5 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (5.00 mmol, 5 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Variante B[108]
Zu $RhCl(PPh_3)_2$ (14 mg, 0.015 mmol, 0.03 Äquiv.) wird THF (2 mL) gegeben. Es wird für 10 min bei RT gerührt. Nun wird das Olefin (0.50 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Nach Zugabe von Catecholboran (0.180 g, 1.50 mmol, 3 Äquiv.) wird die resultierende Lösung für 6 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 3 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.6 mL, 8.00 mmol, 16 Äquiv.) in zwei Portionen zugegeben und 36 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 70 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h, dann 1 mL THF und erneut 0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 0.75 mL, 0.75 mmol, 1.5 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (2.50 mmol, 5 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Variante C[74,102]
Zu dem entsprechende Olefin (0.50 mmol, 1 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben bei 0 °C wird langsam eine Lösung von 9-BBN-H (0.5 M in THF, 3.0 mL, 1.50 mmol, 3 Äquiv.) getropft. Es wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.4 mL, 2.00 mmol, 4 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei 25 °C gerührt. Für sekundäre Alkylzinkreagenzien wird vor der Zugabe von *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.5 mL, 2.50 mmol, 5 Äquiv.) noch mit Et_2BH (7.3 M in Me_2S, 0.34 mL, 2.50 mmol, 5 Äquiv.) für 16 h bei 50 °C äquilibriert. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 75 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 1 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 0.75 mL, 0.75 mmol, 1.5 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (1.50 mmol, 3 Äquiv.; 2.50 mmol, 5 Äquiv. für sekundäre Alkylzinkreagenzien) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird für die angegebene Zeit bei der angegebenen Temperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-1-Allyl-2-phenylcyclopentan (30)[44]



Zu einer frisch hergestellten Lösung von Thexylboran (0.5 M in THF, 4.0 mL, 2.00 mmol, 2 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben bei 0 °C wird langsam 1-Phenyl-1-cyclopenten (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) getropft. Die erhaltene Lösung wird für 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h) und dann mit Et_2BH (7.3 M in Me_2S,

0.69 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) versehen. Es wird für 16 h bei 50 °C gerührt. Die Lösung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 2 h), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.0 mL, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 75 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 1 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.5 mL, 1.50 mmol, 1.5 Äquiv.) wird innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wird 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wird eine Lösung von Allylbromid (0.605 g, 5.00 mmol, 5 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (40 min). Die Mischung wird über Nacht auf RT erwärmt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt. Das gewünschte Produkt **30** wird als farblose Flüssigkeit (0.108 g, 0.58 mmol, 58 %) erhalten. Das *trans* : *cis* Verhältnis beträgt 94 : 6.

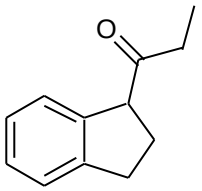
GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 8.68 min, *cis*: 8.88 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.20 - 7.39 (m, 5H), 5.74 - 5.88 (m, 1H), 4.96 - 5.07 (m, 2H), 2.61 - 2.67 (m, 1H), 2.20 - 2.31 (m, 1H), 1.76 - 2.18 (m, 5H), 1.41 - 1.47 (m, 2H), 0.87 - 0.97 (m, 1H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.5, 137.8, 128.3, 127.6, 125.9, 115.1, 52.3, 47.7, 28.3, 35.5, 31.8, 24.1.

MS (EI): 186 (3, M^+), 157 (5), 144 (100), 129 (21), 117 (26), 104 (48), 91 (72), 77 (9), 67 (20), 41 (13).

Darstellung von (±)-1-(2,3-Dihydro-1*H*-inden-1-yl)-1-propanon (168)



Gemäß AAV 10 Variante A wurde Inden mit Propionylchlorid (0.463 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **168** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 15 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (89 mg, 0.51 mmol, 51 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.15 - 7.36 (m, 4H), 4.12 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.11 (m, 1H), 2.95 (m, 1H), 2.47 - 2.68 (brm, 2H), 2.26 - 2.40 (brm, 2H), 1.07 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

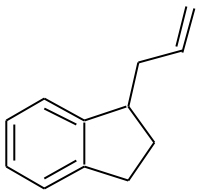
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 211.4, 144.6, 141.2, 127.4, 126.4, 124.9, 124.7, 58.0, 33.6, 32.0, 28.8, 7.8.

IR (Film): 2939 (s), 1737 (vs), 1458 (s), 1348 (m), 1188 (s), 1114 (m), 755 (s), 651 (w).

MS (EI): 174 (8, M^+), 117 (100), 91 (7), 57 (6).

HRMS für $C_{12}H_{14}O$ ber.: 174.1045
gef.: 174.1039

Darstellung von (±)-1-Allylindan (169)[150]



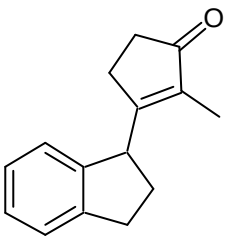
Gemäß AAV 10 Variante A wurde Inden mit Allylbromid (0.605 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **169** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (85 mg, 0.54 mmol, 54 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.15 - 7.30 (m, 4H), 5.78 - 6.01 (m, 1H), 5.04 - 5.17 (m, 2H), 3.20 - 3.33 (m, 1H), 2.80 - 3.01 (m, 2H), 2.54 - 2.71 (m, 1H), 2.21 - 2.39 (m, 2H), 1.71 - 1.86 (m, 1H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 146.8, 144.1, 137.1, 126.3, 126.0, 124.4, 123.6, 115.9, 44.3, 39.3, 31.5, 31.3.

MS (EI): 158 (6, M^+), 128 (4), 117 (100), 91 (7), 65 (2), 51 (2).

Darstellung von (±)-3-(2,3-Dihydro-1*H*-inden-1-yl)-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (170)



Gemäß AAV 10 Variante A wurde Inden mit 3-Iod-2-methyl-2-cyclopenten-1-on (1.110 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –20 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **170** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.123 g, 0.58 mmol, 58 %) erhalten.

[150] J. Quere, M. Ernest, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4087.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.12 - 7.35 (brm, 3H), 6.95 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 4.51 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 3.0 (m, 2H), 2.24 - 2.49 (brm, 5H), 2.01 - 2.14 (brm, 1H), 1.84 (s, 3H).

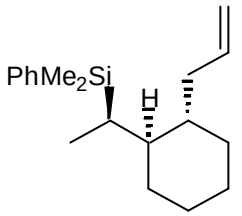
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 210.2, 174.3, 144.2, 143.4, 136.8, 127.2, 126.6, 124.7, 124.1, 46.4, 34.0, 32.2, 30.7, 25.8, 8.3.

IR (Film): 2921 (m), 1698 (vs), 1641 (s), 1477 (w), 1342 (w), 1088 (w), 759 (m), 619 (w).

MS (EI): 212 (95, M^+), 197 (10), 183 (12), 169 (100), 155 (85), 141 (42), 128 (23), 115 (49).

HRMS für $C_{15}H_{16}O$ ber.: 212.1201
gef.: 212.1199

Darstellung von (±)-[1-(2-Allylcyclohexyl)ethyl](dimethyl)phenylsilan (177)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde das Allylsilan **175** (0.122 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 3 d bei 60 °C hydroboriert. Nach Zugabe von *i*-Pr_2Zn wurde abweichend von AAV 10 Variante C für 7 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Kupferspezies mit Allylbromid (0.303 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **177** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (64 mg, 0.23 mmol, 45 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 94 : 6.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.09 min und 10.24 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.29 - 7.56 (m, 5H), 5.54 - 5.79 (m, 1H), 4.87 - 5.00 (m, 2H), 2.19 - 2.32 (m, 1H), 0.80 - 2.10 (brm, 12H), 1.00 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.34 (s, 3H), 0.31 (s, 3H).

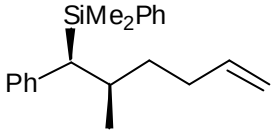
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.4, 137.3, 133.8, 128.6, 127.6, 115.5, 48.8, 40.1, 38.1, 32.3, 30.6, 26.9, 26.5, 21.4, 15.7, – 1.6, – 2.6.

IR (Film): 2963 (s), 1648 (w), 1570 (w), 1456 (w), 1429 (m), 1272 (s), 1213 (m), 908 (m), 837 (s), 659 (vs), 631 (w).

MS (EI): 286 (1, M^+), 271 (1), 208 (11), 193 (4), 135 (100), 121 (6), 67 (4).

HRMS für $C_{19}H_{30}Si$ ber.: 286.2117
gef.: 286.2123

Darstellung von (±)-Dimethyl(2-methyl-1-phenyl-5-hexenyl)phenylsilan (182)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde das Allylsilan **180** (0.133 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 36 h bei RT hydroboriert und anschließend mit Allylbromid (0.181 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **182** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.114 g, 0.37 mmol, 74 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 10.55 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.93 - 7.51 (brm, 10H), 5.53 - 5.71 (m, 1H), 4.75 - 4.90 (m, 2H), 2.15 (d, *J* = 10.3 Hz, 1H), 1.94 - 2.10 (m, 2H), 1.75 - 1.88 (m, 1H), 1.34 - 1.46 (m, 1H), 0.94 - 1.08 (m, 1H), 0.92 (d, *J* = 6.3 Hz, 3H), 0.31 (s, 3H), 0.06 (s, 3H).

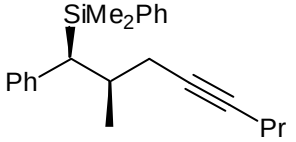
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.6, 139.5, 139.2, 133.6, 128.8, 128.6, 128.0, 127.6, 124.6, 114.0, 44.1, 35.4, 34.4, 30.8, 20.2, – 1.3, – 3.9.

IR (Film): 2958 (s), 1640 (w), 1596 (w), 1427 (m), 1248 (s), 1111 (m), 908 (m), 830 (s), 700 (vs), 639 (w).

MS (EI): 308 (1, M^+), 293 (7), 253 (4), 230 (5), 172 (5), 135 (100), 91 (6), 78 (4).

HRMS für $C_{21}H_{28}Si$ ber.: 308.1960
gef.: 308.1949

Darstellung von (±)-Dimethyl(2-methyl-1-phenyl-4-octinyl)phenylsilan (183)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde das Allylsilan **180** (0.133 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 36 h bei RT hydroboriert und anschließend mit 1-Brom-1-pentin (0.221 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **183** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.120 g, 0.36 mmol, 72 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 11.79 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.98 - 7.50 (brm, 10H), 2.01 - 2.32 (brm, 5H), 1.80 (m, 1H), 1.50 (m, 2H), 1.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.98 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.30 (s, 3H), 0.07 (s, 3H).

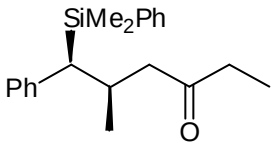
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.6, 139.2, 133.9, 128.7, 128.5, 128.1, 127.6, 124.7, 81.6, 78.5, 42.6, 35.2, 26.2, 22.6, 20.8, 20.5, 13.5, – 1.2, – 3.9.

IR (Film): 2961 (s), 1596 (m), 1487 (s), 1427 (s), 1249 (s), 1111 (s), 842 (s), 701 (vs), 644 (w).

MS (EI): 334 (1, M^+), 319 (2), 291 (3), 256 (3), 198 (10), 169 (5), 135 (100), 91 (4), 53 (2).

HRMS für $C_{23}H_{30}Si$	ber.:	334.2117			
	gef.:	334.2112			
$C_{23}H_{30}Si$ (334.57)	ber.:	**C**	82.57	**H**	9.04
	gef.:	**C**	82.36	**H**	9.02

Darstellung von (±)-6-[Dimethyl(phenyl)silyl]-5-methyl-6-phenyl-3-hexanon (184)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde das Allylsilan **180** (0.133 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 36 h bei RT hydroboriert und anschließend mit Propionylchlorid (0.139 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **184** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.125 g, 0.39 mmol, 77 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 99 : 1.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 11.40 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.01 - 7.57 (brm, 10H), 2.68 (m, 1H), 2.04 - 2.41 (brm, 5H), 0.96 (m, 6H), 0.39 (s, 3H), 0.14 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 211.7, 143.2, 138.9, 133.8, 128.7, 128.6, 128.2, 127.6, 124.9, 49.6, 43.8, 36.4, 31.7, 21.3, 7.5, – 1.4, – 4.2.

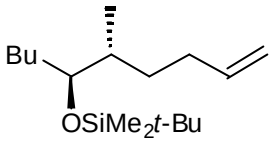
IR (Film): 2971 (s), 1712 (vs), 1596 (m), 1427 (m), 1249 (s), 1111 (s), 998 (w), 831 (s), 702 (vs), 649 (w).

MS (EI): 309 (1, $M^+ - CH_3$), 206 (12), 191 (11), 177 (8), 135 (100), 118 (12), 75 (21), 58 (5).

HRMS für $C_{20}H_{25}SiO$	ber.:	309.1675
	gef.:	309.1696

$C_{21}H_2SiO$ (324.53)	ber.:	**C**	77.72	**H**	8.70
	gef.:	**C**	77.36	**H**	8.38

Darstellung von (±)-*tert*-Butyl[(1-butyl-2-methyl-5-hexenyl)oxy]dimethylsilan (189)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde der geschützte Alkohol **187** (0.121 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 16 h bei RT hydroboriert und anschließend mit Allylbromid (0.181 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **189** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.114 g, 0.40 mmol, 80 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 91 : 9 (quantitatives ^{13}C; z. B. 75.9 ppm und 75.6 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.82 (m, 1H), 4.98 (m, 2H), 3.51 (m, 1H), 2.14 (m, 1H), 1.99 (m, 1H), 1.12 - 1.65 (brm, 10H), 0.82 - 0.93 (m, 14H), 0.04 (s, 3H), 0.03 (s, 3H).

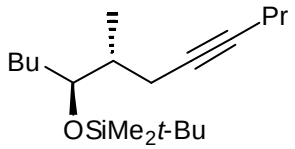
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.2, 114.2, 75.9, 37.8, 31.9, 31.8, 31.7, 28.1, 25.9, 22.9, 18.2, 14.5, 14.1, – 4.4.

IR (Film): 2957 (vs), 1641 (w), 1462 (m), 1378 (m), 1254 (s), 1117 (w), 1082 (s), 909 (m), 835 (s), 664 (s).

MS (EI): 283 (1, M^+ – H), 269 (2), 227 (51), 201 (53), 185 (3), 145 (6), 115 (7), 95 (8), 75 (100).

HRMS für $C_{17}H_{35}SiO$	ber.:	283.2457
	gef.:	283.2472

Darstellung von (±)-*tert*-Butyl[(1-butyl-2-methyl-4-octinyl)oxy]dimethylsilan (190)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde der geschützte Alkohol **187** (0.121 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 16 h bei RT hydroboriert und anschließend mit 1-Brom-1-pentin (0.221 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **190** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.121 g, 0.39 mmol, 78 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 90 : 10.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.41 min und 9.44 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 3.62 (m, 1H), 2.01 - 2.24 (m, 4H), 1.77 (m, 1H), 1.50 (m, 2H), 1.23 - 1.42 (m, 5H), 0.83 - 1.01 (brm, 19H), 0.05 (s, 3H), 0.04 (s, 3H).

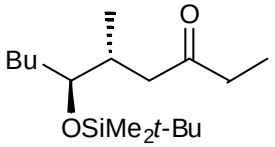
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 80.9, 79.2, 74.7, 37.8, 32.5, 27.1, 25.9, 23.0, 22.6, 22.0, 20.8, 18.1, 15.3, 14.1, 13.5, – 4.3, – 4.6.

IR (Film): 2932 (vs), 1463 (m), 1360 (w), 1254 (s), 1077 (s), 937 (m), 836 (s), 773 (s), 665 (w).

MS (EI): 309 (1, M^+ – H), 295 (2), 253 (100), 201 (37), 177 (23), 145 (6), 115 (7), 75 (95).

HRMS für $C_{19}H_{37}SiO$	ber.:	309.2614			
	gef.:	309.2601			
$C_{19}H_{38}SiO$ (310.59)	ber.:	**C**	73.47	**H**	12.33
	gef.:	**C**	73.85	**H**	12.45

Darstellung von (±)-6-{[*tert*-Butyl(dimethyl)silyl]oxy}-5-methyl-3-decanon (191)



Gemäß AAV 10 Variante C wurde der geschützte Alkohol **187** (0.121 g, 0.50 mmol) mit 9-BBN-H für 16 h bei RT hydroboriert und anschließend mit Propionylchlorid (0.139 g, 1.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **191** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 39 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (72 mg, 0.24 mmol, 48 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 91 : 9 (quantitatives ^{13}C; z. B. 75.8 ppm und 75.7 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 3.48 (m, 1H), 2.35 - 2.54 (brm, 3H), 2.18 (m, 2H), 1.14 - 1.42 (brm, 6H), 1.05 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.84 - 0.94 (m, 15H), 0.05 (s, 3H), 0.04 (s, 3H).

