

Neue Allylboronsäureester zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylalkoholen

Inaugural-Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät

der Heinrich Heine Universität Düsseldorf

Vorgelegt von

Marcus Brauns

Aus Ribnitz-Damgarten (Deutschland)

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek. Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Datensind im Internet über http://dnb.d-nb.de abrufbar.

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

Referent:	UnivProf. Dr. Jörg Pietruszka
Korreferent:	UnivProf. Dr. T. J. J. Müller
Tag der mdl. Prüfung:	21.12.2016
Herausgeber:	Prof. Jörg Pietruszka
Umschlaggestaltung:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Druck:	Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH
Copyright:	Forschungszentrum Jülich 2017

Bioorganische Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf im Forschungszentrum Jülich, Band 28

D 61 (Diss. Düsseldorf, Univ., 2016)

ISBN 978-3-95806-247-4

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der Fassung zulässig. Sie grundsätzlich vergütungspflichtig. jeweils gültigen ist Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes:

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert

M. Brauns, F. Muller, D. Gülden, D. Böse, W. Frey, M. Breugst, J. Pietruszka, *Angew. Chem.* **2016**, *12*8, 1574-1578, Enantioselektive Katalysatoren zur Synthese von α-substituierten Allylboronsäureestern - ein effizienter Zugang zu isomerenreinen Homoallylalkoholen.

M. Brauns, M. Mantel, J. Schmauck, M. Guder, M. Breugst, J. Pietruszka, *Chem. Eur. J.*, **2017**, doi.org/10.1002/chem.201701740, "Highly Enantioselective Allylation of Ketones – An Efficient Approach to all Stereoisomers of Tertiary Homoallylic Alcohols"

Konferenzteilnahmen und Preise

European Symposium on Organic Reactivity 30 August – 4 September 2015, Kiel, Deutschland. Brauns, Marcus; Muller, Frédéric; Gülden, Daniel; Böse, Dietrich; Breugst, Martin; and Pietruszka, Jörg, "Novel Allylboronates for the regioselective Synthesis of Homoallylic Alcohols".

Poster Preis, European Symposium on Organic Reactivity 2015, Kiel.

JCF-Frühjahrssymposium, 16 – 19 März 2016, Kiel, Deutschland. "Novel Allylboronates for the regioselective Synthesis of Homoallylic Alcohols". (Vortrag)

Inhaltsverzeichnis

1. Sun	nmary11
1.1.	Synthesis of <i>a</i> -chiral allylboronates11
1.2.	Development of a new chiral protecting group for Allylboronates12
1.3.	Improvement of tetraol-based allylboronates14
2. Einl	eitung18
2.1.	Die Rolle der Chemie im 21. Jahrhundert18
2.2.	C-C Knüpfungsreaktionen20
2.3.	Asymmetrische Allyladdition20
2.4.	Chirale Auxiliare
3. Auf	gabenstellung22
4. Ken	ntnisstand24
4.1.	Grundlagen der Allyladdition24
4.2.	Achirale Allyl- und Crotyl-Verbindungen
4.3.	Die Entwicklung chiraler Auxiliare für Allylborverbindungen
4.4.	α -chirale Allylboronsäureester: Eine Betrachtung der Stereoselektivität33
4.5.	Synthese α-chiraler Allylboronsäureester und ihre Anwendung in der Naturstoffsynthese
4.6.	Synthese des Diols und davon abgeleiteter Allylboronsäureester45
4.7.	Reaktive Allylboronsäureester: Neue Methoden zur Verwendung von Ketonen und Iminen
5. Eige	ene Ergebnisse
5.1.	Ergebnisse zur diastereoselektiven Synthese von Allylboronsäureestern mittels $S_N 2^4$ Reaktion
5.1.	1. Zielsetzung
5.1.	2. Neue Ergebnisse zur Synthese α -substituierter Allylboronsäureester
5.2.	Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester
5.2.	1. Zielsetzung
5.2.	2. Entwicklung einer neuen Tartrat-basierten Schutzgruppe für Allylboronsäureester
5.2.	3. Anwendung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern in der Allyladdition65
5.2.	4. Untersuchungen zur Reaktivität und Selektivität Tetraol-basierter Allylboronsäureester
5.2.	5. Ergebnisse zur quantenmechanischen Untersuchung von Tetraol basierten Allylboronsäureestern
5.3.	Die Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester
5.3.	1. Zielsetzung und geplante Experimente
5.3.	2. Eigene Ergebnisse zur Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester

!	5.3.3.	Anwendung optimierter Tetraol-basierter Allylboronsäureester in der Allyladdition
6	Ausblick	102
6.1	1. Neu	Je Synthesemethoden für α -chirale Allylboronsäureester
	6.1.1.	[4+2] Cvcloaddition
	6.1.2.	Die Lithijerung von Benzoaten
6.2	2. Ver	wendung weiterer Carbonyl und Carbonyl ähnlicher Verbindungen
7. 2	Zusamn	nenfassung
7.1	1. Ent	wicklung einer S _N 2'-basierten Methode zur Synthese von Allylboronsäureestern .
7.2	2. Ent	wicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester
7.3	3. We	iterentwicklung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern
8.	Experim	nentalteil114
8.1	1. Allg	jemeine Angaben
ł	8.1.1.	Methoden114
ł	8.1.2.	NMR114
ł	8.1.3.	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie114
ł	8.1.4.	Hochauflösende Massenspektrometrie115
ł	8.1.5.	Präparative Säulen- und analytische Dünnschichtchromatographie115
ł	8.1.6.	Infrarotspektroskopie115
ł	8.1.7.	Bestimmung des spezifischen Drehwinkels115
ł	8.1.8.	Schmelzpunktbestimmung116
ł	8.1.9.	High peformance liquid Chromatographie (HPLC)116
ł	8.1.10.	Chirale Gaschromatographie
8.2	2. Allg	gemeine Arbeitsvorschriften
1	8.2.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Synthese von Tetraol-Derivaten117
1	8.2.2.	Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Synthese von Allylchloriden
1	8.2.3.	Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Synthese von Vinylboronsäureestern118
ł	8.2.4.	Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Synthese von Vinylboronsäureestern118
8	8.2.5.	Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Synthese von Diol basierten Allylboronsäureestern
1	8.2.6.	Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Synthese von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern
1	8.2.7.	Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Synthese von Z-konfigurierten sekundären Homoallylalkohlen
1	8.2.8.	Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Synthese von <i>E</i> -konfigurierten sekundären Homoallylalkohlen
ł	8.2.9.	Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Synthese von tertiären Homoallylalkohlen120
8.3	3. Dio	I Derivate121
ł	8.3.1.	(2R,3R)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol (1)121

8.3.2.	(2S,3S)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol (ent-1)	122
8.4. Tet	traol-Derivate	123
8.4.1.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol (90)	123
8.4.2.	(2 <i>S</i> , <i>3S</i>)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol (<i>ent</i> - 90)	124
8.4.3.	(4R,5R)-3,6-Diethyloctan-3,4,5,6-tetraol (99a)	125
8.4.4.	(5R,6R)-4,7-Diisobutyl-2,9-dimethyldecan-4,5,6,7-tetraol (99b)	126
8.4.5.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-1,1,4,4-Tetra- <i>p</i> -tolylbutan-1,2,3,4-tetraol (99c)	127
8.4.6.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(4-methoxyphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99d)	128
8.4.7.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99e)	129
8.4.8.	(2S,3S)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (<i>ent-</i> 99e)	130
8.4.9.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(3-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99f)	131
8.4.10.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99g)132
8.4.11.	(2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(3,5-difluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99h)	133
8.4.12.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-1,1,4,4-Tetra(perfluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99i)	134
8.5. Dio	ol-basierte Allylchloride	135
8.5.1.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>E</i>)-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5-bis(methoxydiphenylmethoxaborolan (87)	ıyl)-1,3,2- 135
8.5.2.	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,1' <i>E</i>)-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5-bis(methoxydiphenylmethoxaborolan (<i>ent</i> - 87)	iyl)-1,3,2- 136
8.6. Tet	traol-basierte Allylchloride	130
8.6. Tet 8.6.1.	traol-basierte Allylchloride (4a <i>R</i> ,8a <i>R,1'E</i>)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (91)	137 ahydro- 137
8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2.	traol-basierte Allylchloride (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (91) (4a S ,8a S ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 91)	137 ahydro- 137 ahydro- 151
8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3.	traol-basierte Allylchloride (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (91) (4a S ,8a S ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 91) (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraethyltetral [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100a)	ahydro- ahydro- ahydro- 137 ahydro- 151 nydro- 152
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.4. 	traol-basierte Allylchloride (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (91) (4a S ,8a S ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 91) (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraethyltetral [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100a) (4a R ,8a R ,1' E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraisobutylter [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100b)	ahydro-
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.4. 8.6.5. 	traol-basierte Allylchloride	ahydro-
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.4. 8.6.5. 8.6.6. 	traol-basierte Allylchloride	nin (100d)
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.4. 8.6.5. 8.6.6. 	traol-basierte Allylchloride	
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.3. 8.6.4. 8.6.5. 8.6.6. 8.6.7. 	traol-basierte Allylchloride	nin (100d)155
 8.6. Tet 8.6.1. 8.6.2. 8.6.3. 8.6.3. 8.6.4. 8.6.5. 8.6.6. 8.6.7. 8.6.8. 	traol-basierte Allylchloride	

8.6.10.	 (4aR,8aR,1'E)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4- (trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100g)						
8.6.11.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,1' <i>E</i>)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(3,5- difluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100h).	 60					
8.6.12.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,1' <i>E</i>)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8- tetra(perfluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100i)1	61					
8.7. Dic	ol basierte Allylboronsäureester1	62					
8.7.1.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i>)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(pent-1-en-3-yl)-1,3,2- dioxaborolan (4a)1	62					
8.7.2.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i>)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hex-1-en-3-yl)-1,3,2- dioxaborolan (4c)1	63					
8.7.3.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i>)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hept-1-en-3-yl)-1,3,2- dioxaborolan (4d)1	64					
8.7.4.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i>)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(oct-1-en-3-yl)-1,3,2- dioxaborolan (4b)1	65					
8.8. Tet	traol basierte Allylboronsäureester1	66					
8.8.1.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3'S)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (95a)1	66					
8.8.2.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i>)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (96a)1	89					
8.8.3.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>R</i>)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 95a)1	99					
8.8.4.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>S</i>)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 96a)2	00					
8.8.5.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3'S)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (95b)2	01					
8.8.6.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i>)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (96b)2	02					
8.8.7.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>R</i>)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 95b)2	03					
8.8.8.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>S</i>)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 96b)2	04					
8.8.9.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R,3'R</i>)-4,4,8,8-Tetraethyl-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101a)2	05					
8.8.10.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i>)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra-p-tolyltetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101c)2	06					
8.8.11.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i>)-4,4,8,8-Tetra(4-methoxyphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydr [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinine (101d)2	07					
8.8.12.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i>)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro- [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101e)2	08					

8.8.13.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3'S)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahy [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (102)	dro- 209
8.8.14.	(4aS,8aS,3'S)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahy [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 101e)	dro- 210
8.8.15.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> , <i>3'R</i>)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahy [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (<i>ent</i> - 102)	dro- 211
8.8.16.	(4aR,8aR,3'R)-4,4,8,8-Tetra(3-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahy [1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101f)	/dro- 212
8.8.17.	(4aR,8aR,3'R)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra(4- (trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxab (101g)	oorinin 213
8.9. Se	kundäre Homoallylalkohole	214
8.9.1.	(<i>R</i> , <i>E</i>)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [(<i>E</i>)- 97a]	214
8.9.2.	(<i>R</i> , <i>Z</i>)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [(<i>Z</i>)- 97a]	215
8.9.3.	(<i>S,E</i>)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [<i>ent</i> -(<i>E</i>)- 97a]	216
8.9.4.	(<i>S,Z</i>)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [<i>ent</i> -(Z)- 97a]	217
8.9.5.	(R,E)-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [(E)- 97b]	218
8.9.6.	(R,Z)-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [(Z)- 97b]	219
8.9.7.	(<i>S,E</i>)-Tridec-3-en-6-ol [(<i>E</i>)- 97c]	220
8.9.8.	(<i>S</i> , <i>Z</i>)-Tridec-3-en-6-ol [(<i>Z</i>)- 97c]	221
8.9.9.	(<i>S</i> , <i>E</i>)-1-Phenyloct-5-en-3-ol [(<i>E</i>)- 97d]	222
8.9.10.	(<i>S</i> , <i>Z</i>)-1-Phenyloct-5-en-3-ol [(<i>Z</i>)- 97d]	223
8.9.11.	(R,1E,5E)-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [(E)- 97e]	224
8.9.12.	(<i>R</i> ,1 <i>E</i> ,5 <i>Z</i>)-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [(<i>Z</i>)- 97e]	225
8.9.13.	(<i>R</i> , <i>Z</i>)-1-(Trimethylsilyl)oct-5-en-1-in-3-ol (6a)	226
8.9.14.	(<i>R</i> , <i>Z</i>)-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol (6b)	227
8.9.15.	(<i>S,Z</i>)-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol (<i>ent</i> - 6b)	228
8.10.	Tertiäre Homoallylalkohole	229
8.10.1.	(<i>R</i> , <i>E</i>)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [(<i>E</i>)- 98a]	229
8.10.2.	(<i>R</i> , <i>Z</i>)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)- 98a]	230
8.10.3.	(<i>S</i> , <i>E</i>)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [<i>ent</i> -(<i>E</i>)- 98a]	231
8.10.4.	(<i>S</i> , <i>Z</i>)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [<i>ent</i> -(<i>Z</i>)- 98a]	232
8.10.5.	(<i>R</i> , <i>E</i>)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [(<i>E</i>)- 98b]	233
8.10.6.	(<i>R</i> , <i>Z</i>)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)-98b]	234
8.10.7.	(<i>S</i> , <i>E</i>)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [<i>ent</i> -(<i>E</i>)- 98b]	235
8.10.8.	(<i>S</i> , <i>Z</i>)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [<i>ent</i> -(<i>Z</i>)- 98b]	236
8.10.9.	(<i>R</i> , <i>E</i>)-2-(<i>p</i> -Tolyl)hept-4-en-2-ol [(<i>E</i>)- 98c]	237
8.10.10). (<i>R</i> , <i>Z</i>)-2-(<i>p</i> -Tolyl)hept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)- 98c]	238
8.10.11	I. (<i>R</i> , <i>E</i>)-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [(<i>E</i>)- 98d]	239
8.10.12	2. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)- 98d]	240

	8.10.13. (<i>R</i> , <i>E</i>)-2-(4-Bromophenyl)hept-4en-2-ol [(E)-98e]	241
	8.10.14. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-2-(4-Bromophenyl)hept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)- 98e]	242
	8.10.15. (R,E)-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [(E)-98f]	243
	8.10.16. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [(<i>Z</i>)- 98f]	244
	8.10.17. (<i>R</i> , <i>E</i>)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [(<i>E</i>)- 98g]	245
	8.10.18. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [(<i>Z</i>)- 98g]	246
	8.10.19. (<i>R</i> , <i>E</i>)-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [(<i>E</i>)- 98h]	247
	8.10.20. (<i>R</i> , <i>E</i>)-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [(<i>Z</i>)- 98h]	248
	8.10.21. (R,E)-Ethyl -2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [(E)-98i]	249
	8.10.22. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-Ethyl-2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [(<i>E</i>)- 98i]	250
	8.10.23. (<i>R</i> , <i>E</i>)-3-Ethylocta-1,5-dien-3-ol [(<i>E</i>)- 98j]	251
	8.10.24. (<i>R</i> , <i>Z</i>)-3-Ethylocta-1,5-dien-3-ol [(<i>Z</i>)- 98j]	252
	8.10.25. (<i>S</i> , <i>E</i>)-6-Methyltridec-3-en-6-ol [(<i>E</i>)- 98k]	253
	8.10.26. (<i>S</i> , <i>Z</i>)-6-Methyltridec-3-en-6-ol [(<i>Z</i>)- 98k]	254
9.	Danksagung	255
10.	Erklärung	257
11.	Formelregister	258
12.	Abkürzungen	265
13.	Literaturverzeichnis	

1. Summary

1.1. Synthesis of *α*-chiral allylboronates

The first part of this thesis describes the development of a copper catalysed S_N2' reaction for the synthesis of α -chiral allylboronates. The starting point of this research was the literature known eight step synthesis of the boronates **4a** and **4b** based on diol **1** and propargylic alcohol (**2**) *via* the mesylate **3**. This investigation led to a copper catalysed method, which allowed the synthesis of the allylboronates **4a** and **4b** in only two steps starting from the diol **1**. First the condensation of the commercially available boronic acid **88** with diol **1** to form allylchloride **87** (resulting in a yield of 96%). For the second step the desired boronate (**4a** or **4b**) is synthesised by a S_N2' reaction using a combination of copper thiophene carbonate (**CuTc**) and ligand **11** as a catalyst system (82-92% yield). Compared to the original method the number of steps was decreased by six, leading to an improved yield of 79-88% over two steps (previous method yielded 14-16% over eight steps, **Scheme 1**).





Scheme 1. Synthesis of compound 4a and 4b.

Summary

1.2. Development of a new chiral protecting group for Allylboronates

The second part of this work deals with the development of a new tartrate based protecting group for allylboronates. The tetraol **90** can be easily synthesised starting from L-dimethyl tartrate **55a** in one step by a *Grignard* reaction with a yield of 66%. The tartrate based allyl boronates are similarly accessible to the diol based compounds by using the established S_N2^2 -method. The desired allylchloride **91** is synthesised by condensation of tetraol **90** with **88** in 97% yield. The symmetric allylboronates **95a** and **b** and **96a** and **b** can be obtained in excellent yields (93-97%) by using the different enantiomers **11** and *ent*-**11** in the S_N2^2 -reaction. The enantiomeric compounds *ent*-**95a** and **b** and *ent*-**96a** and **b** are obtained by using the same procedure with the enantiomeric tetraol *ent*-**90** (synthesised form D-diethyl tartrate **55b** in a yield of 55 %)



Scheme 2: Syntheses of all symmetric isomers of 95 and 96.

Due to unique structural features the tetraol-based allylboronates react much faster than similar diol derivatives (20 minutes at room temperature compared to up to seven days). Furthermore, all isomers of the homoallyicl alcohol (**97a**) can be synthesised in a preferred manner using the different isomers of **95a** and **96a** (Scheme 3).

$\begin{array}{c} Ph Ph \\ O \\ O \\ R \\ R \\ Ft \\ Ph Ph \\ R \\ O \\ R \\ Ph Ph \\ Ph \\ Ph Ph \\ Ph Ph \\ Ph Ph \\ Ph \\ Ph Ph \\ Ph \\ Ph \\ Ph$	<i>n</i> -pentane, 2.05 eq. 5b , <u>20 °C, 20 min</u> <u>82%</u> <i>E:Z</i> 14:86, <i>e.r.</i> >99:1	Ph (R) Et
96a		(Z)- 97 a
Ph Ph Et O B (S) (S) Et Ph Ph	<i>n</i> -pentane, 2.05 eq. 5b , 20 °C, 20 min 83% <i>E:Z</i> 14:86, <i>e.r.</i> >99:1	Ph (S) Et
ent-96a		ent-(Z)- 97a
Ph Ph Et O (R) $(R$	CH ₂ Cl ₂ , 2.05 eq. 5b , <u>-50 °C, 6 h</u> 80% <i>E:Z</i> 93:7, <i>e.r.</i> >99:1	OH Ph (R) (E) Et
95a		(<i>E</i>)- 97 a
$(R) \xrightarrow{Ph} Ph \xrightarrow{Ph} Ph$	CH ₂ Cl ₂ , 2.05 eq. 5b , <u>-50 °C, 6 h</u> 79% <i>E:Z</i> 93:7, <i>e.r.</i> >99:1	OH Ph (S) Et
ent- 95a		ent-(E)- 97a

Scheme 3: Syntheses of all four Isomers of compound 97a.

The scope of the reaction is not limited to benzaldehyde (**5b**), but could be extended to other aldehydes giving comparable yields (79-91%) and selectivity's. The source of the unusual reactivity and selectivity was investigated using DFT calculations. The higher reactivity's of the bisallylboronates can be attributed to favorable B–O interactions. The high selectivity primarily arises from steric interactions with the phenyl groups of the adjacent dioxaborinane, while the change in selectivity (**95a** vs. *ent*-**96a**) arises from an additional dispersive interaction between the uninvolved allyl side chain and the aldehyde in the tweezer like transition state of **95a** und **96a**.

Summary

1.3. Improvement of tetraol-based allylboronates

The final part of this work deals with a study of improving the reactivity of the tetraol-based allylboronates. It was shown that the reactivity of the tetraol based allylboronates can be controlled by different substituents.



Scheme 4: Synthesis of different tetraol derivatives 99a-i.

The reactivity could be increased to a level at which even ketones can be used in allyl addition reactions. For the beginning of this study, different derivatives of tetraol **99** varying in electronical demands were synthesised. The compounds **99a-i** could be obtained by *Grignard*-reactions using L-dimethyl tartrate (**55a**) as the starting material in yields between 12-87% (**Scheme 4**). The derivatives **99a-i** were used to synthesise the allylboronates **100a-i** by the established S_N2' method, which was reported previously. The desired allyl chlorides were obtained by condensation with allyl boronic acid **88**. The compounds **100a-i** could be obtained in yields of up to 92% with good diastereoselectivities (up to >95:5 **Table 1**).



Table 1 Syntheses of different allylboronates 101a-i.

Compound	101a	101b	101c	101d	101e	101f	101g	101h	101i
yield [%]	83	72	85	81	92	92	52	-	-
d.r.	>95:5	-	95:5	95:5	95:5	92:8	93:7	-	-
α:γ	1:10	-	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	-	-

The reactivity of various allylboronates was determined by ¹H-NMR measurements. Therefore, allyl addition reactions of the compounds **101a+c-g** and benzaldehyde were monitored for 90 minutes. These measurements revealed a significant acceleration of the reaction rate when electron-withdrawing groups like fluorides (**101e**) are present. Subsequently, following these results compound **101e** was tested in additions to ketones (**Scheme 5**).



Scheme 5: Allylation of acetophenone (66a) with compound 101e.

This reaction led to, the optical pure homoallylic alcohol (*E*)-**98a**, which could be obtained in a good yield of 83% (Scheme 5). It was intended to synthesise all possible isomers of homoallylic alcohol **98a**, and hence all reagents **102**, *ent*-**101e** and *ent*-**102** were synthesised by combing ligand **11** and *ent*-**11** as well as **100e** and *ent*-**100e** (**Scheme 6**).



Scheme 6: Synthesis of all symmetric stereoisomers of 101e and 102.

The different allylboronates (**101e**, **102** and their enantiomers *ent*-**101e** and *ent*-**102**) can be obtained in very good yields (up to 96%) and diastereomeric ratios (up to >95:5, **Scheme 6**). Subsequently compounds **101e**, *ent*-**101e**, **102** and *ent*-**102** were used in allyl addition reactions with acetophenone (**66a**) and ω -bromoacetophenone (**66b**) to synthesise all of the isomers of the corresponding homoallylic alcohols (**98a** and **b**). All of the alcohols could be obtained in high enantiomeric purity (*e.r.* up to 99:1). The compounds (*E*)-**98a** and (*Z*)-**98a** were synthesised with good yields (83-88%) and moderate *E:Z* ratios (**Scheme 7**). Much higher *E:Z* ratios could be obtained by using ω -bromoacetophenone (compound **98b**, up to *E:Z* 99:1) but with significantly lower yields (51-68%). Furthermore, 18 additional examples could be synthesised by using a broad variety of different ketones.



Scheme 7: Syntheses of all isomers of 98a+b.

2. Einleitung

2.1. Die Rolle der Chemie im 21. Jahrhundert

Es stellt sich die Frage, welche Rolle hat die Chemie im 21. Jahrhundert zu erfüllen? Die Antwort darauf ist wider Erwarten recht einfach. Eine Große! Unsere Gesellschaft steht in den kommenden Jahrzehnten einigen der größten Probleme ihrer noch jungen Geschichte gegenüber. Sei es nun angesichts der schwindenden natürlichen Ressourcen, die Ernährung einer immer größer werdenden Weltbevölkerung, die Folgen des Klimawandels oder das immer weiterwachsende Problem multiresistenter Keime.^[1] Auf all diese Missstände müssen zügig passende Antworten gefunden werden. Auch wenn zur Lösung dieser Aufgaben alle wissenschaftlichen Disziplinen zusammenarbeiten müssen, kommt der Chemie gerade bei der Entwicklung neuer Medikamente eine primäre Rolle zu. Vor allem multiresistente Keime und die immer häufiger auftretenden Krebserkrankungen sind in den vergangenen Jahren zu einer weltweiten Bedrohung geworden.^[2-4] Im Falle der multiresistenten Keime eröffnet sich die Frage, wie es überhaupt so weit kommen konnte, dass wir heute wieder einem Problem gegenüberstehen, das eigentlich ausgerottet war. Als 1929 das Penicillin und seine antibakteriellen Eigenschaften durch Alexander Fleming entdeckt wurde, konnten erstmals viele bakterielle Krankheiten effektiv bekämpft werden.^[5] Zu Recht wurde diese außergewöhnliche, wenn auch zufällige Entdeckung 1945 mit dem Nobelpreis geehrt. Das unerschütterliche Vertrauen in das neue "Allheilmittel" führte schnell zu einem nahezu verschwenderischen Umgang damit. Die Verbesserung von Maßnahmen zur Prävention von Bakterieninfektionen und die Entwicklung neuer hygienischer Standards rückten angesichts der neuen "Wundermedizin" schnell in den Hintergrund. So dauerte es, angesichts des unverhältnismäßigen Einsatzes, nicht lange bis sich die ersten Penicillin-resistenten Erreger zeigten. 1941 begann die flächendeckende Verbreitung von Penicillin, 1942 wurde bereits von den ersten Resistenzerscheinungen berichtet.^[6] Aufgeschreckt durch diese Erkenntnisse begann eine Ära der Entwicklung und Entdeckung neuer Antibiotika die bis in die 1970er anhielt.^[7] Seitdem ist die Entwicklung allerdings stark rückläufig und seit den 2000er Jahren fast zum Erliegen gekommen. So wurde in einer Studie von 2004 berichtet, dass es sich lediglich bei vier von 506 entwickelten Präparaten um Antibiotika handelt.^[8] Die Gründe für diese Entwicklung sind sehr vielfältig. Zum einen erschweren rechtliche Grundlage mitunter die Entwicklung, zum anderen sind die Kosten der Markteinführung im Vergleich zu Nicht-Antibiotika Verhältnismäßig hoch.^[9, 10] Ein weiterer Nachteil liegt in den vergleichsweise kurzen Behandlungszeiten. So werden Antibiotika in der Regel über einen Zeitraum von einigen Tagen bis zu wenigen Wochen eingenommen. Zytostatika oder Antirheumatika hingegen werden über wesentlich längere Zeiträume von bis zu einem Jahr verabreicht,^[8] wodurch sich mit solchen Medikamenten wesentlich höhere Gewinne erwirtschaften lassen als mit vergleichbaren Antibiotika und das Ganze noch bei geringeren oder ähnlich hohen Aufwendungen für die Entwicklung und Markteinführung. Dies führt dazu, dass immer weniger der großen Pharmaunternehmen dazu bereit sind neue Antibiotika zu entwickeln^[8] Daraus resultiert ein immer kleiner werdender Pool aus potenten Medikamenten, welcher durch eine vermehrte Anwendung der verbliebenen Präparate zu einer immer kürzer werdenden Halbwertzeit solcher Medikamente führt. Auch diese Tatsache führt dazu, dass die Entwicklung neuer Antibiotika immer unrentabler und somit unattraktiver für die etablierten Pharmaunternehmen wird. Sind die Gründe der Unternehmen, sich aus der Forschung für Antibiotika zurückzuziehen, aus wirtschaftlicher Sicht plausibel und nachvollziehbar, so müssen sie hingegen aus der gesellschaftlichen Sicht als grob fahrlässig betrachtet werden. Eine Lösung dieses Problems zwischen gesellschaftlichem und wirtschaftlichem Interesse muss hierbei von Politik und Politik nahen Organisationen wie der WHO gefunden werden!

Es verbleibt nun die Frage, welchen Beitrag kann die Chemie zur Lösung eines solch vielschichtigen Problems leisten? Die Natur bietet uns einen nahezu unerschöpflichen Pool an interessanten Strukturen und Motiven, so dass fortlaufend neue Naturstoffe entdeckt werden, die eine biologische Aktivität aufweisen und bei denen es sich um potenzielle Antibiotika und andere Pharmaka handeln könnte.^[11-13] Die Totalsynthese solcher Verbindungen und die damit verbundene strukturelle Aufklärung ist einer der Hauptforschungsschwerpunkte der organischen Chemie. Hierbei ist es nicht das vorrangige Ziel eine industriell nutzbare Totalsynthese solcher Moleküle zu etablieren; die Kosten einer solchen Anwendung liegen für gewöhnlich weit über der wirtschaftlichen Nutzbarkeit. So gibt es zwar einige Naturstoffe, die zur pharmakologischen Verwendung im industriellen Maßstab mittels Semisynthese oder Totalsynthese hergestellt werden, als bekannteste Beispiele sind hier wohl das Zytostatikum Paclitaxel, Handelsname Taxol[®], ^[14, 15] und das Analgetikum Aspirin^{®[16]} zu nennen, jedoch geht es vor allem um die strukturelle Aufklärung der Verbindungen. Ausgehend von diesem Wissen lässt sich der Wirkmechanismus der Verbindung im Organismus aufklären und es lassen sich systematisch Leitstrukturen ableiten, welche zur Entwicklung neuer Pharmaka genutzt werden können. Neben diesen Naturstoffen und den daraus abgeleiteten Derivaten werden auch Verbindungen ohne ein direktes Vorbild in der Natur synthetisiert und als potenzielle Medikamente getestet. Als bekannte Beispiele, ohne entsprechenden Archetyp in der Natur, sind hier das Zytostatikum Sorafenib[®], welches von Bayer entwickelt und vertrieben wird^[17], sowie Oseltamivir,^[18] Handelsname Tamiflu[®], von Roche zu nennen.

Um die entsprechenden Naturstoffe und andere Verbindungen mit pharmakologischer Bedeutung zu synthetisieren bedarf es jedoch einem großen Portfolio an effektiven Methoden

Einleitung

und Reagenzien. Die Neu- und Weiterentwicklung solcher Werkzeuge ist ein weiteres zentrales Thema der organischen Chemie. Zwei bedeutende Forschungsschwerpunkte sind dabei zum einen möglichst einfache Methoden zu finden mit denen es möglich ist effektiv chirale Schlüsselbausteine zu generieren und zum anderen die Entwicklung hochpotenter C-C-Knüpfungsreaktionen um die einzelnen Bausteine selektiv miteinander zu verbinden. Durch die Kombination dieser beiden Thematiken können relativ einfach, komplexe Strukturen (zum Beispiel Naturstoffe oder Analoga) zügig aufgebaut werden. Diese Arbeit hat sich dem Ziel der Entwicklung von Methoden zur Synthese chiraler Bausteine und der Weiterentwicklung bestehender C-C-Knüpfungsreaktionen gewidmet. So sollen im Folgenden Methoden und Reagenzien zur Synthese chiraler Bausteine, die sich mittels Allyladdition hochselektive an Aldehyde und Ketone addieren lassen, vorgestellt werden.

2.2. C-C Knüpfungsreaktionen

Die Knüpfung einer kovalenten Bindung zwischen zwei C-Atomen stellt die organische Chemie auch heute noch in vielen Fällen vor große Probleme. So sind zwar eine Vielzahl der bekanntesten Namensreaktionen im Repertoire der organischen Chemie C-C Knüpfungsreaktionen, zum Beispiel die Diels-Alder-Reaktion, die Wittig-Reaktion, die Aldol-Kondensation oder auch die Grignard-Reaktion um nur einige der Klassiker zu nennen. Die Anwendbarkeit der verschiedenen Reaktionen ist jedoch nicht universell und es ergeben sich immer wieder Problemstellungen für deren Lösung keine passende Methode vorliegt. Daraus ergibt sich ein steter Bedarf an neuen Methoden die selektiver, universeller Anwendbar oder schlichtweg kosteneffizienter sind. Die Neu- und Weiterentwicklung von Methoden, Reagenzien und Katalysatoren die gezielt den Aufbau von C-C Bindungen erlauben, ist daher ein attraktives Forschungsgebiet, welches von vielen Arbeitsgruppen untersucht wird.

2.3. Asymmetrische Allyladdition

Eine sehr effektive Methode zur Knüpfung von C-C Bindungen stellt die Allyladdition dar. Bei dieser Reaktion wird ein Allylrest mitunter sehr selektiv an eine Carbonylgruppe addiert. Mit dieser Anwendung lassen sich sehr einfach und effektiv Homoallylalkohole aufbauen. Häufig finden hierbei Allylboronsäureester und Allylborane Anwendung. Grund dafür ist, dass Allylborverbindung gegenüber anderen Metall-Allyl-Reagenzien, die zum Beispiel auf Zink, Zinn oder Silizium basieren, einige relevante Vorteile bieten: sie reagieren sehr selektiv, sind vergleichsweise ungiftig und haben im Gegensatz zu anderen Allylverbindungen eine relativ

hohe Stabilität. Problematisch bei der Verwendung von Allylborverbindungen ist hingegen die oft aufwendige und langwierige Synthese. In dieser Arbeit wird eine neuartige Methode zur Synthese von Allylborverbindungen mittels S_N2' Reaktion vorgestellt. Die Synthese von Allylboronaten via S_N2' Reaktion ermöglicht eine kurze sowie effiziente Synthese und in Kombination mit den hier vorgestellten Allylboronsäurestern lassen sich so ohne großen Aufwand chirale Schlüsselbausteine für die Naturstoffsynthese darstellen.

2.4. Chirale Auxiliare

Chirale Auxiliare (lat. *auxiliari* = helfen) werden in der organischen Synthese genutzt, um bei ansonsten nicht stereoselektiven Reaktionen dennoch bevorzugt ein mögliches Stereoisomer zu erhalten. Ein Auxiliar kann hierbei als ein permanent an das Molekül gebundener Ligand verstanden werden. Dieser muss nach der Reaktion von Produkt abgespalten werden, um das gewünschte Zielmolekül zu erhalten. Als eines der bekanntesten Auxiliare ist hier das *Evans*-Auxiliar zu nennen, welches zur enantioselektiven Synthese in der Aldolreaktion eingesetzt wird.^[19] Auch in der Allyladdition werden chirale Auxiliare häufig als ein Hilfsmittel zur enantioselektiven Synthese genutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wird eine neue Klasse von chiralen Auxiliaren, die sich zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylalkoholen eignen, vorgestellt.

3. Aufgabenstellung

Die Entwicklung neuer Methoden sowie die Verbesserung bestehender Verfahren ist eines der Hauptziele der organischen Chemie. *Luithle* und *Pietruszka* stellten 1997 (2*R*,3*R*)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2,3-butan ("Diol" **1**) als mögliche Schutzgruppe für Alkenylboronsäuren vor.^[20] Kurz darauf konnte gezeigt werden, dass sich das Diol **1** ebenfalls zur Synthese stabiler Allylboronsäureester eignet.^[21] Außerdem liefern auf Diol **1** basierende Allylboronsäureester in der Allyladdition fast ausschließlich die *Z*-konfigurierten Homoallylalkohole als Additionsprodukte, welche sich häufig als Strukturmotive in Naturstoffen finden lassen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde in den darauffolgenden Jahren eine Vielzahl von Anwendungen zur Synthese verschiedenster chiraler Synthesebausteine und Naturstoffe entwickelt.^[22-32]

Ziel der vorangegangenen Master-Arbeit war die Verbesserung der bekannten, aber sehr schrittintensiven Synthese (acht Stufen ausgehend von Propargylalkohol (2) über Mesylat 3 in 14-16 % Ausbeute) der Allylboronsäureester **4a** und **4b**, um so eine breitere Anwendbarkeit der Methode zu ermöglichen (**Abbildung 1**).

Bisherige Anwendung (8 Stufen)



Abbildung 1. Literatur bekannte Synthese der Zielverbindungen 4a und 4b.

Die so hergestellten Allylboronsäureester können genutzt werden um aus Aldehyd **5a** mittels Allyladdition die Verbindungen **6a** und **b** herzustellen. Diese Alkohole können anschließend zu den Vinyliodiden **7a** und **b** umgesetzt werden. Die Verbindungen **7a** und **b** stellen wiederum wichtige Schlüsselbausteine zur Synthese der marinen Oxylipine Solandelacton **8** (via **7b**)^[33-35] und Neohalicholacton **9** (via **7a**)^[28, 36] dar, was in einer Vielzahl verschiedener Naturstoffsynthesen gezeigt wurde (**Abbildung 2**).



Abbildung 2. Synthese von Homoallylalkoholen als Schlüsselbausteine für Naturstoffe.

Um eine signifikante Verkürzung der Synthesesequenz für **4a** und **b** zu erreichen wurden die Möglichkeiten zur Anwendung eines $S_N 2$ `-Verfahrens untersucht. Die Master-Arbeit zeigte jedoch, dass die ursprünglich geplante Verwendung von Mesylat **10** als Abgangsgruppe und einem Katalysatorsystem aus Kupfercyanid und Lithiumchlorid in Verbindung mit Zinkorganylen kein geeignetes Mittel zur Synthese der Zielverbindungen darstellt. Die entsprechenden Versuche zeigten nur mäßige Diastereo- und Regioselektivität.^[37]



Abbildung 3. In der Master-Arbeit entwickeltes S_N2 '-Verfahren.

Als eine geeignetere Anwendung zeigte sich die Verwendung von *Grignard*-Verbindungen als Nukleophil in Verbindung mit einem Katalysatorsystem aus Kupferthiophencarbonat (**CuTc**) und Phosphoramidit-Liganden **11**. Unter diesen Bedingungen ließen sich bereits in den ersten Versuchen gute Ergebnisse erzielen (**Abbildung 3**). Die daraus resultierenden Erkenntnisse dienten als Ausgangspunkt dieser Arbeit und stellten die Grundlage für weitere Untersuchungen einer selektiven, S_N2 '-basierten Methoden dar, welche den gestellten Ansprüchen genügt. So sollten hier neben einer neuen Abgangsgruppe auch weitere Liganden in der S_N2 '-Reaktion getestet werden.

4. Kenntnisstand

4.1. Grundlagen der Allyladdition

Eines der meist genutzten Werkzeuge zur selektiven Verknüpfung von Kohlenstoffatomen ist die Addition von Allylmetallreagenzien an Carbonylverbindungen wie Aldehyde und Ketone oder Carbonyl ähnlichen Verbindungen wie Imine (**Abbildung 4**).



Abbildung 4. Grundprinzip der Allyladdition.

Die Allyladdition ist heute eine der effektivsten und meist genutzten Methoden, um selektiv Homoallylalkohole und Homoallylamine zu synthetisieren.^[38, 39] Die große Beliebtheit der Methode beruht, neben der hohen Selektivität, die diese ermöglicht (Enantiomerenüberschüsse von weit über 90 % sind keine Seltenheit), vor allem auf dem guten Verständnis der verschiedenen Mechanismen, nach denen die Allyladdition ablaufen kann.

Anzumerken ist, dass sich bei Allyladditionen drei verschiedene Klassen von Reagenzien charakterisieren lassen, die üblicherweise Anwendung finden. Die Klassifizierung erfolgt dabei nach der Art und Weise wie die Verbindungen reagieren.^[40] Der Klasse I werden beispielsweise Allyltrichlorosilane oder Allylborverbindungen zugeordnet.^[41-43] Bei Klasse II Allylreagenzien handelt es sich hauptsächlich um Allyle auf Basis von Silizium oder Zinn.^[44-48] Klasse III sind hingegen *in situ* gebildete Chrom, Zink oder Indium Organyle (**Abbildung 5**).^[49-51] Diese Verbindungen werden dabei häufig in Kombination mit *Lewis*-Säuren verwendet.^[40, 44, 52]





Abbildung 5: Die drei verschiedenen Typen von Allylierungsreagenzien.

Bei allen drei Reagenzklassen können, wie bereits erwähnt, verschieden Übergangszustände durchlaufen werden. So können cyclische, wie sie von *Zimmermann* und *Traxler* beschrieben wurden, aber auch offene, synklinale und antiperiplanare Übergangszustände durchlaufen werden (**Abbildung 6**).^[40, 43, 53, 54] Reagenzien vom Typ II liefern bevorzugt das *syn*-konfigurierte Produkt, unabhängig von der Doppelbindungsgeometrie. Typ III Reagenzien hingegen bilden das *anti*-konfigurierte Isomer als Hauptprodukt, ebenfalls unabhängig von der Konfiguration der Allylverbindung. Im Gegensatz zu Typ II und III, bildet bei Typ I Verbindungen das *syn/anti*-Verhältnis des Produktes das *E/Z*-Verhältnis des Startmaterials ab.^[40, 52]



Abbildung 6. Mögliche Übergangszustände der Allyladdition.

Klasse I Allylierungsreagenzien zeichnen sich vor allem durch ihre hohe Selektivität und Reaktivität aus. Als Nachteil ist hingegen die oft geringe Stabilität dieser Verbindungen anzuführen. Dieses Problem kann allerdings durch die Wahl bestimmter Schutzgruppen (häufig auf Kosten der Reaktivität) ausgeglichen werden. Die angesprochenen Allylborverbindungen durchlaufen in Allyladditionsreaktionen strikt den oben erwähnten geschlossenen sechsgliedrigen Übergangszustand. Das Wissen um den Übergangszustand ermöglicht eine sehr gute Vorhersehbarkeit der Selektivität solcher Reagenzien. Dadurch lassen sich neue Methoden und Verbindungen gezielter entwickeln.

So stehen diverse Methoden zur Verfügung die eine selektive Synthese von Homoallylalkoholen erlauben. Die Stereoselektivität kann dabei durch verschiedene Verfahren kontrolliert werden. Eine Möglichkeit besteht in der Verwendung von E oder Z konfigurierten Allyl- oder Crotylverbindungen (einfache Diastereoselektivität, Reagenzkontrolle). Des Weiteren finden α -chiralen Allylverbindungen^[55-59] und Auxiliare Anwendung (induzierte Diastereoselektivität, Reagenzkontrolle).^[60-64] Eine Kombination der verschiedenen Ansätze ist ebenfalls möglich.^[23, 38, 65, 66] Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von chiralen Carbonylverbindungen. Hierbei hat sich vor allem die Anwendung chiraler Lewis-Säuren, die das entsprechende Substrat koordinieren, als effektive Methode erwiesen (Substratkontrolle).^[39, 48] Zuletzt ist noch die Verwendung von enantioselektiven Katalysatoren zu nennen. Hierbei werden zwei prochirale Substrate mittels eines passenden Katalysators enantioselektiv verknüpft (Katalysatorkontrolle). Auch wenn diese Methode als die eleganteste anzusehen ist, ist sie aufgrund der hohen Substratspezifität limitiert.^[39, 52, 67-70]

Wie bereits erwähnt, wird bei der Allyladdition eine Allylfunktionalität an eine Carbonylgruppe addiert, wodurch sich einfach hochfunktionalisierte Moleküle aufbauen lassen. Neben einem stereogenen Zentrum, das die Alkohol- oder Amingruppe trägt, wird gleichzeitig eine Doppelbindung eingeführt, was eine weitere Funktionalisierung der Produkte zum Beispiel durch Cyclopropanierung, Epoxidierung, Metathese oder Ozonolyse ermöglicht. Durch die Verwendung von Allylborverbindungen in der Allyladdition können Homoallylalkohole einfach und hochselektiv synthetisiert werden, was sie zu einer bedeutenden Reagenzklasse in der Synthese von Naturstoffen macht. Immer neue Problemstellungen in der Totalsynthese, in der Homoallylalkohole und Homoallylamine wichtige Schlüsselbausteine sind, führen dabei zur ständigen Weiterentwicklung von Allylborverbindungen. Die Anwendbarkeit dieser Verbindungen wurde in einer Vielzahl von verschiedenen Naturstoffsynthesen gezeigt.^[32, 71-75] Im Weiteren soll nun auf die verschiedenen Verfahren, die die selektive Synthese von Homoallylalkoholen mittels Reagenzkontrolle erlauben, näher eingegangen werden.

4.2. Achirale Allyl- und Crotyl-Verbindungen

Als Startpunkt des Interesses an Allylborverbindungen ist wohl die Entdeckung von *Mikhailov* und *Bubnov* zu sehen, die als erste 1964 über die Möglichkeit der Addition von Triallylboran (**12**) an Aldehyde **5** berichteten (**Abbildung 7**).^[76-78] Einige Zeit später stellte *Favre* und *Gaudemar* eine ähnliche Anwendung vor, bei der er erstmals zeigen konnte, dass sich Allylboronsäureester ebenfalls zur Addition an Aldehyde eignen.^[79-81]

Mikahailov und Bubnov



Abbildung 7. Erste Allyladditionsreaktion von *Mikailov* und *Bubnov*.

Diese Anwendungen waren jedoch unselektiv und es sollte noch einige Jahre dauern bis diastereo- und enantioselektive Methoden zur Allylierung von Carbonylverbindungen mittels Allylborverbindungen vorgestellt wurden.

Hoffmann zeigte zuerst die Möglichkeit auf, Homoallylalkohole diastereoselektiv über die Konfiguration der Doppelbindung des Allylboronsäureesters **14** zu synthetisieren (**Abbildung** 8).^[82, 83] So wird aus der entsprechenden *E*-konfigurierten Allylborverbindung (*E*)-14 und Benzaldehyd (5b) der anti-konfigurierte Allylalkohol 15a erhalten. Wird das Z-konfigurierte Isomer (*Z*)-14 genutzt, wird hingegen das *syn*-Produkt 15b bevorzugt gebildet. Grund dafür ist der sechsgliedrige, sesselförmige Übergangszustand, der bei der Reaktion durchlaufen wird. Die Methylgruppe nimmt je nach Doppelbindungsgeometrie der Crotylverbindung 14 unterschiedliche Positionen im Übergangszustand ein (Abbildung 8). Der Phenylrest des Benzaldehyds (5b) präferiert im Übergangszustand eine äquatoriale Position um eine sterische Interaktion mit dem Pinakol-Gerüst zu vermeiden. Auch wenn die gezeigte Sessel-Konformation, wie in Abbildung 8 gezeigt, stark bevorzugt wird, kann eine etwaige Boot-Konformation als weiterer möglicher Übergangszustand bei der Reaktion nicht vernachlässigt werden.^[84] Eine Konkurrenz zwischen Boot- und Sessel-Konformation kann mitunter zu einer Verschlechterung des Diastereomerenverhältnisses führen. Mit dieser Anwendung hingegen lassen sich die einzelnen Produkte in sehr guten Diastereoselektivitäten (d.r. 96:4) erhalten, jedoch ist diese Methode auf relativ simple Allyl- und Crotylverbindungen beschränkt.



Abbildung 8. Einfluss verschieden konfigurierter Doppelbindungsisomere (*E*)-**14** und (*Z*)-**14** auf die Selektivität der Allyladdition.

Als wesentlich universeller anwendbar haben sich hingegen α -chirale Allylverbindungen und die Verwendung von Auxiliaren erwiesen. Vor allem die Entwicklung neuer chiraler Schutzgruppen für Allylboronsäureester, sowie die Entwicklung neuer Methoden zur Generierung α -chiraler Allyboronate stehen daher im Fokus der Forschung. Deshalb soll hier nun kurz auf einige der wichtigsten Arbeiten der letzten Jahrzehnte der beiden Forschungsbereiche näher eingegangen werden.

4.3. Die Entwicklung chiraler Auxiliare für Allylborverbindungen

Durch die Verwendung von Allylborverbindungen, die auf chiralen Auxiliaren beruhen, ergeben sich bei der Allyladditionsreaktion diastereomere Übergangszustände. Im besten Fall wird nur ein Übergangszustand stark begünstigt, was zur bevorzugten Bildung eines der beiden möglichen Enantiomere führt. Der große Durchbruch im Bereich der Auxiliar-basierten Allylborverbindungen erfolgte Ende der 70er als *Hoffmann* einen von Campher abgeleiteten chiralen Boronsäureester **16a** präsentierte, welcher es ermöglichte, enantiomeren-angereicherte Gemische von Homoallylalkoholen zu synthetisieren.^[85, 86] Bereits in den Folgejahren wurden ebenfalls von *Hoffmann* weitaus effizientere Methoden, die eine absolute Stereokontrolle erlauben, vorgestellt.^[82, 83, 87]

Brown 1983



Abbildung 9: Enantioselektive Allylierung von 5b mittels 16b.

Ab diesem Punkt nahm die Entwicklung neuer Allylborverbindungen rasant an Fahrt auf. *Brown* stellte 1983 von *α*-Pinen abgeleitete Borane **16b** vor, die trotz ihrer sehr hohen Reaktivität hervorragende Enantioselektivitäten ermöglichen und bis heute zu den meist genutzten Verbindungen dieser Substanzklasse zählen (**Abbildung 9**).^[88-91] Als weitere bedeutsame Allylborane sind die von *Masamune* **16c**^[92, 93] und *Soderquist* **16d**^[63, 94] entwickelten Verbindungen zu nennen (**Abbildung 10**). Die auf 9-BBN basierenden Allylborane von *Soderquist* zeichnen sich dabei durch so hohe Reaktivität aus, dass sie sogar die selektive Addition an Ketone und Imine erlauben.^[95, 96] Aus der guten Reaktivität der Borane resultiert dabei aber leider auch eine vergleichsweise geringe Stabilität (oft nur stabil in Lösung und unter Luftausschluss), was eine weitere Modifikation dieser Verbindungen oft schwierig gestaltet.



Abbildung 10. Bedeutende Allylborane und Allylboronsäureester.

Im Vergleich zu Allylboranen sind Allylboronsäureester auf Grund des Orbitalüberlapps zwischen Sauerstoff und Bor (n_O–p_B) wesentlich stabiler, jedoch auch weniger reaktiv, weshalb die meisten Allylboronsäureester nur in der Lage sind Aldehyde selektiv umzusetzen. Die Arbeitsgruppe um *Roush* stellte als erste isolierbare Allylboronsäureester **16e** vor. Mit diesen von Weinsäureester abgeleiteten Verbindungen konnten sehr gute Ergebnisse bei der Umsetzung mit Aldehyden erzielt werden.^[97, 98] Noch bessere Resultate wurden kurz darauf mit einer ähnlichen, allerdings auf Amiden basierten Schutzgruppe **16f** erreicht.^[99, 100] Des Weiteren sollen auch die Arbeiten von *Corey* **16g**^[101] und *Chong* **16h**^[102] erwähnt werden. Letzterer präsentierte ein modifiziertes BINOL als Auxiliar, mit den daraus abgeleiteten Allylboronsäureestern ließen sich erstmals auch Ketone selektiv allylieren.

Die Verwendung von Allylboronsäureestern bei der Allylierung von Carbonylverbindungen gestaltet sich jedoch etwas schwieriger. Die zur Stabilisierung verwendeten Heteroatome erhöhen den Abstand des Bors zum chiralen Auxiliar was oft zu einer geringeren Selektivität

dieser Verbindungsklasse führt. Dennoch stellte *Roush* 1988 einen Allylboronsäureester **16f** vor mit dem sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten.^[99] Als weitere Arbeiten in diesem Feld sind hier noch die Ergebnisse von *Chong* zu nennen der mit einem BINOL-basierten System ebenfalls sehr gute Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96 % erreichen konnte (**Abbildung 11**).^[102]







Eine andere Methode zur Steigerung der Selektivität bei der Allylierung von Aldehyden mit Allylboronsäureester ist die Verwendung von *Lewis*- oder *Brønsted*-Säuren. Während *Lewis*- und *Brønsted*-Säuren bei Zink oder Silicium basierten Allylmetallreagenzien bereits seit den 80zigern Anwendung finden, hat es bei den Bor basierten Analoga bis in die frühen 2000er Jahre gedauert bis passende Protokolle vorgestellt wurden.^[49, 50, 52, 103] Die neusten Entwicklungen in diesem Bereich befassen sich dabei mit der katalytischen Anwendung von *Lewis*- und *Brønsted*-Säuren zur Steigerung von Reaktivität und Selektivität etablierter Allylboronsäureester wie **16a** (**Abbildung 12**).^[104, 105]



Abbildung 12. Erhöhung der Selektivität von Allylboronsäureestern durch die Verwendung von *Lewis*-Säuren. Hierbei sind vor allem die Arbeiten von *Roush* und *Hall* hervorzuheben.^[48, 104-110] *Hall* konnte zeigen, dass die Zugabe von Scandiumtriflat zu einer Steigerung der Selektivität und

Kenntnisstand

Reaktivität führt (**Abbildung 12**). Die Art der Aktivierung wurde daraufhin eingehender untersucht. Als wahrscheinlichste Funktionsweise der *Lewis*-Säure Aktivierung gilt die Koordination der *Lewis*-Säure an eines der Sauerstoffatome des Boronsäureesters **14** wie sie in **Abbildung 13** gezeigt ist (Verbindung **17**). Die Transmetallierung zu einer Scandiumallylspezies **18**, sowie die Öffnung des Boronsäureesters zu Verbindung **19** konnten anhand von Experimenten sowie kinetischen Messungen als weniger wahrscheinlich ausgeschlossen werden.^[104, 107]





Die Koordination der *Lewis*-Säure geht einher mit einer Schwächung der n_{o} -p_B Orbitalwechselwirkung. Dies führt zu einer Steigerung der *Lewis*-Acidität des Bor-Atoms, was wiederum die Interaktion mit dem Aldehyd verstärkt. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Arbeiten von *Brown*, der experimentell zeigen konnte, dass mit gesteigerter Elektrophilie des Bors eine Steigerung der Reaktivität einher geht.^[91] Eine mögliche Erklärung zur Steigerung der Selektivität liegt hier wieder in einer Betrachtung des Übergangszustandes (**Abbildung 14**). Die *Lewis*-Säure, in diesem Fall Scandiumtriflat, koordiniert das am einfachsten zugängliche Elektronenpaar (*syn* zum H-Atom). Wie erwähnt, schwächt die Koordination die n_{o} -p_B Orbitalwechselwirkung was zu einer engeren Bor-Carbonyl-Bindung führt. Der zusätzliche sterische Anspruch durch Scandium, sowie der kompaktere Überganszustand führen so zu einer höheren Stereoinduktion und damit zu einer Steigerung der Selektivität (**Abbildung 14**).^[107]



Abbildung 14. Aktivierung von Allylboronsäureestern durch Koordination von Lewis-Säuren.

Im vergangenen Jahrzehnt wurde jedoch immer weniger über neue chirale Borane oder Bor Schutzgruppen berichtet (die letzten relevanten Neuentwicklungen stammen von *Soderquist* 2005).^[63, 94] Grund hierfür ist neben der oft aufwendigen Synthese, die sehr schlechte Atomeffizienz solcher Verbindungen. Dennoch stellen chirale Allylboronsäureester und Allylborane eines der wichtigsten Werkzeuge zur asymmetrischen Allylierung von Carbonyl-Verbindungen dar.^[30, 52]

4.4. α-chirale Allylboronsäureester: Eine Betrachtung der Stereoselektivität

Die Verwendung von optisch reinen α -chiralen Allylborverbindungen ist ein weiteres Mittel welches die gezielte Synthese von Homoallylalkoholen ermöglicht.^[22, 31, 58, 78, 111-114] Im Unterschied zu den bis hierhin besprochenen Allylborverbindungen, eröffnen a-chirale Allylboronsäureester neben der Möglichkeit zur Synthese enantiomerenreiner Homallylalkohole ebenfalls die Möglichkeit diastereoselektiv die entsprechenden Doppelbindungsisomere zu generieren. Vorteilhaft bei dieser Strategie ist, dass nicht zwingend chirale Auxiliare benötigt werden um enantiomerenreine Allylalkohole herzustellen. Grund dafür ist, wie in Abbildung 15 gezeigt, die Ausrichtung des Restes R² des Allylboronsäureesters 21 im sechsgliedrigen Übergangszustand. Diese Orientierung ist hierbei abhängig von der Konfiguration des Stereozentrums des a-Kohlenstoffatoms. Die Konfiguration des *a*-Kohlenstoffs gibt damit eine bevorzugte Konfiguration des Übergangszustandes vor und damit auch die des erhaltenen Alkohols. Sofern beide Isomere 20 und ent-20 der entsprechenden Allylborverbindung verfügbar sind, lassen sich dadurch sehr einfach die verschiedenen Enantiomere 22 und ent-22 eines Allylalkohols herstellen (Abbildung 15).



Abbildung 15. Synthese unterschiedlicher Isomere eines Homoallylalkohols in Abhängigkeit vom verwendeten Allylboronsäureester.