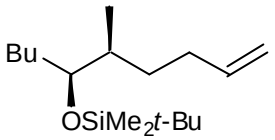
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 211.7, 75.7, 44.8, 36.5, 33.7, 33.3, 27.5, 25.9, 22.9, 18.1, 16.4, 14.1, 7.9, – 4.2, – 4.5.

IR (Film): 2932 (vs), 1716 (s), 1462 (m), 1379 (m), 1255 (m), 1082 (m), 1050 (s), 937 (w), 836 (s), 774 (s), 667 (w).

MS (EI): 299 (1, M^+ – H), 285 (2), 243 (100), 225 (4), 201 (43), 115 (9), 95 (7), 75 (63), 57 (12).

HRMS für $C_{17}H_{35}SiO_2$	ber.:	299.2406
	gef.:	299.2427

Darstellung von (±)-*tert*-Butyl[(1-butyl-2-methyl-5-hexenyl)oxy]dimethylsilan (193)



Gemäß AAV 10 Variante B wurde der geschützte Alkohol **187** (0.121 g, 0.50 mmol) mit Allylbromid (0.303 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **193** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (91 mg, 0.32 mmol, 63 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 96 : 4 (quantitatives ^{13}C; z. B. 75.9 ppm und 75.6 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.80 (m, 1H), 4.99 (m, 2H), 3.52 (m, 1H), 1.94 - 2.19 (brm, 2H), 1.09 - 1.61 (brm, 10H), 0.76 - 0.92 (m, 14H), 0.04 (s, 3H), 0.03 (s, 3H).

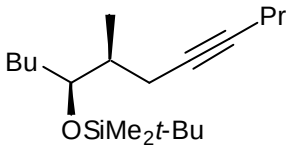
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.3, 114.1, 75.7, 37.1, 33.2, 31.9, 31.8, 28.2, 26.0, 22.9, 18.2, 14.1, 14.1, – 4.2, – 4.4.

IR (Film): 2959 (vs), 1641 (w), 1462 (m), 1380 (m), 1253 (s), 1117 (w), 1080 (s), 909 (m), 835 (s), 666 (s).

MS (EI): 283 (1, M^+ – H), 269 (3), 227 (81), 201 (64), 185 (5), 145 (9), 115 (8), 95 (6), 75 (100).

HRMS für $C_{17}H_{35}SiO$ ber.: 283.2457
gef.: 283.2471

Darstellung von (±)-*tert*-Butyl[(1-butyl-2-methyl-4-octinyl)oxy]dimethylsilan (194)



Gemäß AAV 10 Variante B wurde der geschützte Alkohol **187** (0.121 g, 0.50 mmol) mit 1-Brom-1-pentin (0.368 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **194** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (73 mg, 0.24 mmol, 47 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis betrug 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.41 min und 9.44 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 3.71 (m, 1H), 2.31 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 1.96 - 2.25 (m, 3H), 1.71 (m, 1H), 1.18 - 1.61 (m, 7H), 0.84 - 1.04 (brm, 19H), 0.05 (s, 3H), 0.04 (s, 3H).

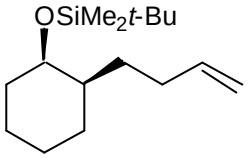
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 80.7, 79.7, 73.9, 37.5, 33.9, 27.8, 25.9, 23.0, 22.7, 22.0, 20.8, 18.2, 14.1, 13.5, 13.4, – 4.3, – 4.6.

IR (Film): 2931 (vs), 1463 (m), 1380 (w), 1252 (s), 1090 (s), 938 (m), 836 (s), 774 (s), 667 (w).

MS (EI): 309 (1, M^+ – H), 295 (2), 253 (100), 201 (28), 177 (24), 145 (5), 115 (7), 75 (98).

HRMS für $C_{19}H_{37}SiO$ ber.: 309.2614
gef.: 309.2614

Darstellung von (±)-{[2-(3-Butenyl)cyclohexyl]oxy}(*tert*-butyl)dimethylsilan (198)



Gemäß AAV 10 Variante B wurde der geschützte Alkohol **196** (0.113 g, 0.50 mmol) mit Allylbromid (0.303 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung über Nacht auf RT erwärmt. Das gewünschte Produkt **198** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (70 mg, 0.26 mmol, 52 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 7.90 min und 7.94 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 5.74 - 5.90 (brm, 1H), 4.81 - 5.03 (brm, 2H), 3.83 (m, 1H), 2.02 (m, 2H), 1.14 - 1.74 (brm, 11H), 0.90 (s, 9H), 0.04 (s, 3H), 0.03 (s, 3H).

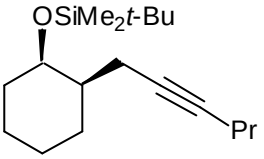
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.4, 114.0, 69.8, 41.7, 33.8, 31.6, 31.3, 26.7, 25.9, 25.6, 20.6, 18.2, – 4.3, – 4.9.

IR (Film): 2856 (vs), 1641 (w), 1472 (w), 1253 (m), 1022 (s), 909 (m), 835 (s), 773 (m), 671 (w).

MS (EI): 267 (1, M^+ – H), 253 (2), 211 (78), 193 (8), 135 (7), 115 (9), 75 (100), 59 (3).

HRMS für $C_{16}H_{31}SiO$ ber.: 267.2144
gef.: 267.2147

Darstellung von (±)-*tert*-Butyl{[2-(2-hexinyl)cyclohexyl]oxy}dimethylsilan (199)



Gemäß AAV 10 Variante B wurde der geschützte Alkohol **196** (0.113 g, 0.50 mmol) mit 1-Brom-1-pentin (0.368 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **199** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (74 mg, 0.25 mmol, 49 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 50 °C (3 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 9.51 min und 9.52 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 3.98 (m, 1H), 2.12 (m, 3H), 2.00 (m, 1H), 1.17 - 1.75 (brm, 11H), 0.97 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.90 (s, 9H), 0.06 (s, 3H), 0.04 (s, 3H).

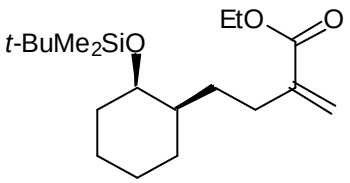
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 80.6, 79.6, 68.7, 42.7, 33.7, 26.5, 25.9, 25.6, 22.6, 22.3, 20.8, 20.2, 18.2, 13.5, – 4.5, – 5.0.

IR (Film): 2957 (vs), 1471 (w), 1338 (w), 1250 (m), 1113 (m), 1022 (s), 835 (s), 773 (m), 671 (w), 561 (w).

MS (EI): 293 (1, M^+ – H), 279 (2), 237 (51), 161 (22), 119 (4), 95 (8), 75 (100), 59 (4).

HRMS für $C_{18}H_{33}SiO$ ber.: 293.2301
gef.: 293.2274

Darstellung von (±)-Ethyl 2-[2-(2-{[*tert*-butyl(dimethyl)silyl]oxy}cyclohexyl)ethyl]acrylat (200)



Gemäß AAV 10 Variante B wurde der geschützte Alkohol **196** (0.113 g, 0.50 mmol) mit Ethyl 2-(brommethyl)acrylat (0.483 g, 2.50 mmol) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde die Reaktionsmischung 16 h bei –40 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **200** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 49 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (78 mg, 0.23 mmol, 46 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 96 : 4.

GC/MS: Säule A, 70 °C (3 min) bis 250 °C (50 °C/min); 7.79 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.12 (m, 1H), 5.48 (m, 1H), 4.20 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 3.84 (m, 1H), 2.28 (m, 2H), 1.16 - 1.70 (m, 11H), 1.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 0.89 (s, 9H), 0.03 (s, 3H), 0.02 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 167.5, 141.4, 123.8, 70.0, 60.5, 41.9, 33.7, 30.8, 29.2, 26.7, 25.9, 25.4, 20.6, 18.2, 14.2, – 4.3, – 4.9.

IR (Film): 2857 (vs), 1720 (vs), 1632 (m), 1463 (m), 1369 (w), 1251 (m), 1184 (m), 1023 (s), 939 (w), 901 (w), 836 (s), 774 (m), 671 (m).

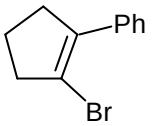
MS (EI): 325 (2, $M^+ - CH_3$), 295 (3), 283 (100), 237 (15), 163 (6), 143 (11), 93 (6), 75 (43), 59 (7).

HRMS für $C_{19}H_{35}SiO_3$ ber.: 339.2355
gef.: 339.2339

6 Experimente zur Reduktion von Vinylboronaten

6.1 Darstellung der Vorläufer

Darstellung von (2-Brom-1-cyclopenten-1-yl)benzol (215)



Gemäß AAV 2 wurde kommerziell erhältliches 1,2-Dibrom-1-cyclopenten (3.39 g, 15.0 mmol) in THF (20 mL) mit Iodbenzol (3.06 g, 15.0 mmol), $Pd(dba)_2$ (0.525 g, 0.90 mmol) und PPh_3 (0.480 g, 1.80 mmol) in THF (20 mL) umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde 16 h bei 55 °C gerührt. Das gewünschte Produkt **215** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (2.41 g, 10.8 mmol, 72 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.25 - 7.65 (m, 5H), 2.74 - 2.93 (m, 4H), 2.01 - 2.11 (m, 2H).

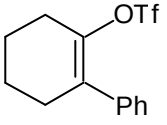
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.2, 135.9, 128.0, 127.5, 127.4, 116.6, 42.4, 36.0, 21.8.

IR (Film): 2923 (s), 2848 (s), 1629 (w), 1494 (m), 1443 (m), 1317 (w), 1109 (m), 862 (m), 759 (vs), 693 (vs), 570 (w).

MS (EI): 223 (72, M^+), 143 (84), 128 (100), 115 (67), 89 (12).

HRMS für $C_{11}H_{11}Br$ ber.: 222.0044
gef.: 222.0015

Darstellung von 2-Phenyl-1-cyclohexen-1-yl trifluormethansulfonat (208)[113]



Zu einer Suspension von NaH (60 % in Mineralöl, 1.15 g, 28.8 mmol, 2 Äquiv.) in DMF (60 mL) wird langsam 2-Phenylcyclohexanon (2.51 g, 14.4 mmol, 1 Äquiv.) in DMF (15 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Trifluor-*N*-phenyl-*N*-[(trifluormethyl)sulfonyl]methansulfonamid (6.17 g, 17.3 mmol, 1.2 Äquiv.) wird für 16 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **208** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : EtOAc = 200 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (2.60 g, 8.5 mmol, 59 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.25 - 7.38 (m, 5H), 2.50 (m, 4H), 1.88 (m, 2H), 1.80 (m, 2H).

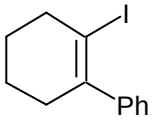
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.8, 136.9, 131.1, 128.3, 128.1, 127.9, 118.0, 31.3, 28.1, 23.0, 22.1.

MS (EI): 306 (21, M^+), 173 (79), 145 (84), 115 (24), 91 (100), 77 (6).

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Vinyliodiden aus Vinyltriflaten (AAV 11)[113]

Das entsprechende Vinyltriflat (1 Äquiv.) wird in Cyclohexan vorgelegt. Nach Zugabe von MgI_2 (3 Äquiv.) und Et_3N (1.1 Äquiv.) wird für 20 h refluxiert. Die Lösung wird nun eingeengt und mit $Na_2S_2O_3$-Lösung (30 % in H_2O) versetzt. Nun wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 1-Iod-2phenyl cyclohex-1-en (209)[113]



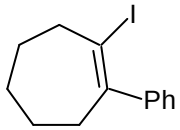
Gemäß AAV 11 wurde 2-Phenyl-1-cyclohexen-1-yl trifluormethansulfonat (**208**) (2.02 g, 6.6 mmol) mit MgI_2 (5.51 g, 19.8 mmol) und Et_3N (0.73 g, 7.3 mmol) in Cyclohexan (80 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **209** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (1.20 g, 4.2 mmol, 64 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.33 (m, 3H), 7.15 (m, 2H), 2.79 (m, 2H), 2.44 (m, 2H), 1.86 (m, 2H), 1.75 (m, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 146.9, 144.2, 128.2, 127.8, 127.0, 98.7, 41.5, 34.0, 25.5, 22.9.

MS (EI): 284 (100, M^+), 141 (12), 129 (51), 115 (19), 91 (10).

Darstellung von 1-Iod-2-phenyl-cyclohept-1-en (212)



Zu einer Suspension von NaH (60 % in Mineralöl, 1.60 g, 40.0 mmol, 2 Äquiv.) in DMF (60 mL) wird langsam 2-Phenylcycloheptanon (3.77 g, 20.0 mmol, 1 Äquiv.) gegeben. Die

Reaktionsmischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Trifluor-*N*-phenyl-*N*-[(trifluormethyl)sulfonyl]methansulfonamid (7.86 g, 22.0 mmol, 1.1 Äquiv.) wird für 16 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 11 mit MgI_2 (16.69 g, 60.0 mmol) und Et_3N (2.23 g, 22.0 mmol) in Cyclohexan (120 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **212** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (3.16 g, 10.6 mmol, 53 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.04 - 7.28 (m, 5H), 2.39 - 2.54 (m, 2H), 2.05 - 2.13 (m, 2H), 1.30 - 1.63 (m, 6H).

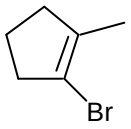
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.4, 128.8, 128.1, 128.1, 127.3, 127.2, 41.3, 31.9, 28.0, 27.6, 26.2.

IR (Film): 2927 (vs), 1946 (w), 1487 (m), 1442 (s), 1215 (m), 1100 (w), 834 (m), 746 (vs), 697 (vs), 625 (m).

MS (EI): 298 (48, M^+), 171 (69), 129 (100), 115 (23), 91 (22), 77 (7).

HRMS für $C_{13}H_{15}I$ ber.: 298.0218
gef.: 298.0192

Darstellung von 1-Brom-2-Methyl-1-cyclopenten (240)[123]



Zu einer Lösung von kommerziell erhältlichem 1,2-Dibrom-1-cyclopenten (6.8 g, 30 mmol, 1 Äquiv.) in THF (30 mL) wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 37.5 mL, 60 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird für 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nun wird Methyliodid (6.4 g, 45 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben und die Lösung über Nacht auf RT erwärmt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **240** wird nach destillativer Reinigung als farblose Flüssigkeit (3.0 g, 19 mmol, 62 %) erhalten.

Sdp.: 53 °C, 30 mbar.

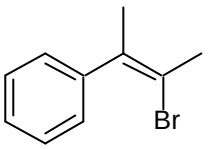
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 2.42 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.51 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 137.1, 115.6, 39.9, 36.1, 21.7, 15.6.

IR (Film): 3401 (m), 2915 (vs), 1711 (vs), 1663 (m), 1443 (m), 1315 (m), 1024 (m), 892 (w), 587 (w).

MS (EI): 161 (16, M^+), 145 (4), 81 (100), 65 (7), 53 (9).

Darstellung von [(1*Z*)-2-Brom-1-methyl-1-propenyl]benzol (229)[121]



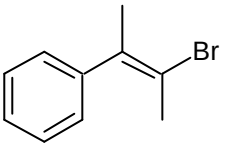
Zu [1-Methyl-1-propenyl]benzol (13.2 g, 100 mmol, 1 Äquiv.) in $CHCl_3$ (160 mL) wird bei RT langsam eine Lösung von Br_2 (16.0 g, 100 mmol, 1 Äquiv.) in $CHCl_3$ (30 mL) getropft. Die Lösung wird nun eingeengt und mit einer Lösung von KOH (24.5 g, 436 mmol, 4.4 Äquiv.) in Ethanol (330 mL) versetzt. Es wird für 2 h bei 55 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, Pentan). Produkte **229** (8.7 g, 41 mmol, 41 %) und **228** (9.1 g, 43 mmol, 43 %) werden in getrennten Fraktionen als farblose Flüssigkeiten (17.7 g, 84 mmol, 84 % Gesamtausbeute) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.21 - 7.40 (m, 5H), 2.48 (s, 3H), 2.09 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.8, 135.4, 128.1, 127.8, 126.8, 116.8, 25.7, 21.6.

MS (EI): 211 (100, M^+), 131 (86), 115 (50), 91 (58), 64 (7).