Darüber hinaus besteht bei der Verwendung von α -chiralen Allylboronsäureestern die Möglichkeit die unterschiedlichen Doppelbindungsisomere des Allylalkohols (E)-21 und (Z)-21 zu erhalten. Die Diastereoselektivität ist dabei vor allem, aber nicht ausschließlich, von den verwendeten Allylboronsäureestern abhängig. Tendenziell steigt die Präferenz die entsprechenden Z-Produkte zu bilden mit dem sterischen Anspruch der genutzten Schutzgruppe. E-konfigurierte Isomere hingegen werden bevorzugt bei der Verwendung von kleinen Schutzgruppen wie 20a erhalten (Abbildung 15).^[23, 115-117] So ist es möglich durch die Kombination verschiedener Schutzgruppen und Methoden alle Isomere von Homoallylalkoholen in hoher optischer Reinheit zu synthetisieren. Dies konnte in der Vergangenheit gezeigt werden.^[116] Problematisch bei der Verwendung von α -chiralen Allylboronsäureestern ist jedoch die oft geringe Stabilität (oft nur stabil in Lösung), was häufig zur Racemisierung oder [1,3]-borotropen Umlagerungen führt.^[86, 112, 118, 119] Die meisten Verbindungen lassen sich daher nicht isolieren und werden direkt in der Folgereaktion umgesetzt. Es sind jedoch auch Möglichkeiten zur Stabilisierung solcher Allylborverbindungen vorhanden. Eine der meist genutzten Strategien besteht in der Verwendung von Schutzgruppen mit denen sich besonders stabile Boronsäureester erzeugen lassen. Aufgrund ihres hohen synthetischen Nutzens für die Naturstoffsynthese wird fortwährend nach neuen Methoden gesucht, mit denen sich α -chirale Allylboronsäureester einfach und effektiv aufbauen lassen.

4.5. Synthese α-chiraler Allylboronsäureester und ihre Anwendung in der Naturstoffsynthese



Abbildung 16: Verschiedene Synthesemethoden zur Herstellung von Allylboronsäureestern mit stereogenem Zentrum in *a*-Position zum Bor.

Aufgrund der breiten Anwendbarkeit von α-chiralen Allylboronsäureestern sind in den vergangenen Jahrzehnten viele verschiedene Methoden zur Synthese dieser Verbindungen vorgestellt worden.^[28, 32, 120] Daher soll nun auf einige der bekanntesten Synthesemethoden eingegangen werden, die zur Herstellung dieser interessanten Stoffklasse genutzt werden. Es

sind hierbei zwei generelle Ansätze zu unterscheiden: Zum ersten besteht die Möglichkeit einen bestehenden Vinylboronsäurester zum entsprechenden Allylboronsäureester umzusetzen (**Abbildung 16**). Die Entwicklung solcher Methoden begann 1980 mit der von *Matteson* vorgestellten Homologisierung und ist bis heute ein fortlaufender Prozess. Einige der wichtigsten Entwicklungen sind im Folgenden aufgelistet:

- 1) Matteson Homologisierung (Matteson 1980)^[121]
- 2) [3,3]-sigmatrope Umlagerung von Allylalkoholen (*Pietruszka* 2003)^[22]
- 3) Chrom-katalysierte Diels-Alder-Reaktionen (Hall 2003)[122]
- 4) Kupferkatalysierte $S_N 2^{\circ}$ Reaktion von Allylchloriden (*Hall* 2007)^[58]
- 5) Carbonyl-Allylierung an Allylalkoholen (*Pietruszka* 2009)^[26]
- 6) Homologisierung von Vinylboronsäureestern mittels Lithiierung von Benzoaten oder Carbamaten (*Aggarwal* 2010)^[116]

Zum anderen besteht die Möglichkeit, eine selektive Borylierung von Allylcarbonaten, Vinyltriflaten oder Allenen zu dem entsprechenden Allylboronsäureestern durchzuführen. Die wichtigsten Methoden sind hier aufgelistet:

- 1) Übergangsmetallkatalysierte S_N2' Reaktion von Allylcarbonaten (*Morken* 2005)^[123]
- 2) Mono- und Diborylierung von Allenen (Ito 2005)^[124]
- 3) Monoborylierung von Vinyltriflaten (Hall 2009)^[120]

Im Folgenden werden die einzelnen Methoden noch einmal näher beleuchtet. Hierbei sollen vor allem die Vor- und Nachteile der jeweiligen Methoden aufgezeigt werden.

Die 1980 von *Matteson* und *Majumdar* vorgestellte Homologisierung war, wie bereits erwähnt, die erste Methode, die generell zur Generierung von Allylboronsäureestern Anwendung fand (**Abbildung 17**).^[121] Hierbei greift Dichlormethyllithium, welches aus *n*-Butyllithium und Dichlormethan generiert wird, den entsprechenden Alkyl- oder Vinylboronsäureester **22** an. Im folgenden Schritt der Synthese kommt es zur selektiven Substitution eines der beiden Chlor-Atome, wodurch mitunter sehr hohe Diastereomernüberschüsse erreicht werden. Die Zugabe von Zinkchlorid kann dabei die Diastereoselektivität zusätzlich erhöhen.
Matteson 1980



Abbildung 17. Mechanismus der Matteson Homologisierung.

Die so erhaltenen *α*-chlorierten Allylborverbindungen **23** lassen sich zum Beispiel mittels *Grignard*-Verbindungen sehr gut weiter funktionalisieren. Nachteilig bei dieser Methode ist jedoch, dass Auxiliare mit hoher asymmetrischer Induktion benötigt werden, um hohe Diastereoselektivitäten zu erreichen, weshalb die Methode auf ausgewählte Boronsäureester begrenzt ist.^[125] Darüber hinaus werden nur wenige funktionelle Gruppen bei der Synthese toleriert. Dennoch wurde die Methode extensiv genutzt und auch in Naturstoffsynthesen angewendet.^[114, 118, 126, 127]

Die 2010 von *Aggarwal* vorgestellte Arbeit zur Homologisierung von Vinylboronsäurestern **24** mit Carbamaten oder Benzoaten **25** stellt eine Weiterentwicklung der von *Matteson* entwickelten Methode dar und basiert auf den Arbeiten von *Hoppe* über lithiierte Carbamate.^[128, 129] Hierbei werden Carbamate oder Benzoate mit Buthyllithium lithiiert und anschließend mit dem entsprechenden Boronsäureester **24** verknüpft (**Abbildung 18**). Die Stereoselektivität wird hier jedoch nicht, wie bei *Matteson*, durch ein Auxiliar induziert, sondern durch die Verwendung eines chiralen Liganden [Spartein (**27**)]. Von Vorteil bei diesem Protokoll ist, dass sich neben Alkyl- auch Arylreste selektiv einführen lassen.^[111, 130, 131]





Abbildung 18. Synthese von *α*-chiralen Allylboronsäureestern durch die von *Aggarwal* vorgestellte Lithiierungs-Borylierungs-Sequenz

Auch diese Vorgehensweise toleriert aufgrund des verwendeten Butyllithiums nur wenige funktionelle Gruppen.

Eine weitere Methode zur Synthese α -chiraler Allylboronsäureester stellen [3,3]-sigmatrope Umlagerungen, wie sie zuerst von der Arbeitsgruppe *Pietruszka* gezeigt wurden, dar.^[22] Die

hierbei verwendeten Vinylboronsäureester **28**, deren Schutzgruppe **1** auf Weinsäureester basieren, zeichnen sich dabei durch so hohe Stabilität aus, dass diese bei den harschen Reaktionsbedingungen der *Johnson*-Umlagerung ohne Zersetzung reagieren (Reaktionstemperaturen von 135 °C oder 60 °C in der Mikrowelle).^[29] Mit dieser Anwendung lassen sich Ester als funktionelle Gruppe am α -Kohlenstoff einführen (**Abbildung 29**). Dies ist besonders hervorzuheben, da es mit anderen Methoden nahezu unmöglich ist dieses Strukturmotiv aufzubauen.

Schöne/Pietruszka 2003



Abbildung 19. Synthese von Allylboronsäureestern mittels [3,3]-sigmatroper Umlagerung.

Durch weiterführende Modifikation dieser Verbindungen sind Zielbausteine zugänglich, die bei der Synthese von marinen Oxylipinen wie Solandelacton **8** oder Neohalicholacton **9** genutzt werden können (siehe Einleitung, **Abbildung 2**).^[28] Nachteile dieser Methode sind die nicht vorhandene Selektivität der Umlagerung, die eine mögliche aber dennoch aufwendige Trennung der beiden Diastereomere notwendig macht. Darüber hinaus ist die Synthese der Schutzgruppe **1** zwar in moderaten Ausbeuten (62 % über fünf Stufen) möglich jedoch aufwendig.^[20, 132, 133]

Eine Methode, die ebenfalls die Synthese hochfunktionalisierter Allylboronsäureester erlaubt, ist die Carbonylallylierung. Der α -chirale Allylboronsäureester **30** wird bei diesem Verfahren über eine Palladium-vermittelte Addition eines Aldehyds **5b** an einen Vinylboronsäureester **10** aufgebaut. Die Reaktion ist beispielhaft in **Abbildung 20** dargestellt. Mit dem Protokoll lassen sich hervorragende Diastereoselektivitäten (*d.r.* >20:1) und hohe Ausbeuten (79 %) erreichen. Neben Benzaldehyd (**5b**) lassen sich weitere funktionalisierte Aldehyde verwenden. Dies erlaubt die Synthese einer umfassenden Palette an verschiedenen Verbindungen.^[26]

Fernandez/Pietruszka 2009



Abbildung 20. Synthese von Allylboronsäureestern 30 mittels Carbonyl-Allylierung.

Zudem konnte bereits kurz nach der Erstvorstellung der Methode eine erhebliche Verbesserung des Protokolls von *Böse* et al. vorgestellt werden, der zeigte, dass bereits der TBS-geschütze Alkohol **31** zur Reaktion verwendet werden kann, was eine Einsparung von Syntheseschritten mit sich brachte. Auch mit dieser optimierten Anwendung konnten erneut sehr gute Ergebnisse erzielt werden (**Abbildung 20**). So können Reste mit Heteroaromaten und funktionellen Gruppen eingeführt werden.^[32] Die Carbonyl-Allylierung liefert im Vergleich zu allen anderen hier präsentierten Methoden mit Abstand die höchste Produktbreite an zugänglichen Allylboronsäureestern. Nachteile dieser Methode sind jedoch erneut die Synthese der Schutzgruppe und die geringe Reaktivität der Boronsäureester.

Ein Zugang zu cyclischen Allylborverbindung **32** stellen *Diels-Alder*-Reaktionen dar. Die Möglichkeit Allylboronsäureester durch [4+2]-Cycloaddition aufzubauen wurde dabei erstmals von *Hoffmann* präsentiert.^[134] Neuere Ergebnisse in diesem Bereich, die eine enantioselektive Synthese erlauben, wurden 2003 von *Hall* vorgestellt.^[59, 109, 122] Bei der Reaktion zwischen einem Boronsäureester **33** und einem Dienophil **34**, lassen sich so hochselektiv drei stereogene Zentren gleichzeitig aufbauen (**Abbildung 21**). Die Selektivität wird dabei durch die Verwendung von chiralen Chrom(III)-Katalysatoren **35** sichergestellt. Im gleichen Jahr wie *Hall* stellte *Carboni* ebenfalls eine ähnliche Anwendung zur Synthese von cyclischen Allylborverbindung vor, jedoch unter Verwendung eines Ytterbium-Katalysators.^[135]



Abbildung 21. Anwendung der [4+2]-Cycloaddition zur Synthese cyclischer Allylboronsäureester.

Als eine beispielhafte Anwendung der Methode von *Hall* ist die Synthese eines Schlüsselbausteins **37** für die Synthese eines Thiomarinol A Derivates **38** zu nennen (**Abbildung 22**). Dieses marine Oxylipin verfügt über ein breites Spektrum an biologischer Aktivität.^[59, 136] Durch die Kombination von [4+2]-Cycloaddition und Allyladdition lassen sich hier die vier wichtigsten Stereozentren in einer kurzen und effizienten Sequenz etablieren. Der so eingeführte Molekülteil ist in **Abbildung 22** schwarz hervorgehoben.



Abbildung 22. Ein Derivat des marinen Oxylipins Thiomarinal A.

Als weitere Methode zur Synthese von cyclischen Allylboronsäureestern soll hier noch die Palladium-katalysierte mono-Borylierungen vorgestellt werden. Hierbei werden cyclische Vinyltriflate **39** mittels Palladium-Katalyse an ein Boran **40** addiert und so die entsprechenden cyclischen Allylsysteme aufgebaut.^[120, 124] Regio- und Stereoselektivität sind bei der Reaktion stark von der gewählten Base abhängig. So konnte die vollständige Regioselektivität (**41:42** 100:0) mit Triethylamin erreicht werden, jedoch war die Enantioselektivität vergleichsweise gering (52 % *ee*). Wesentlich bessere Enantioselektivitäten ließen sich durch die Verwendung von *N*,*N*-Dimethylanilin erreichen (92 % *ee*), wobei wiederum geringere Regioselektivitäten erzielt wurde (**41:42** 88:12, **Abbildung 23**).



Abbildung 23: Synthese von cyclischen Allylboronsäureestern **41** durch Palladium-katalysiert Borylierung von Triflaten.

Das nächste große, erwähnenswerte Feld sind S_N2'-basierte Verfahren. Bei dieser Sonderform der S_N2-Reaktion wird bei einer entsprechenden Allylverbindung (**43a** und **44a**) nicht, wie zu erwarten, das gesättigte Kohlenstoffatom substituiert, sondern das Alken. Die Reaktionen verlaufen dabei für gewöhnlich unter der Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren und Phosphor-basierten Liganden.^[66, 137-140] Auf diesem Gebiet sind in den vergangenen Jahren einige sehr interessante Arbeiten zur Synthese von Allylboronsäureestern vorgestellt worden. Es sollte dabei darauf hingewiesen werden, dass beide oben beschriebenen Herangehensweisen hier Anwendung finden. So gibt es Protokolle, die die Generierung der Allylborverbindung **45a** durch Einführen des Borans in ein Allylcarbonat **43a** zeigen,^[124] aber auch Arbeiten bei denen ein Vinylboronsäureester **44a** weiter funktionalisiert wird (**Abbildung 24**).^[58]



Abbildung 24: Verschiedene S_N2' Methoden zur Synthese von Allyboronsäureestern.

Die Funktionalisierung von Vinylboronsäureestern mit *Grignard*-Verbindungen via Kupfer-Katalyse wurde zuerst von *Hall* und *Carosi* vorgestellt. Hierbei wird das Allylchlorid **44b** in der *γ*-Position selektiv substituiert. Unter Verwendung des chiralen Phosphoramidit Liganden **46** konnten so mit guten Enantioselektivitäten (bis zu 90 % *ee*) verschiedene Allylboronsäureester **45b** hergestellt werden (**Abbildung 25**). Mit dieser Anwendung lassen sich die gewünschten Produkte sehr einfach und schnell erhalten. Es ist jedoch darauf zu verweisen, dass diese Methode, bedingt durch die verwendeten *Grignard*-Reagenzien auf einfache lineare Alkyl-Reste beschränkt ist, was als Schwachpunkt dieser ansonsten sehr eleganten Vorgehensweise anzusehen ist.



Abbildung 25. S_N2[•] basierte Synthese von Allylboronsäureestern 45b.

Eine weitere Anwendung zur Synthese von Allylboronsäureestern mittels S_N2'-Reaktion wurde von *Ito* vorgestellt. Dieser zeigte wie sich Allylcarbonate mittels Kupfer-Katalyse borylieren lassen.^[124]





Abbildung 26: Synthese von Allylboronsäureestern 45c mittels Borylierung von Allylcarbonaten.

Herbei wird das Allylcarbonat **43b** unter Verwendung des (*R*,*R*)-Quinox-P Liganden **47** mit **48** boryliert. Mit diesem Verfahren lassen sich so Allylboronsäureester wie **45c** mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 96 % herstellen (**Abbildung 26**).^[57] Die Methode ist jedoch auf die Verwendung von Bispinakolboran (**48**) als Borylierungsreagenz limitiert.

Eine weitere interessante Vorgehensweise stellt die Mono- und Diborylierung von Allenen dar.^[123, 141-143] Hierbei wird Bispinakolboran (**48**) selektiv an ein Allen **49** addiert. Hauptsächlich findet Palladium als Katalysator Anwendung, jedoch zeigen auch Hauptgruppenmetalle katalytische Aktivität bei dieser Reaktion.^[143] Waren die ersten vorgestellten Anwendungen nicht enantioselektiv,^[142] konnten hingegen in den vergangenen Jahren durch die Verwendung von Phosphoramidit-Liganden **50** auch enantioselektive Methoden vorgestellt werden.^[123] So sind hier zum Beispiel die Arbeiten von *Morken* zu nennen, welcher die Synthese von 1,2-

Dibor-Verbindungen **51** mittels enantioselektiver Bisborylierung von Allenen **49** präsentierte (**Abbildung 27**).



Abbildung 27. Synthese von 1,2-Dibor-Verbindungen 51 durch Palladium-katalysierte Borylierung von Allenen.

Verbindungen wie **51** lassen sich anschließend nutzen um hochselektive 1,2 Diole zu synthetisieren.

1,3-Dibor-Verbindung **52** lassen sich auf ähnliche Art und Weise herstellen. Dazu wird ein bereits substituiertes Allen **53** hydroboriert.^[117, 144] Problematisch ist bei dieser Anwendung die Bildung von *E*- und *Z*-Isomeren [(*E*)-**52** bzw. (*Z*)-**52**], die in einer späteren Allyladdition zu einem Isomerengemisch führen würde. Dies kann jedoch auch gezielt genutzt werden. Wie in einer Arbeit von *Roush* gezeigt, handelt es sich beim *Z*-Isomer um das kinetische Produkt, beim *E*-Isomer um das thermodynamische. Durch geeignete Reaktionsführung kann gezielt das bevorzugte Isomer gebildet werden. Mittels dieser Methode lassen sich so mit guter Enantio- (92 %) und Diastereoselektivität (*syn*-**54**:*anti*-**54** >20:1) die chiralen Diole *syn*-**54** und *anti*-**54** herstellen (**Abbildung 28**).^[117] Problematisch bei beiden Anwendungen (der Synthese von 1,2 Dibor-Verbindungen und 1,3 Dibor-Verbindungen) ist, dass nur sehr einfache Allene verwendet werden können und die damit verfügbare synthetische Breite möglicher Produkte ebenfalls gering ist.



Abbildung 28: Synthese von 1,3-Dibor-Verbindungen 52 durch Borylierung von Allenen.

Abschließend lässt sich zu diesem Überblick sagen, dass es eine Reihe von Verfahren mit verschiedenen Vor- und Nachteilen gibt, die sich zur Synthese α -chiraler Allylboronsäureester eignen. Alle hier vorgestellten Methoden erlauben die enantio- und/oder diastereoselektive Synthese chiraler Allylboronsäureester. Ein Nachteil vieler dieser Methoden ist die oft mangelnde Substratbreite. So lassen sich meist nur einfache Alkylreste als Substituent in α -Position einführen (siehe S_N2'-Reaktion, [4+2]-Cycloaddition und *Matteson*-Homologisierung). Anwendungen, die darüber hinausgehen und die Möglichkeit eröffnen verschiedene funktionelle Gruppen einzuführen, sind hingegen auf aufwendig zu synthetisierende Ausgangsmaterialien beschränkt (siehe Carbonylallylierung und [3,3]-sigmatrope Umlagerung).

4.6. Synthese des Diols und davon abgeleiteter Allylboronsäureester

Das hier bereits erwähnte Diol 1 wurde erstmals 1990 von Nakayama und Rainier vorgestellt.^[133] Die Arbeitsgruppe *Pietruszka* griff diese Arbeit auf und nutzte das Diol fortan als vielseitige Schutzgruppe für Allylborverbindungen. So eigenen sich Diol-basierte Allylboronsäureester zum einen als Auxiliare in der asymmetrischen Synthese von Cyclopropanen,^[20, 21, 27, 65, 145, 146] zum anderen können mit den entsprechenden Boranen sehr selektiv Doppelbindungen hydroboriert werden.^[21] Darüber hinaus lassen sich, wie in Kapitel 4.5. gezeigt, α -chirale Allylboronsäureester über [3,3]-sigmatrope Umlagerung und Carbonylallylierung herstellen.^[22-26, 32] Die Diol Synthese wurde dabei fortlaufend verbessert.^[132] In der gängigsten Synthese des Diols 1 wird im ersten Schritt L-Weinsäuredimethylester (55a) mit einer *p*-Methoxyphenylgruppe (PMP, **56**) zum entsprechenden Acetal 57 geschützt. Anschließend werden mittels Grignard-Reaktion die Phenylgruppen eingeführt. Die Alkoholfunktionen des dabei gebildeten Diols 58 werden im Folgenden mittels Natriumhydrid deprotoniert und anschließend unter Verwendung von Methyliodid methyliert (Verbindung 59). Abschließend erfolgt die Entfernung der PMP-Schutzgruppe in zwei Schritten. Zuerst wird das Acetal mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4benzochinon (DDQ) oxidiert, danach wird der gebildete Ester 60 mit Lithiumaluminiumhydrid (LiAIH₄) reduktiv abgespatten. Das Diol **1** lässt sich so in bis zu 62 % Gesamtausbeute erhalten (Abbildung 29).



Abbildung 29: Diol 1 Synthese in fünf Schritten ausgehend von L-Weinsäuredimethylester (55a).

Das Diol **1** kann anschließend genutzt werden, um den Allylalkohol **61** herzustellen, der als Startmaterial zur Synthese von Allylboronsäureestern sowohl in der [3,3]-sigmatropen Umlagerung, als auch in der Carbonylallylierung Anwendung findet. Hierzu wird im ersten Schritt Propargylalkohol (2) mit einer *tert*-Butyldimethylsilyl-Gruppe (TBS) geschützt (Verbindung **62**). Anschließend erfolgt die Hydroborierung in einem dreistufigen Eintopf-Verfahren. Dabei wird zuerst Dimethylsulfid-Boran mit zwei Äquivalenten Cyclohexen und anschließend mit einem Äquivalent TBS-geschütztem Propargylalkohol hydroboriert. Nach der Oxidation mit Trimethyl-*N*-Oxid wird die Verbindung **63** mit dem Diol **1** zur Verbindung **31** umgeestert. Abschließend erfolgt die Abspaltung der TBS-Gruppe mit HCl um den Allylalkohol **61** zu erhalten (**Abbildung 30**).^[25]



Abbildung 30: Synthese von Alkohol 61 ausgehend von TBS-geschütztem Propargylalkohol (62).

Entsprechende Allylboronsäureester die zur Synthese der Schlüsselbausteine **4a** und **4b** genutzt werden können, können aus dem Allylalkohol **61** in vier Stufen hergestellt werden. Hierzu werden im ersten Schritt die Ester **64** und *dia*-**64** über [3,3]-sigmatrope Umlagerung hergestellt. Die Reaktion ist dabei unselektiv und liefert beide Diastereomere in einem 50 zu 50 Isomerengemisch. Dies macht eine aufwendige Trennung mittels MPLC notwendig, jedoch können die beiden Produkte isomerenrein erhalten werden.



Abbildung 31: Literaturbekannte Synthese der Verbindungen 4a und b.[24]

Die beiden Ester werden anschließend mit DiBAI-H zu den korrespondierenden Alkoholen **65** und *dia*-**65** reduziert. Nach der Mesitylierung zu den Verbindungen **3** und *dia*-**3**, können entweder die Ethyl-Verbindungen **4a** und *dia*-**4a** durch Reduktion oder die Pentyl-Verbindungen **4b** und *dia*-**4b** durch Substitution erhalten werden.^[24, 33] So lassen sich die einzelnen Isomere von **4a** und **4b** in einer Ausbeute zwischen 21 und 24 % herstellen. Bezieht man noch die Synthese des Startmaterials **63** mit ein, so sinkt die Gesamtausbeute auf 14-16 % (**Abbildung 31**).

4.7. Reaktive Allylboronsäureester: Neue Methoden zur Verwendung von Ketonen und Iminen

Wie in einem der vorherigen Kapitel besprochen, stellt die Allyladdition an zuvor beschriebene α -chirale Allylboronsäureester eine herausragende Methode dar, um selektiv Aldehyde zu allylieren. Die Verwendung von Ketonen oder Iminen sind aufgrund der geringeren Reaktivität

Kenntnisstand

der verwendeten Allylboronsäureester meist nicht möglich. Wie ebenfalls beschrieben, können jedoch Allylborane genutzt werden um Ketone und Imine selektiv zu allylieren.^[95, 96] Diese sind jedoch oft nur schwierig zu handhaben. *Hoffmann* war der erste, der über die Möglichkeit der Allylierung von Acetophenon (**66a**) mit Allylboronsäureestern **67** berichtete, jedoch waren dazu hohe Drücke (8 kbar) und lange Reaktionszeiten (3 Tage) nötig.^[112] Das Produkt **68** konnte zudem nur in einem Diastereomerengemisch erhalten werden (*E:Z* 75:25, **Abbildung 32**).

Hoffmann 1990



Abbildung 32: Von Hoffman 1990 vorgestellte Allylierung von Ketonen.

Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet zeigen die Möglichkeit auf, Ketone mit hochreaktiven Borverbindungen in Kombination mit BINOL-Derivaten zu allylieren. Die ersten Beispiele wurden hier von Chong und Schaus vorgestellt.^[68-70, 102, 147] Bei den Protokollen von Chong wird das reaktive Reagenz 69 in situ aus dem stöchiometrisch eingesetzten BINOL 70a und Triallylboran 12 generiert (Abbildung 33). Bei der Umsetzung mit Acetophenon (66a) konnte das Produkt 71 in sehr guter Ausbeute von 90 % und hervorragenden Enantiomerenverhältnissen (98:2) hergestellt werden. Es konnten darüber hinaus einige weitere Ketone mit ähnlich guten Ergebnissen umgesetzt werden.



Abbildung 33: BINOL vermittelte Allylierung von Ketonen mit Triallylboran.

Anwendungen, die verschiedene BINOL-Derivate in katalytischen Maßstab verwenden, wurden kurz darauf von *Schaus* vorgestellt.^[68-70] Hierbei konnten, neben Ketonen, auch Imine

72 mit Allylverbindungen **73** zur Reaktion gebracht werden (**Abbildung 34**). Leider lassen sich mit dieser Methode nur einfache Allyl- und Crotylverbindungen umsetzen.



Abbildung 34: BINOL vermittelte Allylierung von Iminen mit 73.

Dieses Problem konnte einige Zeit später von der Arbeitsgruppe um *Szabo* gelöst werden.^[67] Die höher substituierten Allylboronsäuren wie **74** werden hierbei mittels Palladium-Katalyse hergestellt. Durch die Kombination der verschiedenen Diastereomere der Boronsäure [(E)-**74** bzw. (Z)-**74**] und der Enantiomere des Liganden **70b** lassen sich alle Stereoisomere eines quaternären Homoallylalkohols (**75** und **76**) herstellen.



Abbildung 35: Synthese aller Isomere von 75 und 76 durch Kombination der verschiedenen Isomere des Liganden 70c und der Boronsäure 74.

Die Methode konnte auf eine Vielzahl von Ketonen angewendet werden und ermöglicht so die Synthese quaternärer Stereozentren in sehr guten Ausbeuten von bis zu 95 % und hohen Enantiomerenverhältnissen (*e.r.* bis zu 97:3, **Abbildung 35**).^[67, 148] Es ist hier noch einmal herauszustellen, dass diese Arbeit eine der ersten ist, die den generellen Gebrauch von Ketonen als Elektrophil in der Allyladditon zeigt. Darüber hinaus konnten verschiedene sterisch

anspruchsvolle Ketone in ähnlich guten Ausbeuten und Selektivitäten allyliert werden. Jedoch lassen sich mit diesem Protokoll keine α -substituierten Boronsäureester herstellen. Grund dafür ist die Verwendung von Allylboronsäuren wie **74**, die aufgrund ihrer hohen Reaktivität (die Verbindungen müssen in einer Glovebox und in Lösung gelagert werden) keine Modifizierung durch Metallorganyle oder ähnliche Reagenzien zulassen.

Ein anderer Ansatz wurde zuletzt von der Gruppe um *Aggarwal* vorgestellt, die erstmals eine generelle Anwendung von α -chiralen Allylboronsäureestern zur Allylierung von Ketonen und Aminen zeigte.^[111] Als elementar wichtiger Schritt ist hierbei die *in situ*-Öffnung des Boronsäuresters **68** mittels einer starken Lithiumbase (*n*-Butyllithium) zu nennen, wodurch es zur Bildung eines wesentlich reaktiveren Komplexes **78** kommt (**Abbildung 36**).^[115]



Abbildung 36: Synthese des reaktiven Intermediates 78.

Die verwendeten α -chiralen Allylboronsäureester wurden mittels der weiter oben beschriebenen selektiven Homologisierung mit Lithium-Benzoaten und Spartein (**27**) synthetisiert.



Abbildung 37: Synthese aller Isomere von 79 und 80 durch Kombination der verschiedenen Isomere von Spartein (27) und des Boronsäureesters 24.

Durch die Verwendung der verschiedenen Doppelbindungsisomere konnten so auch hier wieder alle *E*-konfigurierten Stereoisomere eines Homoallylalkohols selektiv hergestellt werden (**79**, **80** und ihre Enantiomere *ent*-**79** und *ent*-**80**). Die Produkte ließen sich dabei in sehr guten Diastereomeren- (*d.r.* bis zu >99:1) und Enantiomerenverhältnissen (*e.r.* bis zu 99:1) erhalten (**Abbildung 37**). Darüber hinaus können mit diesem Protokoll Imine **82** und Amine **83** selektive allyliert werden (**Abbildung 38**).



Abbildung 38: Synthese von Homoallylaminen 84 und 85 mittels Allyladdition.

Wenn auch diese Methode als ein Meilenstein im Bereich dieser Chemie anzusehen ist, ist dennoch anzumerken, dass die Zahl der nutzbaren Ketone und Imine gering ist. Darüber hinaus können nur die *E*-konfigurierten Isomere in hoher Reinheit erhalten werden. Zusammenfassend sei gesagt, dass bereits gute Methoden zur Allylierung von Ketonen gefunden werden konnten, wobei die jeweiligen Protokolle ihre Limitierungen haben. So ist anzuführen, dass die von *Sazbo* verwendeten Allylboronsäuren auf Grund ihrer hohen Reaktivität nur in einer Glovebox und in Lösung lagerbar sind, was den Umgang mit ihnen erschwert.^[67, 149] Zudem können mit diesem Verfahren keine α -chiralen Allylboronsäureester hergestellt werden. Die *Aggarwal* Methode hingegen ist sehr komplex und aufgrund der Verwendung von Lithiumbasen auch in der Substratbreite limitiert.

5. Eigene Ergebnisse

5.1. Ergebnisse zur diastereoselektiven Synthese von Allylboronsäureestern mittels S_№2' Reaktion

5.1.1. Zielsetzung

Wie zu Beginn erwähnt wurde, war das Hauptziel dieser Arbeit die Entwicklung einer breit anwendbaren Methode zur Synthese von Diol **1** basierten α -chiralen Allylboronsäureester wie **4a** und **b**. Als Grundlage hierzu dienten die Ergebnisse die während der vorrangegangen Master-Arbeit gesammelt wurden. Die Synthesestrategie sollte dabei die folgenden Bedingungen erfüllen:

- 1) Eine Minimierung von Syntheseschritten und Reinigungsoperationen, um somit möglichst hohe Gesamtausbeuten zu erreichen.
- 2) Eine hohe Selektivität, um die gewünschten Allylboronsäureester möglichst isomerenrein herzustellen.
- 3) Der Verzicht auf eine aufwendige Trennung von Diastereomeren.

Eine mögliche Methode mit der diese Ziele erreicht werden könnten, stellt die S_N2'-Reaktion dar. Das Problem bei diesem Ansatz liegt jedoch vor allem darin, dass bei der Reaktion das sterisch stärker gehinderte γ -Kohlenstoffatom substituiert werden muss. So galt es nicht nur passende Bedingungen zu finden, die es erlauben, hochselektiv das neue stereogene Zentrum aufzubauen (Konkurrenz 4 zu *dia*-4), sondern auch eine Methode, die effektiv etwaige Konkurrenzreaktionen, wie S_N1- oder S_N2-Reaktionen, unterbindet (Konkurrenz 4 zu *86*, **Abbildung 39**).

Um ein geeignetes Verfahren zu etablieren, das die erwähnten Anforderungen erfüllt, wurden verschiedene literaturbekannte Protokolle in Hinblick auf die definierten Bedingungen getestet.^[58, 150-155] Die mit Abstand besten Ergebnisse konnten dabei mit einer leicht modifizierten Variante der von *Hall* vorgestellten Bedingungen erreicht werden. Mit diesen ließ sich das Produkt **4b** bereits ohne umfassende Optimierung mit guter Diastero- (88:12) und Regioselektivität (α : γ 1:9) erhalten (**Abbildung 39**).^[37] Ziel war es nun, die bereits gute Selektivität weiter zu verbessern, um möglichst isomerenreine Produkte herzustellen.



Abbildung 39. Die in der Master-Arbeit entwickelte Anwendung zur Synthese von Allylboronsäureestern mittels S_N2° -Reaktion.

5.1.2. Neue Ergebnisse zur Synthese α-substituierter Allylboronsäureester

Als Basis zur Optimierung, dienten die in der Master-Arbeit entwickelten Bedingungen. Da sich die Selektivität nicht weiter über die Veränderung der Reaktionsbedingungen steigern ließ, wurde anschließend die Möglichkeit untersucht eine neue Abgangsgruppe zu verwenden. Alternativ zum hauptsächlich untersuchten Mesylat **10** sollte die Verwendung von Chlorid als Abgangsgruppe in der S_N2'-Reaktion getestet werden. Die Idee ein Chlorid als Fluchtgruppe zu verwenden, beruhte hierbei auf zwei Annahmen. Zum einen versprachen Allylchloride eine höhere Regioselektivität,^[58] zum anderen würde sich das Startmaterial 87 wesentlich einfacher herstellen lassen, als das bis dato verwendete Mesylat 10. Allylchlorid 87 ist einfach aus der kommerziell erhältlichen Boronsäure 88 und dem Diol 1 via Kondensation zugänglich. Im Vergleich dazu wird das Mesylat 10 aus dem Allylalkohol 61 hergestellt. Allylalkohol 61 muss jedoch zuerst recht aufwendig in drei Stufen aus dem Diol 1 synthetisiert werden (Abbildung **30**). Diese Synthese ist durch die nötige Verwendung einer *tert*-Butyldimethylsilyl Schutzgruppe aufwendig und unelegant, was sich vor allem in einer signifikant niedrigeren Ausbeute von nur 45 % zeigt (Ausbeute bezogen auf das Diol 1). Im Gegensatz dazu lässt sich das Allylchlorid 87 in sehr guten Ausbeuten von 96 % herstellen. Angesichts der aufwendigen Synthese des Allylalkohols 61 und dem damit verbundenen Verlust an Diol, ist die stark erhöhte Ausbeute für das Allylchlorid 87 noch einmal besonders als Verbesserung hervorzuheben.

Synthese des Mesylates 10



Abbildung 40: Gegenüberstellung der Synthese des Allylchlorides 87 und des Mesylates 10 ausgehend von Diol 1.

Das neue Startmaterial **87** wurde anschließend im S_N2'-Verfahren unter den besten bis dato bekannten Bedingungen getestet. So konnten recht gute Ergebnisse durch die Verwendung von *Grignard*-Verbindungen (*n*-PeMgBr, 2.0 Äq.), sowie einem Katalysatorsystem aus Kupferthiophencarboxylat (5 mol-%) und Phosphoramidit-Liganden **11** (5 mol-%) erreicht werden (**Abbildung 39**). Im Vergleich zu diesen Ergebnissen, konnte nun mit Chlorid als Abgangsgruppe eine signifikante Steigerung der Selektivität erreicht werden. So ließ sich das Diastereomerenverhältnis von 88:12 (**4b**:*dia*-**4b**) auf 95:5 (**4b**:*dia*-**4b**) und die Regioselektivität von 1:9 (*a*:*y*) auf 1:20 (*a*:*y*) verbessern.

Mit dem Ziel die Selektivität noch weiter zu steigern, wurde als weiterer Ligand **89** in der Reaktion getestet. Der auf BINOL basierende Ligand **89** ist im Vergleich zu Ligand **11** sterisch anspruchsvoller und verfügt durch die axiale Chiralität des BINOLs über zusätzliche stereogene Informationen. Bei der Verwendung von **89** zeigte sich jedoch eine leichte Verschlechterung der Diastereoselektivität (von 95:5 auf 89:11, vergleiche Eintrag 2 und 4 **Tabelle 1**). Da bereits in der Master-Arbeit weitere Liganden ohne messbaren Erfolg getestet wurden, wurde hier von einem weiterführenden Liganden-Screening abgesehen. Im nächsten Schritt wurde nun untersucht, ob sich das entsprechende Diastereomer *dia*-**4b** selektiv durch die Verwendung des enantiomeren Liganden *ent*-**11** zu einer deutlichen Verschlechterung der Selektivität kommt, so fiel die Diastereoselektivität von 95:5 für **4b** (Ligand **11** mit **87**) auf nur 46:54 für *dia*-**4b** (Ligand *ent*-**11** mit **87**). Eine ähnliche Verschlechterung war auch bei der Regioselektivität zu beobachten, so sank diese von 1:20 (*a*:*γ*) für **4b** auf 1:10 (*a*:*γ*) für *dia*-**4b** (vergleiche Eintrag 2 und 3 **Tabelle 1**).



Tabelle 1: Einfluss verschiedener Liganden auf die Selektivität der S_N2'-Reaktion.

Eintrag	Fg	Ligand	Rest	α:γ	d.r.
1	MsO (10)	11	<i>n</i> -Pe	1:9	88:12
2	Cl (87)	11	<i>n</i> -Pe	1:20	95:5
3	CI (87)	ent- 11	<i>n</i> -Pe	1:10	46:54
4	CI (87)	89	<i>n</i> -Pe	1:20	89:11
5	CI (87)	ent- 89	<i>n</i> -Pe	1:2	48:52

Dieser Zusammenhang wurde auch bei der Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Ligandenpaares **89** und *ent*-**89** beobachtet (vergleiche Eintrag 4 und 5 **Tabelle 1**). Dies lässt den Schluss zu, dass die geringere Selektivität auf eine match/mismatch Wechselwirkung zwischen dem chiralen Liganden und dem ebenfalls chiralen Boronsäureester zurückzuführen ist. Es bleibt festzuhalten, dass es sich bei der Kombination aus dem *R*,*R*-konfigurierten Allylchlorid **87** und dem *S*-konfigurierten Ligand *ent*-**11** um den missmatch Fall handelt, der zu einer signifikanten Verschlechterung der Selektivität führt. Das zuerst getestete System aus *R*,*R*-konfiguriertem Allylchlorid **87** und dem *R*-konfiguriertem Ligand **11** ist hingegen der match Fall.

Da mit dem bestehenden Verfahren sehr gute Ergebnisse erzielt werden konnten und eine weitere Verbesserung nicht möglich war, wurde nun versucht einige Beispielverbindungen herzustellen. So konnten neben den α -chiralen Allylboronsäureestern **4a** und **b** auch die Produkte **4c** und **d** mit verschieden langen Alkylketten als Rest in α -Position synthetisiert werden. Die einzelnen Verbindungen konnten in sehr guten Ausbeuten von 82-92 % und mit hoher Diastereo- (95:5) und Regioselektivität (1:10-1:20) erhalten werden (siehe **Tabelle 2**). Die Ansatzgröße kann uneingeschränkt hoch skaliert werden und erlaubt so Synthesen im

Milli- bis Multigrammmaßstab. Als Nachteil dieser Anwendung ist jedoch anzuführen, dass die Verwendung von kleineren Resten wie einer Methylgruppe nicht möglich war. Ebenso wenig konnten funktionalisierte Alkyle oder Aryle verwendet werden. In allen Fällen kam es zu einem Verlust der Diastereo- und Regioselektivität, der weder durch den Wechsel von Liganden noch durch veränderte Reaktionsbedingungen kompensiert werden konnte.



R¹ = Et, *n*-Pr, *n*-Bu, *n*-Pe

Verbindung	R ¹	α:γ	d.r.	Ausbeute[%]
4a	Et	>1:20	95:5	82
4c	<i>n-</i> Pr	>1:20	95:5	89
4c	<i>n-</i> Bu	1:10	95:5	92
4b	<i>n-</i> Pe	>1:20	95:5	92

Tabelle 2: Synthese der Verbindungen **4a-d** mittels S_N2° -Reaktion.

Als Fazit dieses Kapitels kann gesagt werden, dass das Ziel der voran gegangenen Master-Arbeit hier nun erfolgreich abgeschlossen werden konnte. Eine einfache und effiziente Methode, die auf einer Kupfer-katalysierten S_N2 '-Reaktion aufbaut und die Allylboronäureester **4a** und **b** in hohen Ausbeuten und guter Selektivität zugänglich macht, konnte etabliert werden. Im Vergleich zu der bestehenden Synthese, die von Propargylalkohol ausgeht und in acht Stufen die gesuchten Produkte liefert, konnten die Verbindungen **4a** und **b** mittels der neuen S_N2 '-Route in nur zwei Schritten ausgehend von Diol **1** hergestellt werden. Durch das neue Verfahren konnten die Ausbeuten für die Verbindungen **4a** und **b** von 14-16 % auf 82-92 % fast versechsfacht werden (**Abbildung 41**). Es ist jedoch auch einzugestehen, dass die massiv gesteigerten Ausbeuten zu Lasten der Selektivität gehen. So lassen sich die Produkte zwar in Diastereoselektivitäten von 95:5 herstellen, diese lassen sich jedoch weder durch MPLC noch durch Kristallisation voneinander trennen. Bei der klassischen Route lassen sich die Verbindungen hingegen diastereomerenrein erhalten, allerdings wird hierzu ein MPLC Trennungsgang benötigt. **Bisherige Anwendung (8 Stufen)**



Abbildung 41. Vergleich der klassischen Synthese für 4a und b mit dem neuen S_N2⁻-basierten Verfahren.

Trotz des Erfolges und der damit einhergehenden signifikanten Verbesserung der Synthesesequenz durch die Verwendung der S_N2`-Reaktion, gab es weitere Nachteile des Verfahrens, die es zu adressieren galt:

1) Die Synthese des verwendeten Diols ist sehr schrittintensiv und aufwendig.

2) Die Diol-basierten Allylboronsäureester reagieren in der darauf folgenden Allyladdition, verglichen zu anderen Systemen, sehr langsam (bis >7 d).

3) Mittels der synthetisierten Verbindungen **4a** und **b** sind lediglich die *Z*-konfigurierten Allylalkohole zugänglich, die entsprechenden *E*-Olefine lassen sich so hingegen nicht erhalten.

Eine mögliche Lösung dieser Probleme wird im folgenden Kapitel aufgezeigt.

5.2. Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester

5.2.1. Zielsetzung

Um die im vorherigen Kapitel angesprochenen Probleme zu überwinden, stellten wir uns der schwierigen Aufgabe eine neuartige Schutzgruppe zu entwickeln. Die Ansprüche, die es dabei zu erfüllen galt, waren klar und einfach zu definieren:

1) Einfache Synthese der Schutzgruppe und der darauf basierten Allylboronsäureester.

2) Hohe Stabilität der entsprechenden Allylboronsäureester.

3) Mögliche Anwendbarkeit des etablierten S_№2'-Verfahrens zur Synthese von Allylboronsäureestern.

4) Hohe Selektivität in der Allyladdition.

5) Möglichkeit zur Synthese der Schlüsselbausteine **6a** und **b**, um einen Bezug zur Naturstoffsynthese herzustellen.

Die Idee bestand dabei nicht darin von Grund auf ein neues Konzept für eine Schutzgruppe zu entwickeln, sondern das bestehende Diol zu modifizieren und weiterentwickeln. So sollte vor allem untersucht werden, ob es Möglichkeiten zur Kürzung und Vereinfachung der Synthese gibt.

5.2.2. Entwicklung einer neuen Tartrat-basierten Schutzgruppe für Allylboronsäureester

Ausgangspunkt für die neue Entwicklung stellte wie zu erwarten die fünfstufige Diol-Synthese dar, dargestellt in **Abbildung 29**. Die Länge der Synthese wird dabei durch die Notwendigkeit der PMP-Schutzgruppe bedingt. Diese muss aufgrund der hohen Stabilität aufwendig mittels DDQ und Lithiumaluminiumhydrid abgespalten werden. Dieses Verfahren stellte jedoch eine gute Möglichkeit dar, um die tertiären Alkohole zum gewünschten Zeitpunkt effektiv zu methylieren. Die Arbeitsgruppe um *Shan* stellte in den vergangenen Jahren jedoch alternative Synthesemethoden vor.^[156, 157] Eine dieser Synthesen nutzt dabei (2R,3R)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol ("Tetraol" **90**) als Intermediat (**Abbildung 42**).



Abbildung 42: Mögliche Synthese für Tetraol 90.

Shan konnte ebenfalls zeigen, dass sich mit dem Tetraol stabile Bisboronsäureester bilden lassen.^[158] Dies weckte unser Interesse. Durch die Verwendung von Tetraol **90** als Schutzgruppe könnte nicht nur die Anzahl an Syntheseschritten gekürzt werden, sondern es würden sich wahrscheinlich auch stabile Allylboronsäureester daraus generieren lassen.



Abbildung 43: Gegenüberstellung der etablierten Diol 1 Synthese und der neuen Tetraol 90 Synthese.

Wie sich zeigte, lässt sich Tetraol **90** einfach mittels *Grignard*-Reaktion in einer Ausbeute von 66 % erhalten (**Abbildung 42**).^[159, 160] Vergleicht man die Ausbeute dieser einstufigen Synthese nun mit der fünfstufigen Diol Synthese, so ist zuerst keine signifikante Verbesserung festzustellen (66 % für Tetraol **90** und 62 % für Diol **1**, **Abbildung 43**). Betrachtet man jedoch, abseits der Ausbeute, die Minimierung an Zeit und Materialaufwand, so kommt es zu einer erheblichen Einsparung an Ressourcen. Wo für die Diol **1** Synthese circa zwei Wochen an Zeit aufgewendet werden müssen, lässt sich das Tetraol **90** in circa zwei Tagen herstellen. Darüber hinaus entfallen die Verwendung von Schutzgruppen wie PMP, Metallreagenzien wie Natriumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid und dem hochtoxischen DDQ.

Da nun eine neue potenzielle Schutztruppe zur Verfügung stand, galt es die Möglichkeiten einer Tetraol-basierten Allylboronsäureester-Synthese zu untersuchen. Hierzu wurde die für das Diol **1** etablierte $S_N 2^{\circ}$ -Methodik auf das Tetraol **90** übertragen. Im ersten Schritt wurde deshalb versucht das Allylchlorid **91** mittels Kondensation herzustellen. Problematisch hierbei war jedoch, dass sich im Gegensatz zum Diol mit dem Tetraol theoretisch mehrere verschiedene Strukturisomere erhalten lassen. So können mit dem Tetraol **90** theoretisch neben dem gewünschten Bisboronsäureester **91** auch das Fünfringisomer **92** sowie das Sechs- **93** und Siebenringisomer **94** erhalten werden (**Abbildung 44**).



Abbildung 44. Mögliche Kondensationsprodukte von Tetraol 90 mit 88.

Zur Synthese des Allylchlorides **91** wurden Tetraol **90** und Boronsäure **88** in Toluol vorgelegt und über Nacht auf 80 °C erhitzt. Das Produkt, das sich nach säulenchromatographischer Reinigung als weißer Feststoff isolieren ließ, stellte sich als der erwartete Bisboronsäureester **91** heraus (**Abbildung 45**). So konnte das Produkt sowohl mittels ¹H-NMR-Spektroskopie, als auch mittels Röntgenstrukturanalyse als das bicyclische System **91** bestätigt werden (**Abbildung 46**).



Abbildung 45. Synthese von Allylchlorid 91 mittels Kondensation.

Der symmetrische Bicyclus **91** wird in der Reaktion selektiv gebildet, so waren weder die Regioisomere des Bisboronsäureesters, noch monokondensierte Produkte **92-94** isolierbar.



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 46. Struktur des Boronsäureesters 91 im Kristall.

Zu diesem Zeitpunkt stellte sich die Frage, ob die S_N2'-Reaktion auch bei Anwesenheit einer zweiten Bor-Funktionalität zufriedenstellende Ausbeuten und Selektivitäten liefert. So war es fraglich, ob beide Funktionen reagieren würden und ob bei beiden das Stereozentrum mit derselben chiralen Information aufgebaut wird. Der neue Bisboronsäureester 91 wurde unter den Bedingungen der S_N2'-Reaktion, die für das Diol-basierte System erarbeitet wurde, getestet. Erstaunlicherweise ließ sich bereits unter diesen Bedingungen das symmetrische Produkt 95a in einer sehr guten Ausbeute von 92 % und mit überraschend hoher Diastereoselektivität (d.r. 92:8, bestimmt mittels ¹H-NMR Spektroskopie) herstellen (Abbildung 47). Das erhaltene Produkt war zudem, wie die Verbindungen 4a und b, sehr stabil und zeigte selbst nach mehreren Wochen keine Zersetzung an Luftsauerstoff. Hervorzuheben ist ebenfalls, dass sich die Verbindungen komfortabel durch Säulenchromatographie isolieren ließen.



Abbildung 47. Synthese von Verbindung 95a mittels S_N2 '-Reaktion.

Da die Verwendung des neuen Startmaterials **91** sehr gute Ergebnisse bei den etablierten Bedingungen lieferte, bessere als das vorher verwendete Diol-basierte Allylchlorid **87**, wurde

versucht die Reaktionsbedingungen weiter anzupassen und zu optimieren. Eine Verbesserung der Diastereoselektivität konnte durch niedrigere Reaktionstemperaturen (von -78 °C auf - 90 °C) erreicht werden (*d.r.* von 92:8 auf >95:5, vergleiche Eintrag 1 und Eintrag 2, **Tabelle 1**). Darüber hinaus konnten sowohl die Katalysatorbeladung als auch die Reaktionszeit verringert werden. So ließ sich die Reaktionszeit von sechs Stunden auf eineinhalb Stunden verkürzen. Die Katalysatorbeladung konnte von 5 Mol-% auf 3 Mol-% reduziert werden (siehe **Tabelle 3**). Geringere Katalysatorbeladungen von 1-2 Mol-% lieferten hingegen nicht zu reproduzierende Ergebnisse, weshalb sie hier nicht aufgeführt werden (**Tabelle 3**).

Eintrag	Katalysatorbeladung	Reaktionszeit	Temperatur	*d.r.	Ausbeute
1	5 Mol-%	6 h	-78 °C	92:8	92 %
2	5 Mol-%	6 h	-90 C	>95:5	93 %
3	5 Mol-%	3 h	-90 C	>95:5	91 %
4	5 Mol-%	1.5 h	-90 C	>95:5	94 %
5	4 Mol-%	1.5 h	-90 C	>95:5	89 %
6	3 Mol-%	1.5 h	-90 C	>95:5	97 %

Tabelle 3: Optimierung der S_N2' Reaktion zur Synthese des Tetraol-basierter Allylboronsäureesters 95a.

*Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt.

Die Methode wurde nun dazu genutzt den Allylboronsäureester **95b** herzustellen. Im direkten Vergleich zu der Diol-basierten Anwendung (Verbindung **4a**), könnten die substitutionellen Allylboronsäureester **96a** und **b** sowohl in einer höherer Ausbeute (97 % für **95a** zu 82 % für **4a**, 95 % für **95b** zu 92 % für **4b**), als auch mit besseren Diastereomerenverhältnissen (*d.r.* >95:5 für **95a** zu *d.r.* 95:5 für **95a** zu *d.r.* 95:5 für **4a**, *d.r.* >95:5 für **95b** zu *d.r.* 95:5 für **4b**) erhalten werden. Mit den optimierten Bedingungen wurde nun, wie zuvor auch bei der Verwendung des Diols, versucht die Diastereomere **96a** und **b** durch die Verwendung des enantiomeren Liganden *ent-***11** zu synthetisieren. Die Verbindungen konnten dabei im Gegensatz zum Diol-Ansatz, ebenfalls in sehr guter Ausbeute von 93 % bis 97 % und mit hoher Selektivität erhalten werden (**Abbildung 48**).



Abbildung 48. Synthese der Allylboronsäureester 95a+b sowie 96a+b mittels S_N2'-Reaktion.

Es ist zu erwähnen, dass in allen acht Fällen die Bildung des *α*-substituierten Produktes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nicht beobachtet werden konnte. Die etwas geringere Diastereoselektivität, im Vergleich zur Verwendung von Ligand **11**, ist hier wahrscheinlich auf die bereits beim Diol beobachtete match/mismatch Thematik zwischen dem Liganden und der chiralen Schutzgruppe zurückzuführen. Jedoch ist der negative Einfluss auf die Selektivität bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei den Diol-basierten Verbindungen. Die absolute Konfiguration der neu gebildeten Stereozentren für die Verbindungen **95a** und **96a** wurden mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Die einzelnen Röntgenstrukturen sind in der **Abbildung 49** dargestellt.



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 49. Strukturen der Allylboronsäureester 95a und 96a im Kristall.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde nun versucht alle möglichen symmetrischen Stereoisomere der Verbindungen **95a** und **96a** durch die Kombination der Enantiomere des Allylchlorids (**91** und *ent-***91**) und des Liganden (**11** und *ent-***11**) herzustellen. Das enantiomere Tetraol *ent-***90**, welches zur Synthese von *ent-***95a** und **b** sowie *ent-***96a** und **b** benötigt wird, kann analog zu **90** aus D-Weinsäurediethylester (**55b**) in 55 % Ausbeute synthetisiert werden. Die Kondensation zum Bisboronsäureester *ent-***91** kann ebenfalls analog zur Verbindung **91** durchgeführt werden und liefert gleichfalls sehr gute Ausbeuten von 96 % (Abbildung 50).



Abbildung 50: Synthese von ent-91 ausgehend von 55b.

Die Ergebnisse zur Synthese der enantiomeren Verbindungen *ent*-**95a** und *ent*-**96a** finden sich in der **Abbildung 51**. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass alle Isomere der Verbindungen **95** und **96** in sehr guten Ausbeuten von 89 % bis 97 % und sehr guten Diastereomerenverhältnissen (*d.r.* 91:9 bis zu >95:5) erhalten werden konnten. Somit ließen sich mit dem Tetraol bereits drei der fünf Kriterien erfüllen, die an eine neue Schutzgruppe gestellt wurden. Die neue Schutzgruppe ist leicht herzustellen und mittels des etablierten S_N2'-Verfahrens lassen sich aus ihr sehr selektiv stabile Allylboronsäureester synthetisieren.



Abbildung 51. Synthese der Allylboronsäureester *ent-***95a**+**b** sowie *ent*-**96a**+**b** mittels S_№2'-Reaktion ausgehend von *ent*-**91**.

5.2.3. Anwendung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern in der Allyladdition¹

Da nun alle Isomere der Verbindungen **95** und **96** zugänglich waren, sollten die Einsatzmöglichkeiten dieser Reagenzien in der Allyladdition untersucht werden. Hierzu wurden die Isomere von **95a** und **96a** gewählt. Grund dafür war die einfache Handhabbarkeit dieser Verbindungen, **95a** und **96a** sind kristalline Feststoffe, **95b** und **96b** hingegen Öle, was die Verwendung kleinerer Mengen erschwert. Als Testsystem für die Allyladdition wurde die Umsetzung mit Benzaldehyd (**5b**) gewählt. Ausschlaggebend war, dass die entsprechend gebildeten Homoallylalkohole literaturbekannt sind und dass sich bei der Umsetzung mit Benzaldehyd für gewöhnlich sehr gute Selektivitäten erzielen lassen, wie es zum Beispiel auch für die Diol-basierten Allylboronsäureester **4a** und **b** gezeigt wurde (siehe **Abbildung 52**).^[25]

¹ Dieses Projekt wurde zusammen mit *Daniel Gülden* bearbeitet und publiziert. *Daniel Gülden* hat seine Forschungsergebnisse zudem in einer Bachelorarbeit veröffentlicht.



Abbildung 52. Synthese Z-konfigurierter Homoallylalkohole [(Z)-**97a** und *ent*-(Z)-**97a**] mittels Diol-basierter Allylboronsäureester (**4a** und *dia*-**4a**).

In **Abbildung 52** ist die Umsetzung von Benzaldehyd **5b** mit den Diol-basierten Allylboronsäureestern **4a** und *dia*-**4a** dargestellt. Wie zu erkennen ist, lassen sich aus den beiden Diastereomeren **4a** und *dia*-**4a** die beiden enantiomeren Homoallylalkohole (*Z*)-**97a** und *ent*-(*Z*)-**97a** hochselektiv und in moderaten bis guten Ausbeuten (67-83 %) erhalten. Anhand der Größe des Tetraols und seiner strukturellen Ähnlichkeit zum Diol **1** war zu erwarten, dass bei der Allyladdition ebenfalls bevorzugt das *Z*-Isomer erhalten werden sollte. Ausgehend von dieser Überlegung wurden die Allylboronsäureester **95a** und **96a** nun mit Benzaldehyd umgesetzt. Die Ergebnisse hierzu sind in **Abbildung 53** dargestellt.



Abbildung 53. Synthese der Homoallylalkohole (*Z*)-97a und (*E*)-97a mittels Tetraol-basierten Allylboronsäureestern (95a und 96a).