Darstellung von [(1*E*)-2-Brom-1-methyl-1-propenyl]benzol (228)[121]

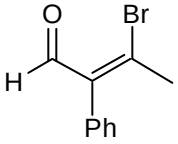


^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.16 - 7.39 (m, 5H), 2.24 (s, 3H), 2.22 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.7, 136.0, 128.5, 128.2, 126.9, 119.8, 26.5, 25.9.

MS (EI): 211 (89, M^+), 131 (100), 115 (69), 91 (92), 64 (8).

Darstellung von (2*Z*)-3-Brom-2-phenyl-2-butenal (247)[126]



Zu einer Lösung von DMF (16.1 g, 220 mmol, 2.9 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (60 mL) wird bei 0 °C langsam PBr_3 (50.3 g, 186 mmol, 2.5 Äquiv.) gegeben. Dann wird zu der so erhaltene Suspension langsam eine Lösung von 1-Phenylaceton (10.1 g, 75 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2

(30 mL) zugetropft. Es wird nun für 24 h bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach vorsichtiger Zugabe von Eis (200 mL) wird nun solange $NaHCO_3$ zugegeben, bis die wässrige Phase neutral ist. Nun wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1). Die Produkte **247** (4.7 g, 21 mmol, 28 %) und **244** (3.4 g, 15 mmol, 20 %) werden in getrennten Fraktionen als farbloses Öl (**247**) und farbloser Feststoff (**244**) (8.1 g, 36 mmol, 48 % Gesamtausbeute) erhalten.

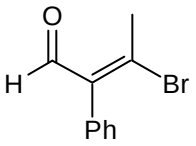
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 10.27 (s, 1H), 7.38 (m, 3H), 7.07 (m, 2H), 2.50 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 193.0, 143.9, 139.6, 133.7, 129.4, 128.4, 128.3, 29.1.

IR (Film): 2859 (m), 1683 (vs), 1594 (s), 1347 (m), 1290 (s), 1120 (s), 1013 (m), 740 (w), 706 (s), 533 (m).

MS (EI): 225 (21, M^+), 224 (21), 145 (12), 117 (100), 115 (96).

Darstellung von (2*E*)-3-Brom-2-phenyl-2-butenal (244)[126]



Smp.: 52 °C.

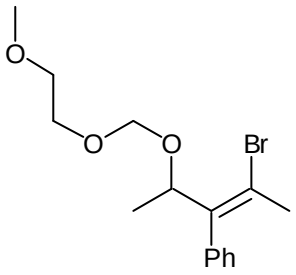
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 10.11 (s, 1H), 7.41 (m, 3H), 7.16 (m, 2H), 3.01 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 186.5, 147.3, 142.4, 136.6, 129.3, 128.2, 128.1, 25.8.

IR (KBr): 3052 (w), 1677 (vs), 1616 (s), 1493 (s), 1270 (vs), 1121 (vs), 1005 (m), 995 (m), 704 (vs), 684 (m), 594.

MS (EI): 225 (32, M^+), 224 (32), 145 (23), 144 (20), 117 (100), 115 (73).

Darstellung von ((1*Z*)-2-Brom-1-{1-[(2-methoxyethoxy)methoxy]ethyl}-1-propenyl)-benzol (248)



Zu einer Lösung von **247** (2.25 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) wird bei 0 °C langsam MeMgCl (2.9 M in THF, 5.2 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Die Lösung wird noch für 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 7 mit MEM-Cl (2.49 g, 20.0 mmol) und Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **248** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.73 g, 8.3 mmol, 83 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.24 - 7.33 (m, 3H), 7.02 - 7.07 (m, 2H), 5.19 (m, 1H), 4.81 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.67 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.74 (m, 1H), 3.63 (m, 1H), 3.55 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 1.14 (d, *J* = 6.4 Hz, 3H).

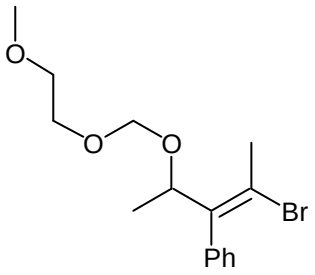
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.3, 136.9, 129.4, 128.0, 127.2, 122.3, 93.0, 74.3, 71.7, 67.0, 58.9, 26.8, 19.1.

IR (Film): 2928 (s), 2882 (s), 1632 (m), 1441 (m), 1372 (m), 1272 (w), 1183 (s), 1115 (vs), 849 (m), 775 (s), 705 (vs), 536 (w).

MS (EI): 313 (2, $M^+ - CH_3$), 239 (34), 224 (82), 173 (27), 143 (100), 116 (91), 89 (89), 59 (84).

HRMS für $C_{14}H_{18}BrO_3$ ber.: 313.0439
gef.: 313.0460

Darstellung von ((1*E*)-2-Brom-1-{1-[(2-methoxyethoxy)methoxy]ethyl}-1-propenyl) benzol (245)



Zu einer Lösung von **244** (2.25 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) wird bei 0 °C langsam MeMgCl (2.9 M in THF, 5.2 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Die Lösung wird noch für 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 7 mit MEM-Cl (2.49 g, 20.0 mmol) und Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **245** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.14 g, 6.5 mmol, 65 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.34 (m, 3H), 7.11 (m, 2H), 4.95 (q, *J* = 6.3 Hz, 1H), 4.89 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 3.51 - 3.84 (m, 4H), 3.42 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 1.19 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H).

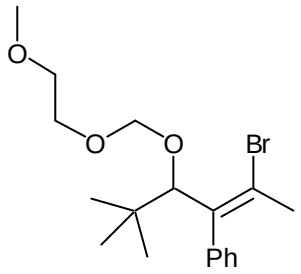
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.3, 140.0, 129.2, 127.8, 127.1, 123.9, 92.2, 71.7, 69.6, 66.9, 59.0, 25.2, 19.8.

IR (Film): 2979 (m), 2885 (s), 1640 (w), 1492 (w), 1442 (m), 1263 (w), 1112 (vs), 1024 (vs), 848 (m), 766 (w), 700 (s).

MS (EI): 313 (2, $M^+ - CH_3$), 239 (7), 224 (51), 143 (90), 128 (69), 115 (54), 89 (88), 59 (100).

HRMS für $C_{11}H_{12}BrO$ ber.: 239.0072
gef.: 239.0068

Darstellung von ((1*Z*)-2-Brom-1-{1-[(2-methoxyethoxy)methoxy]-2,2-dimethylpropyl}-1-propenyl)benzol (250)



Zu einer Lösung von **247** (2.25 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) wird bei 0 °C langsam *t*-BuMgCl (3 M in Et_2O, 10.0 mL, 30.0 mmol, 3 Äquiv.) getropft. Die Lösung wird noch für 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 7 mit MEM-Cl (2.49 g, 20.0 mmol) und Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **250** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 5 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.52 g, 6.8 mmol, 68 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.18 - 7.46 (m, 5H), 4.85 - 4.99 (m, 3H), 3.96 (m, 1H), 3.79 (m, 1H), 3.61 (m, 2H), 3.42 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 0.81 (s, 9H).

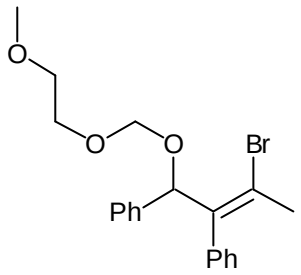
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 137.9, 137.0, 130.2, 127.8, 127.2, 126.7, 93.6, 86.1, 71.9, 67.7, 59.1, 35.7, 31.3, 27.0.

IR (Film): 2954 (s), 1613 (w), 1478 (m), 1364 (m), 1109 (s), 1021 (vs), 779 (w), 708 (vs), 553 (w).

MS (EI): 312 (8, $M^+ - C_3H_7O$), 267 (2), 185 (5), 115 (10), 89 (100), 59 (45).

HRMS für $C_{14}H_{18}Br$ ber.: 265.0592
gef.: 265.0583

Darstellung von {(1*Z*)-2-Brom-1-[[(2-methoxyethoxy)methoxy](phenyl)methyl]-1-propenyl}benzol (249)



Zu einer Lösung von **247** (2.25 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) wird bei 0 °C langsam PhMgCl (1.7 M in THF, 8.8 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Die Lösung wird noch für 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 7 mit MEM-Cl (2.49 g, 20.0 mmol) und Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **249** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.42 g, 6.2 mmol, 62 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.16 - 7.29 (m, 8H), 6.75 (m, 2H), 6.38 (s, 1H), 4.95 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.79 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.78 (m, 2H), 3.59 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.16 (s, 3H).

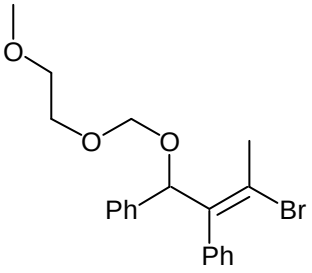
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.0, 139.6, 136.3, 129.7, 127.8, 127.5, 127.2, 127.1, 126.3, 123.0, 92.9, 79.0, 71.7, 67.1, 58.9, 26.9.

IR (Film): 3059 (w), 2921 (m), 2885 (s), 1632 (m), 1494 (m), 1451 (m), 1243 (w), 1108 (s), 1006 (vs), 847 (w), 733 (m), 704 (vs), 546 (m).

MS (EI): 302 (18, $M^+ - C_4H_9O_2$), 235 (21), 205 (45), 116 (71), 89 (100), 59 (61).

HRMS für $C_{16}H_{14}BrO$ ber.: 301.0228
gef.: 301.0190

Darstellung von {(1*E*)-2-Brom-1-[[(2-methoxyethoxy)methoxy](phenyl)methyl]-1-propenyl}benzol (246)



Zu einer Lösung von **244** (2.25 g, 10.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (20 mL) wird bei 0 °C langsam PhMgCl (1.7 M in THF, 8.8 mL, 15.0 mmol, 1.5 Äquiv.) getropft. Die Lösung wird

noch für 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (300 mL) wird mit Et_2O (3 x 300 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird gemäß AAV 7 mit MEM-Cl (2.49 g, 20.0 mmol) und Diisopropylethylamin (2.58 g, 20.0 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **246** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (2.54 g, 6.5 mmol, 65 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.14 - 7.29 (m, 8H), 6.77 - 6.84 (m, 2H), 6.02 (s, 1H), 5.01 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.83 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 3.79 (m, 2H), 3.58 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 2.79 (s, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.9, 139.7, 139.3, 129.5, 127.9, 127.3, 127.3, 126.9, 126.3, 92.5, 75.0, 71.6, 67.1, 58.9, 25.7.

IR (Film): 2925 (m), 2887 (s), 1640 (w), 1450 (m), 1108 (vs), 1036 (vs), 858 (m), 758 (m), 699 (vs), 602 (w).

MS (EI): 316 (2, $M^+ - C_3H_7O_2$), 303 (5), 235 (6), 205 (41), 195 (31), 116 (27), 89 (100), 59 (71).

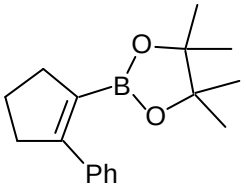
HRMS für $C_{16}H_{14}Br$ ber.: 285.0279
gef.: 285.0264

6.2 Darstellung der Vinylboronate

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Vinylboronate (AAV 12)[114]

Zu dem entsprechenden Vinylhalogenid (1 Äquiv.) in THF wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird Trimethylborat (1.5 Äquiv.) in THF (2 mL) langsam zugegeben. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen. Nach Zugabe von Pinakol (1.5 Äquiv.) und MS 4Å wird noch 10 h bei RT nachgerührt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird nun über Kieselgur filtriert (Et_2O). Nun wird ges. NaCl-Lösung zugegeben und mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenyl-1-cyclopenten-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (216)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **215** (2.41 g, 10.8 mmol) in THF (20 mL) mit Trimethylborat (1.68 g, 16.2 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (25 mL) aufgenommen und mit Pinakol (1.91 g, 16.2 mmol) und MS 4Å (8 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **216** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloser Feststoff (1.40 g, 5.2 mmol, 48 %) erhalten.

Smp.: 66 °C.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.37 (m, 5H), 2.72 (m, 2H), 2.59 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.18 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 155.3, 138.6, 127.7, 127.5, 127.1, 83.1, 38.7, 38.2, 24.7, 24.1.

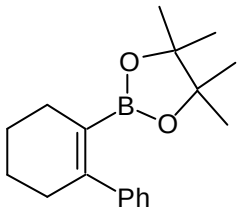
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.1.

IR (KBr): 2977 (s), 1622 (m), 1495 (w), 1371 (vs), 1301 (s), 1144 (vs), 1015 (m), 855 (m), 759 (m), 695 (m), 579 (w).

MS (EI): 270 (82, M^+), 255 (5), 169 (17), 142 (100), 115 (9), 84 (32), 55 (2).

HRMS für $C_{17}H_{23}BO_2$	ber.:	270.1791			
	gef.:	270.1783			
$C_{17}H_{23}BO_2$ (270.17)	ber.:	**C**	75.57	**H**	8.58
	gef.:	**C**	75.47	**H**	9.01

Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenyl-1-cyclohexen-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (210)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **209** (1.42 g, 5.0 mmol) in THF (12 mL) mit Trimethylborat (0.78 g, 7.5 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (15 mL) aufgenommen und mit Pinakol (0.89 g, 7.5 mmol) und MS 4Å (6 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **210** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.54 g, 1.9 mmol, 38 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.19 - 7.33 (m, 5H), 2.38 (m, 2H), 2.28 (m, 2H), 1.63 - 1.82 (brm, 4H), 1.12 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.7, 145.5, 127.7, 127.6, 126.6, 82.9, 31.6, 28.1, 24.5, 23.0, 22.1.

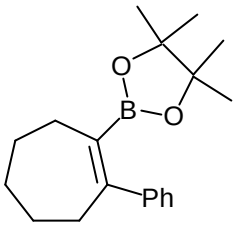
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.5.

IR (Film): 2978 (s), 2929 (s), 1741 (m), 1627 (m), 1447 (s), 1379 (vs), 1296 (vs), 1145 (vs), 854 (m), 699 (s), 578 (w).

MS (EI): 284 (79, M^+), 227 (5), 201 (4), 184 (100), 166 (24), 156 (45), 129 (24), 115 (23), 84 (25).

HRMS für $C_{18}H_{25}BO_2$ ber.: 284.1948
gef.: 284.1955

Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenyl-1-cyclohepten-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (213)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **212** (1.49 g, 5.0 mmol) in THF (12 mL) mit Trimethylborat (0.78 g, 7.5 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (15 mL) aufgenommen und mit Pinakol (0.89 g, 7.5 mmol) und MS 4Å (6 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **213** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.69 g, 2.3 mmol, 46 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.17 - 7.41 (m, 5H), 2.61 (m, 2H), 2.21 (m, 2H), 1.56 - 1.83 (brm, 6H), 1.35 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 154.9, 142.2, 129.0, 127.8, 125.2, 83.2, 35.4, 32.0, 28.9, 28.5, 26.7, 24.7.

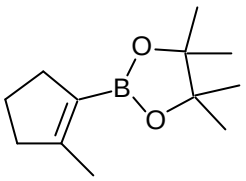
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.5.

IR (Film): 2978 (s), 2924 (vs), 1611 (s), 1354 (vs), 1214 (m), 1199 (vs), 973 (s), 856 (s), 741 (s), 703 (s), 655 (w), 581 (w).

MS (EI): 298 (17, M^+), 241 (100), 198 (8), 170 (9), 129 (7), 101 (11), 83 (4), 55 (2).

HRMS für $C_{19}H_{27}BO_2$ ber.: 298.2104
gef.: 298.2090

Darstellung von 3,3,4,4-Tetramethyl-1-(2-methyl-1-cyclopenten-1-yl)dioxaborolane (238)



Gemäß AAV 12 wurde **240** (3.22 g, 20.0 mmol) in THF (40 mL) mit Trimethylborat (3.12 g, 30.0 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (50 mL) aufgenommen und mit Pinakol (3.54 g, 30.0 mmol) und MS 4Å (19 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **238** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.29 g, 6.2 mmol, 31 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 2.43 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 1.97 (m, 3H), 1.80 (m, 2H), 1.27 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 158.2, 82.5, 40.7, 36.2, 24.9, 23.7, 17.0.

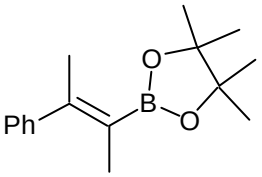
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 28.9.

IR (Film): 2978 (s), 2929 (s), 1638 (s), 1439 (m), 1384 (vs), 1297 (s), 1271 (m), 1215 (w), 1146 (s), 1035 (m), 991 (w), 858 (m), 686 (w).

MS (EI): 208 (54, M^+), 193 (21), 151 (78), 122 (34), 108 (100), 84 (94), 67 (18), 55 (8).