Als erster großer Unterschied war bei der Reaktion festzustellen, dass es zu einer signifikanten Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Diol-basierten System kommt. So lassen sich mit den Allylboronsäureestern **95a** und **96a** bereits nach wenigen Minuten vollständige Umsätze erreichen. Darüber hinaus war festzustellen, dass es bei **95a** und **96a** zu einer veränderten Selektivität kommt. So werden nicht die jeweiligen Enantiomere von (*Z*)-**97a** erhalten, wie es bei den Diol basierten Boronsäureestern **4a** und *dia*-**4a** der Fall ist, sondern bevorzugt die verschiedenen Doppelbindungsisomere (*E*)-**97a** und (*Z*)-**97a** Seite | 66 (**Abbildung 53**). So liefert **95a** bevorzugt das *E*-konfigurierte Produkt (*E*)-**97a** (*E:Z* 83:17). Der Allylboronsäureester **96a** bildet hingegen bevorzugt das *Z*-Isomer (*Z*)-**97a** (*E:Z* 20:80). Die beiden Produkte lassen sich dabei optisch rein (*e.r.* >99:1) und in einer guten Ausbeute von 78-82 % erhalten. Die *E:Z*-Verhältnisse lassen sich dabei hervorragend mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmen. So können in den Spektren bei circa 5.4 ppm und 5.5 ppm gut voneinander getrennte Signale für die einzelnen *E*- und *Z*-Produkte abgelesen werden, wobei sich die Diastereomere anhand der verschiedenen Kopplungskonstanten unterscheiden lassen, die *Z*-Protonen von (*Z*)-**97a** koppeln hierbei mit *J* = 10.4 Hz, die *E*-Protonen von (*E*)-**97a** mit *J* = 15.3 Hz (**Abbildung 54**).



Abbildung 54. Bestimmung der *E:Z*-Verhältnisse der Produktgemische von 95a und 96a mittels ¹H-NMR-Spektroskopie.

Aufgrund dieser unerwarteten Ergebnisse wurden weiterführende Untersuchungen bezüglich der Selektivität und Reaktivität durchgeführt. So wurden auf der einen Seite die Einflüsse von verschiedenen Lösungsmitteln und unterschiedlichen Temperaturen getestet. Auf der anderen Seite wurde dieses Bisboronsäureester-System ebenfalls mittels quantenmechanischer Rechenmethoden untersucht. Während es bei den Untersuchungen von Lösungsmittel- und Temperatureinflüssen in erster Linie um die Steigerung der Diastereoselektivität ging, sollten mit den quantenmechanischen Methoden vor allem die Ursachen für die gesteigerte Reaktivität und Selektivität gefunden werden.

Eigene Ergebnisse

Zuerst wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Diastereo- und Enantioselektivität untersucht. Hierzu wurden einige der gängigsten Lösungsmittel getestet. Die dabei gesammelten Ergebnisse sind in der **Tabelle 4** zusammengestellt. Die Enantiomerenverhältnisse wurden mittels HPLC bestimmt, die Bestimmung der *E:Z*-Verhältnisse erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und HPLC.



 Tabelle 4: Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Selektivität in der Allyladdition von Allylboronsäureester

 96a mit Benzaldehyd (5b).

Lösungsmittel	E:Z	*e <i>.r.</i> für <i>E</i>	*e.r. für (Z)- 97a
Acetonitril	34:66	91:9	>99:1
Chloroform-d1	16:84	75:25	>99:1
Dichlormethan	20:80	83:17	>99:1
Diethylether	16:84	75:25	99:1
DMSO-d6	34:66	89:11	98:2
Essigsäureethylester	18:82	83:17	99:1
MTBE	15:85	75:25	>99:1
<i>n</i> -Pentan	16:84	75:25	>99:1
Petrolether	16:84	76:24	>99:1
Tetrahydrofuran	17:83	77:23	>99:1
Toluol	18:82	83:17	>99:1

*Die *E*:*Z*- und Enantiomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR Spektroskopie und HPLC bestimmt.

Wie in der **Tabelle 4** abzulesen ist, variiert die Diastereoselektivität relativ stark mit dem gewählten Lösungsmittel. So werden die geringsten *E:Z*-Verhältnisse in Acetonitril und DMSOd6 erreicht (*E:Z* 34:66), die besten Ergebnisse hingegen in *n*-Pentan und Chloroform-d6 (*E:Z* 16:84). Die Veränderungen des Enantiomerenverhältnisses für das *Z*-Isomer (*Z*)-**97a** sind marginal, so liegt dieses zwischen 98:2 (DMSO) bis zu >99:1 (Acetonitril, Chloroform, Dichlormethan, MTBE, *n*-Pentan, Petrolether, THF, Toluol). Das Enantiomerenverhältnis für das *E*-Isomer (*E*)-**97a** ist hingegen größeren Schwankungen unterworfen. So lässt sich in Acetonitril ein Verhältnis von bis zu 91:9 erreichen. In anderen Lösungsmitteln wie *n*-Pentan, MTBE oder Chloroform-d6 wird hingegen nur ein Enantiomerenverhältnis von 75:25 erhalten. Dabei erscheint es so, als würde mit abnehmender *E:Z* Selektivität die Enantioselektivität für das *E*-Isomer zunehmen. Über diese Beobachtung hinaus ist jedoch kein rational erklärbarer Zusammenhang erkennbar. Es finden sich gute Ergebnisse mit sehr polaren Lösungsmitteln wie Chloroform, aber auch mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan. Ebenso liefern koordinierende Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran oder Diethylether keine signifikant besseren oder schlechteren Ergebnisse. Aufgrund dieser Untersuchung wurde von nun an *n*-Pentan als Standardlösungsmittel für die Allyladdition verwendet.

Aufbauend auf den Ergebnissen des Lösungsmittelscreenings wurde versucht, eine Erhöhung der Selektivität über die Erniedrigung der Reaktionstemperatur zu erreichen. Hierzu wurde die Reaktionstemperatur schrittweise von Raumtemperatur auf -60 °C herunter gesetzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde hierbei mittels ¹H-NMR-Spektoskopie verfolgt. Um die Konsistenz der Ergebnisse zu wahren wurde Dichlormethan als Lösungsmittel für diese Versuchsreihe gewählt, da es selbst bei diesen tiefen Temperaturen nicht gefriert. Beide Isomere (*Z*)-**97a** und (*E*)-**97a** wurden bei der Untersuchung getrennt betrachtet.



Tabelle 5. Einfluss der Temperatur auf die Selektivität der Allyladdition von Allylboronsäureester 95a mit Benzaldehyd (5b).

Temperatur [°C]	20	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60
* <i>E:Z</i> Verhältnis	84:16	84:16	88:12	91:1	92:8	93:7	93:7	93:7

*Die E:Z- Verhältnisse wurden mittels 1HNMR Spektroskopie und HPLC bestimmt.

In der ersten Versuchsreihe wurde 95a untersucht (Tabelle 5). Wie in der Tabelle dargestellt ist steigt die Diastereoselektivität von 86:14 bei Raumtemperatur auf bis zu 93:7 bei -40 °C. Weiter ist zu erkennen, dass eine stärkere Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf -60 °C zusätzliche Verbesserung der Selektivität bewirkt. Die keine erhaltenen Diastereomerenverhältnisse [(*E*)-**97**a zu (*Z*)-**97a**)] entsprechen annährend den Diastereomerenverhältnis des eingesetzten Startmaterials. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen fast absolute Diastereoselektivität bei der Bildung des Produktes (E)-97a erreicht wird. In der zweiten Versuchsreihe wurde nun untersucht, ob die Selektivität von 96a ebenfalls über die Erniedrigung der Temperatur gesteigert werden kann.



Tabelle 6. Einfluss der Temperatur auf die Selektivität in der Allyladdition von Allylboronsäureester 96a mit Benzaldehyd (5b).

Dichlormethan								
Temperatur [°C]	20	0	-10	-20	-30			
E:Z Verhältnis	20:80	20:80 20:80		20:80	20:80			
Toluol								
Temperatur [°C]	20	40	50	60	70			
E:Z Verhältnis	20:80	17:83	15:85	15:85	15:85			

Die E:Z- Verhältnisse wurden mittels 1HNMR Spektroskopie und HPLC bestimmt.

Die Ergebnisse zu dieser Untersuchung sind in der Tabelle 6 zusammengefasst. Anders als in dem zuvor betrachteten Fall, kam es hier nicht zu einer Steigerung der Diastereoselektivität. So blieb das E:Z Verhältnis im Temperaturbereich von 20 °C bis -30 °C konstant. Da sich zeigte, dass eine Verringerung der Temperatur nicht den gewünschten Effekt erbrachte, wurde nun untersucht, ob höhere Temperaturen einen positiven Effekt auf die Selektivität haben. Hierzu wurde der Temperaturbereich zwischen 20 °C und 70 °C untersucht. Da sich n-Pentan auch in diesem Temperaturbereich als ungeeignetes Lösungsmittel erwies, wurde Toluol verwendet. Wie ebenfalls in der Tabelle 6 abzulesen ist, konnte eine leichte Steigerung des E:Z-Verhältnisses auf bis zu 15:85 bei 50 °C erreicht werden. Trotz dieser Verbesserungen konnten die Ergebnisse von n-Pentan bei 20 °C (E:Z 14:86) nicht übertroffen werden (siehe Tabelle 4). Da eine Erhöhung der Reaktionstemperatur aufgrund der oft flüchtigen und instabilen Natur von Aldehyden nicht wünschenswert war, wurde auf eine weitere Untersuchung in diesem Bereich verzichtet. Die veränderte Diastereoselektivität, sowie der ungewöhnliche Einfluss der Temperatur auf die Selektivität bei 96a deutet darauf hin, dass bei der Verwendung von 96a in der Allyladdition ein unbekannter, sekundärer Effekt zum Tragen kommt, den es bei 95a nicht zu geben scheint. Um eine rationale Erklärung für diesen Effekt zu finden, wurden weiterführende Untersuchungen angestellt, die in späteren Kapiteln besprochen werden.

Mit den optimierten Bedingungen der Allyladdition wurde nun versucht, die einzelnen Isomere von 1-Phenylhex-3-en-1-ol (97) herzustellen. Die Allyladditionen mit den Allylboronsäureestern 96a und *ent*-96a, die zu den Z-konfigurierten Allylalkoholen (Z)-97a und *ent*-(Z)-97a führen, wurden in *n*-Pentan bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Reaktion lief hierbei in circa 20 Minuten unter vollständigem Umsatz ab (Abbildung 55).



Abbildung 55: Synthese der Z-Isomere (Z)-97a und *ent*-(Z)-97a durch selektive Allylierung von Benzaldehyd mit 96a und *ent*-96a.

Die Umsetzungen mit **95a** und *ent-***95a** zu den *E*-konfigurierten Alkoholen (*E*)-**97a** und *ent-*(*E*)-**97a** wurden hingegen bei -50°C und in Dichlormethan durchgeführt. Durch die tiefen Reaktionstemperaturen erhöht sich die Reaktionszeit auf sechs Stunden, wobei ebenfalls vollständiger Umsatz erreicht wird.



Abbildung 56. Synthese der *E*-Isomere (*E*)-97a und *ent*-(*E*)-97a durch selektive Allylierung von Benzaldehyd mit 95a und *ent*-95a.

Mit diesen Bedingungen konnten nun alle Isomere von **97a** [(*Z*)-**97a**, *ent*-(*Z*)-**97a**, (*E*)-**97a** und *ent*-(*E*)-**97**] selektiv hergestellt werden. Die Verbindungen konnten dabei in guten Ausbeuten (79-83 %) und enantiomerenrein (*e.r.* >99:1) erhalten werden. Die *E*-konfigurierten Alkohole (*E*)-**97a** und *ent*-(*E*)-**97a** lassen sich darüber hinaus auch in einem sehr guten Diasteromerenverhältnis (*E:Z* 93:7) herstellen. Dem gegenüber fällt die Diastereoselektivität für die *Z*-konfigurierten Allylalkohole (*Z*)-**97a** und *ent*-(*Z*)-**97a** mit einem *E:Z* Verhältnis von nur 14:86 etwas geringer aus (siehe **Abbildung 56**).



Abbildung 57: Synthese eines racemischen Standards rac-97a.

Die Enantiomerenverhältnisse wurden für die einzelnen Isomere mittels HPLC bestimmt (die notwendigen Isomerengemische wurden ebenfalls mittels Allyladdition hergestellt, **Abbildung 57**). Eine Darstellung der erhaltenen Chromatogramme findet sich in **Abbildung 58**. Darin ist zu erkennen, dass alle Produkte in enantiomerenreiner Form erhalten werden können (**Abbildung 58**).



Abbildung 58: HPLC-Chromatogramme zu den einzelnen Verbindungen (*E*)-97a, (*Z*)-97a, *ent*-(*E*)-97a und *ent*-(*Z*)-97a.

Die Konfiguration der stereogenen Zentren wurde über den Vergleich gemessener Drehwerte mit literaturbekannten Daten bestimmt.^[25, 58, 161] Die einzelnen Isomere wurden zu diesem Zweck mittels MPLC voneinander getrennt. Vergleicht man die Selektivität der Tetraolbasierten Allylboronsäureester mit der anderer, gängiger Allylboronsäureester, so fällt auf, dass sich diese nicht so Verhalten, wie man es erwarten würde. Wie im Kapitel 4.4. beschrieben, gibt die Größe der Schutzgruppe normalerweise an, ob bevorzugt das *E*- oder das *Z*-Isomer gebildet wird. Das Stereozentrum am α -Kohlenstoffatom hingegen bestimmt zwingend die Orientierung des neu gebildeten Alkohols. Im Fall von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern hingegen, entscheidet die Konfiguration der Schutzgruppe über die
Orientierung des Alkohols. So werden aus den R, R-konfigurierten Allylboronsäureestern 95a und 96a stets die R-konfigurierten Alkohole (E)-97a und (Z)-97a gebildet. Dasselbe Verhalten wurde für die konträren Ester ent-95a und ent-96a beobachtet, hierbei werden die entsprechenden S-konfigurierten Alkohole ent-(E)-97a und ent-(Z)-97a als Hauptprodukte erhalten. Die Konfiguration der Doppelbindung ist hingegen abhängig von der relativen Orientierung der Stereozentren des Tetraols zum a-Kohlenstoffatom. So wird bei gleicher Konfiguration aller Stereozentren (96a und ent-96a) bevorzugt die Z-konfigurierte Sind das *a*-Kohlenstoffatom und das Tetraol Doppelbindung gebildet. hingegen entgegengesetzt konfiguriert (dies ist der Fall bei 95a und ent-95a), wird fast ausschließlich das E-Doppelbindungsisomer erhalten. Der Zusammenhang ist in Abbildung 55 und Abbildung 56 farblich dargestellt. Hierbei sind die stereogenen Elemente, die voneinander abhängig sind, mit derselben Farbe markiert. Tetraol-basierte Allylboronsäureester stellen somit eine Besonderheit in dieser Verbindungsklasse dar. Nachdem nun alle Isomere von 97 selektiv hergestellt werden konnten, wurde versucht weitere Aldehyde mit dieser neuen Methode umzusetzen.

Um eine möglichst breite Anwendbarkeit von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern zu zeigen wurden neben Benzaldehyd (5b), auch Aldehyde mit Alkylresten wie Octanal (5d) und heteroaromatische Aldehyde wie Thiophencarbaldehyd (5c) umgesetzt (Tabelle 7). Die erhaltenen Verbindungen sind in Tabelle 7 dargestellt. Wie abzulesen ist, ließen sich auch hier wieder alle Produkte enantiomerenrein und in guten bis sehr guten Ausbeuten (81-91 %) erhalten. Die Diastereoselektivität schwankt im Fall der E-konfigurierten Alkohole allerdings je nach eingesetztem Aldehyd recht stark (von 86:14 bis 99:1 E:Z). So lassen sich im Fall der Ekonfigurierten Alkohole Selektivitäten von bis zu 99:1 mit 3-Phenylpropanal (5e) erhalten [Produkt (E)-97d]. Mit dem strukturell verwandten Zimtaldehyd (5f) lassen sich hingegen nur E:Z Verhältnisse von 86:14 realisieren [Produkt (E)-97e]. Ebenfalls sehr gute Ergebnisse konnten dagegen mit Octanal (5d) [E:Z 95:5, Produkt (E)-97c] erreicht werden, was Alkylreste hervorzuheben ist. da lineare nur selten gute Selektivitäten in Allyladditionsreaktionen liefern. Die Unterschiede im Fall der Z-Produkte sind geringer, lediglich Produkt (Z)-97e fällt hier mit einem E:Z Verhältnis von nur 25:75 deutlich stärker zurück.

	Eintrag	Startmaterial	Produkt	Ausbeute
			ŌН	84 %
			Et	<i>E:Z</i> 20:80
1		ſſ ^S →4 ^O	Ś (Z)- 97b	<i>e.r.</i> >99:1
1		└ ∕∕ 5с Н	ŌН	82 %
			<i>∕</i> ∼∕∼ ^{Et}	<i>E:Z</i> 89:11
			∭Ś (<i>E</i>)- 97b	<i>e.r.</i> >99:1
			<u>о</u> н	91 %
			H ₁₅ C ₇ Et	<i>E:Z</i> 17:83
2		o ↓	(Z)- 97c	<i>e.r.</i> >99:1
2		C ₇ H ₁₅ H 5d	ŌН	84 %
			H ₁₅ C ₇ Č	<i>E:Z</i> 95:5
			(<i>E</i>)- 97c	<i>e.r.</i> >99:1
			он	87 %
			Ph	<i>E:Z</i> 14:86
3			(<i>Z</i>)- 97 d	<i>e.r.</i> >99:1
5		Ph 5e H	ŌН	81 %
			Ph Et	<i>E:Z</i> 99:1
			(<i>E</i>)- 97 d	<i>e.r.</i> 99:1
4			Ōн	87 %
			Ph	E:Z 25:75
			(Z)- 97e	<i>e.r.</i> >99:1
		Ph 5f H	OH _	82 %
			Ph C Et	<i>E:Z</i> 86:14
			(<i>E</i>)- 97e	<i>e.r.</i> >99:1

abelle 7. Mögliche Additionsprodukte von 95a und 96a.	

Abschließend wurde versucht die Schlüsselbausteine **6a** und **6b** mit dieser Methode herzustellen. Hierzu wurden die Verbindungen **96a** und **b** mit dem Aldehyd **5a** umgesetzt.



Abbildung 59. Synthese der Schlüsselbausteine 6a und b mittels Tetraol-basierter Allylboronsäureester (96a und b).

Die Bausteine lassen sich so in sehr hohen Ausbeuten von 84 % bis 86 % und einem Enantiomerenverhältnis von 97:3 herstellen (**Abbildung 59**).

Stellt man noch einmal einige Eckdaten der drei bis hierhin besprochenen Methoden wie in **Tabelle 8** gegenüber, dann wird klar, dass mit dem neuen Tetraol-basierten Verfahren (Methode III) eine signifikant kürzere Synthese gegenüber der klassischen Diol-basierten Anwendung (Methode I) zur Verfügung steht. Im Vergleich zu Methode I und II kann mit dieser Anwendung ebenfalls auf die aufwendige Synthese von Diol **1** verzichtet werden. Zwar werden bei den Methoden I und II wesentlich besser *E:Z* Verhältnisse in der Allyladdition erreicht (es wird exklusiv das Z-Isomer gebildet) als es bei Methode III der Fall ist (*E:Z* Verhältnis ca. 20:80), dennoch ist diese Methode aus Sicht der breiteren Anwendbarkeit und der gesparten Ressourcen vorzuziehen. So ist die Route signifikant kürzer und benötigt keine Schutzgruppen bei der Synthese der Schutzgruppe **90** und den daraus abgeleiteten Allylboronsäureestern **95** und **96**. Darüber hinaus eröffnen Tetraol-basierte Allylalkohole, was anhand mehrerer Beispiele gezeigt werden konnte.

$R^{1} O$ $R^{1} O$ $R^{1} = Et (a)$	Ph Ph R ¹ O B C B C B C B C B C B C B C B C		
Klassische Diol-basierte	S _№ 2'-basierte Synthese	Tetraol-basierte Synthese	
Synthese (Methode I)	(Methode II)	(Methode III)	
8 Stufen (ausgehend von	2 Stufen (ausgehend von 1)	2 Stufen (ausgehend von 90)	
Propargylalkohol)			
Ausbeute an Allyl	Ausbeute an Allyl	Ausbeute an Allyl	
4a 14 %	4a 79 %	96a 89 %	
4b 16 %	4b 88 %	96b 93 %	
-Reaktionszeit in der	-Reaktionszeit in der	-Reaktionszeit in der	
Allyladdition bis zu 7 Tage	Allyladdition bis zu 7 Tage	Allyladdition 20 min bis 6 h	
-Nur Z Isomer zugänglich	-Nur Z Isomer zugänglich	-E und Z Isomer zugänglich	

 Tabelle 8. Vergleich der Synthese Methoden und Anwendbarkeit der Allylboronsäureester 4a+b und 96a+b.

Abschließend lässt sich folgendes über die von Tetraol-abgeleiteten Allylboronsäureester sagen: sie sind äußerst stabil, leicht herzustellen, sehr reaktiv und erlauben im Vergleich zu den Diol-basierten Verbindungen auch die Synthese von *E*-konfigurierten Homoallylalkoholen. Somit konnte eine Schutzgruppe, die die zuvor in diesem Kapitel definierten Bedingungen erfüllt, gefunden werden. Die Synthese des Tetraols ist simpel. So lässt es sich einfach in einem Schritt aus L-Weinsäuredimethylester (**55a**) in moderaten Ausbeuten synthetisieren. Die zur Synthese der Allylboronsäureester benötigten Allylchloride **91** und *ent*-**91**, lassen sich ebenfalls einfach und in hohen Ausbeuten herstellen. Die Allylboronsäureester **95** und **96**, sowie deren Enantiomere *ent*-**95** und *ent*-**96** können selektiv und in hohen Ausbeuten mittels des etablierten S_N2ⁱ-Verfahrens synthetisiert werden. Die Anwendbarkeit dieser Verbindungen in der Allyladdition wurde anhand mehrerer Beispiele gezeigt. Dabei konnten auch die Schlüsselbausteine **6a** und **b** zur Synthese der Verbindungen **8** und **9** mit sehr guten Enantiomerenverhältnissen hergestellt werden.

5.2.4. Untersuchungen zur Reaktivität und Selektivität Tetraol-basierter Allylboronsäureester

Nach dem sich die vorherigen Kapitel mit der Entwicklung, Herstellung und Anwendung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern befasst haben, soll nun in den beiden folgenden Kapiteln der Ursprung der gesteigerten Reaktivität und Selektivität dieser Systeme näher untersucht werden. Ziel hierbei war es eine möglichst rationale Erklärung für beide Phänomene zu finden.

Um einen detaillierteren Einblick in den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden kinetische Untersuchungen mittels ¹H-NMR-Sepktroskopie durchgeführt. Als Testsystem wurde hier die Reaktion zwischen 95a und Benzaldehyd (5b) gewählt. Um die Messungen durchzuführen, wurde der entsprechende Boronsäureester in deuterieten Lösungsmittel gelöst und in einem NMR-Röhrchen vorgelegt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe des Aldehydes. Die Probe wurde dann direkt im NMR-Spektrometer vermessen, wobei mehrere ¹H-NMR-Messungen nacheinander durchgeführt wurden. Durch die Vielzahl von nacheinander durchgeführten Messungen lässt sich der Reaktionsverlauf recht genau abbilden. Anhand dieser Methode konnten Rückschlüsse über die Reaktionsverläufe gezogen werden. Zudem war es so möglich, die Bildung denkbarer Intermediate und Zwischenprodukte zu beobachten. Eine solche kinetische Messung ist in der Abbildung 60 dargestellt. Die Reaktion wurde hierbei über 90 Minuten beobachtet. In der Abbildung sind jeweils die Zu- und Abnahmen der einzelnen Verbindungen (Produkte, Edukte und Zwischenprodukte) graphisch dargestellt. Die erhaltenen Daten sind dabei farblich markiert und den NMR-Signalen, die zur Erstellung der Graphen genutzt wurden, zugeordnet. So sind in der Graphik die Werte für Benzaldehyd (5b) (CHO bei 10.0 ppm in pink), Z-Produkt (Z)-97a (Z-Proton bei 5.4 ppm, in rot) und das E-Produkt (*E*)-**97a** (*E*-Proton bei 5.2 ppm, in blau) dargestellt.



Abbildung 60: Gemessene Reaktionskinetik für die Umsetzung von Benzaldehyd (5b) mit Allylboronsäureester 96a.

Für das Startmaterial 96a konnten zwei unterschiedliche Signale identifiziert werden. Zum einen die aliphatischen Protonen, direkt neben dem α -chiralen Kohlenstoffatom (2.4-2.6 ppm, in Schwarz), sowie das allylische Proton (5.8 ppm, gestrichelte Line). Das Signal der aliphatischen Protonen gibt an dieser Stelle die Gesamtmenge an Allylfunktionalitäten an, unabhängig davon, ob sich die Funktion am symmetrischen Startmaterial oder an dem bereits einseitig reagierten Intermediat befindet (Startmaterial + Intermediat). Das Signal des allylischen Protons hingegen spiegelt nur das reine symmetrische Startmaterial wieder. Darüber hinaus ist nach kurzer Zeit das Auftauchen eines neuen Signals bei 5.9 ppm (in grün) festzustellen. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das bereits einseitig reagierte Intermediat. Betrachtet man nun die Gesamtheit der Graphen, so lassen sich zwei Dinge beobachten: Zum einen fällt das Signal der allylischen Protonen (gestrichelte Linie) wesentlich schneller als das der aliphatischen Protonen (schwarze Linie) ab, zum anderen wird das E-Produkt erst nach einer gewissen zeitlichen Verzögerung gebildet. Hieraus lässt sich die folgende Hypothese ableiten: Das symmetrische Startmaterial reagiert mit hoher Selektivität und zügig zum Z-Produkt ab, das dabei erhaltene Intermediat reagiert langsamer und unselektiver, was zu einer verzögerten Bildung des E-Produktes führt. Dies lässt darauf schließen, dass die zweite intakte Allylfunktion einen wichtigen Einfluss auf die Selektivität von **96a** hat. Eine Analyse der Ratenkonstanten der Reaktion war nicht möglich, da die zugrunde liegende Reaktionsordnung aufgrund der Komplexität des Systems nicht aufgeklärt werden konnte. Mittels der NMR basierten Untersuchung konnte die zweite Allylfunktion im Molekül zwar als ein wichtiges Element für die *Z*-Selektivität ausgemacht werden, jedoch konnte der zugrunde liegende Mechanismus nicht aufgeklärt werden. Da die Möglichkeiten zur mechanistischen Untersuchungen der Allyladdition im Rahmen von den im Labor durchführbaren Experimenten erschöpft war, wurden zu diesem Zweck weiterführende quantenmechanische Rechnungen bemüht.

5.2.5. Ergebnisse zur quantenmechanischen Untersuchung von Tetraol basierten Allylboronsäureestern²

Um ein besseres Verständnis von Tetraol-basierten Allylboronsäureester zu erhalten, wurden von *Dr. Martin Breugst* quantenmechanische Rechnungen zu diesem Thema durchgeführt. Ziel hierbei war es eine rationale Erklärung für die gesteigerte Reaktivität und Selektivität von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern gegenüber Diol-basierten Verbindungen zu finden. Hierzu wurden die Reaktionen mittels DFT Rechnungen [M06-2X-D3/def2-TZVPP/IEFPCM(CH2Cl2)//M06-L-D3/6-31+G(d,p)] untersucht.^[162-166] Der grundlegende Mechanismus, welcher für die Rechnungen herangezogen wurde, ist in **Abbildung 61** dargestellt.



Abbildung 61: Übergangszustände und Intermediate der Allyladdition der Allylboronsäureester *dia-4a*, 95a und *ent-*96a an Benzaldehyd 5b.

Bei den Rechnungen konnte festgestellt werden das die freie Reaktionsenthalpie, die zur Bildung der Produkte **IA** und **IB** benötigt wird, unabhängig vom jeweiligen Allylboronsäureester stark exergon ist ($-31.3 < \Delta G < -26.9$ kcal mol⁻¹). Die freien Enthalpien für die Reaktionen von

² Dieses Projekt wurde in Zusammenarbeit mit Dr. Martin Breugst und Frédéric Muller bearbeitet.

Eigene Ergebnisse

95a und *ent*-**96a** liegen dabei geringfügig höher, als die von *dia*-**4a**. Anhand der ermittelten Werte und den geringen Reaktionstemperaturen ist davon auszugehen, dass die erhaltenen Selektivitäten auf die unterschiedlichen Aktivierungsenergien der verschiedenen Produkte zurückzuführen sind. Somit ergibt sich die Selektivität der Reaktion durch kinetische Kontrolle. Dieses Ergebnis entspricht dabei den Erwartungen und deckt sich mit früheren Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen in diesem Feld.^[162-166] Als Konsequenz dazu wurden nun die entsprechenden Übergangszustände – die fortan als TSA und TSB bezeichnet werden – für die Bildung der verschiedenen Produkte **IA** und **IB** (und ihrer Enantiomere) ausgehend von Benzaldehyd (**5b**) und den Allylboronsäureestern *dia*-**4a**, **95a** und *ent*-**96a** berechnet. Die entsprechenden Strukturen der Übergangszustände für *dia*-**4a** (**Abbildung 62**), **95a** (**Abbildung 63**) und *ent*-**96a** (**Abbildung 64**) sind in den einzelnen Abbildungen dargestellt.