HRMS für $C_{12}H_{21}BO_2$ ber.: 208.1635
gef.: 208.1632

Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[(1*Z*)-1-methyl-2-phenyl-1-propenyl]-1,3,2-dioxaborolan (230)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **228** (0.928 g, 4.40 mmol) in THF (12 mL) mit Trimethylborat (0.686 g, 6.60 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (12 mL) aufgenommen und mit Pinakol (0.780 g, 6.60 mmol) und MS 4Å (8 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **230** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.465 g, 1.80 mmol, 41 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.41 (brm, 5H), 2.24 (s, 3H), 1.59 (m, 3H), 1.33 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 150.4, 144.8, 128.0, 127.4, 126.2, 83.1, 24.9, 24.7, 18.2.

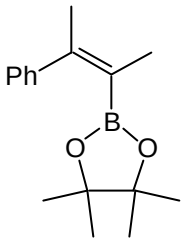
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.8.

IR (Film): 2978 (s), 1625 (m), 1388 (s), 1354 (vs), 1298 (s), 1128 (vs), 1026 (m), 864 (m), 702 (m), 581 (w).

MS (EI): 258 (92, M^+), 243 (11), 201 (100), 158 (23), 142 (93), 115 (9), 91 (6).

HRMS für $C_{16}H_{23}BO_2$ ber.: 258.1791
gef.: 258.1763

Darstellung von 4,4,5,5-Tetramethyl-2-[(1*E*)-1-methyl-2-phenyl-1-propenyl]-1,3,2-dioxaborolan (231)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **229** (0.633 g, 3.00 mmol) in THF (9 mL) mit Trimethylborat (0.468 g, 4.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (10 mL) aufgenommen und mit Pinakol (0.532 g, 4.50 mmol) und MS 4Å (5 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **231** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 30 : 1) gereinigt und als farbloser Feststoff (0.186 g, 0.72 mmol, 24 %) erhalten.

Smp.: 61 °C.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.22 (m, 5H), 1.97 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.01 (s, 12H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 147.5, 146.3, 127.7, 127.7, 126.5, 82.9, 24.5, 20.2, 17.1.

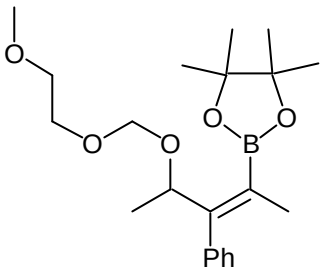
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.6.

IR (KBr): 2979 (s), 1622 (m), 1489 (w), 1350 (s), 1300 (vs), 1125 (vs), 1059 (m), 970 (m), 769 (s), 685 (s), 533 (w).

MS (EI): 258 (31, M^+), 201 (76), 157 (15), 142 (100), 115 (8), 105 (10), 77 (3).

HRMS für $C_{16}H_{23}BO_2$ ber.: 258.1791
gef.: 258.1773

Darstellung von 2-{(1*E*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2-phenyl-1-butenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (251)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **248** (3.06 g, 9.3 mmol) in THF (20 mL) mit Trimethylborat (1.45 g, 14.0 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (20 mL) aufgenommen und mit Pinakol (1.65 g, 14.0 mmol) und MS 4Å (9 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **251** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 4 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.19 g, 3.2 mmol, 34 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.07 - 7.41 (m, 5H), 4.84 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.74 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.67 (m, 1H), 3.82 (m, 1H), 3.55 - 3.69 (brm, 3H), 3.40 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.35 (s, 6H), 1.33 (s, 6H), 1.22 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 150.5, 139.7, 129.0, 128.0, 126.5, 93.2, 83.1, 75.4, 71.8, 66.8, 59.0, 25.1, 24.6, 20.8, 17.2.

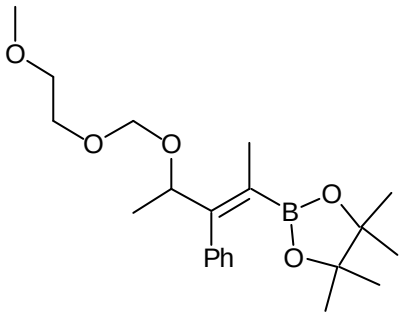
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.7.

IR (Film): 2977 (s), 2930 (m), 1598 (w), 1443 (m), 1293 (m), 1134 (vs), 1023 (vs), 963 (m), 846 (m), 704 (m), 670 (w).

MS (EI): 361 (2, $M^+ - BH_4$), 287 (12), 272 (89), 229 (78), 213 (34), 185 (33), 143 (78), 129 (100), 105 (32), 84 (31), 59 (58).

HRMS für $C_{21}H_{29}O_5$	ber.:	361.2015			
	gef.:	361.1993			
$C_{21}H_{33}BO_5$ (376.29)	ber.:	**C**	67.03	**H**	8.84
	gef.:	**C**	66.99	**H**	8.70

Darstellung von 2-{(1*Z*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2-phenyl-1-butenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (252)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **245** (2.37 g, 7.2 mmol) in THF (18 mL) mit Trimethylborat (1.12 g, 10.8 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (15 mL) aufgenommen und mit Pinakol (1.28 g, 10.8 mmol) und MS 4Å (8 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **252** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.49 g, 1.3 mmol, 18 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.19 - 7.36 (m, 5H), 5.08 (q, *J* = 6.6 Hz, 1H), 4.92 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.74 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 3.87 (m, 1H), 3.61 - 3.74 (m, 3H), 3.48 (s, 3H), 2.01 (s, 3H), 1.27 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.09 (s, 6H), 1.06 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 149.3, 141.3, 129.8, 127.3, 126.6, 92.7, 83.0, 71.8, 69.3, 66.8, 59.0, 24.4, 24.3, 19.5, 15.6.

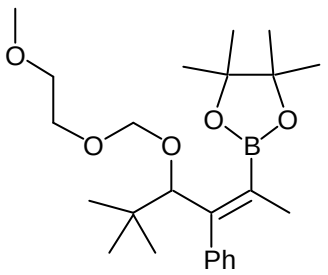
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.2.

IR (Film): 2978 (s), 1624 (w), 1442 (m), 1364 (s), 1300 (s), 1263 (m), 1108 (vs), 1037 (s), 966 (m), 848 (m), 767 (w), 701 (m).

MS (EI): 361 (1, $M^+ - BH_4$), 287 (4), 272 (48), 213 (33), 187 (32), 172 (44), 143 (89), 129 (100), 84 (50), 59 (81).

HRMS für $C_{21}H_{29}O_5$ ber.: 361.2015
gef.: 361.2033

Darstellung von 2-{(1*E*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1,4,4-trimethyl-2-phenyl-1-pentenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (253)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **250** (1.114 g, 3.00 mmol) in THF (12 mL) mit Trimethylborat (0.468 g, 4.50 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (10 mL) aufgenommen und mit Pinakol (0.532 g, 4.50 mmol) und MS 4Å (6 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **253** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 4 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.602 g, 1.44 mmol, 48 %) erhalten.
Nahezu sämtliche Signale im ^{13}C-NMR sind verdoppelt. Bei 90 °C (NMR-Rohr) ergibt sich jedoch nur ein Satz von Signalen.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.53 (m, 5H), 4.65 - 5.10 (brm, 2H), 4.21 - 4.51 (brm, 1H), 3.81 - 3.99 (brm, 1H), 3.37 - 3.72 (brm, 6H), 1.64 (m, 3H), 1.32 (m, 12H), 0.70 - 0.81 (brm, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.1/145.2, 142.3/140.6, 130.3/129.6, 128.2/127.9, 95.7/93.5, 89.1/87.6, 83.9/83.2, 72.3, 68.5/67.8, 59.5/59.3, 36.7/35.6, 28.3/27.4, 25.7/25.4, 25.0/24.4, 18.5/17.7.

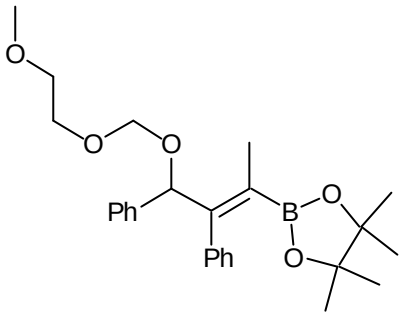
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 31.3.

IR (Film): 2976 (s), 1597 (w), 1371 (m), 1340 (s), 1148 (m), 1127 (vs), 1017 (s), 842 (m), 705 (m), 659 (w).

MS (EI): 361 (24, M^+ – *t*-Bu), 313 (4), 231 (45), 173 (5), 129 (7), 89 (100), 59 (61).

HRMS für $C_{20}H_{30}BO_5$	ber.:	361.2186			
	gef.:	361.2155			
$C_{24}H_{39}BO_5$ (418.37)	ber.:	**C**	68.90	**H**	9.44
	gef.:	**C**	68.86	**H**	9.23

Darstellung von 2-{(1*Z*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2,3-diphenyl-1-propenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (255)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **246** (2.93 g, 7.5 mmol) in THF (18 mL) mit Trimethylborat (1.17 g, 11.3 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (15 mL) aufgenommen und mit Pinakol (1.33 g, 11.3 mmol) und MS 4Å (8 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **255** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 4 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (1.22 g, 2.8 mmol, 37 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.80 - 7.18 (brm, 10H), 5.97 (s, 1H), 4.87 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 4.65 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 3.60 (m, 2H), 3.45 (m, 2H), 3.28 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 0.91 (s, 6H), 0.90 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.1, 141.0, 140.2, 130.0, 127.8, 126.9, 126.8, 126.6, 126.5, 92.7, 83.1, 74.5, 71.7, 67.0, 58.9, 24.3, 24.3, 16.3.

^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 30.6.

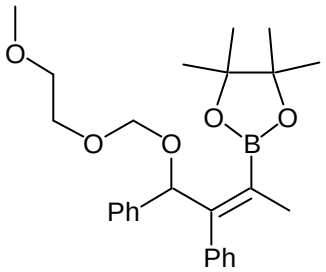
IR (Film): 2978 (m), 2886 (m), 1622 (w), 1450 (m), 1365 (s), 1122 (vs), 1038 (vs), 963 (m), 858 (m), 700 (s), 596 (w).

MS (EI): 333 (8, $M^+ – C_4H_9O_3$), 249 (25), 206 (71), 129 (43), 89 (100), 59 (64).

HRMS für $C_{22}H_{26}BO_2$ ber.: 333.2026
gef.: 333.2050

$C_{26}H_{35}BO_5$ (438.36) ber.: **C** 71.24 **H** 8.05
gef.: **C** 71.39 **H** 8.02

Darstellung von 2-{(1*E*)-3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2,3-diphenyl-1-propenyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (254)



Gemäß AAV 12 wurde das ungesättigte Halogenid **249** (2.74 g, 7.0 mmol) in THF (18 mL) mit Trimethylborat (1.09 g, 10.5 mmol) umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in Toluol (15 mL) aufgenommen und mit Pinakol (1.24 g, 10.5 mmol) und MS 4Å (8 g) weiter umgesetzt. Das gewünschte Produkt **254** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.77 g, 1.8 mmol, 25 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.17 - 7.32 (m, 8H), 6.76 (m, 2H), 5.77 (s, 1H), 4.97 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.82 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 3.73 (m, 2H), 3.54 (m, 2H), 3.40 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.44 (s, 6H), 1.42 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 149.2, 140.4, 139.0, 129.3, 127.7, 127.5, 127.4, 126.9, 126.4, 93.1, 83.3, 80.5, 71.7, 67.0, 58.9, 25.2, 24.7, 17.5.

^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 31.6.

IR (Film): 3059 (w), 2977 (s), 1621 (w), 1598 (m), 1493 (s), 1452 (s), 1372 (s), 1290 (vs), 1200 (m), 1168 (vs), 1075 (s), 856 (m), 703 (s), 579 (w).

MS (EI): 363 (4, $M^+ - C_3H_7O_2$), 334 (12), 249 (79), 218 (24), 206 (91), 129 (59), 89 (100), 59 (81).

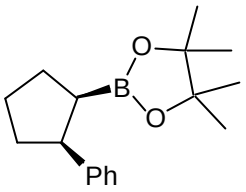
HRMS für $C_{22}H_{27}BO_2$ ber.: 334.2104
gef.: 334.2084

6.3 Experimente zur Reduktion

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrierung der Vinylboronate (AAV 13)

Eine Lösung des entsprechenden Vinylboronates (1.00 mmol, 1 Äquiv.) in MeOH (3 mL) wird zu Pd/C (10 Gew.-Prozent) in einem 25 mL-Kolben unter H_2 (1 bar) gegeben. Die entstehende Suspension wird für die angegebene Zeit bei RT gerührt. Nun wird die Reaktionsmischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL) gegeben. Es wird mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt wird zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) oder säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenylcyclopentyl)-1,3,2-dioxaborolan (218)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **216** (0.270 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **218** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.264 g, 0.97 mmol, 97 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.51 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.01 - 7.20 (m, 5H), 3.29 (m, 1H), 1.52 - 2.06 (brm, 7H), 0.88 (s, 6H), 0.84 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 146.6, 128.0, 127.8, 125.5, 82.6, 47.3, 33.9, 28.1, 26.4, 24.7, 24.5.

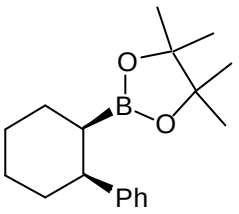
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.0.

IR (Film): 2977 (s), 2950 (s), 2869 (m), 1602 (w), 1412 (m), 1379 (vs), 1321 (s), 1259 (m), 1144 (vs), 975 (m), 860 (m), 698 (s), 531 (w).

MS (EI): 272 (8, M^+), 257 (4), 172 (7), 144 (100), 129 (8), 117 (11), 105 (12), 84 (54), 69 (3).

HRMS für $C_{17}H_{25}BO_2$ ber.: 272.1948
gef.: 272.1955

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenylcyclohexyl)-1,3,2-dioxaborolan (211)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **210** (0.284 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **211** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.280 g, 0.98 mmol, 98 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.74 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.01 - 7.36 (brm, 5H), 2.66 (dt, *J* = 11.3 Hz, *J* = 3.3 Hz, 1H), 2.04 (m, 1H), 0.81 - 1.82 (brm, 8H), 1.00 (s, 6H), 0.99 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 147.2, 127.7, 127.6, 125.4, 82.5, 44.6, 28.8, 28.6, 26.7, 24.7, 24.5, 24.1.

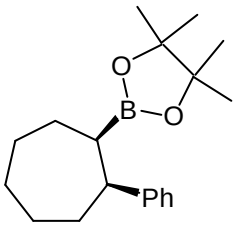
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.2.

IR (Film): 2977 (s), 2852 (vs), 1601 (w), 1449 (m), 1389 (vs), 1252 (s), 1187 (m), 1144 (vs), 1064 (m), 862 (m), 747 (w), 698 (s).

MS (EI): 286 (14, M^+), 271 (5), 201 (7), 186 (41), 158 (100), 129 (11), 117 (13), 104 (10), 84 (34), 55 (6).

HRMS für $C_{18}H_{27}BO_2$ ber.: 286.2104
gef.: 286.2103

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-phenylcycloheptyl)-1,3,2-dioxaborolan (217)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **213** (0.298 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **217** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.294 g, 0.98 mmol, 98 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.88 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.01 - 7.19 (m, 5H), 1.98 (m, 1H), 0.62 - 1.80 (brm, 11H), 1.12 (s, 6H), 1.10 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.8, 129.2, 128.0, 125.1, 83.1, 40.3, 33.8, 32.5, 26.6, 26.5, 26.3, 24.7, 24.5.

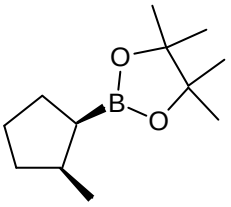
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.0.

IR (Film): 2978 (m), 2922 (s), 2851 (m), 1448 (m), 1356 (vs), 1379 (s), 1271 (m), 1143 (vs), 973 (m), 883 (w), 849 (m), 702 (s), 617 (w).

MS (EI): 300 (11, M^+), 218 (74), 203 (6), 174 (15), 160 (13), 132 (100), 118 (65), 101 (82), 91 (45), 83 (78), 55 (54).