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 62. Übergangszustände für die Verbindung *dia-4a* bei der Reaktion mit Benzaldehyd (5b).



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 63. Übergangszustände für die Verbindung 95a bei der Reaktion mit Benzaldehyd (5b).



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 64. Übergangszustände für die Verbindung ent-96a bei der Reaktion mit Benzaldehyd (5b).

Die berechneten Aktivierungsenergien der energetisch günstigsten Übergangszustände sind in der **Tabelle 9** aufgeführt. In allen Fällen wurde eine Sesselkonformation als energetisch günstigster Übergangszustand gefunden. Die ebenfalls möglichen Bootkonformere erwiesen sich hingegen als ungünstig und lagen energetisch stets höher als die entsprechenden Sesselkonformationen. Diese Beobachtung entspricht dabei dem allgemeinen mechanistischen Modell.^[54, 126, 167, 168]

Boronsäureester	$\Delta G^{\ddagger}(R,E)$	$\Delta G^{\ddagger}(S,E)$	$\Delta G^{\ddagger}(R,Z)$	$\Delta G^{\ddagger}(S,Z)$
R ¹ O dia- 4a Ph Ph Ph Ph O O O O O O	+22.8	+29.3	+26.1	+19.6 (TS1)
Ph Ph Et O'', OB BO Et Ph Ph 95a	+13.8 (TS2)	+20.3	+23.2	+15.1
Ph Ph Ph Et O B Et Ph Ph Ph O B O Ph Ph Ph Ph ent- 96a	+15.8	+19.7	+20.6	+15.3 (TS3)

Tabelle 9: Berechnete freie Aktivierungsenergien G++ (in kcal mol⁻¹) der Reaktionen von Benzaldehyd und den Allylboronsäureestern *dia*-4a, 95a und *ent*-96a.

Für den Diol-basierten Boronsäureester dia-4a, liefert der energieärmste Überganszustand **TS1** (nach Hydrolyse von IA) das Produkt *ent*-(Z)-97a, alle anderen Übergangszustände, die jeweils zu den anderen Isomeren führen, zeigten wesentlich höhere Aktivierungsenergien (Tabelle 9). Bei dieser Konformation nimmt der Ethyl-Substituent immer eine axiale Position im Übergangszustand ein, dadurch wird das Dipolmoment minimiert. Zudem können so sterische Wechselwirkungen mit dem Dioxoborolan-System vermieden werden. Die berechneten Ergebnisse stimmen dabei sehr gut mit den experimentell gefundenen Werten überein (*ent-(Z*)-**97a** 83 % Ausbeute und *e.r.* >99:1 ausgehend von *dia-***4a**).^[24] Eine ähnliche Anordnung der Substituenten (Phenyl äquatorial, Ethyl axial) wurde für den energieärmsten Übergangszustand TS3 von ent-96a gefunden, auch dieser führt nach der Abspaltung des Dioxoborolans zu ent-(Z)-97a als Hauptprodukt. Im Gegensatz hierzu sind im energieärmsten Übergangszustand **TS2** für **95a** die beiden Substituenten äquatorial angeordnet, was zu (*E*)-97a als Hauptprodukt führt. In beiden Fällen, 95a und ent-96a, stimmen die berechneten E:Z-Selektivtäten wieder sehr gut mit den experimentell gefundenen Werten [ent-(Z)-97a E:Z 14:86 und (E)-97a E:Z 93:7] überein. Die Rechnungen konnten darüber hinaus die erhöhte Reaktivität der Tetraol-basierten Systeme gegenüber dem Diol-basierten System bestätigen (20 Minuten in verdünnter Lösung bei Raumtemperatur für ent-96a gegenüber zwei Tagen in konzentrierter Lösung für dia-4a).



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Abbildung 65. Die energieärmsten Übergangszustände für 95a und ent-96a.

Nachdem die Struktur der energieärmsten Übergangszustände vorlag, wurde nun im Detail nach den Ursachen für die erhöhte Reaktivität und Stereoselektivität gesucht. Als erste denkbare Begründung wurde eine mögliche Bor-Sauerstoff-Stabilisierung in den Bisboronsäureestern **95a** und *ent-***96a** untersucht. Die transannulare Bor–Sauerstoff-Bindungslänge ist in beiden Übergangszuständen **TS2** und **TS3** (grün gestrichelte Linie, **Abbildung 65**) wesentlich kürzer, als die Summe der einzelnen *van-der-Waals* Radien (3.41 Å). Dies lässt auf eine mögliche attraktive Wechselwirkung zwischen den jeweiligen Atomen schließen.^[169] Mittels der Natural-Bond-Orbital (NBO) Analyse, konnte für **TS2** eine Wechselwirkung von rund 2 kcal mol⁻¹ zwischen dem nicht involvierten Bor und dem Sauerstoffatom direkt neben dem Reaktionszentrum gefunden werden.^[170] Eine vergleichbare Wechselwirkung konnte für den Übergangszustand **TS3** allerdings nicht ausfindig gemacht werden. Anstelle dessen ließ sich hier eine Wechselwirkung von circa 5 kcal mol⁻¹ zwischen dem Carbonylsauerstoff des Benzaldehyds und dem nicht involvierten Bor-Atom nachweisen,

was sich in einer noch kürzeren Bor–Sauerstoff-Bindung äußert (**Abbildung 65**). In anderen Worten, das zweite, nicht-involvierte Bor-Atom fungiert als *Lewis*-Säure-Aktivator für den Aldehyd (**TS3**) oder für das andere Bor-Atom (**TS2**). Diese Bor–Sauerstoff-Wechselwirkung kann somit als Quelle für die gesteigerte Reaktivität von **95a** und *ent*-**96a** gegenüber *dia*-**4a** gesehen werden, liefert aber keine hinreichende Erklärung für die unterschiedliche Selektivität der beiden Systeme, da sich diese Interaktionen in den meisten berechneten Konformeren von **TS2** und **TS3** beobachtet lassen.

Eine nähere Betrachtung der beiden Strukturen legte jedoch nahe, dass die unterschiedliche Selektivität von **95a** gegenüber *ent-***96a** aus einer anderen räumlichen Orientierung des Bisboronsäureesters resultiert (**Abbildung 65**). Während sich in **TS2** keine weiteren signifikanten Wechselwirkungen zwischen dem Bisboronsäureester und dem Aldehyd feststellen lassen, kann in **TS3** eine stabilisierende dispersive Wechselwirkung (z.B. C–H- π -Wechselwirkung) zwischen der nicht reagierten Allylfunktion und dem Aldehyd gefunden werden.^[171] Dieser stabilisierende Effekt konnte ebenfalls über eine NCIPLOT Analyse nachgewiesen werden.^[172] Dies erklärt auch warum die Selektivität meist bei einem *E:Z*-Verhältnis von circa 20:80 stagniert. Sobald eine Allylfunktion abreagiert ist, steht keine weitere Allylfunktion mehr zur Verfügung um den Aldehyd zu stabilisieren, was so zu einem Verlust der Selektivität führt. Diese Erklärung kann ebenfalls mit den Ergebnissen der NMR-Untersuchung gestützt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die theoretischen Rechnungen die experimentell gefundenen Daten für die Reaktion von Allylboronsäurestern *dia-4a*, **95a** und *ent-***96a** mit Benzaldehyd bestätigen. Die erhöhte Reaktivität von **95a** und *ent-***96a** gegenüber *dia-4a* konnte anhand einer attraktiven B–O-Wechselwirkung erklärt werden. Die hohe Selektivität dieser Systeme resultiert hauptsächlich aus sterischen Wechselwirkungen mit den Phenylringen des Bisboronsäureesters (Abbildung 63). Der Wechsel der Selektivität zwischen **95a** und *ent-***96a** kann hingegen über eine stabilisierende dispersive Wechselwirkung zwischen dem Aldehyd und *ent-***96a** im Überganszustand **TS3** erklärt werden.

Eigene Ergebnisse

1.1.1. Zielsetzung und geplante Experimente

Wie bereits im vorherigen Kapitel 4.4. erwähnt ist die Anzahl an Methoden zur selektiven Allylierung von Ketonen recht begrenzt. So konnten bis jetzt keine stabilen Boronsäureester vorgestellt werden, die dazu in der Lage waren. Auch eine Methode zur selektiven Generierung verschiedener Doppelbindungsisomere ist nicht vorhanden. Wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt, eröffnen Tetraol-basierte Allylboronsäureester die Möglichkeit, je nach verwendetem Isomer des Allylboronsäureesters (95a oder 96a) alle Isomere eines sekundären Homoallylalkohols selektiv zu erhalten. Zudem verfügen diese Allylboronsäureester über eine wesentlich höhere Reaktivität, als die zuvor verwendeten Diol-basierten Boronsäureester und das bei vergleichbarer Stabilität. Deshalb soll hier nun eine Methode erarbeitet werden, die die Allylierung von Ketonen mit Tetraol-basierten Allylboronsäureestern ermöglicht. Der Versuch, Ketone mit 95a und 96a zu allylieren, scheiterte jedoch direkt zu Beginn. Es zeigte sich, dass Tetraol-basierte Allylboronsäureester, trotz ihrer erhöhten Reaktivität, nicht in der Lage sind mit solchen Verbindungen zu reagieren.

Um eine Lösung für diese Problematik zu finden, wurden zwei verschiedene Lösungsansätze verfolgt. Zum einen wurde die Anwendung von *Lewis*-Säuren zur Aktivierung der Carbonyl-Verbindung und/oder des Allylboronsäureesters, wie es von anderen Gruppen bei ähnlichen Projekten vorgestellt wurde, untersucht.^[58, 105, 107, 110, 173] Zum anderen wurde versucht, eine Erhöhung der Elektrophilie des Bors und damit der Reaktivität des Allylboronates durch die Modifizierung der im Tetraol enthaltenen Aromaten mit verschiedenen Substituenten zu erreichen.

5.3. Die Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester

5.3.1. Eigene Ergebnisse zur Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester

Wie bereits erwähnt, wurde zuerst versucht die Reaktivität des Allylboronsäureesters **96a** mittels *Lewis*-Säure-Aktivierung soweit zu erhöhen, das damit Ketone allyliert werden können. Als Testsystem diente die Umsetzung mit Acetophenon. Hierzu wurden verschieden starke *Lewis*-Säuren getestet, welche in der **Tabelle 10** aufgeführt sind. Die gefundenen Ergebnisse lassen sich dabei einfach zusammenfassen: Die Verwendung der weniger starken *Lewis*-Säuren wie SiCl₄, TMSCI, CeCl₃ und Sc(OTf)₃ haben keinen Effekt auf die Reaktion. Die reaktiveren Verbindungen wie Ti(O*i*Pr)₄, TiCl₄, BF₃*Et₂O, und SnCl₄ führen hingen sehr schnell

zu einer Zersetzung des Startmaterials. Da diese Ergebnisse sehr ernüchternd ausfielen, wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.



Tabelle 10. Ergebnisse des Lewis-Säure-Screenings.

Lewis-Säure	Ergebnis
SiCl ₄	Keine Reaktion
TMSCI	Keine Reaktion
CeCl ₃	Keine Reaktion
Sc(OTf) ₃	Keine Reaktion
Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄	Zersetzung
TiCl ₄	Zersetzung
BF ₃ *Et ₂ O	Zersetzung
AICI ₃	Zersetzung
SnCl ₄	Zersetzung

Im Weiteren wurde nun versucht die Reaktivität des Allylboronates an sich zu steigern. Hierzu sollte untersucht werden, ob sich über unterschiedliche Substituenten an den Phenylgruppen die Reaktivität der Allylboronsäureester variieren lässt.

Zu diesem Zweck wurden verschieden substituierte Tetraol-Derivate hergestellt. Neben Tetraol-Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten in *para*- und *meta*-Position wurden auch Verbindungen mit Alkylresten synthetisiert. Die Substituenten wurden dabei teilweise anhand der *Hammett*-Parameter, die einen Zusammenhang zwischen der Struktur eines Moleküls und seiner Reaktivität herstellen, ausgewählt.^[174, 175] Es war darauf zu achten, dass die funktionellen Gruppen so gewählt werden, dass sie die Bedingungen der S_N2^c Reaktion, die zur Generierung des Allylboronsäureesters notwendig sind, überstehen. Dies schränkte die Auswahl stark ein und es wurden *para*-Tolyl und *para*-Methoxyphenyl als elektronschiebende, sowie verschiedene Fluor-substituierte Aromaten als elektronenziehende Reste gewählt. Darüber hinaus sollten alkylierte Tetraole mit Ethyl- und Isobutylresten hergestellt werden. Mit den alkylierten Verbindungen sollte vor allem der Einfluss der

Aromaten auf die Selektivität und Reaktivität der Allylboronsäureester untersucht werden. Es wurde geplant die einzelnen Allylboronsäureester dabei analog zu den normalen Boronsäuerestern **95** und **96** mittels des bereits hier vorgestellten S_N2° -Verfahrens herzustellen. Die benötigten Tetraole **99a-99i** wurden, wie Verbindung **90**, mittels *Grignard*-Reaktion ausgehend von L-Weinsäuredimethylester (**55a**), synthetisiert. Die alkylierten Verbindungen **99a** und **99b** ließen sich dabei in Ausbeuten von 12 % bis 37 % herstellen.



Abbildung 66. Übersicht zur Synthese der Tetraol-Derivate 99a und b.

Die Verbindungen mit aromatischen Resten **99c-i** konnten ebenfalls mit Ausbeuten zwischen 21 % bis 87 % synthetisiert werden. Allerdings führten stark elektronenschiebende Reste wie *para*-Methoxyphenyl **99d** und stark elektronenziehende Reste wie Trifluormethyl **99g** oder mehrfach fluorierte Aromaten **99h** und **99i** zu teils sehr schlechten Ausbeuten (**Abbildung 67**).



Abbildung 67: Übersicht zur Synthese der verschiedenen Tetraol-Derivate 99c-i.

Im folgenden Schritt wurden die erhaltenen Tetraol-Derivate **99a-i** mit der Boronsäure **88** zu den entsprechenden Allylchloriden **100a-i** umgesetzt. Die Verbindungen **100a-d** konnten dabei unter den etablierten Bedingungen in einer Ausbeute von 72 % bis 89 % hergestellt werden (**Abbildung 68**).



Abbildung 68: Synthese der Verbindungen 100a-d.

Bei den Tetraol-Verbindungen mit elektronenziehenden Resten (**100e** und **f**) kam es bei Raumtemperatur jedoch vermehrt zur Bildung von Regioisomeren. Das Problem konnte jedoch durch eine Verringerung der Reaktionstemperatur gelöst werden. So konnten die Verbindungen **100e** und **f** bei einer Reaktionstemperatur von 0 °C selektiv erhalten werden (**Abbildung 69**). Die *para*-Flurverbindung **100e** kann so in einer Ausbeute von 94 % die *meta*-Fluorverbindung **100f** von 90 % erhalten werden.



Abbildung 69: Synthese der Verbindungen 100e und f.

Zur selektiven Synthese der Verbindungen **100g-i** musste die Reaktionstemperatur jedoch noch weiter abgesenkt werden. So konnten die Verbindungen **100g-i** nur bei einer Reaktionstemperatur von -15 °C selektiv erhalten werden (Ausbeute 24 % bis 93 %, **Abbildung 70**). Grund hierfür ist wahrscheinlich der noch stärkere elektronenziehende Effekt der Difluoro-, Perfluoro- und Trifluormethyl-substituierten Aromaten.



Abbildung 70: Synthese der Verbindungen 100g-i.

Alle so erhaltenen Allylchloride wurden anschließend in der S_N2'-Reaktion verwendet, um die entsprechenden Allylboronsäureester **101a-i** zu synthetisieren. Hierzu wurden die gleichen Bedingungen genutzt, wie zur Synthese von **96a**. Für die verschiedenen Verbindungen wurden dabei recht unterschiedliche Ergebnisse erhalten. So ließen sich die Verbindungen **101b**, h und i nicht herstellen (**Abbildung 71**).



Abbildung 71: Syntheseversuch für die Verbindungen 101b,h und i.

Bei der Verbindung **101b** konnte zwar nach der S_N2'-Reaktion ein Produkt isoliert werden, jedoch war die Reaktion vollkommen unselektiv was zu einer Mischung der verschiedenen Diastereo- und Regioisomere führte. Die Isomere konnten nicht voneinander getrennt werden, was eine weitere Verwendung von **101b** in der Allyladdition unmöglich machte. Die Derivate **101h** und **i** konnten ebenfalls nicht isoliert werden, was wahrscheinlich auf die stark gesteigerte Reaktivität der Verbindungen zurückzuführen ist. Die beiden Verbindungen mit elektronschiebenden Resten, **101c** und **d**, ließen sich hingegen mit guten Ausbeuten (86 % bis 89 %) und in hoher Reinheit (*d.r.* 95:5, *a*: γ 1:20) herstellen. Im Vergleich dazu ließen sich mit der fluorierten Verbindung **101e** noch bessere Ergebnisse erzielen. So konnte **101e** nicht nur sehr selektiv (*d.r.* 95:5) hergestellt werden, sondern auch mit einer sehr hohen Ausbeute von 92 %. Das erhaltene Produkt stellte sich jedoch im Vergleich zu den bisher betrachteten

Allylboronsäureestern als weniger stabil heraus. So zersetzt sich die Verbindung **101e** langsam über mehrere Tage weshalb sie recht zügig nach der Isolierung verwendet werden sollte. Die Verbindung kann allerdings unter Schutzgas im Kühlschrank mehrere Tage ohne Problem gelagert werden. Das Isolieren der Verbindung mittels Säulenchromatographie war ebenfalls gut möglich.



Die Verbindungen **101f** und **g**, die noch wesentlich stärkere elektronenziehende Substituenten tragen, sind noch weit weniger stabil und zersetzen sich innerhalb weniger Stunden. So konnten **101f** und **g** zwar isoliert werden, mussten jedoch direkt im Anschluss für die Folgereaktion genutzt werden. Die Ergebnisse für die einzelnen Allylboronsäureester sind in der **Tabelle 11** noch einmal zusammengefasst.

Verbindung	101a	101b	101c	101d	101e	101f	101g	101h	101i
Ausbeute [%]	83	72	85	81	92	92	52	-	-
d.r.	>95:5	-	95:5	95:5	95:5	92:8	93:7	-	-
α:γ	1:10	-	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	-	-

Tabelle 11. Übersicht zur Synthese der verschieden Allylboronsäureester 95a-i.

Da nun eine gewisse Vielfallt an Allylboronsäureestern zur Verfügung stand, galt es diese auf mögliche Reaktivitätsunterschiede zu untersuchen. Hierzu wurden kinetische Messungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Da sich bereits am Anfang zeigte, dass die fluorierten Verbindungen wesentlich reaktiver sind, als die Standardverbindungen, wurden die Reaktionen in einer sehr hohen Verdünnung durchgeführt, um möglichst alle Verbindungen vergleichen zu können. Die dadurch verlängerte Reaktionszeit ermöglicht es auch wesentlich reaktiviere Verbindungen wie **101e** und **g** mit **96a** zu vergleichen. Für die Untersuchung wurden die Verbindungen **101c-e**, **101g** und **96a** ebenfalls mit Benzaldehyd umgesetzt. Die

dabei erhaltenen Ergebnisse sind in **Abbildung 72** zusammengefasst. Zur Erstellung der Graphen wurde hierbei immer die Abnahme des Allylboronsäureesters aufgetragen.



Abbildung 72. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten der Verbindungen 101c-e, 101g und 96a bei der Umsetzung mit Benzaldehyd.

Betrachtet man nun die einzelnen Graphen, so erkennt man, dass die elektronenschiebenden Reste wie Methyl (**101c**, rot) und Methoxy (**101d**, blau), im Vergleich zur Ausgangsverbindung (**96a**, schwarz) zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit fällt dabei bei **101d** etwas stärker aus, als bei **101c**; dieses Ergebnis war aufgrund des stärkeren elektronenschiebenden Effektes der *para*-Methoxygruppe zu erwarten. Im Gegensatz dazu führen die elektronenziehenden Reste, wie Fluor (**101e**, pink) und Trifluormethyl (**101g**, grün), zu einer signifikanten Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit. So kommt es bei der Verwendung der *para*-fluorierten Verbindung **101e** zu einer Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wird die Verbindung **101g** genutzt, kommt es sogar zu einer Versechzehnfachung bezogen auf die Ausgangsverbindung **96a**. Nimmt man nun die Reaktionsgeschwindigkeit als ein Maß für die Reaktivität, so kann

hier gesagt werden, dass sich die Reaktivität von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern sehr gut über das Substitutionsmuster der Aromaten einstellen lässt. Diese Ergebnisse korrelieren dabei sehr gut mit den *Hammett*-Parametern.^[174-176] So erhöhen elektronenziehende Gruppen die Reaktivität, wohingegen elektronenschiebende sie verringern. Der aktivierende Effekt bei den elektronenziehenden Gruppen ist dabei wesentlich stärker ausgeprägt, als der desaktivierende Effekt bei den elektronenschiebenden Substituenten. Es ist wichtig darauf hinzuweisen, dass die verschiedenen Substituenten der Verbindungen **101c-e** und **101g** hierbei keinen Einfluss auf die Selektivität bei der Allyladdition haben. So konnten durchgängig *E:Z*-Verhältnisse von ca. 80:20 und Enantiomerenüberschüsse von 99 % bei der Addition an Benzaldehyd erhalten werden.

Neben den *para*-substituierten Verbindungen **101c-e** und **101g** wurde ebenfalls noch die alkylierte Verbindung **101a** verwendet. Das Fehlen der Aromaten führte jedoch zu einer geringeren Selektivität und Reaktivität. Dies bestätigt an dieser Stelle noch einmal den Befund aus dem Kapitel 5.2.4. in dem die Aromaten als ein wichtiges Strukturelement für die Selektivität ausgemacht wurden.

5.3.2. Anwendung optimierter Tetraol-basierter Allylboronsäureester in der Allyladdition³

Da mit den Verbindungen **101e** und **g** jetzt reaktivere Varianten des Allylboronsäureesters **96a** zur Verfügung standen, wurde nun die Möglichkeit zur Allylierung von Ketonen untersucht. Für die Untersuchung wurde die Verbindung **101e** gegenüber der Verbindung **101g** gewählt. Grund dafür war die bessere Handhabbarkeit des Allylboronsäureesters **101e**. Dieser lässt sich über einen längeren Zeitraum lagern (bis zu einer Woche) ohne sich zu stark zu zersetzen, ist allerdings im Vergleich zu **101g** auch weniger reaktiv. Als Keton wurde ähnlich zur vorherigen Anwendung mit Benzaldehyd (**5b**), Acetophenon (**66a**) als Reaktionspartner gewählt. Für die Reaktionsbedingungen wurden die etablierten Bedingungen zur Allylierung von Benzaldehyd genutzt. Hierbei konnte jedoch in mehreren Versuchen kein Umsatz festgestellt werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass die ursprüngliche Konzentration (50 mg Allylboronsäureester pro 1 mL Lösungsmittel) zu gering für eine Reaktion waren. So wurde fortan auf die Zugabe eines Lösungsmittels verzichtet und die Reaktion direkt in Acetophenon (**66a**) durchgeführt. Das Keton wurde dabei in einen doppelten Überschuss direkt zum Allylboronsäureester gegeben [es wurden lediglich geringe Mengen an Dichlormethan (0.1 mL) zugegeben, falls die so erhaltene Lösung zu viskos war].

³ Dieses Projekt wurde zusammen mit Marian Guder und Marvin Mantel bearbeitet



Abbildung 73. Allylierung von Acetophenon (66a) mit dem Allylboronsäureester 101e.

Mit dieser Reaktionsführung lässt sich nach circa zwei Tagen vollständiger Umsatz erreichen. Der tertiäre Alkohol (*Z*)-**98a** lässt sich so in einer Ausbeute von 83 % und hervorragender Enantioselektivität (*e.r.* >99:1) erhalten. Das erhaltene *E:Z*-Verhältnis von 19:81 liegt hierbei in der gleichen Größenordnung wie bei der Umsetzung von **96a** mit Benzaldehyd. Die stark erhöhte Reaktionszeit ist auf die geringere Reaktivität der verwendeten Ketone zurückzuführen. Da nun ein wichtiger Durchbruch erreicht war, wurde analog zur vorrangegangenen Vorgehensweise versucht, alle vier Isomere der Verbindung **98a** herzustellen. Wie bei der vorherigen Anwendung zur Umsetzung von Aldehyden, wurden zuerst alle vier symmetrischen Allylboronsäureester auf Basis von Tetraol **99e** und *ent*-**99e** hergestellt. Der Allylboronsäureester **102** konnte wie zuvor einfach durch die Verwendung von Ligand **11** und **100e** hergestellt werden (**Abbildung 74**).



Abbildung 74. Synthese der Verbindungen 101e und 102 mittels S_N2^4 -Reaktion.



Abbildung 75. Synthese der Verbindungen *ent*-101e und *ent*-102 mittels S_N2^c-Reaktion.

Die Verbindungen *ent*-101e und *ent*-102 können nach derselben Methode aus *ent*-99e synthetisiert werden. Das hierzu notwendige Tetraol *ent*-99e kann analog zu 99e aus dem entsprechenden D-Weinsäureethylester (55b) in 66 % Ausbeute hergestellt werden. Das benötigte Allylchlorid *ent*-100e kann anschließend in 97 % aus 88 synthetisiert werden. Ausgehend von Allylchlorid *ent*-100e lassen sich die Allylboronsäureester *ent*-101e und *ent*-102 in Ausbeuten von 92 % bis 96 % erhalten (Abbildung 75). Alle Allylboronsäureester konnten so in einem sehr guten Diastereomerenverhältnis von bis zu >95:5 hergestellt werden. Die erhaltenen Allylboronate wurden in der Allyladdition genutzt, um die verschiedenen Isomere von Homoallylalkohol 98 zu synthetisieren (Abbildung 76). Die Homoallylalkohole *ent*-(Z)-98a, (*E*)-98a und *ent*-(*E*)-98a ließen sich dabei in 83 % bis 88 % Ausbeute erhalten. Die einzelnen Produkte konnten darüber hinaus enantiomerenrein (*e.r.* von 99:1 oder höher) isoliert werden (Abbildung 76). Die als Standard verwendeten Isomerengemische von 98a und 98b wurden ebenfalls mittels Allyladdition hergestellt. Eine Darstellung der erhaltenen Chromatogramme findet sich in Abbildung 77.



Abbildung 76. Synthese der verschiedenen Isomere von 98a.



Abbildung 77. HPLC-Chromatogramme zu den einzelnen Verbindungen (*E*)-98a, (*Z*)-98a, *ent*-(*E*)-98a und *ent*-(*Z*)-98a.

Die Diastereoselektivität variierte jedoch, ähnlich wie bei der vorherigen Anwendung, relativ stark zwischen den Doppelbindungsisomeren. So lassen sich die Z-lsomere (Z)-98 nur mit einem *E:Z*-Verhältnis von bis zu 19:81 erhalten. Die entsprechenden *E*-Verbindungen (*E*)-98 hingegen können mit einem besseren Verhältnis von bis zu 92:8 (*E:Z*) hergestellt werden. Eine Steigerung der Selektivität durch Verringerung der Reaktionstemperatur, wie es zuvor bei 95a durchgeführt wurde, ist angesichts der bereits langen Reaktionszeiten von 102 und *ent*-102 nicht sinnvoll.

Um dennoch eine Steigerung der Selektivität zu erreichen, wurde versucht sterisch anspruchsvollere Ketone zu verwenden. Die Wahl viel hierbei auf ω -Bromacetophenon (**66b**), welches aufgrund des größeren sterischen Anspruchs des Broms eine bessere Selektivität liefern sollte. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in der Abbildung 78 aufgeführt. Wie darin abzulesen ist führt die Verwendung von ω -Bromacetophenon (**66b**) zu einer wesentlichen Verbesserung der E:Z-Selektivität. So können sowohl die E-Isomere, als auch die Z-Isomere in nahezu perfekten E:Z Verhältnissen (E:Z bis zu 99:1) und Enantioselektivitäten (e.r. bis zu 99:1) erhalten werden. Auch die hervorragenden Ergebnisse für die Z-Isomere (Z)-98b und ent-(Z)-98b überraschen. Jedoch fallen die Ausbeuten im Vergleich zu Acetophenon (66a) zurück. Konnten mit Acetophenon noch bis zu 88 % Ausbeute erzielt werden, so können mit ω -Bromacetophenon (**66b**) bestenfalls 68 % erreicht werden. Die geringen Ausbeuten könnten sich auf die Bildung von Epoxiden zurückführen lassen. Diese würden durch einen nukleophilen Angriff des Alkohols am Brom substituierten Kohlenstoff gebildet werden. Dieser Verdacht konnte aber nicht belegt werden. Die Enantiomerenverhältnisse wurden für die einzelnen Isomere mittels HPLC bestimmt (Abbildung 78).