HRMS für $C_{19}H_{29}BO_2$	ber.:	300.2261			
	gef.:	300.2276			
$C_{19}H_{29}BO_2$ (300.24)	ber.:	**C**	76.01	**H**	9.74
	gef.:	**C**	76.08	**H**	9.75

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-(2-methylcyclopentyl)-1,3,2-dioxaborolan (239)



Zu **240** (0.290 g, 1.80 mmol) in THF (3 mL) wird bei –78 °C langsam *t*-BuLi (1.6 M in Pentan, 2.25 mL, 3.60 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird Trimethylborat (0.281 g, 2.70 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 30 min) und das Rohprodukt in MeOH (2 mL) aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wird zu Pd/C (10 Gew.-Prozent, 0.029 g) in einem 25 mL-Kolben unter H_2 (1 bar) gegeben. Es wird nun 7 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH_4Cl-Lösung (150 mL) wird mit CH_2Cl_2 (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird in Toluol (6 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Pinakol (0.319 g, 2.70 mmol, 1.5 Äquiv.) und MS 4Å (4 g) wird noch 12 h bei RT nachgerührt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird nun über Kieselgur filtriert (Et_2O). Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (150 mL) wird mit Et_2O (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das gewünschte Produkt **239** wird säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 19 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (0.159 g, 0.76 mmol, 42 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis beträgt 97 : 3.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *cis*: 4.64 min, *trans*: 4.44 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 2.24 (m, 1H), 1.44 - 1.76 (brm, 4H), 1.17 - 1.34 (brm, 3H), 1.24 (s, 12H), 0.91 (d, *J* = 7.1 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 82.8, 36.1, 35.3, 26.6, 24.9, 24.9, 19.1.

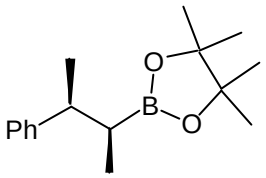
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.9.

IR (Film): 2978 (s), 2951 (s), 1412 (m), 1380 (vs), 1313 (vs), 1217 (s), 1146 (vs), 1110 (m), 970 (m), 855 (m), 616 (w).

MS (EI): 210 (5, M^+), 195 (92), 167 (21), 153 (17), 124 (100), 110 (52), 85 (62), 69 (98), 55 (27).

HRMS für $C_{12}H_{23}BO_2$ ber.: 210.1791
gef.: 210.1797

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-[1-methyl-2-phenylpropyl]-1,3,2-dioxaborolan (232)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **230** (0.258 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **232** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.200 g, 0.77 mmol, 77 %) erhalten. Das *syn* : *anti* Verhältnis betrug 94 : 6.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *syn*: 5.95 min, *anti*: 6.07 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.29 (m, 5H), 2.77 (m, 1H), 1.23 - 1.34 (m, 1H), 1.25 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 1.04 (s, 6H), 1.02 (s, 6H), 1.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.1, 128.0, 127.5, 125.7, 82.7, 42.0, 24.6, 24.5, 20.0, 12.9.

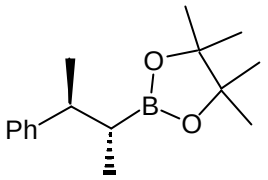
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 39.1.

IR (Film): 2977 (s), 2930 (m), 1493 (w), 1361 (vs), 1317 (vs), 1213 (m), 1145 (vs), 967 (m), 855 (s), 760 (w), 699 (s), 539 (w).

MS (EI): 260 (3, M^+), 245 (2), 160 (4), 132 (11), 105 (100), 84 (5), 55 (2).

HRMS für $C_{16}H_{25}BO_2$ ber.: 260.1948
gef.: 260.1973

Darstellung von (±)-4,4,5,5-Tetramethyl-2-[1-methyl-2-phenylpropyl]-1,3,2-dioxaborolan (233)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **231** (0.258 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **233** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.242 g, 0.93 mmol, 93 %) erhalten. Das *anti* : *syn* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.07 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.16 - 7.40 (m, 5H), 2.73 (m, 1H), 1.28 - 1.39 (brm, 4H), 1.32 (s, 6H), 1.31 (s, 6H), 0.78 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 147.3, 128.1, 127.4, 125.7, 83.8, 42.7, 24.8, 24.6, 22.9, 14.3.

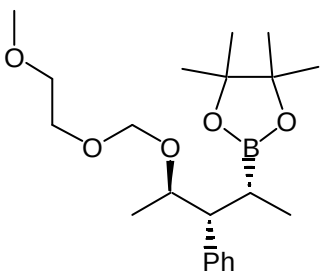
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 38.9.

IR (Film): 3027 (m), 2977 (s), 2873 (m), 1602 (w), 1455 (m), 1379 (vs), 1318 (vs), 1214 (w), 1143 (vs), 967 (m), 854 (m), 700 (s), 564 (w).

MS (EI): 260 (4, M^+), 245 (3), 160 (5), 132 (11), 105 (100), 84 (7), 55 (4).

HRMS für $C_{16}H_{25}BO_2$ ber.: 260.1948
gef.: 260.1963

Darstellung von (±)-2-{3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2-phenylbutyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (256)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **251** (0.376 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **256** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.367 g, 0.97 mmol, 97 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 93 : 7, und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 5.07 min und 5.10 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.03 - 7.22 (m, 5H), 4.69 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.60 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.13 (m, 1H), 3.55 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.30 (s, 3H), 2.46 (dd, *J* = 11.1 Hz, *J* = 3.9 Hz, 1H), 1.71 (m, 1H), 1.00 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.94 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 0.87 (s, 6H), 0.86 (s, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 142.4, 130.1, 127.4, 126.0, 93.9, 88.6, 82.6, 71.8, 71.7, 66.9, 58.9, 54.3, 24.3, 24.3, 18.6, 13.9.

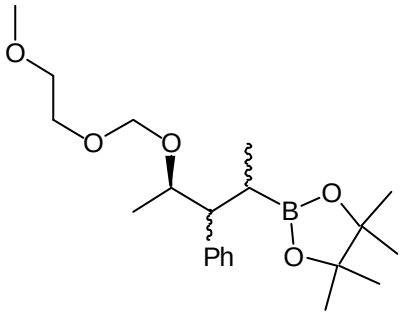
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.5.

IR (Film): 2977 (s), 2930 (s), 1494 (w), 1453 (s), 1379 (vs), 1319 (vs), 1267 (w), 1145 (vs), 1043 (vs), 866 (m), 842 (m), 701 (m), 758 (w).

MS (EI): 273 (2, $M^+ - C_4H_9O_3$), 258 (100), 245 (37), 145 (32), 132 (26), 117 (96), 101 (41), 89 (61), 59 (58).

HRMS für $C_{17}H_{26}BO_2$	ber.:	273.2026			
	gef.:	273.2019			
$C_{21}H_{35}BO_5$ (378.31)	ber.:	**C**	66.67	**H**	9.33
	gef.:	**C**	66.92	**H**	9.48

Darstellung von (±)-2-{3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2-phenylbutyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (257)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **252** (0.376 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 1 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **257** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.367 g, 0.97 mmol, 97 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) = 60 : 40 (quantitatives ^{1}H; z. B. 3.40 ppm und 3.37 ppm) und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.31 (m, 5H), 4.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.76 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.72 (m, 1H), 3.42 - 3.79 (m, 4H), 3.40 (s, 3H), 2.76 (m, 1H), 1.67 (m, 1H), 1.26 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.00 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H), 0.62 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 142.8, 129.3, 128.6, 126.5, 94.7, 83.3, 82.9, 78.7, 72.3, 67.4, 59.4, 56.0, 25.6, 25.2, 19.1, 13.9.

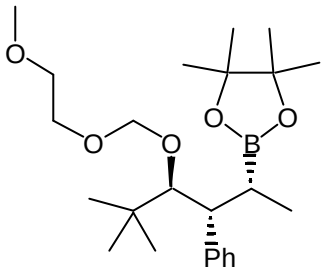
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.8.

IR (Film): 3027 (w), 2976 (s), 1602 (w), 1455 (s), 1379 (vs), 1313 (s), 1249 (m), 1109 (vs), 1037 (s), 968 (m), 842 (m), 703 (s), 666 (w).

MS (EI): 273 (2, $M^+ - C_4H_9O_3$), 258 (89), 245 (21), 231 (14), 145 (28), 132 (31), 117 (100), 105 (46), 89 (67), 59 (66).

HRMS für $C_{17}H_{26}BO_2$ ber.: 273.2026
gef.: 273.2010

Darstellung von (±)-2-{3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1,4,4-trimethyl-2-phenylpentyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (258)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **253** (0.418 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 13 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **258** wurde zur Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule filtriert (Et_2O) und als farbloses Öl (0.412 g, 0.98 mmol, 98 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1, und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 5.40 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.00 - 7.33 (brm, 5H), 4.87 (s, 2H), 3.79 (m, 2H), 3.52 (m, 3H), 3.34 (s, 3H), 2.70 (m, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.03 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 0.85 (s, 6H), 0.75 (s, 6H), 0.65 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.7, 130.7, 127.4, 125.9, 98.9, 86.8, 82.5, 71.8, 67.9, 49.2, 36.2, 27.5, 24.5, 24.1, 15.2, 14.4.

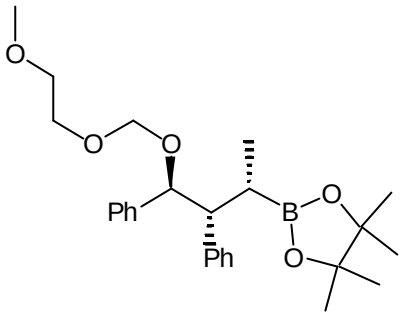
^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 33.1.

IR (Film): 2955 (vs), 1480 (m), 1453 (s), 1378 (vs), 1319 (s), 1245 (w), 1145 (s), 1044 (vs), 865 (m), 699 (m), 579 (w).

MS (EI): 315 (2, $M^+ - C_4H_9O_3$), 287 (2), 258 (100), 245 (41), 145 (15), 132 (14), 117 (82), 101 (21), 89 (92), 59 (64).

HRMS für $C_{20}H_{32}BO_2$ ber.: 315.2495
gef.: 315.2487

Darstellung von (±)-2-{3-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-1-methyl-2,3-diphenylpropyl}-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (259)



Gemäß AAV 13 wurde das Vinylboronat **255** (0.438 g, 1.00 mmol) mit Pd/C für 16 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **259** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.273 g, 0.62 mmol, 62 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1, und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.66 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.91 - 7.20 (m, 10H), 4.95 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 4.59 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 3.61 (m, 1H), 3.30 - 3.51 (brm, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.10 (m, 1H), 1.59 (m, 1H), 1.26 (s, 6H), 1.24 (s, 6H), 0.76 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.6, 140.1, 130.1, 127.7, 127.6, 127.3, 127.1, 125.9, 93.5, 83.0, 81.4, 71.7, 67.0, 58.9, 54.4, 25.0, 24.7, 22.3, 13.2.

^{11}B-NMR (d/ppm, 87 MHz, $CDCl_3$): 34.2.

IR (Film): 2976 (vs), 2816 (m), 1613 (w), 1479 (m), 1371 (s), 1295 (vs), 1148 (vs), 1017 (vs), 965 (s), 843 (m), 705 (s), 499 (w).

MS (EI): 335 (2, $M^+ - C_4H_9O_3$), 293 (4), 258 (76), 245 (21), 195 (19), 132 (14), 117 (54), 89 (100), 59 (39).

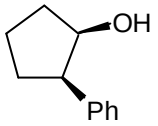
HRMS für $C_{22}H_{28}BO_2$ ber.: 335.2182
gef.: 335.2179

6.4 Darstellung der Alkohole

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur oxidativen Aufarbeitung der Alkylboronate (AAV 14)

Zu dem entsprechenden Alkylboronat (1 Äquiv.) in THF (2 mL) werden bei 0 °C langsam (je 20 min) nacheinander NaOH-Lösung (2 M in H_2O) und H_2O_2-Lösung (30 % in H_2O) zugetropft. Die Reaktionslösung wird langsam auf RT erwärmt und bei dieser Temperatur für 6 h nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-2-Phenylcyclopentanol (219)[116]



Gemäß AAV 14 wurde **218** (49 mg, 0.18 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (1.5 mL) und H_2O_2-Lösung (1.5 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **219** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 6 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (25 mg, 0.15 mmol, 86 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 5.34 min.

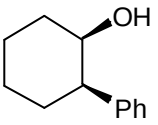
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.21 - 7.42 (m, 5H), 4.31 (m, 1H), 3.07 (m, 1H), 1.66 - 2.21 (brm, 6H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.9, 128.5, 128.4, 126.6, 75.7, 51.9, 33.7, 27.3, 22.4.

IR (Film): 3354 (s), 3087 (m), 3042 (s), 2976 (s), 2847 (vs), 1436 (s), 699 (vs).

MS (EI): 162 (94, M^+), 144 (25), 117 (79), 91 (100), 77 (8), 57 (4).

Darstellung von (±)-2-Phenylcyclohexanol (220)[116]



Gemäß AAV 14 wurde **211** (57 mg, 0.20 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (2 mL) und H_2O_2-Lösung (2 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **220** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 9 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (30 mg, 0.17 mmol, 86 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 5.79 min.

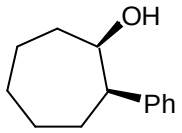
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.12 - 7.30 (m, 5H), 3.93 (m, 1H), 2.68 (dt, *J* = 13.7 Hz, *J* = 3.1 Hz, 1H), 1.11 - 2.07 (brm, 8H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.0, 128.5, 127.7, 126.5, 70.6, 48.0, 32.9, 26.2, 24.3, 19.5.

MS (EI): 176 (100, M^+), 158 (13), 143 (14), 130 (61), 117 (42), 104 (43), 91 (94), 78 (8), 65 (5), 57 (5).

$C_{12}H_{16}O$ (176.25)	ber.:	**C**	81.77	**H**	9.15
	gef.:	**C**	81.45	**H**	9.05

Darstellung von (±)-2-Phenylcycloheptanol (221)[116]



Gemäß AAV 14 wurde **217** (51 mg, 0.17 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (1.5 mL) und H_2O_2-Lösung (1.5 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **221** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 6 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (27 mg, 0.14 mmol, 85 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.10 min.

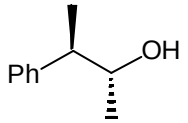
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.06 - 7.29 (m, 5H), 4.28 (dm, *J* = 7.0 Hz, 1H), 0.78 - 1.95 (brm, 11H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.6, 128.1, 127.4, 126.6, 75.4, 44.9, 29.3, 28.8, 26.4, 26.1, 26.0.

IR (Film): 3436 (s), 3026 (m), 2960 (vs), 1602 (m), 1495 (s), 1156 (w), 1010 (s), 699 (vs).

MS (EI): 190 (6, M^+), 128 (2), 107 (100), 91 (4), 79 (16), 55 (6).

Darstellung von (±)-3-Phenyl-2-butanol (236)[122]



Gemäß AAV 14 wurde **233** (60 mg, 0.23 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (1.5 mL) und H_2O_2-Lösung (1.5 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **236** wurde

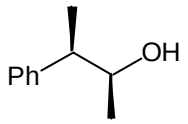
säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 2 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (27 mg, 0.18 mmol, 77 %) erhalten. Das *anti* : *syn* Verhältnis war > 99 : 1 (quantitatives ^1H; z. B. 1.23 ppm und 1.10 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.19 - 7.35 (m, 5H), 3.89 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.74 (m, 1H), 1.33 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.10 (d, *J* = 6.4 Hz, 3 H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.2, 128.4, 127.8, 126.4, 72.3, 47.2, 21.1, 16.0.

MS (EI): 134 (18, $M^+ - CH_3$), 105 (100), 91 (9), 77 (8), 51 (4).

Darstellung von (±)-3-Phenyl-2-butanol (234)[122]



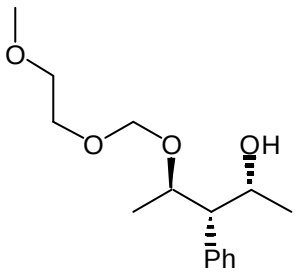
Gemäß AAV 14 wurde **232** (60 mg, 0.23 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (1.5 mL) und H_2O_2-Lösung (1.5 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **234** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 2 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (29 mg, 0.19 mmol, 83 %) erhalten. Das *syn* : *anti* Verhältnis war > 94 : 6 (quantitatives ^1H; z. B. 1.23 ppm und 1.10 ppm).

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.19 - 7.38 (m, 5H), 3.85 (m, 1H), 2.68 (m, 1H), 1.27 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.23 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.6, 128.6, 128.0, 126.7, 72.3, 47.9, 20.6, 17.8.

MS (EI): 134 (12, $M^+ - CH_3$), 105 (100), 91 (14), 77 (12), 51 (3).

Darstellung von (±)-4-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-3-phenyl-2-pentanol (260)



Gemäß AAV 14 wurde **256** (95 mg, 0.25 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (2 mL) und H_2O_2-Lösung (2 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **260** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 2) gereinigt und als farbloses Öl (59 mg, 0.22 mmol, 88 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1 und d. r. (2, 3) = 95 : 5.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.34 min und 4.37 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.14 - 7.29 (m, 5H), 4.70 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.57 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.20 (m, 2H), 3.36 - 3.50 (m, 4H), 3.30 (s, 3H), 2.39 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 1.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 1.02 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H).

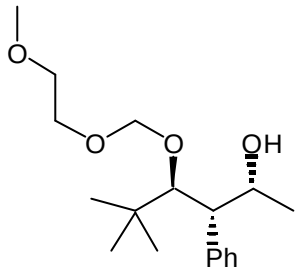
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.0, 130.6, 128.0, 126.7, 93.6, 74.8, 71.7, 68.9, 67.2, 59.1, 24.8, 21.3, 18.5.

IR (Film): 3467 (s), 2973 (m), 2930 (m), 2888 (s), 1494 (w), 1453 (m), 1110 (vs), 1039 (vs), 848 (w), 759 (w), 704 (m), 567 (w).

MS (EI): 163 (2, $M^+ - C_4H_9O_3$), 131 (8), 118 (100), 104 (12), 89 (14), 59 (12).

HRMS für $C_{11}H_{15}O$ ber.: 163.1123
gef.: 163.1129

Darstellung von (±)-4-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-5,5-dimethyl-3-phenyl-2-hexanol (261)



Gemäß AAV 14 wurde **258** (0.210 g, 0.50 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (2 mL) und H_2O_2-Lösung (2 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **261** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 2) gereinigt und als farbloses Öl (0.138 g, 0.45 mmol, 89 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1 und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.67 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.13 - 7.38 (m, 5H), 4.91 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 4.78 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 4.11 (m, 1H), 3.84 (m, 1H), 3.71 (m, 1H), 3.45 - 3.56 (brm, 3H), 3.34 (s, 3H), 2.64 (dm, *J* = 6.2 Hz, 1H), 1.13 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H), 0.65 (s, 9H).

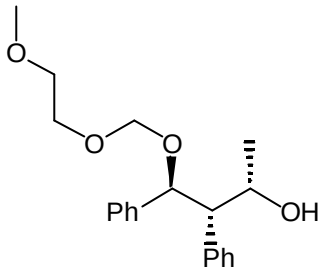
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.8, 131.5, 127.8, 126.7, 99.5, 91.1, 71.8, 70.9, 68.2, 59.0, 54.6, 36.9, 27.3, 21.4.

IR (Film): 3369 (vs), 2958 (vs), 1602 (w), 1453 (vs), 1366 (s), 1041 (vs), 851 (m), 703 (s), 621 (w).

MS (EI): 205 (3, $M^+ - C_4H_9O_3$), 177 (4), 160 (100), 145 (95), 118 (81), 104 (21), 89 (79), 59 (65).

HRMS für $C_{14}H_{21}O$ ber.: 205.1592
gef.: 205.1589

Darstellung von (±)-4-[(2-Methoxyethoxy)methoxy]-3,4-diphenyl-2-butanol (262)



Gemäß AAV 14 wurde **259** (0.220 g, 0.50 mmol) in THF bei 0 °C mit NaOH-Lösung (2 mL) und H_2O_2-Lösung (2 mL) versehen. Das gewünschte Produkt **262** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 2) gereinigt und als farbloses Öl (0.147 g, 0.45 mmol, 89 %) erhalten. Die Diastereoselektivitäten betrugen: d. r. (1, 2) > 99 : 1 und d. r. (2, 3) > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 5.27 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.90 - 7.14 (m, 10H), 5.42 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.70 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 4.57 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.37 (m, 1H), 4.00 (m, 2H), 3.60 (m, 3H), 3.45 (s, 3H), 2.68 (dd, *J* = 9.8 Hz, *J* = 3.5 Hz, 1H), 1.00 (d, *J* = 6.2 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.3, 138.4, 130.1, 127.6, 127.5, 127.1, 127.0, 126.4, 93.3, 77.8, 71.8, 67.4, 67.1, 61.5, 59.1, 21.9.

IR (Film): 3468 (s), 2925 (vs), 1603 (w), 1453 (vs), 1101 (s), 1042 (vs), 846 (m), 753 (m), 709 (s), 601 (w).

MS (EI): 225 (1, $M^+ - C_4H_9O_3$), 195 (11), 180 (100), 165 (9), 118 (93), 89 (98), 77 (6), 59 (62).

$C_{20}H_{26}O_4$ (330.42)	ber.:	**C**	72.70	**H**	7.93
	gef.:	**C**	72.41	**H**	7.81

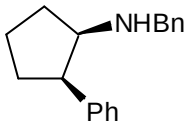
6.5 Darstellung der Benzylamine

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Benzylamine (AAV 15)[115]

Zu dem entsprechenden Alkylboronat (1 Äquiv.) wird bei 0 °C langsam BCl_3 (1 M in CH_2Cl_2, 5 Äquiv.) gegeben. Die so erhaltene Lösung wird für 4 h bei RT gerührt und anschließend eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 30 min). Nun wird CH_2Cl_2 (2 mL) zugegeben. Zu der erhaltenen Lösung wird bei 0 °C Benzylazid (3 Äquiv.) gegeben und langsam auf RT

erwärmt. Es wird noch 5 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von NaOH-Lösung (2 M) wird mit Et_2O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-2-phenylcyclopentanamin (222)



Gemäß AAV 15 wurde **218** (98 mg, 0.36 mmol) mit BCl_3 (1.8 mL, 1.80 mmol) für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Benzylazid (0.144 g, 1.08 mmol) wurde das gewünschte Produkt **222** säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 5 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (57 mg, 0.23 mmol, 63 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.82 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.95 - 7.27 (m, 10H), 3.58 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 3.42 (d, *J* = 13.8 Hz, 1H), 3.17 (m, 2H), 1.55 - 2.11 (brm, 6H).

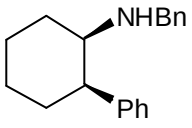
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.4, 140.7, 128.7, 128.2, 128.1, 127.9, 126.6, 126.2, 61.3, 51.6, 49.5, 31.6, 29.0, 22.5.

IR (Film): 3026 (w), 2955 (s), 1602 (w), 1494 (s), 1452 (s), 1340 (w), 1028 (w), 740 (m), 698 (vs), 551 (w).

MS (EI): 251 (26, M^+), 222 (12), 160 (14), 146 (100), 132 (13), 91 (93), 65 (7).

HRMS für $C_{18}H_{21}N$ ber.: 251.1674
gef.: 251.1652

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-2-phenylcyclohexanamin (223)



Gemäß AAV 15 wurde **211** (57 mg, 0.20 mmol) mit BCl_3 (1.0 mL, 1.00 mmol) für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Benzylazid (80 mg, 0.60 mmol) wurde das gewünschte Produkt **223** säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 4 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (32 mg, 0.12 mmol, 61 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 5.03 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.86 - 7.29 (m, 10H), 3.58 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 3.30 (d, *J* = 13.6 Hz, 1H), 2.89 (m, 1H), 2.76 (dt, *J* = 12.3 Hz, *J* = 2.9 Hz, 1H), 1.03 - 2.19 (brm, 8H).

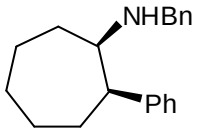
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.4, 140.9, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 126.4, 126.1, 56.7, 51.3, 47.1, 29.8, 26.5, 24.7, 19.7.

IR (Film): 3061 (m), 3026 (s), 2855 (vs), 1602 (m), 1495 (s), 1451 (s), 894 (w), 746 (s), 698 (vs), 644 (w), 473 (w).

MS (EI): 265 (71, M^+), 222 (24), 207 (11), 173 (8), 146 (92), 132 (11), 104 (9), 91 (100), 65 (7).

HRMS für $C_{19}H_{23}N$ ber.: 265.1830
gef.: 265.1852

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-2-phenylcycloheptanamin (224)



Gemäß AAV 15 wurde **217** (90 mg, 0.30 mmol) mit BCl_3 (1.5 mL, 1.50 mmol) für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Benzylazid (0.120 g, 0.90 mmol) wurde das gewünschte Produkt **224** säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (49 mg, 0.18 mmol, 59 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 5.26 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.28 (m, 10H), 3.55 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 3.36 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 3.28 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 1.89 (m, 1H), 0.68 - 1.67 (brm, 10H).

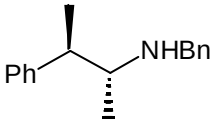
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.0, 141.0, 128.2, 128.1, 128.0, 126.7, 68.0, 51.7, 44.3, 30.2, 29.9, 26.5, 26.3, 26.3.

IR (Film): 3025 (m), 2923 (vs), 2851 (s), 1493 (m), 1452 (s), 1028 (w), 761 (w), 699 (vs), 573 (w).

MS (EI): 278 (2, M^+ – H), 196 (100), 165 (2), 91 (36), 65 (2).

HRMS für $C_{20}H_{24}N$ ber.: 278.1908
gef.: 278.1985

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-3-phenyl-2-butanamin (237)



Gemäß AAV 15 wurde **233** (0.130 g, 0.50 mmol) mit BCl_3 (2.5 mL, 2.50 mmol) für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Benzylazid (0.200 g, 1.50 mmol) wurde das gewünschte Produkt **237** säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (79 mg, 0.33 mmol, 66 %) erhalten. Das *anti* : *syn* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.45 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.06 - 7.31 (m, 10H), 3.78 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 3.64 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 2.73 (m, 2H), 1.24 (d, *J* = 5.7 Hz, 3H), 0.87 (d, *J* = 5.4 Hz, 3H).

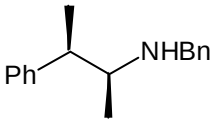
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 144.8, 140.9, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 126.7, 126.1, 57.6, 51.2, 44.9, 17.9, 17.2.

IR (Film): 3026 (m), 2966 (s), 1806 (w), 1602 (m), 1494 (s), 1452 (s), 1128 (m), 737 (m), 699 (vs), 543 (w).

MS (EI): 239 (1, M^+), 224 (2), 134 (100), 105 (4), 91 (92), 65 (7).

HRMS für $C_{17}H_{21}N$ ber.: 239.1674
gef.: 239.1654

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-3-phenyl-2-butanamin (235)



Gemäß AAV 15 wurde **232** (0.174 g, 0.67 mmol) mit BCl_3 (3.35 mL, 3.35 mmol) für 4 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von Benzylazid (0.267 g, 2.01 mmol) wurde das gewünschte Produkt **235** säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 3 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.114 g, 0.48 mmol, 71 %) erhalten. Das *syn* : *anti* Verhältnis war > 94 : 6.

GC/MS: Säule B, 70 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.38 min und 4.45 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.04 - 7.31 (m, 10H), 3.76 (d, *J* = 13.3 Hz, 1H), 3.59 (d, *J* = 13.2 Hz, 1H), 2.72 (m, 2H), 1.21 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 1.08 (d, *J* = 5.8 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.0, 140.5, 128.4, 128.2, 127.9, 127.7, 126.7, 126.3, 57.3, 51.2, 45.5, 17.7, 17.1.

IR (Film): 3061 (m), 2966 (s), 2876 (m), 1602 (m), 1493 (s), 1451 (s), 1130 (m), 1027 (w), 909 (w), 738 (s), 699 (vs), 549 (w).

MS (EI): 239 (1, M^+), 134 (100), 105 (6), 91 (78), 77 (3), 65 (4).

HRMS für $C_{17}H_{22}N$ ber.: 240.1752
gef.: 240.1755

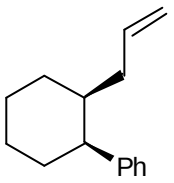
$C_{17}H_{21}N$ (239.36)	ber.:	**C**	85.30	**H**	8.84	**N**	5.85
	gef.:	**C**	85.05	**H**	9.08	**N**	5.56

6.6 Experimente zur Allylierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cu(I)-vermittelten Allylierung der Alkylboronate (AAV 16)

Zu dem entsprechende Alkylboronat (0.50 mmol, 1 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben wird bei –78 °C MeMgCl (2.9 M in THF, 0.34 mL, 1.00 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Die resultierende Lösung wird über Nacht auf RT erwärmt. Die Lösung wird nun eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 1 h) und *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 4.00 mL, 20.00 mmol, 40 Äquiv.) in 4 Portionen über 48 h zugegeben. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 65 % ermittelt werden. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 0.5 mL, 0.50 mmol, 1 Äquiv.) wird innerhalb von 20 min zugegeben. Die Mischung wird 10 min bei –78 °C gerührt. Dann wird Allylbromid (0.242 g, 2.00 mmol, 4 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (20 min). Die Mischung wird über Nacht auf RT erwärmt. Nun wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-(2-Allylcyclohexyl)benzol (226)[117]



Gemäß AAV 16 wurde **211** (0.143 g, 0.50 mmol) mit Allylbromid (0.242 g, 2.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **226** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (65 mg, 0.33 mmol, 65 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis betrug 86 : 14.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); *trans*: 5.77 min, *cis*: 5.96 min.

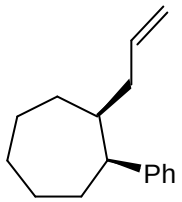
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.04 - 7.30 (m, 5H), 5.44 (m, 1H), 4.80 (m, 2H), 2.81 (dt, *J* = 12.1 Hz, *J* = 3.6 Hz, 1H), 1.18 - 2.05 (brm, 11H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.6, 138.4, 128.0, 127.7, 125.6, 115.1, 46.3, 39.9, 30.1, 28.9, 26.5, 25.3, 20.1.

IR (Film): 3026 (w), 2927 (vs), 1639 (m), 1494 (w), 1448 (s), 994 (w), 907 (m), 747 (m), 699 (s).

MS (EI): 200 (14, M^+), 185 (12), 158 (21), 129 (8), 117 (12), 104 (27), 91 (100), 81 (7), 67 (6).

Darstellung von (±)-*N*-Benzyl-2-phenylcycloheptanamin (227)



Gemäß AAV 16 wurde **217** (0.150 g, 0.50 mmol) mit Allylbromid (0.242 g, 2.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **227** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (49 mg, 0.23 mmol, 46 %) erhalten. Das *cis* : *trans* Verhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 50 °C (1 min) bis 150 °C (25 °C/min), 150 °C bis 250 °C (50 °C/min); 6.09 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.98 - 7.30 (m, 5H), 5.53 (m, 1H), 4.81 (m, 2H), 2.47 (m, 1H), 2.31 (m, 2H), 1.34 - 1.86 (brm, 6H), 0.61 - 1.24 (brm, 5H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 143.9, 137.7, 128.7, 127.8, 125.8, 115.4, 52.1, 42.6, 37.1, 31.4, 30.7, 26.5, 26.5, 26.5.

IR (Film): 3027 (w), 2923 (vs), 2852 (s), 1640 (m), 1492 (m), 1449 (s), 994 (w), 909 (m), 700 (s), 527 (w).

MS (EI): 214 (2, M^+), 173 (67), 131 (12), 115 (8), 105 (11), 91 (100), 81 (7), 55 (6).

HRMS für $C_{16}H_{22}$	ber.:	214.1721			
	gef.:	214.1730			
$C_{16}H_{22}$ (214.35)	ber.:	**C**	89.65	**H**	10.35
	gef.:	**C**	89.37	**H**	10.62

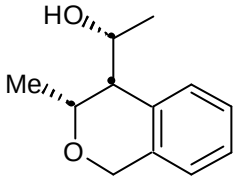
6.7 Experimente zur Zyklisierung

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Zyklisierung der offenkettigen Alkohole (AAV 17)[127]

Zu einer Lösung des entsprechenden Alkohols (0.15 mmol, 1 Äquiv.) in einer CH_2Cl_2/Pentan-Mischung (2 mL CH_2Cl_2 und 1 mL Pentan) wird bei 0 °C $TiCl_4$ (95 mg, 0.50 mmol, 3.3

Äquiv.) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 3 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von NH_3-Lösung (25 % in H_2O, 3 mL) wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (50 mL) geschüttet. Es wird mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von (±)-1-(3-Methyl-3,4-dihydro-1*H*-isochromen-4-yl)ethanol (263)



Gemäß AAV 17 wurde **260** (40 mg, 0.15 mmol) mit $TiCl_4$ (95 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **263** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (21 mg, 0.11 mmol, 73 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 95 : 5.

GC/MS: Säule B, 110 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 2.79 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.99 - 7.24 (brm, 4H), 4.76 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 4.41 (qd, *J* = 6.6 Hz, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.16 (m, 1H), 2.45 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 1.25 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.23 (d, *J* = 6.1 Hz, 3H).