Abbildung 78. Synthese der verschiedenen Isomere von 98b.



Abbildung 79. HPLC-Chromatogramme zu den einzelnen Verbindungen (*E*)-98b, (*Z*)- 98b, *ent*-(*E*)-98b und *ent*-(*Z*)-98b.

Darin ist zu erkennen, dass alle Produkte in enantiomerenreiner oder in hoch angereicherter Form erhalten werden konnten. Die Konfiguration der stereogenen Zentren wurde über den Vergleich gemessener Drehwerte mit literaturbekannten Daten und den Erkenntnissen aus den mechanistischen Untersuchung zu den Verbindungen **95** und **96** aufgeklärt.^[58] Da nun ein genereller Zugang zu dieser neuen Verbindungsklasse zur Verfügung stand, wurde versucht eine größere Anzahl verschiedener Ketone (**66c-k**) zu allylieren. Die Ergebnisse für die verschiedenen Ketone sind in der **Tabelle 12** zusammengefasst.

Eintrag	Startmaterial	Produkt	Ausbeute
1		HO 🖌	64 %
		Et	<i>E:Z</i> 19:81
		(Z)- 98c	<i>e.r.</i> 99:1
	66c	HO	72 %
		Et	<i>E:Z</i> 79:21
		(E)- 98c	e.r. 98:2
2		HO	59 %
		Et	<i>E:Z</i> 5:95
		MeO (Z)-98d	<i>e.r.</i> 99:1
	MeO 66d	HO	66 %
		Et	<i>E:Z</i> 87:13
		MeO (E)-98d	<i>e.r.</i> 99:1
3		HO	75 %
	_	Et	<i>E:Z</i> 22:78
		Br (Z)-98e	<i>e.r.</i> 99:1
	Br 66e	HO	70 %
			E:Z 78:22
		Br (E)-98e	<i>e.r.</i> 99:1
4		HO	90 %
	0	Et	<i>E:Z</i> 20:80
	Me	O ₂ N (2)-98f	<i>e.r.</i> 99:1
	O ₂ N 66f		89 %
			<i>E:Z</i> 89:11
		O ₂ N (E)-981	<i>e.r.</i> 99:1

 Tabelle 12. Mögliche Additionsprodukte von 101e und 102.

4		OH	71 %
	0	Et	E:Z 6:94
	<i>∧</i> , ^Ŭ	(2)-98g	e.r. 98:2
		ŌН	71 %
	009		<i>E:Z</i> 94:6
		(E)-90g	<i>e.r.</i> 99:1
5		HO	75 %
	•		E:Z 22:78
	, ↓ ,	<mark></mark> (<i>Z</i>)- 98h	<i>e.r.</i> 99:1
	°° ₩ 66h ○	HO	81 %
		∠0 ↓ Et	<i>E:Z</i> 83:17
		ပ္ပံ (<i>E</i>)- 98h	<i>e.r.</i> 99:1
6		HO Br	79 %
			<i>E:Z</i> 8:92
	G6i O Br	П (Z)- 98 і	<i>e.r.</i> 99:1
		HO Pr	91 %
		VOV Et	<i>E:Z</i> 94:6
		Ш (<i>E</i>)- 98 і	<i>e.r.</i> 99:1
7		HO, Et	86 %
		Et	<i>E:Z</i> 7:93
	s L /	(Z)- 98 j	<i>e.r.</i> 71:29
	66j	HOLEt	95 %
		Et	<i>E:Z</i> 93:7
		(<i>E</i>)- 98 j	e.r. 73:27
8		HO H ₁₃ C ₇ (T) OI	66 %
			<i>E:Z</i> 17:83
		(∠)-98κ	<i>e.r.</i> 80:20
	66k	$HO_{H_{13}C_7} Et_{(E)-98k}$	62 %
			<i>E:Z</i> 93:7
			e. <i>r</i> 92:8

Wie in der **Tabelle 12** gezeigt, konnten neben reaktiveren Acetophenon-Derivaten wie 4-Bromacetophenon (**66e**) und 4-Nitroacetophenon (**66f**) (Eintrag 3-4, **Tabelle 12**) auch weniger reaktive Verbindungen wie 4-Methylacetophenon (**66c**) und 4-Methoxyacetophenon (**66d**) (Eintrag 1-2, **Tabelle 12**) umgesetzt werden. Die Produkte **98c-f** wurden hierbei in Selektivitäten vergleichbar zu denen von Acetophenon (66a) erhalten. Die Ausbeuten der einzelnen Produkte liegen dabei zwischen 59 % und 92 %. Neben diesen von Acetophenon (66a) abgeleiteten Ketonen konnten auch cyclische Ketone wie Tetralon (66g), funktionalisierte Ketone wie Benztraubensäuremethylester (66h) und aliphatische Ketone wie 2-Octanon (66k) und Vinylethylketon allyliert werden. Die auf a-Tetralon basierenden Produkte (Z)-98g und (E)-98g lassen sich mit guten E:Z Verhältnissen [92:8 für (E)-98g und 6:94 für (Z)-98g] und in hervorragender Enantioselektivität (e.r. 99:1) erhalten. Erfreulich ist ebenfalls, dass mit Benztraubensäuremethylester (66h) ein biologisch relevantes Molekül sehr selektiv (e.r. 99:1) zu den jeweiligen Verbindungen (Z)-98h und (E)-98h allyliert werden konnte. Im Vergleich zum normalen Benztraubensäuremethylester (**66h**) lassen sich mit Brombenztraubensäureethylester (66i) wieder wesentlich höhere E:Z-Selektivitäten erreichen. Aliphatische Ketone wie Vinylethylketon (66j) und 2-Octanon (66k) konnten ebenfalls erfolgreich umgesetzt werden, wenn auch bei diesen Verbindungen nur moderate Enantioselektivitäten erhalten werden konnten. So liegen die bei der Verwendung von 2-Octanon (66k) erhaltenen Enantiomerenüberschüsse bei 60 % für (Z)-98j und bei 84 % für (E)-98j. Bei Vinylethylketon (66j) fallen diese noch weiter ab, so lassen sich hier nur noch 42 % Enantiomerenüberschuss für (Z)-98i und 46 % für (E)-98i erreichen. Die im ersten Moment als schlecht anmutenden Ergebnisse sind dennoch als äußerst positiv zu erwähnen. So sollte hervorgehoben werden, dass die Reste von Vinylethylketon (66j) nahezu ununterscheidbar groß sind und dennoch fast 50 % ee erreicht werden konnten. Darüber hinaus konnten die Produkte in sehr guten E:Z Verhältnissen von 7:93 für (Z)-98i und 93:7 für (E)-98i erhalten werden.

Zusammenfassend lässt sich zu diesem Kapitel sagen, dass auch hier die anfangs erwähnten Ziele erreicht werden konnten. So war es möglich, wesentlich reaktivere Allylboronsäureester durch die Verwendung verschiedener *para*-substituierter Aromaten herzustellen. Diese Boronsäureester konnten dann anschließend genutzt werden, um selektiv verschiedene Ketone zu allylieren. Es ließen sich so auch alle Isomere eines in diesem Fall tertiären Homoallylalkohols **98a** und **b** herstellen. Darüber hinaus konnten neben den *E*-konfigurierten Verbindungen (*E*)-**98** ebenfalls die *Z*-Isomere (*Z*)-**98** selektiv hergestellt werden, was ein absolutes Novum in diesem Bereich darstellt. Der Erfolg und die Vielseitigkeit der Methode konnten zudem anhand einer Vielzahl von Beispielen **98a-k** gezeigt werden.

Ausblick

6. Ausblick

6.1. Neue Synthesemethoden für α-chirale Allylboronsäureester

Eine der wichtigsten Aufgaben, die es zukünftig zu bewältigen gilt, ist die Erschließung von weiteren Methoden zur Synthese Tetraol-basierter α -chiraler Allylboronsäureester. Ziel hierbei sollte es sein, die Diversität an möglichen Allylboronsäureestern zu erhöhen und so eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten in der Naturstoffsynthese zu erreichen. Wie in Kapitel 2.2.4. dargelegt, gibt es eine Vielzahl an möglichen Vorgehensweisen, die zur Synthese dieser Verbindungen genutzt werden können. Eine davon ist die hier bereits verwendete Methode der S_N2'-Reaktion, diese liefert zwar sehr gute Ausbeuten und hohe Selektivität, ist aber stark eingeschränkt was die verwendbaren Nucleophile angeht. So können nur lineare Alkyle als Substituenten eingeführt werden. Zukünftig sollte versucht werden, bekannte Anwendungen zur Synthese von α -chiralen Allylboronsäureester auf Tetraol-basierte Verbindungen zu übertragen. Hierbei sollten vor allem die Möglichkeiten zur Synthese cyclischer Verbindungen und Verbindungen mit höher funktionalisierten Resten untersucht werden. Es ist hierbei vor allem wichtig, weitere Methoden zur Synthese der entsprechenden Startmaterialen zu finden.

6.1.1. [4+2] Cycloaddition

Eine vielversprechende Methode zur Synthese cyclischer Allylborverbindungen könnte die von *Hall* präsentierte Chrom katalysierte [4+2] Cycloaddition sein. Die Methode könnte sich dazu eignen, hochsubstituierte cyclische Allylalkohole selektiv herzustellen. Das benötigte Startmaterial **103** sollte sich relativ einfach aus dem Tetraol **90** und dem Propargyl **104** herstellen lassen (**Abbildung 80**).^[135, 177]



Abbildung 80. Synthese eines möglichen Tetraol-basierten Startmaterials 100 für die [4+2]-Cycloaddition.

Ausgehend von der Verbindung **103** und verschiedenen Dienophilen wie **106**, könnten dann cyclische Allylboronsäureester **107**, wie sie in **Abbildung 81** dargestellt sind, hergestellt

werden. Vor allem die hohe Stabilität der Tetraol-basierten Allylboronsäureester könnte bei den oft harschen Bedingungen von *Diels-Alder*-Reaktionen von Vorteil sein.



Abbildung 81. Synthese cyclischer Allylboronsäureester mittels [4+2]-Cycloaddition.

6.1.2. Die Lithiierung von Benzoaten

Die Methode wie sie von *Aggarwal* et al. vorgestellt wurde könnte ebenfalls eine passende Möglichkeit zur Generierung neuer Tetraol-basierter Allylboronsäureester sein. Dies könnte vor allem eine geeignete Methode sein, um höher substituierte Allylborverbindungen zu erhalten. Die benötigten Startmaterialien **108** können dabei einfach aus Trimethoxyboran (**109**) und der entsprechenden *Grignard*-Verbindung **110** durch die in der **Abbildung 82** dargestellten Seguenz hergestellt werden.



Abbildung 82. Synthese des möglichen Tetraol-basierten Startmaterials 108.

Die Verbindung **108** könnte nun genutzt werden, um neue Allylboronsäureester zu synthetisieren (**Abbildung 83**). Beide Enantiomere des bei der Reaktion genutzten Sparteins sind kommerziell erhältlich. Die benötigten Carbamate wie **25** können aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt werden. So erhaltene Allylboronsäureester **113** können anschließend weiter zur Synthese von Allylalkoholen genutzt werden. Darüber hinaus wäre es interessant zu untersuchen, ob sich mit disubstituierten Allylsystemen wie **113** immer noch die entsprechenden *Z*-konfigurierten Produkte erhalten lassen. Dies war bei vom Diol-abgeleiteten Allylboronsäureestern nicht der Fall.^[178]

Ausblick



Abbildung 83. Synthese höher substituierter Allylboronsäureester.

6.2. Verwendung weiterer Carbonyl und Carbonyl ähnlicher Verbindungen



Abbildung 84. Überblick über mögliche Elektrophilie für die Allyladdition.

Im Kapitel 2.2.6. wurden bereits die verschiedenen, gängigsten Methoden vorgestellt, die sich zur Allylierung von Ketonen und Iminen mit Allylborverbindungen eigenen.^[67, 102, 111] In dieser Arbeit konnte ebenfalls eine Methode präsentiert werden. Über die hier erwähnten Arbeiten hinaus sind jedoch noch keine weiteren Anwendungen zu diesem interessanten Forschungsbereich vorhanden. Insbesondere Carbonyl ähnliche Verbindungen wie Epoxide (**114**), Aziridine (**115**), Imine (**116**),^[111, 179] Enamine (**117**)^[180], Thioketone (**118**)^[181] und

Benzochinone (**119**)^[182] sind nur wenig oder gar nicht als Substrate in der Allyladdition untersucht worden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bereits erste Testversuche zu einigen dieser Verbindungsklassen durchgeführt. Untersuchungen zur Allylierung von Iminen wie **126** mit Tetraol-basierten Allylboronsäureestern **101e** führten jedoch nicht zu den gewünschten Ergebnissen (**Abbildung 85**). Der verwendete Allylboronsäureester **101e** scheint zu unreaktiv zu sein um die entsprechende Reaktion zu durchlaufen. Da neben dem zur Allylierung genutzten Allylboronsäureester **101e** ebenfalls noch reaktivere Allylboronate wie **101g** zur Verfügung stehen, sollten diese auf die Möglichkeit hin untersucht werden, Iminen zu allylieren.



Abbildung 85. Versuch zur Synthese von Allylamin 117 mittels 95e.

Des Weiteren wurde Benzochinon (**119**) in der Allyladdition mit **96a** verwendet. *para*-Chinone stellen an sich eine stark aktivierte Form eines Ketons dar. So zeigte sich, dass Benzochinon recht einfach mit **96a** allyliert werden kann.



Abbildung 86. Allylierung von Benzochinon mit 91a.

Innerhalb einer Stunde konnte vollständiger Umsatz des Allylboronsäureesters **96a** erreicht werden. Die Isolierung des Produktes erwies sich jedoch als schwierig. So wurden selbst nach mehrfacher Säulenchromatographie Gemische verschiedener Produkte (**128a** und **b**) erhalten (**Abbildung 86**). Die Anwendung wurde nach diesen Ergebnissen vorerst nicht weiterverfolgt. Jedoch könnten sich bei geeigneter Reaktionsführung auch hier sehr interessante Ergebnisse erzielen lassen.

7. Zusammenfassung

7.1. Entwicklung einer S_№2'-basierten Methode zur Synthese von Allylboronsäureestern

Der erste Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Entwicklung einer kurzen und effizienten Methode zur Synthese der Allylboronsäureester **4a** und **b**. Hierzu wurde die Anwendbarkeit einer S_N2° -Methode zur Synthese dieser Verbindungen untersucht. Ausgangspunkt stellte die literaturbekannte achtstufige Synthese der Diol-basierten Allylboronsäureester **4a** und **b** dar. Hierbei werden die Allylboronsäureester **4a** und **b** ausgehend von Propargylalkohol (**2**) über das Mesylat **3** hergestellt. Im Vergleich dazu, lassen sich die beiden Verbindungen über das S_N2° -basierte Verfahren in nur zwei Stufen ausgehend von Diol **1** synthetisieren. Im ersten Schritt wird hierbei das Diol **1** mit der kommerziell erhältlichen Boronsäure **88** zum Allylchlorid **87** kondensiert (96 %).

Vorherige Anwendung (8 Stufen)



Abbildung 87. Vergleich der klassischen Synthese für 4a und b mit dem neuen S_N2'-basierten Verfahren.

Im zweiten Schritt wird mittels eines Katalysatorsystems aus Kupferthiophencarboxylat und Phosphoramidit Ligand **11** der Allylboronsäureester **4** durch eine $S_N 2^{\circ}$ -Reaktion aufgebaut. Im

Vergleich zur ursprünglichen Synthese (14-16 % Ausbeute über acht Stufen) konnte die Sequenz um sechs Schritte gekürzt werden, was zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute (82-92 % Ausbeute über zwei Stufen) führt.

7.2. Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester



Abbildung 88: Synthese der Allylboronsäureester 95a+b und 96a+b sowie deren Enantiomere mittels S_N2'-Reaktion.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester vorgestellt. Das Tetraol **90** kann einfach mittels *Grignard*-Reaktion aus L-Weinsäuredimethylester (**55a**) in einer Ausbeute von 65 % synthetisiert werden. Die entsprechenden Tetraol-basierten Allylverbindungen (**95** und **96**) sind ebenfalls wie die Diol-Verbindungen sehr stabil und können analog zu diesen mittels der etablierten S_N2'-Methode

hergestellt werden (**Abbildung 88**). Das benötigte Allylchlorid **91** lässt sich durch die Kondensation von Tetraol **90** und der Boronsäure **88** in einer Ausbeute von 97 % herstellen. Im Anschluss lassen sich die symmetrischen Allylboronsäureester **95** und **96** in hohen Ausbeuten (89-97 %) und sehr guten Diastereoselektivitäten von bis zu >95:5 synthetisieren. Die jeweils enantiomeren Verbindungen *ent-***95** und *ent-***96** können analog aus *ent-***91** [synthetisiert aus D-Weinsäurediethylester (**55b**) in 55 % Ausbeute] hergestellt werden. Aufgrund struktureller Besonderheiten, reagieren die Tetraol-basierten Allylboronsäureester wesentlich schneller (20 Minuten bei Raumtemperatur) als vergleichbare Diol-basierte Systeme (bis zu sieben Tage bei Raumtemperatur). Darüber hinaus lassen sich durch die Verwendung der verschiedenen Isomere von **95a** und **96a** alle Isomere eines Homoallylalkohols selektiv synthetisieren. Dies wurde beispielhaft an Benzaldehyd (**5b**) gezeigt, die Produkte **97a** lassen sich dabei mit hervorragenden Enantiomerenüberschüssen von 99 % und moderaten (*E:Z* 14:86 für (*Z*)-**97a**) bis sehr guten Diastereomerenverhältnissen (*E:Z* 93:7 für (*E*)-**97a**) erhalten (**Abbildung 89**).

Ph Ph Et O, O, O, O, (R) $(R)(R$	<i>n</i> -Pentan, 2.05 Äq. 5b , 20 °C, 20 min 82 % <i>E:Z</i> 14:86, <i>e.r</i> >99:1	Ph (R) Et
96a		(Z)- 97 a
$\begin{array}{c} Ph Ph \\ O \\ B \\ S \\ Et \\ Ph Ph \\ Ph Ph \\ Ph Ph \\ ent-96a \end{array}$	<i>n</i> -Pentan, 2.05 Äq. 5b , 20 °C, 20 min 83 % <i>E:Z</i> 14:86, <i>e.r.</i> >99:1	OH (Z) Ph (S) Et ent-(E)- 97a
Ph Ph Et (S) (S) (S) (R	CH ₂ Cl ₂ , 2.05 Äq. 5b , <u>-50 °C, 6 h</u> 80 % <i>E:Z</i> 93:7, <i>e.r.</i> >99:1	Ph (R) Q7
95a		(<i>E</i>)-97a
$(R) = \begin{bmatrix} Ph & Ph & Et \\ 0 & 0 & B \\ R & 0 & 0 \\ R & 0 & 0 \\ Ft & Ph & Ph \end{bmatrix}$	CH ₂ Cl ₂ , 2.05 Äq. 5b , <u>-50 °C, 6 h</u> 79 % <i>E:Z</i> 93:7, <i>e.r.</i> >99:1	OH Ph (S) (E) Et
ent-95a		ent-(E)- 97a

Abbildung 89. Synthese aller Isomere von 97a durch selektive Allylierung von Benzaldehyd mit 95, 96, *ent*-95 und *ent*-96.

Die Anwendung der Allylboronsäureester ist hierbei nicht auf die Verwendung von Benzaldehyd limitiert. So lassen sich auch andere funktionalisierte Aldehyde mit ähnlich guten
Ausbeuten und Selektivitäten umsetzen. Die hierbei erhaltenen *E*- und *Z*-Produkte sind in der **Abbildung 90** dargestellt.



Abbildung 90: Allylierungsprodukte von 95a und 96a.

Eine rationale Erklärung zur erhöhten Reaktivität und Selektivität konnte in Zusammenarbeit mit *Dr. Martin Breugst* mittels quantenmechanischer Rechnungen gefunden werden. Die höhere Reaktivität dieser Systeme resultiert dabei aus einer attraktiven Bor–Sauerstoff-Wechselwirkung. Die hohe Selektivität hingegen resultiert hauptsächlich aus sterischen Wechselwirkungen mit den Phenylringen des Dioxaborinan-Gerüstes. Der Wechsel der Selektivität hin zum Z-Produkt beim Allylboronsäureestern *ent-***96a** resultiert aus einer dispersiven Wechselwirkung zwischen der nicht-beteiligten Allylfunktion und dem Aldehyd im Übergangszustand.

7.3. Weiterentwicklung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Möglichkeit aufgezeigt die Reaktivität Tetraol-basierter Allylboronsäureester über verschiedene Substituenten zu regulieren. Die Reaktivität konnte dadurch soweit gesteigert werden, dass sich nun Ketone ebenfalls selektiv umsetzen lassen. Hierzu wurden mehrere Tetraol-Verbindungen (**99a-i**, 12-87 % Ausbeute) mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften synthetisiert. Die einzelnen Verbindungen wurden hierbei ebenfalls mittels *Grignard*-Reaktion aus L-Weinsäuredimethylester (**55a**) synthetisiert und sind in **Abbildung 91** aufgeführt.



Abbildung 91. Übersicht zur Synthese der verschieden Tetraol-Derivate 99a-i.

Die Tetraol-Derivate wurden anschließend genutzt, um die korrespondierenden etablierten Allylboronsäureester mittels des S_N2'-Verfahrens herzustellen. Die Allylboronsäureester sind in Tabelle 13 aufgeführt. Die Produkte ließen sich dabei in Ausbeuten zwischen 72 % bis 92 % und sehr guten Diastereomerenverhältnissen von bis zu >95:5 erhalten.



Tabelle 13. Übersicht zur Synthese der verschieden Allylchloride 101a-i.

Verbindung	101a	101b	101c	101d	101e	101f	101g	101h	101i
Ausbeute [%]	92	72	72	81	92	92	52	-	-
d.r.	>95:5	-	95:5	95:5	95:5	92:8	93:7	-	-
α:γ	1:10	-	1:20	1:20	1:20	1:20	1:20	-	-

Die Reaktivität der einzelnen Verbindungen wurde mittels kinetischer Messungen bestimmt. Hierzu wurde die Abnahme der Konzentration der einzelnen Allylboronsäureester während der Reaktion mit Benzaldehyd mittels ¹H-NMR-Spektroskopie vermessen. Anhand der Untersuchung konnte festgestellt werden, dass elektronenziehende Reste wie Fluorid (**101e**) zu einer signifikanten Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führen. Die Verbindung **101e** wurde nun testweise genutzt, um Acetophenon (**66a**) zu allylieren. Hierbei konnte nach zwei Tagen das enantiomerenreine, *Z*-konfigurierte Produkt (*Z*)-**98a** in guter Ausbeute von 83 % erhalten werden.



Abbildung 92. Allylierung von Acetophenon (66a) mit dem Allylboronsäureester 101e.

Ausgehend von diesem Ergebnis wurden die verschieden Isomere (*ent*-**101e**, **102** und *ent*-**102**) der Verbindung **101e** hergestellt, um möglichst alle Isomere des korrespondierenden Homoallylalkohols zu synthetisieren. Die einzelnen Isomere wurden hierbei analog zur Anwendung mit dem normalen Tetraol durch die Kombination der Liganden **11** und *ent*-**11** und dem Enantiomer von **100e**, *ent*-**100e** synthetisiert.



Abbildung 93. Überblick zur Synthese der Verbindungen 101e und 102 sowie deren Enantiomeren *ent*-101e und *ent*-102 mittels S_N2^4 -Reaktion.

Die einzelnen Produkte lassen sich so in einer Ausbeute von 90-96 % und mit sehr guten Diastereomerenverhältnissen (*d.r.* bis zu >95:5) herstellen (**Abbildung 93**). Die einzelnen Isomere **101e**, *ent*-**101e**, **102** und *ent*-**102** wurden genutzt um Acetophenon (**66a**) und ω -Bromacetophenon (**66b**) selektiv zu allylieren. In beiden Fällen konnten sowohl die *E*- als auch die *Z*-konfigurierten Isomere in hoher optischer Reinheit (*e.r.* von 98:2 bis >99:1) erhalten werden.



Abbildung 94. Synthese der verschiedenen Isomere von 98a und 98b mittels Allyladdition.

Bei der Verwendung von Acetophenon (**66a**) lassen sich die verschiedenen Produkte von **98a** in guten Ausbeuten von 83-88 % und moderater *E:Z* Selektivität erhalten (siehe **Abbildung 94**). Wird hingegen das sterisch anspruchsvollere ω -Bromacetophenon (**66b**) verwendet, lassen sich hervorragende *E:Z*-Verhältnisse von bis zu 99:1 erreichen, jedoch mit geringeren Ausbeuten von nur 51 % bis 68 %. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurden weiter Ketone, allyliert wobei sich insgesamt 18 weiter Beispiele erhalten ließen (**Tabelle 14**).
 Tabelle 14: Mögliche Additionsprodukte von 101e und 102.

HOEEt	HO MeO	Br HO Et
(Z)- 98c 64 % <u>E:Z: 19:81, <i>e.r.</i> 99:1</u> (E) -98c 72 %	(Z)- 98d 59 % E:Z: 5:95, <i>e.r.</i> 99:1	(Z)- 98e 75 % E:Z: 22:78, <i>e.r.</i> 99:1
<i>E</i> :Z: 79:21, <i>e.r.</i> 98:2	E:Z: 87:13, <i>e.r.</i> 99:1	<i>E</i> :Z: 78:22, <i>e.r.</i> 99:1
	Et	-O U O Et
<i>(Z)-98f 90 %</i> <i>E</i> :Z: 20:80, <i>e.r.</i> 99:1	<i>(Z)</i> -98g 71 % <i>E</i> :Z: 6:94, <i>e.r.</i> 98:2	<i>(Z)</i> - 98h 75 % <i>E</i> :Z: 22:78, <i>e.r.</i> 99:1
<i>(E)-98f 89 % E:Z: 89:11, <i>e.r.</i> 99:1</i>	<i>(E)-98g 71 % E:Z: 92:8, <i>e.r.</i> 99:1</i>	<i>(E)</i> - 98h 81 % <i>E</i> :Z: 83:17, <i>e.r.</i> 99:1
	HO Et	HO H ₁₃ C ₇ Et
<i>(Z)-98i 79 %</i> <i>E</i> :Z: 92:8, <i>e.r.</i> 99:1	(Z)- 98j 86 % E:Z: 7:93, <i>e.r.</i> 71:29	(Z)- 98h 66 % <i>E</i> :Z: 17:83, <i>e.r.</i> 80:20
<i>(E)-</i> 98i 91 % <i>E</i> :Z: 94:6, <i>e.r.</i> 99:1	<i>(E)-98j 95 % E:Z: 93:7, <i>e.r.</i> 73:27</i>	<i>(E)-98h 62 % E:Z: 93:7, <i>e.r.</i> 92:8</i>

8. Experimentalteil

8.1. Allgemeine Angaben

8.1.1. Methoden

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Versuche unter Stickstoffatmosphäre und mit trockenen Lösungsmitteln mittels *Schlenk-* und Kanülentechnik durchgeführt. Alle Chemikalien wurden, wenn nicht anderes angegeben, aus kommerziellen Quellen bezogen.

8.1.2. NMR

Alle ¹H- und ¹³C-Spektren wurden auf einem *Bruker Avance* DRX 600 mit einer Lamorfrequenz von 600 MHz für ¹H- und 151 MHz für ¹³C-Spektren vermessen. Sämtliche Proben wurden in deuterierten Lösungsmitteln gelöst und vermessen. Zur Bestimmung der chemischen Verschiebung wurden die Lösungsmittel Signale und/oder der interne Standard Tetramethylsilan verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden in ppm und die Kopplungskonstanten *J* in Hz angegeben. Um eine genaue Zuordnung zu gewährleisten, wurden zusätzlich DEPT135-Spektren und 2D-Spektren (¹H-¹H-COSY, ¹H-¹³C-HSQC) zur Hilfe genommen. Signalmultiplizitäten wurden mit s (für Singulett), d (für Duplett), t (für Triplett), q (für Quartett), hept (für Heptett) und m (für Multiplett) abgekürzt. Die Signale sind wie folgt angegeben chemische Verschiebung, Multiplizität, Kopplungskonstante, Integral.