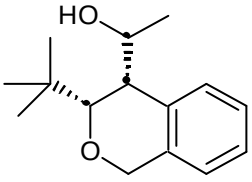
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 134.8, 131.0, 126.6, 126.1, 124.1, 71.9, 71.8, 62.1, 48.7, 20.4, 18.0.

IR (Film): 3517 (vs), 1508 (s), 1489 (vs), 1381 (m), 1235 (m), 679 (m), 664 (w), 621 (w).

MS (EI): 192 (2, M^+), 174 (1), 159 (3), 148 (100), 130 (61), 119 (15), 105 (65), 91 (14), 77 (9).

HRMS für $C_{12}H_{16}O_2$ ber.: 192.1150
gef.: 192.1167

Darstellung von (±)-1-(3-*tert*-Butyl-3,4-dihydro-1*H*-isochromen-4-yl)ethanol (264)



Gemäß AAV 17 wurde **261** (47 mg, 0.15 mmol) mit $TiCl_4$ (95 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **264** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (27 mg, 0.12 mmol, 78 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 110 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 3.18 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.04 - 7.27 (m, 4H), 4.65 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 3.88 (m, 1H), 3.72 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.82 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H), 1.24 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 0.91 (s, 9H).

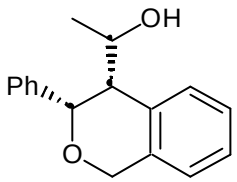
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 138.3, 132.9, 130.2, 126.6, 126.3, 124.7, 83.7, 71.9, 66.1, 45.4, 35.7, 26.5, 21.1.

IR (Film): 3345 (s), 1589 (vs), 1496 (m), 1408 (s), 1231 (m), 1206 (s), 698 (m), 673 (m), 601 (w).

MS (EI): 234 (2, M^+), 190 (21), 157 (11), 133 (100), 105 (59), 91 (4), 77 (3), 57 (6).

HRMS für $C_{15}H_{23}O_2$ ber.: 235.1698
gef.: 235.1703

Darstellung von (±)-1-(3-Phenyl-3,4-dihydro-1*H*-isochromen-4-yl)ethanol (265)



Gemäß AAV 17 wurde **262** (50 mg, 0.15 mmol) mit $TiCl_4$ (95 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **265** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 1 : 2) gereinigt und als farbloses Öl (28 mg, 0.11 mmol, 74 %) erhalten. Das Diastereomerenverhältnis war > 99 : 1.

GC/MS: Säule B, 110 °C (1 min) bis 250 °C (50 °C/min); 4.11 min.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.91 - 7.48 (m, 10H), 5.27 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 4.73 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 4.48 (d, *J* = 4.9 Hz, 1H), 4.23 (m, 1H), 3.24 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H), 1.29 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.6, 135.4, 133.7, 129.4, 128.4, 127.9, 126.8, 126.5, 124.1, 74.9, 71.3, 63.9, 46.7, 21.4.

IR (Film): 3428 (s), 1681 (m), 1524 (s), 1501 (vs), 1435 (m), 628 (w), 621 (w).

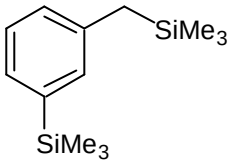
MS (EI): 254 (2, M^+), 236 (3), 210 (76), 192 (45), 178 (23), 165 (12), 130 (11), 105 (100), 91 (71), 77 (41), 51 (5).

HRMS für $C_{17}H_{18}O_2$ ber.: 254.1307
gef.: 254.1311

7 Experimente zum Bor-Zink Austausch am Aromaten

7.1 Darstellung der Ausgangsmaterialien

Darstellung von Trimethyl[3-(trimethylsilyl)benzyl]silan (284)[135]



Zu Mg-Späne (1.70 g, 70.0 mmol, 2.3 Äquiv.) in HMPT (50 mL) wird bei RT langsam eine Lösung von 1-Brom-3-(brommethyl)benzol (7.50 g, 30.0 mmol, 1 Äquiv.) in HMPT (10 mL) gegeben. Nach abgeschlossener Bildung der Mg-Spezies wird TMS-Cl (7.60 g, 70.0 mmol, 2.3 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 24 h bei 100 °C gerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2, Pentan) wird das gewünschte Produkt **284** als farblose Flüssigkeit (3.54 g, 15.0 mmol, 50 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.10 - 7.43 (m, 4H), 2.09 (s, 2H), 0.26 (s, 9H), 0.00 (s, 9H).

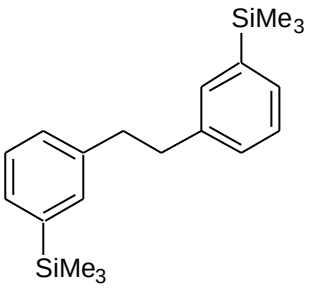
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.9, 139.5, 133.1, 128.7, 128.5, 127.0, 27.0, 0.1, –2.0.

IR (Film): 2955 (s), 1589 (w), 1406 (m), 1248 (s), 1098 (m), 884 (m), 838 (vs), 750 (s), 697 (m), 620 (w).

MS (EI): 236 (8, M^+), 221 (5), 148 (100), 133 (4), 73 (61).

HRMS für $C_{13}H_{24}Si_2$ ber.: 236.1417
gef.: 236.1422

Darstellung von Trimethyl(3-{2-[3-(trimethylsilyl)phenyl]ethyl}phenyl)silan (289)



Zu Mg-Späne (1.26 g, 52.0 mmol, 2.6 Äquiv.) in THF (25 mL) wird langsam eine Lösung von 1-Brom-3-(brommethyl)benzol (5.00 g, 20.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (10 mL) gegeben. Nach erfolgreicher Bildung der Mg-Spezies (I_2 als Impfkristall) wird die Reaktionsmischung für 1.5 h zum Sieden erhitzt. Nun wird TMS-Cl (5.65 g, 52.0 mmol, 2.6 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2, Pentan) wird das gewünschte Produkt **289** als farblose Flüssigkeit (1.89 g, 5.8 mmol, 58 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.14 - 7.38 (m, 8H), 2.90 (s, 4H), 0.22 (s, 18H).

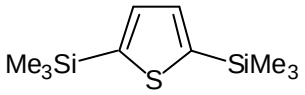
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.9, 140.4, 133.4, 130.9, 129.0, 127.7, 38.1, – 1.0.

IR (Film): 3027 (w), 2954 (s), 2153 (w), 1598 (m), 1411 (m), 1248 (s), 1154 (m), 849 (vs), 786 (m), 704 (s), 605 (w).

MS (EI): 326 (27, M^+), 311 (100), 295 (3), 238 (5), 221 (10), 163 (65), 148 (60), 133 (15), 119 (4), 105 (11), 91 (3), 73 (3), 59 (4).

HRMS für $C_{20}H_{30}Si_2$ ber.: 326.1886
gef.: 326.1888

Darstellung von Trimethyl[5-(trimethylsilyl)-2-thienyl]silan (293)[136]



Zu Thiophen (1.26 g, 15.0 mmol, 1 Äquiv.) in THF (15 mL) wird bei –78 °C langsam *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 18.8 mL, 30.0 mmol, 2 Äquiv.) gegeben. Nach 1 h bei dieser Temperatur wird TMS-Cl (4.35 g, 40.0 mmol, 2.7 Äquiv.) zugegeben und die Lösung für 3 h bei RT nachgerührt. Nach Zugabe von ges. NaCl-Lösung (200 mL) wird mit Et_2O (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (SiO_2, Pentan) wird das gewünschte Produkt **293** als farblose Flüssigkeit (2.22 g, 9.8 mmol, 65 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.33 (s, 2H), 0.34 (s, 18H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 145.8, 135.0, 0.08.

IR (Film): 2957 (m), 1489 (w), 1249 (s), 1010 (s), 839 (vs), 756 (s), 631 (m), 510 (m), 440 (m).

MS (EI): 228 (9, M^+), 213 (100), 99 (6), 83 (4), 73 (13).

7.2 Darstellung der Produkte

Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Bor-Zink Austausch am Aromaten (AAV 18)

Variante A
Zu Phenylbordichlorid (0.159 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) in einem 25 mL-Kolben wird vorsichtig *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben und 2 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 95 % ermittelt werden. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –30 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird innerhalb von 10 min zugegeben. Die Mischung wird 10 min bei –30 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (10 min). Die Mischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

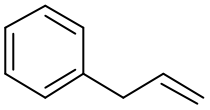
Variante B
Zu der entsprechenden Bis-TMS-Spezies (1.00 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) in einem 25 mL-Kolben wird bei 0 °C BCl_3 (1 M in CH_2Cl_2, 3.0 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h) und vorsichtig mit *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) versehen. Es wird 2 h bei 25 °C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 95 % ermittelt werden. Die Mischung wird nun erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –30 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) wird innerhalb von 10 min zugegeben. Die Mischung wird 10 min bei –30 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (10 min). Die Mischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Variante C
Zu Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) in einem 25 mL-Kolben wird bei 0 °C BCl_3 (1 M in CH_2Cl_2, 3.0 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h) und in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen. Nun wird bei 0 °C Br_2 (0.160 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Es wird 16 h bei 25 °C gerührt. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h) und vorsichtig mit *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) versehen. Es wird für 2 h bei RT gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 95 % ermittelt werden. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –30 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) wird innerhalb von 10 min zugegeben. Die Mischung wird 10 min bei –30 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (10

min). Die Mischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Variante D
Zu Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1.5 mL) in einem 25 mL-Kolben wird bei 0 °C BCl_3 (1 M in CH_2Cl_2, 3.0 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) gegeben. Die Lösung wird 16 h bei RT gerührt. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h) und in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen. Nun wird bei 0 °C ICl (1 M in CH_2Cl_2, 1 mL, 1.00 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben. Es wird 16 h bei 25 °C gerührt. Die Mischung wird erneut eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h) und vorsichtig mit *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 0.60 mL, 3.00 mmol, 3 Äquiv.) versehen. Es wird für 2 h bei RT gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH, 30 % H_2O_2) konnte ein erfolgter Bor-Zink Austausch > 95 % ermittelt werden. Die Mischung wird eingeengt (0.1 mm Hg, 25 °C, 0.5 h), der Rückstand in THF (2 mL) aufgenommen und auf –30 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN·2LiCl (1 M in THF, 1.0 mL, 1.00 mmol, 1.0 Äquiv.) wird innerhalb von 10 min zugegeben. Die Mischung wird 10 min bei –30 °C gerührt. Dann wird eine Lösung des entsprechenden Elektrophils (3.00 mmol, 3 Äquiv.) in THF (1 mL) langsam zugegeben (10 min). Die Mischung wird für 4 h bei RT gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Mischung in ges. NH_4Cl-Lösung (100 mL, versehen mit 2 mL 30 % NH_3-Lösung) geschüttet. Es wird nun mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet ($MgSO_4$) und eingeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO_2) gereinigt.

Darstellung von Allylbenzol (268)[151]



Gemäß AAV 18 Variante A wurde Phenylbordichlorid (0.144 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **268** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (84 mg, 0.71 mmol, 71 %) erhalten.

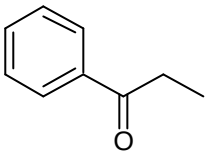
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.16 - 7.38 (m, 5H), 6.00 (m, 1H), 5.09 (m, 2H), 3.40 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 140.0, 137.4, 128.6, 128.4, 126.0, 115.7, 40.2.

MS (EI): 118 (100, M^+), 103 (5), 91 (21), 78 (4), 65 (7), 51 (4).

Darstellung von 1-Phenyl-1-propanon (269)[152]

[151] Das Produkt ist kommerziell erhältlich. Siehe auch: A. Shimizu, T. Otsu, M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1968**, *41*, 953.



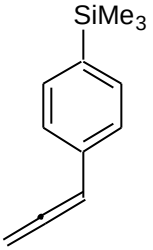
Gemäß AAV 18 Variante A wurde Phenylbordichlorid (0.144 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **269** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 20 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (0.113 g, 0.84 mmol, 84 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.95 (m, 2H), 7.39 - 7.56 (m, 3H), 2.98 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.21 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 200.6, 138.8, 132.7, 128.4, 127.8, 31.6, 8.1.

MS (EI): 134 (16, M^+), 105 (100), 77 (41), 15(9).

Darstellung von Trimethyl[4-(1,2-propadienyl)phenyl]silan (273)



Gemäß AAV 18 Variante B wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Propargylbromid (0.357 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **273** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.137 g, 0.73 mmol, 73 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.50 (m, 2H), 7.31 (m, 2H), 6.19 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 5.16 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 0.29 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 210.0, 139.0, 134.4, 133.6, 126.0, 93.9, 78.7, **–** 1.1.

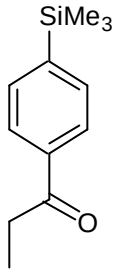
IR (Film): 2956 (m), 1810 (w), 1713 (s), 1595 (m), 1249 (s), 1161 (m), 1104 (m), 840 (vs), 755 (m), 486 (w).

MS (EI): 188 (17, M^+), 173 (100), 145 (6), 115 (5), 105 (3), 53 (2).

HRMS für $C_{12}H_{16}Si$ ber.: 188.1021
gef.: 188.1009

[152] Das Produkt ist kommerziell erhältlich. Siehe auch: R. A. Rossi, A. B. Pierini, G. L. Borosky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2577.

Darstellung von 1-[4-(Trimethylsilyl)phenyl]-1-propanon (274)[153]



Gemäß AAV 18 Variante B wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **274** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.149 g, 0.72 mmol, 72 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.91 (m, 2H), 7.61 (m, 2H), 3.00 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 1.22 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 0.29 (s, 9H).

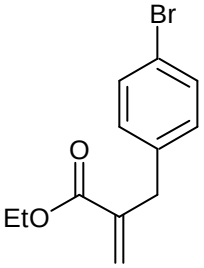
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 200.8, 146.8, 136.9, 133.4, 126.8, 31.7, 8.2, – 1.4.

IR (Film): 2957 (s), 1689 (vs), 1460 (w), 1387 (s), 1249 (s), 1221 (s), 1109 (m), 951 (m), 843 (vs), 756 (s), 688 (w), 566 (w).

MS (EI): 206 (6, M^+), 191 (85), 177 (100), 149 (5), 134 (6), 119 (5), 73 (4).

HRMS für $C_{12}H_{18}SiO$ ber.: 206.1127
gef.: 206.1132

Darstellung von Ethyl 2-(4-brombenzyl)acrylat (277)



Gemäß AAV 18 Variante C wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Ethyl 2-(brommethyl)acrylat (0.579 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **277** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.166 g, 0.62 mmol, 62 %) erhalten.

[153] Y. Ishino, H. Maekawa, H. Takeuchi, K. Sukata, I. Nishiguchi, *Chem. Lett.* **1995**, 829.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.38 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 6.23 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 5.46 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 4.18 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H), 1.25 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

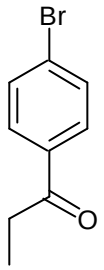
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 166.4, 139.8, 137.7, 131.3, 130.6, 126.1, 120.1, 60.7, 37.5, 14.0.

IR (Film): 2981 (m), 1715 (vs), 1631 (m), 1488 (s), 1299 (m), 1253 (w), 1196 (m), 1136 (s), 1012 (m), 949 (w), 797 (m).

MS (EI): 269 (14, M^+), 241 (4), 223 (7), 194 (39), 160 (24), 115 (100), 89 (8), 63 (6), 51 (3).

HRMS für $C_{12}H_{13}BrO_2$ ber.: 268.0099
gef.: 268.0115

Darstellung von 1-(4-Bromphenyl)-1-propanon (278)[154]



Gemäß AAV 18 Variante C wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **278** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (0.145 g, 0.68 mmol, 68 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.77 (m, 2H), 7.55 (m, 2H), 2.93 (q, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.18 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H).

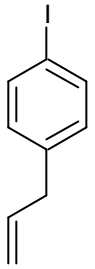
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 199.5, 135.5, 131.7, 129.4, 127.8, 31.6, 8.0.

IR (Film): 2977 (m), 1686 (vs), 1587 (vs), 1396 (s), 1217 (s), 1112 (w), 1070 (s), 1009 (s), 955 (s), 760 (m), 558 (w).

MS (EI): 213 (8, M^+), 184 (100), 156 (21), 104 (4), 76 (8), 50 (6).

Darstellung von 1-Allyl-4-iodbenzol (281)[155]

[154] Das Produkt ist kommerziell erhältlich. Siehe auch: D. Wang, Z. Wu, *Chem. Commun.* **1999**, 529.
[155] S.-K. Kang, T. Yamaguchi, T.-H. Kim, P.-S. Ho, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9082.



Gemäß AAV 18 Variante D wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **281** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.178 g, 0.73 mmol, 73 %) erhalten.

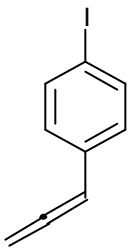
^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.63 (m, 2H), 6.95 (m, 2H), 5.93 (m, 1H), 5.07 (m, 2H), 3.33 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 139.6, 137.4, 136.7, 130.7, 116.3, 91.2, 39.6.

IR (Film): 2904 (w), 1639 (m), 1483 (vs), 1398 (m), 1060 (m), 1007 (vs), 916 (s), 790 (s).

MS (EI): 244 (100, M^+), 217 (6), 127 (3), 115 (71), 91 (19), 63 (5), 50 (4).

Darstellung von 1-(4-Iodphenyl)-1-propanon (282)



Gemäß AAV 18 Variante D wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Propargylbromid (0.357 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **282** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farbloses Öl (0.138 g, 0.57 mmol, 57 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.48 (m, 2H), 6.89 (m, 2H), 5.95 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H), 5.01 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 209.8, 137.6, 133.6, 128.4, 93.3, 91.8, 79.3.

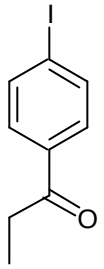
IR (Film): 1941 (s), 1707 (s), 1581 (s), 1483 (vs), 1394 (m), 1056 (w), 1006 (vs), 852 (s), 577 (w).

MS (EI): 242 (100, M^+), 127 (3), 115 (61), 89 (7), 63 (6), 50 (4).

HRMS für C_9H_7I ber.: 241.9592

gef.: 241.9594

Darstellung von 1-(4-Iodphenyl)-1-propanon (283)



Gemäß AAV 18 Variante D wurde Trimethyl[4-(trimethylsilyl)phenyl]silan (0.222 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **283** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 20 : 1) gereinigt und als farbloser Feststoff (0.140 g, 0.54 mmol, 54 %) erhalten.

Smp.: 61 °C.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.81 (m, 2H), 7.66 (m, 2H), 2.95 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.21 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H).

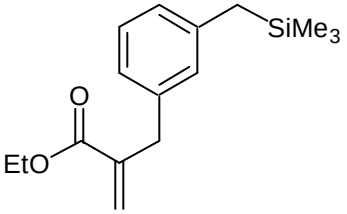
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 200.0, 137.8, 136.1, 129.4, 100.7, 31.7, 8.1.

IR (KBr): 2968 (m), 1685 (vs), 1579 (s), 1560 (m), 1390 (s), 1218 (s), 1058 (m), 1005 (s), 954 (s), 844 (m), 789 (s), 560 (m).

MS (EI): 260 (12, M^+), 231 (100), 203 (11), 104 (6), 76 (7), 50 (5).

HRMS für C_9H_9IO	ber.:	259.9698			
	gef.:	259.9715			
C_9H_9IO (260.07)	ber.:	**C**	41.56	**H**	3.49
	gef.:	**C**	41.68	**H**	3.57

Darstellung von Ethyl 2-{3-[(trimethylsilyl)methyl]benzyl}acrylat (287)



Gemäß AAV 18 Variante B wurde **284** (0.236 g, 1.00 mmol) mit Ethyl 2-(brommethyl)acrylat (0.579 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **287** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 24 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.160 g, 0.58 mmol, 58 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.15 (m, 1H), 6.83 - 6.95 (m, 3H), 6.23 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 5.42 (m, 1H), 4.26 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.60 (s, 2H), 2.07 (s, 2H), 1.28 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), – 0.01 (s, 9H).

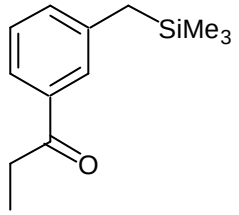
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 166.9, 140.6, 140.4, 138.4, 128.7, 128.1, 125.9, 125.6, 124.7, 60.6, 37.9, 26.9, 14.1, – 1.9.

IR (Film): 2955 (m), 1719 (vs), 1441 (w), 1247 (s), 1193 (s), 1247 (s), 1133 (s), 946 (w), 849 (s), 697 (m), 599 (w).

MS (EI): 276 (41, M^+), 247 (7), 231 (9), 215 (14), 158 (100), 129 (56), 115 (12), 73 (92).

HRMS für $C_{16}H_{24}SiO_2$ ber.: 276.1546
gef.: 276.1561

Darstellung von 1-{3-[(Trimethylsilyl)methyl]phenyl}-1-propanon (288)



Gemäß AAV 18 Variante B wurde **284** (0.236 g, 1.00 mmol) mit Propionylchlorid (0.278 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **288** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 14 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.167 g, 0.76 mmol, 76 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.66 (m, 2H), 7.16 - 7.34 (m, 2H), 3.00 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.15 (s, 2H), 1.22 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.00 (s, 9H).

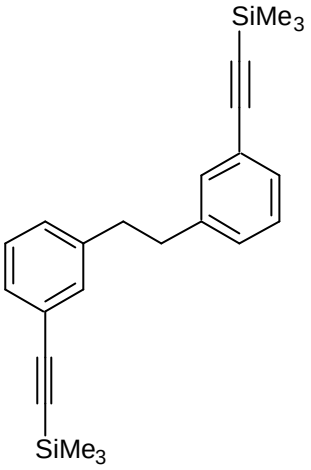
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 201.0, 141.0, 136.8, 132.4, 128.2, 127.2, 123.7, 31.7, 27.0, 8.2, – 2.1.

IR (Film): 2955 (m), 1686 (vs), 1581 (m), 1415 (w), 1248 (vs), 1154 (m), 1077 (w), 970 (w), 851 (vs), 787 (m), 696 (s), 615 (w).

MS (EI): 220 (68, M^+), 205 (12), 191 (6), 118 (2), 90 (6), 73 (100), 57 (4).

HRMS für $C_{13}H_{20}SiO$ ber.: 220.1283
gef.: 220.1299

Darstellung von Trimethyl{[3-(2-{3-[(trimethylsilyl)ethinyl]phenyl}ethyl)phenyl] ethinyl}silane (292)



Abweichend von AAV 18 Variante B wurde **289** (0.326 g, 1.00 mmol) mit BCl_3 (1 M in CH_2Cl_2, 6.0 mL, 6.00 mmol, 6 Äquiv.), *i*-Pr_2Zn (5 M in Et_2O, 1.20 mL, 6.00 mmol, 6 Äquiv.), CuCN·2LiCl (1 M in THF, 2.0 mL, 2.00 mmol, 2.0 Äquiv.) und (Bromethinyl)(trimethyl)silan (1.063 g, 6.00 mmol, 6 Äquiv.) umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde für 16 h bei RT gerührt. Das gewünschte Produkt **292** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan : Et_2O = 50 : 1) gereinigt und als farbloses Öl (0.254 g, 0.68 mmol, 68 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 6.96 - 7.29 (m, 8H), 2.76 (s, 4H), 0.17 (s, 18H).

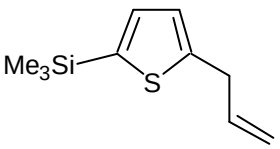
^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 141.5, 131.9, 129.7, 128.8, 128.2, 123.1, 105.2, 93.8, 37.5, 0.0.

IR (Film): 2959 (s), 2153 (s), 1600 (m), 1480 (s), 1455 (w), 1249 (vs), 1081 (w), 933 (m), 843 (vs), 759 (s), 695 (s), 647 (m), 476 (w).

MS (EI): 374 (94, M^+), 359 (31), 286 (7), 271 (100), 187 (37), 172 (83), 73 (90), 59 (2).

HRMS für $C_{24}H_{30}Si_2$ ber.: 374.1886
gef.: 374.1898

Darstellung von (5-Allyl-2-thienyl)(trimethyl)silan (295)



Gemäß AAV 18 Variante B wurde **293** (0.228 g, 1.00 mmol) mit Allylbromid (0.363 g, 3.00 mmol) umgesetzt. Das gewünschte Produkt **295** wurde säulenchromatographisch (SiO_2, Pentan) gereinigt und als farblose Flüssigkeit (96 mg, 0.49 mmol, 49 %) erhalten.

^{1}H-NMR (d/ppm, 300 MHz, $CDCl_3$): 7.08 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.86 (dd, *J* = 3.8 Hz, *J* = 0.7 Hz, 1H), 6.02 (m, 1H), 5.10 (m, 2H), 3.61 (dm, *J* = 6.6 Hz, 2H), 0.30 (s, 9H).

^{13}C-NMR (d/ppm, 75 MHz, $CDCl_3$): 148.4, 138.6, 136.5, 134.1, 126.1, 116.1, 34.3, – 0.1.

IR (Film): 2957 (s), 1640 (w), 1440 (m), 1250 (s), 1062 (m), 985 (s), 839 (vs), 755 (m), 695 (w).

MS (EI): 196 (12, M^+), 181 (100), 91 (6), 73 (5).

HRMS für $C_{10}H_{16}SSi$	ber.:	196.0742
	gef.:	196.0730

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum/-ort:	27.06.1974 in Bielefeld
Familienstand:	ledig
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Eltern:	Karl-Heinz und Christel Hupe, geb. Rabe

Schulausbildung und Zivildienst

06/1986-05/1993	**Gymnasium Ernestinum, Rinteln**
11.05.1993	Allgemeine Hochschulreife
08/1993-10/1994	**Dorfgemeinschaft Elfenborn, Kalletal** Zivildienst in einer Lebens- und Arbeitsgemeinschaft für körperlich und geistig behinderte Menschen

Studium und Werdegang

10/1994-08/1996	**Technische Universität Braunschweig** Grundstudium der Chemie
06.08.1996	Diplom-Vorprüfung in Chemie
08/1996-03/1997	**University of Uppsala** (Schweden) Erasmus / Sokrates Aufenthalt im Arbeitskreis von Prof. J.-E. Bäckvall; Thema: *Palladium Catalyzed Unsymmetrical Functionalization of 1,3-Cyclohexadienes*
08/1996-06/1999	**Technische Universität Braunschweig** Hauptstudium der Chemie
18.06.1999	Diplom-Chemiker
12/1998-06/1999	**University of Stockholm** (Schweden) Anfertigung der Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. K. J. Szabó; Thema: *Palladium Catalyzed Regioselective Synthesis of Difunctional Allylsilanes*
seit 08/1999	**Ludwig-Maximilians-Universität München** Anfertigung der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Prof. P. Knochel; Thema: *Diastereo- und regioselektive Synthese von primären und sekundären Diorganozinkreagenzien mittels einer Bor-Zink Austauschreaktion*

Tätigkeiten/Praktika

08/1999-02/2000 und seit 03/2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ludwig-Maximilians-Universität München: Betreuung von Studenten im Labor, Praktikum und in Seminaren

Sprachkenntnisse

Deutsch	Muttersprache
Englisch	fließend in Wort und Schrift
Französisch	gute Kenntnisse in Wort und Schrift

Stipendien

08/1996-03/1997	*Erasmus / Sokrates* Stipendium
12/1998-06/1999	Stipendium des *Deutschen Akademischen Austauschdienstes*, Gegenstipendium des *Swedish Institute*
03/2000-02/2002	*Kekulé* Stipendium des *Fonds der Chemischen Industrie*

Publikationen

1) K. J. Szabó, E. Hupe, A. L. E. Larsson, *Organometallics* **1997**, *16*, 3779-3785.
„Stereoelectronic Control on the Kinetic Stability of ß-Acetoxy-Substituted (?^{3}-Allyl)palladium Complexes in a Mild Acidic Medium"

2) E. Hupe, K. Itami, A. Aranyos, K. J. Szabó, J.-E. Bäckvall, *Tetrahedron* **1998**, *54,* 5375-5384.
„Unsymmetrical Functionalization of 1,3-Cyclohexadienes: Palladium-Catalyzed Stereoselective 1,4-Acyloxy-Alkoxylation"

3) V. Derdau, S. Laschat, E. Hupe, W. A. König, I. Dix, P. G. Jones, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1001-1007.
„Novel Chiral Pyridine N-Oxide Ligands and their Application in the Enantioselective Catalytic Reduction of Ketones and the Addition of Diethylzinc to Aldehydes"

4) I. Macsári, E. Hupe, K. J. Szabó, *J. Org. Chem*. **1999**, *64*, 9547-9556.
„Regioselective Catalytic Transformations Involving ß-Silyl-Substituted (?^{3}-Allyl)palladium Complexes: An Efficient Route to Functionalized Allylsilanes"

5) A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2000**, *39*, 2294-2297.
„Highly Diastereoselective Synthesis of Monocyclic and Bicyclic Secondary Diorganozinc Reagents with Defined Configuration"

6) E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett*. **2001**, *3*, 127-130.
„Stereoselective Synthesis of Secondary Organozinc Reagents and Their Reaction with Heteroatomic Electrophiles"

7) E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3022-3025.
„Formal Enantioselective Michael Addition with Umpolung of Reactivity"

8) E. Hupe, M. I. Calaza, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 8829-8831.
„Diastereoselective Synthesis and Reactions of Diorganozinc Reagents Obtained after Hydroborations with 9-BBN-H, Thexylborane and Catecholborane"

9) E. Hupe, P. Knochel, K. J. Szabó, *Organometallics* **2002**, *21*, 2203-2207.
„Mechanism of the Stereoselective Alkyl Group Exchange between Alkylboranes and Alkylzinc Compounds. Quest for Novel Types of Boron-Metal Exchange Reactions"

10) E. Hupe, M. I. Calaza, P. Knochel, *Chem. Commun.* **2002**, 1390-1391.
„One-Pot Chemoselective Functionalization of Arylsilanes via Cascade Metal-Metal Exchange Reactions"

11) E. Hupe, I. Marek, P. Knochel, *Org. Lett.* **2002**, im Druck.
„Diastereoselective Reduction of Alkenylboronic Esters as a New Method for Controlling the Stereochemistry of up to Three Adjacent Centers in Cyclic and Acyclic Molecules"

Buchbeiträge und Reviews

1) P. Knochel, A. Boudier, L. O. Bromm, E. Hupe, J. A. Varela, A. Rodriguez, C. Koradin, T. Bunlaksananusorn, H. Laaziri, F. Lhermitte, *Pure Appl. Chem*. **2000**, *72*, 1699-1703.
„Selective Transformations Mediated by Main-Group Organometallics"

2) P. Knochel, A. Boudier, L. O. Bromm, E. Hupe, K. Knapp, J. A. Varela, H. Laaziri, F. Lhermitte, *ACS Symposium Series 783* (Hrsg.: P. V. Ramachandran und H. C. Brown): Recent Advantages in Organic Synthesis Via Organoboranes, **2001**, 33-51.
„New Stereoselective Transformations Involving Organoboranes and Organozinc Compounds. Applications of the Boron-Zinc Chain Reaction and the Diastereoselective Migration of Organoboranes"

3) P. Knochel, E. Hupe, W. Dohle, D. M. Lindsay, V. Bonnet, A. Boudier, F. Kopp, S. Demay, N. Seidel, M. I. Calaza, V. A. Vu, Y. Monguchi, I. Sapountzis, S. Wendicke, T. Bunlaksananusorn, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 11-17.
„Functionalized Main-Group Organometallics for Organic Synthesis"

Veröffentlichte Kongress- und Posterbeiträge

1) I. Macsári, E. Hupe, K. J. Szabó, *O.M.C.O.S. 10*, Paris (Frankreich) **07/1999**.
„Palladium Catalyzed Regioselective Synthesis of Difunctional Allylsilanes"

2) E. Hupe, P. Knochel, *I.S.H.C. 12*, Stockholm (Schweden) **08/2000**.
„Preparation and Reaction Of Chiral Diorganozinc Reagents"

3) E. Hupe, P. Knochel, *O.M.C.O.S. 11*, Taipai (Taiwan) **07/2001**.
„Formal Enantioselective Michael Reaction with Umpolung of the Reactivity Using a B-Zn Exchange Sequence"

Patente

1) B. E. Bosch, A. Monsees, U. Dingerdissen, P. Knochel, E. Hupe, PCT Int. Appl. **2002**, Pat. Nr. *WO 2002014330*.
„Cycloaliphatic/aromatic Diphosphines and Use Thereof in Catalysis"

Vorträge

1) University of Stockholm (Schweden), **06/1999**.
„Palladium Catalyzed Regioselective Synthesis of Difunctional Allylsilanes"

2) 4th Sigma-Aldrich Symposium Sol Cress – Spa (Belgien), **12/2000**.
„Highly Diastereoselective Synthesis of Functionalized Secondary Diorganozinc Reagents"

3) BASF A.-G. (Ludwigshafen), **06/2002**.
„Darstellung und Reaktionen chiraler Diorganozink-Verbindungen"

München, den 19.05.2002