8.1.3. Gaschromatographie mit Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden nach Gaschromatographie mittels Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt (GC/MS) unter Verwendung des Gerätes *Hewlett Packard* Typ HP6890/HP5973. Die kinetische Energie der Elektronen betrug 70 eV. Die Signalintensitäten wurden relativ zum Basispeak (100%) angegeben.

8.1.4. Hochauflösende Massenspektrometrie

Hochauflösende Massenspektren wurden am Zentralinstitut für Engineering, Elektronik und Analytik (ZEA-3) des Forschungszentrums Jülich und an der Heinrich Heine Universität Düsseldorf gemessen. Hierbei kamen die Gerät der Firma Finnigen (Model MAT LC-Q) und Applied Biosystems/ MDS SCIEXQ (Model Trap 4000) zum Einsatz.

8.1.5. Präparative Säulen- und analytische Dünnschichtchromatographie

Synthetisierte Substanzen wurden im präparativen Maßstab mittels Säulenchromatographie isoliert. Als stationäre Phase diente hierbei Kieselgel. Für die mobile Phase wurden Gemische aus Petrolether und Essigsäureethylester oder *n*-Pentan und Diethylether verwendet. Bei der Auftrennung von Diastereomeren wurde der *Biotage Isolera*™ Säulenroboter verwendet.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde unter Verwendung von Fertigschichten POLY-GRAM® SIL G/UV254 mit Fluoreszenzindikator der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG durchgeführt. Substanzbanden wurden durch UV-Strahlung (254/366 nm UV-Lampe), Cer-Molybdat-Färbelösung (10 g Ce(SO₄)₂*4 H₂O, 25 g Molybdatophosphorsäure, 60 mL konz. H₂SO₄, 940 mL H₂O) oder Kaliumpermanganat-Färbelösung (1.5 g Kaliumpermanganat, 10 g Kaliumcarbonat, 1.25 mL Natriumhydroxidlösung ω = 10%, 200 mL Wasser) sichtbar gemacht. Bei Einsatz der Färbelösung erfolgte die Entwicklung mittels Heißluftfön.

8.1.6. Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden auf einem *Perkin-Elmer SpectrumOne* IR-Spektrometer mittels abgeschwächter Totalreflexion (ATR) gemessen. Die gemessenen Peaks wurden aufgelistet.

8.1.7. Bestimmung des spezifischen Drehwinkels

Die Drehwerte wurden unter Verwendung eines *Perkin-Elmer Precisely 341* Polarimeters bei 589 nm (Natrium-D-Linie) bei der entsprechenden Temperatur (20 °C) bestimmt. Die Küvettenlänge betrug 1 dm. Der Drehwert wurde aus dem Durchschnitt von mindestens 10 Messwerten bestimmt. Aus diesem wurde anschließend der spezifische Drehwinkel berechnet.

Spezifischer Drehwinkel: $[\alpha]_{\lambda}^{T} = \frac{\alpha}{L \cdot c} \cdot 100$

Mit: $[\alpha]$ = spezifischer Drehwinkel, T = Temperatur in [°C], λ = Wellenlänge in [nm] (hier 589 nm), α = gemessener Drehwert der Lösung in [°], L = Küvettenlänge in [dm] und c = Substanzkonzentration [g/100 mL].

8.1.8. Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurde auf dem Stuart melting point SMP3 gemessen.

8.1.9. High peformance liquid Chromatographie (HPLC)

Enantiomerenüberschüsse wurden mittels HPLC ermittelt. Hierbei kam das Gerät *Dionex UltiMate 3000 Column Comportment* der Firma *Thermo Scientific* zum Einsatz. Als stationäre Phase wurden verschiedene kommerziell erhältliche Säulen verwendet.

- 1. Daicel Chrialpak ODH
- 2. Daicel Chiracel IA
- 3. Daicel Chiracel IB
- 4. Phenomenex Lux Cellulose-2

Als mobile Phase wurden Gemische aus *n*-Heptan und Isopropanol genutzt.

8.1.10. Chirale Gaschromatographie

Enantiomerenüberschüsse wurden mittels GC ermittelt. Hierbei kamen die Geräte *Trace GC* und *Trace GC Ultra* der Firmen *Thermo Finnigan* und *Thermo Scientific* zum Einsatz. Als stationäre Phase wurden verschiedene kommerziell erhältliche Säulen verwendet.

Thermo Finnigan Trace GC	Thermo Scientific Trace GC Ultra
A) FS-Lipodex G	C) FS-Hydrodex β3P
B) FS-Hydrodex βTBPAc	D) FS-Lipodex E

8.2. Allgemeine Arbeitsvorschriften

8.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Synthese von Tetraol-Derivaten

In einem sekurieten Schlenk-Kolben mit Magnetrührstäbchen wird Magnesium (7 Äq.) vorgelegt und ausgeheizt, nach abkühlen auf Raumtemperatur wird trockener Diethylether (50 mL pro g Weinsäureester) hinzugegeben. Anschließend wird das entsprechende Aryloder Alkylbromid (7 Äq.) verdünnt in Diethylether (50 mL pro 100 mmol Bromid) langsam mittels Tropftrichter hinzugegeben. Sobald die Lösung anfängt sich zu verfärben, wird die Reaktion mit einem Eisbad gekühlt. Nach vollständiger Zugabe wird das Eisbad entfernt und für eine Stunde bei Raumtemperatur weitergerührt. Nachdem sämtliches Magnesium verbraucht ist, erfolgt die Zugabe des Weinsäureesters (1 Äq., 56a oder b), gelöst in trockenem THF (10 mL pro g Weinsäureester), mittels Tropftrichter. Falls notwendig wird dabei ebenfalls mit einem Eisbad gekühlt. Anschließen wird der Ansatz für mindestens weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das dadurch erhaltene Reaktionsgemisch wird mit Ammoniumchlorid-Lösung gequencht. Die erhaltenen Phasen werden voneinander separiert und die wässerige Phase wird anschließend dreimal mit Diethylether (100 ml pro 10 g Weinsäureester) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Überschüssiges Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entzogen. Das erhaltene Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Petrolether: Essigsaureethylester 90:10)

8.2.2. Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Synthese von Allylchloriden

In einem Rundkolben wird das entsprechende Diol **1** oder Tetraol **90**, **99a-d** (1 Äq.) vorgelegt und in trockenem Toluol (50 mL Toluol pro g Diol oder Tetraol) gelöst. Es folgt die Zugabe von Molekularsieb 4 Å (1 g Molekularsieb pro g eingesetztem Diol oder Tetraol). Danach wird Boronsäurevinylchlorid **88** (2.05 Äq.) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Produktgemisch wird über Celite[®] filtriert, überschüssiges Lösungsmittel wird unter reduziertem Druck entzogen. Abschließend wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan:Diethylether 90:10). Experimentalteil

8.2.3. Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Synthese von Vinylboronsäureestern

In einem Rundkolben mit Magnetrührstäbchen wird das Tetraol **90e** und **90f** (1 Äq.) vorgelegt und in trockenem Toluol (50 mL Toluol pro g Tetraol) gelöst. Anschließend wird das Gemisch auf 0° C mittels Eisbad gekühlt und anschließend das Molekularsieb (1 g Molekularsieb pro g Tetraol) hinzugegeben. Danach wird das Borsäurevinylchlorid **88** (2.05 Äq.) hinzugegeben und über Nacht gerührt, wobei der Lösung gestattet wird sich auf Raumtemperatur zu erwärmen. Das erhaltene Produktgemisch wird über Celite[®] filtriert, überschüssiges Lösungsmittel wird im Vakuum entzogen. Abschließend wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan:Diethylether 90:10).

8.2.4. Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Synthese von Vinylboronsäureestern

In einem Rundkolben mit Magnetrührstäbchen wird das Tetraol **90g-i** (1 Äq.) vorgelegt und in trockenem Toluol (50 mL Toluol pro g Tetraol) gelöst. Anschließend wird das Gemisch auf - 15° C mittels Eisbad gekühlt und anschließend das Molekularsieb (1 g Molekularsieb pro g eingesetztem Tetraol) hinzugegeben. Danach wird das Borsäurevinylchlorid **88** (2.05 Äq.) hinzugegeben und über Nacht gerührt, wobei der Lösung gestattet wird sich auf Raumtemperatur zu erwärmen. Das erhaltene Produktgemisch wird über Celite[®] filtriert, überschüssiges Lösungsmittel wird im Vakuum entzogen. Abschließend wird das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan:Diethylether 90:10).

8.2.5. Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Synthese von Diol basierten Allylboronsäureestern

In einem sekurieten *Schlenk*-Rohr mit Magnetrührstäbchen werden der Vinylboronsäureester **87** (1 Äq.), Kupferthiophen(II)carboxylat (5 Mol-%), sowie der Ligand **11** (5 Mol-%) vorgelegt und in Dichlormethan (2 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester **87**) gelöst. Die Lösung wird 15 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf -78 °C gekühlt. Die entsprechende *Grignard*-Verbindung (2.2 Äq.) wird mit Dichlormethan sechsfach verdünnt und über vier Stunden langsam mittels Spritzenpumpe hinzugegeben. Es wird zwei Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt und anschließend mit Ammoniumchlorid-Lösung gequencht (5 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester **87**), und dreimal mit Dichlormethan extrahiert (5 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester **87**). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Seite | 118

Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Gemisch wird über Celite[®] filtriert und abschließend wird überschüssiges Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene Produktgemisch wird säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan: Diethylether 90:10). Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR bestimmt.

8.2.6. Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Synthese von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern

In einem sekurierten *Schlenk*-Rohr passender Größe mit Magnetrührstäbchen wird der Vinylboronsäureestern **90**, **99a-i** (1 Äq.), Kupferthiophen(II)carboxylat (3 Mol-%) sowie der Ligand **11** (3 Mol-%) vorgelegt und in trockenem Dichlormethan (2 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester) gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -90 °C gekühlt, anschließend wird die entsprechende *Grignard*-Lösung (2.2 Äq. verdünnt in Dichlormethan sechs zu eins) langsam mittels Spritzenpumpe über eine Stunde hinzugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung 15 min bei -90°C weiter gerührt, danach wird die Lösung direkt mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequencht (5 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester). Die Phasen werden zügig separiert und dreimal mit Dichlormethan extrahiert (5 mL pro 50 mg Vinylboronsäureester). Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und über Celite[®] filtriert. Das Rohprodukt wird auf Celite[®] adsorbiert und säulenchromatograpisch an Kieselgel gereinigt (90:10 *n*-Pentan: Diethylether). Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR bestimmt.

8.2.7. Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Synthese von Z-konfigurierten sekundären Homoallylalkohlen

In einem Schraubdeckelgläschen (normal Bedingungen) wird der entsprechende Allylboronsäureester **96** oder *ent*-**96** (1 Äq.) vorgelegt und in *n*-Pentan gelöst (10 μ L pro mg Allylboronsäureester). Anschließend wird der Aldehyd (2.05 Äq.) hinzugegeben. Es wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produktgemisch auf Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan: Diethylether 90:10). Die Trennung der *E*/*Z* Isomer erfolgte mittels MPLC. Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR, die Enatiomerenverhältnisse mittels HPLC oder GC bestimmt.

Experimentalteil

8.2.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Synthese von *E*-konfigurierten sekundären Homoallylalkohlen

In einem Schraubdeckelgläschen (normal Bedingungen) wird der entsprechende Allylboronsäureester **95** oder *ent-***95** (1 Äq.) vorgelegt und in Dichlormethan gelöst (10 μ L pro mg Allylboronsäureester). Anschließend wird das Gemisch auf -50 °C gekühlt und der Aldehyd (2.05 Äq.) hinzugegeben. Es wird für 6 h bei -50 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Produktgemisch auf Celite[®] adsorbiert und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (*n*-Pentan: Diethylether 90:10). Die Trennung der *E/Z* Isomer erfolgte, wenn möglich, mittels MPLC. Die Diastereomerenverhältnisse wurden mittels ¹H-NMR, die Enatiomerenverhältnisse mittels HPLC oder GC bestimmt.

8.2.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Synthese von tertiären Homoallylalkohlen

In einem Schraubdeckelgläschen (normal Bedingungen) wurde der entsprechende Allylboronsäureester **101e** oder **102** (1 Äq.) vorgelegt und das Keton (4.0 Äq.) hinzugegeben [handelt es sich bei dem Keton um einen Feststoff oder war die erhaltene Lösung zu viskos wurde Dichlormethan (0.1 mL pro 50 mg 101e oder 102) hinzugegeben]. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie überprüft [falls die Lösung zu viskos wurde, wurde weiteres Dichlormethan (0.1 mL pro 50 mg 101e oder 102) hinzugegeben]. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Produktgemisch säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (n-Pentan: Diethylether 90:10). Die Trennung der *E/Z* Isomer erfolgte, wenn möglich, mittels MPLC. Die Diastereomerenverhältnisse mittels ¹H-NMR, wurden die Enatiomerenverhältnisse mittels HPLC oder GC bestimmt.

8.3. Diol Derivate

8.3.1. (2*R*,3*R*)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol (1)



Wurde nach Literatur bekannter Vorschrift synthetisiert.^[20] Aus 10.0 g (56.1 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) wurden 14.94 g (62 % Ausbeute, 35.0 mmol) Diol **1** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.44 (Petrolether:Essigsäureethylester 85:15)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 2.71 (s, 2 H, OH), 3.15 (s, 6 H, OCH₃), 4.67 (d, ³J₂₋₃ = 3.8 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 7.07 – 7.31 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 53.5 (OCH₃), 76.8 (C-2, C-3), 85.3 (C-1, C-4), 127.2, 127.3, 127.9, 127.96, 128.1, 128.7 (C_{arom.}), 141.3, 142.6 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3431, 3370, 3052, 2986, 2943, 2910, 2882, 2833, 1599, 1581, 1492, 1446, 1413, 1342, 1331, 1313, 1270, 1220, 1186, 1125, 1093, 1068, 1029, 1001, 943, 903, 853.

Schmelzpunkt: 96 – 97 °C 76. – 79 °C^[133]

 $[\alpha]_D^{20}$ = +78.0 (c = 0.92, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20}$ = +66.0 (c = 1.50, CHCl₃)^[183]

8.3.2. (2S,3S)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol (*ent*-1)



Wurde nach Literatur bekannter Vorschrift synthetisiert.^[20] Aus 2.08 mL (10.1 mmol) D-Weinsäurediethylester **55b** wurden 3.09 g (68 % Ausbeute, 6.8 mmol) Diol *ent*-**1** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 97 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -75.0 (c = 1.04 CHCl₃)

8.4. Tetraol-Derivate

8.4.1. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol (90)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 14.30 g (80.3 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 22.62 g (66% Ausbeute, 52.9 mmol) Tetraol **90** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.12 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹**H-NMR (600 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 3.81 (d, ³*J*_{CHOH.2-3} = 4.5 Hz, 2 H, CHOH), 4.37 (d, ³*J*_{2-3,CHOH} = 4.5 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 4.69 (s, 2 H, RCPh₂OH), 7.12 – 7.35 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³**C-NMR (151 MHz, Chloroform-***d***): δ** = 72.1(C-2, C-3), 81.7 (C-1, C-4), 125.0, 126.1, 127.1, 127.3, 128.4, 128.6 (C_{arom.}), 143.8, 144.2 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3727, 3701, 3401, 3089, 3058, 3029, 2967, 2922, 1738, 1601, 1580, 1494, 1449, 1366, 1257, 1231, 1217, 1135, 1108, 1080, 1061, 1001, 981, 928, 903, 867 817, 804, 752, 698, 673, 650.

Schmelzpunkt: 150 °C 150-151 °C^[184]

 $[\alpha]_D^{20} = +153 \text{ (c} = 1.00 \text{ CHCl}_3), \qquad [\alpha]_D^{25} = +154 \text{ (c} = 1.2 \text{ CHCl}_3)^{[185]}$

$C_{34}H_{30}B_2CI_2O_4$	Ber.	C 78.85	H 6.14
(426.18)	Gef.	C 78.70	H 6.22
HRMS:	Ber.	449.1723	
$(C_{28}H_{26}NaO_4^+)$	Gef.	449.1722	





Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 4.20 ml (3.49, 17.0 mmol) D-Weinsäurediethylester (**55b**) 5.73g (77 % Ausbeute, 13.1 mmol) Tetraol **90** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 150 °C 150-151 °C^[184]

 $[\alpha]_D^{20} = -153 \text{ (c} = 1.02, \text{ CHCl}_3)$ $[\alpha]_D^{25} = -157 \text{ (c} = 1.10, \text{ CHCl}_3)^{[158]}$

8.4.3. (4*R*,5*R*)-3,6-Diethyloctan-3,4,5,6-tetraol (99a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 2.00 g (11.2 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 970 mg (37 % Ausbeute, 4.1 mmol) Tetraol **99a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.08 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) **δ** = 0.86 (t, ${}^{3}J_{1,2}$ = 7.5 Hz, 6 H, 1-H), 0.91 (t, ${}^{3}J_{1',2'}$ = 7.5 Hz, 6 H, 1'-H), 1.54 (dq, ${}^{2}J_{2a,2b}$ = 14.7 Hz, ${}^{3}J_{2a,1}$ = 7.4 Hz, 2 H, 2-H_a), 1.63 (m, 4 H, 2-H_b, 2'-H_a), 1.74 (dq, ${}^{2}J_{2'b,2'a}$ = 15.0 Hz, ${}^{3}J_{2'b,1'}$ = 7.6 Hz, 2 H, 2'-H_b), 2.99 (s, 2 H, OH), 3.70 (d, ${}^{3}J_{CHOH, 4}$ = 4.0 Hz, 2 H, CHO*H*), 4.00 (d, ${}^{3}J_{4, CHOH}$ = 4.1 Hz, 2 H, 4-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 7.64 (C-1), 7.68 (C-1'), 26.20 (C-2), 26.52 (C-2'), 71.45 (C-3), 78.28 (C-4).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3403, 2969, 2944, 2884, 1727, 1459, 1413, 1387, 1337, 1283, 1257, 1138, 1099, 1052, 994, 956, 936, 863, 807, 767.

 $[\alpha]_D^{20} = -3$ (c =1.04, CHCl₃)

$C_{34}H_{30}B_2CI_2O_4$	Ber.	C 61.51	H 11.18
(234.18)	Gef.	C 61.33 ± 0.08	H 11.14 ± 0.10
HRMS:	Ber.	257.1723	
C ₁₂ H ₂₆ O₄Na⁺	Gef.	257.1722	





Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 302 mg (12% Ausbeute, 0.9 mmol) Tetraol **99b** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.08 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.95 (d, ${}^{3}J_{1a,2}$ = 6.7 Hz, 6 H, 1a-H), 0.97 (m, 12 H, 1b-H, 1a'-H), 1.03 (d, ${}^{3}J_{1b',2'}$ = 6.5 Hz, 6 H, 1b'-H), 1.46 – 1.61 (m, 8 H, 3-H, 3'-H), 1.67 (m, 2 H, 2-H), 1.78 (m, 2 H, 2'-H), 2.95 (s, 2 H, RCPh₂OH), 3.68 (d, ${}^{3}J_{CHOH, 5}$ = 2.6 Hz, 2 H, CHO*H*), 4.21 (d, ${}^{3}J_{5, CHOH}$ = 3.5 Hz, 2 H, 5-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 23.9 (C-1a), 24.1 (C-1a'), 24.3 (C-1b), 24.5 (C-1b'), 24.6(C-3), 25.2 (C-3'), 43.2 (C-2), 43.7 (C-2'), 72.4 (C-4), 79.1 (C-5).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3417, 3954, 2927, 2871, 1717, 1623, 1467, 1388, 1367, 1284, 1250, 1145, 1090, 1065, 946, 922, 870, 840, 906, 804, 690.

 $[\alpha]_D^{20} = -3$ (c = 1.00 CHCl₃)

$C_{20}H_{42}O_4$	Ber.	C 69.32	H 12.22
(346.31)	Gef.	C 69.22 ± 0,19	H 12.27 ± 0.03
HRMS:	Ber.	369.2975	
$C_{20}H_{42}NaO_4^+$	Gef.	369.2976	

8.4.5. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra-*p*-tolylbutan-1,2,3,4-tetraol (99c)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 650 mg (3.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 1.28 g (72 % Ausbeute, 2.6 mmol) Tetraol **99c** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.11 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 2.15 (s, 6 H, Me), 2.27 (s, 6 H, Me'), 4.34 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.96 (d, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.0 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.05 (d, ${}^{3}J_{m',o'}$ = 8.1 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.08 (d, ${}^{3}J_{o,m}$ = 8.1 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.12 (d, ${}^{3}J_{o',m'}$ = 8.0 Hz, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 20.9 (Me), 21.1 (Me⁺), 72.3 (C-1, C-4), 81.5 (C-2, C-3), 124.8, 125.8, 129.0, 129.2, 136.6, 136.7 (C_{arom}), 141.2, 141.5 (C_{ipso}).

IR: v ~ [cm⁻¹] = 3557, 3023, 2922, 2866, 1740, 1608, 1504, 1444, 1408, 1373, 1257, 1171, 1135, 1110, 1072, 1057, 1021, 986, 943, 920, 875, 804, 779, 725, 663.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +99 (c = 1.02, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 92.7 °C

HRMS:	Ber.	500.2795

 $C_{32}H_{38}NO_4^+$ Gef. 500.2794

8.4.6. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(4-methoxyphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99d)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 1.32 g (43 % Ausbeute, 2.4 mmol) Tetraol **99d** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.09 Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.71 (s, 6 H, OMe), 3.82 (s, 6 H, OMe'), 4.35 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 6.77 (d, ³*J*_{*m*,o} = 9.0 H, 4 H, H_{*meta*}), 6.86 (d, ³*J*_{*m*,o'} = 8.9 Hz, 4 H, H_{*meta*'}), 7.17 (d, ³*J*_{*o*,*m*} = 8.3 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.23 (d, ³*J*_{*m*,o'} = 8.9 Hz, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 55.2 (C-OMe), 55.3 (C-OMe⁴), 72.3 (C-2, C-3), 81.2 (C-1, C-4), 113.6, 113.8 (C-OMe), 126.2, 127.3, 136.4, 136.7 (C_{arom}), 158.5 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3413, 2997, 2937, 2830, 1608, 1508, 1459, 1436, 1416, 1297, 1244, 1135, 1105, 1067, 1029, 981, 933, 912, 869, 824, 784, 736, 668.

Schmelzpunkt: 93 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = +105.1 (c = 1.04, CHCl₃)

HRMS:	Ber.	569.2149
C₃₂H₃₄NaOଃ⁺	Gef.	569.2146

8.4.7. (2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99e)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 8.00 g (44.9 mmol) L-Weinsäuredimethylester **55a** 14.10 g (63 % Ausbeute, 28.3 mmol) Tetraol **99e** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.10 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.82 (d, ³J_{CHOH, 2-3} = 4.0 Hz, 2 H, CHOH), 4.31 (d, ³J_{2-3, CHOH} = 4.1 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 4.45 (s, 2 H, OH), 6.94 (t, ³J_{o,m} = 8.6 Hz, ³J_{o,F} = 8.6 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.05 (t, ³J_{o',m'} = 8.7 Hz, ³J_{o',F} = 8.7 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.21 (dd, ³J_{m,o} = 8.5 Hz, ³J_{m,F} = 5.1 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.5 (dd, ³J_{m',o'} = 9.1 Hz, ³J_{m',F} = 5.5 Hz, 4 H, H_{meta}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 72.0 (C-2, C-3), 81.2 (C-1, C-4), 115.3 (d, ¹J_{F,C} = 21.3 Hz, C-F), 115.7 (d, ¹J_{F',C'} = 21.4 Hz, C'-F'), 126.7 (d, ²J_{F,m} = 7.9 Hz, C_{meta}), 128.0 (d, ²J_{F',m'} = 7.9 Hz, C_{meta'}), 139.3 (d, ³J_{F-o} = 3.3 Hz, C_{ortho}), 139.5 (d, ³J_{F',o'} = 3.3 Hz, C_{ortho'}), 161.1, 162.7 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3415, 3073, 2920, 1900, 1602, 1510, 1413, 1367, 1303, 1228, 1160, 1132, 1100, 1076, 1015, 989, 933, 918,873, 834, 757, 734, 669.

Schmelzpunkt: 157 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = +176 (c =1.00, CHCl₃)

$C_{28}H_{22}F_4O_4$	Ber.	C 67.47	H 4.45
(594.17)	Gef.	C 67.82 ± 0.16	H 4.53 ± 0.04
HRMS:	Ber.	521.1346	
$C_{28}H_{22}F_4NaO_4^+$	Gef.	521.1347	



8.4.8. (2S,3S)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (*ent*-99e)

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 2.00 g (9.6 mmol) D-Weinsäurediethylester **55b** 3.09 g (65 % Ausbeute, 6.2 mmol) Tetraol *ent-***99e** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.10 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.86 (d, ³J_{CHOH,2-3} = 3.8 Hz, 2 H, CHOH), 4.31 (d, ³J_{2-3,CHOH} = 4.1 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 4.49 (s, 2 H, OH), 6.94 (t, ³J_{o,m} = 8.6 Hz, ³J_{o,F} = 8.6 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.05 (t, ³J_{o',m'} = 8.7 Hz, ³J_{o',F} = 8.7 Hz, 4 H, H_{ortho'}), 7.20 (dd, ³J_{m,o} = 8.5 Hz, ³J_{m,F} = 5.2 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.25 (dd, ³J_{m',o'} = 9.1 Hz, ³J_{m',F} = 5.5 Hz, 4 H, H_{meta'}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 72.0 (C-2, C-3), 81.2 (C-1, C-4), 115.3 (d, ¹J_{F,C} = 21.4 Hz, C-F), 115.6 (d, ¹J_{F',C'} = 21.4 Hz, C'-F'), 126.7 (d, ²J_{m,F} = 7.9, C_{meta}), 128.0 (d, ²J_{m',F'} = 8.1, C_{meta'}), 139.3 (d, ³J_{o,F} = 3.0 Hz, C_{ortho}), 139.6 (d, ³J_{o',F'} = 3.2, C_{ortho'}), 161.1, 162.7 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3339, 1602, 1507, 1411, 1304, 1235, 1160, 1014, 980, 922, 832, 797, 733, 719.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -173 (c =1.00, CHCl₃)

 $C_{28}H_{22}F_4NaO_4^+$ Gef. 521.1347

8.4.9. (2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(3-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99f)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 2.44 g (87 % Ausbeute, 4.9 mmol) Tetraol **99f** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.10 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.62 (d, ³*J*_{CHOH,2-3} =3.8 Hz, 2 H, CHOH), 4.39 (d, ³*J*_{2-3, CHOH} = 3.2 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 4.61 (s, 2 H, OH), 6.90 (td, ³*J*_{*p*,F} = 8.3 Hz, ³*J*_{*p*,*m*} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{*p*,*o*} = 2.5 Hz, 1 H, H_{para}), 6.97 (d, ³*J*_{*o*,F} = 7.8 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.03 (td, ³*J*_{*p*',F} = 8.3 Hz, ³*J*_{*p',m'*} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{*p',o'*</sup> = 2.6 Hz, 2 H, H_{para'}), 7.08 (m, 6 H, H_{ortho}, H_{ortho}'), 7.25 (ddd, ³*J*_{*m,o*} = 8.4 Hz, ³*J*_{*m,p*} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{*m,F'*</sup> = 6.1 Hz, 2 H, H_{meta}), 7.35 (ddd, ³*J*_{*m',o'*} = 8.0 Hz, ³*J*_{*m',p'*} = 7.9 Hz, ³*J*_{*m',F*} = 5.9 Hz, 2 H, H_{meta'}).}}

¹³**C** NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 72.0 (C-2, C-3), 81.1 (C-1, C-2), 112.3 (d, ²J_{p,F} = 23.3 Hz, C_{para}), 113.5 (d, ²J_{p',F'} = 23.3 Hz, C_{para}), 114.6 (d, ²J_{o,F} = 21.0 Hz, C_{ortho}), 114.8 (d, ²J_{o',F} = 21.1 Hz, C_{ortho}), 120.5 (d, ⁴J_{o'',F'} = 2.9 Hz, C_{ortho}), 121.3 (d, ⁴J_{o'',F'} = 2.9 Hz, C_{ortho}), 130.1 (d, ³J_{m,F} = 8.2 Hz, C_{meta}), 130.5 (d, ³J_{m',F'} = 8.1 Hz, C_{meta}), 145.7 (d, ⁴J_{ipso,F} = 7.0 Hz, C_{ipso}), 145.8 (d, ⁴J_{ipso',F'} = 7.0 Hz, C_{ipso}), 162.1 (d, ¹J_{C,F} = 31.2 Hz, C-F), 163.8 (d, ¹J_{C,F} = 32.5 Hz, C'-F').

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3347, 1613, 1588, 1484, 1441, 1368, 1269, 1239, 1153, 1135, 1097, 1057, 994, 865, 845, 812, 771, 708, 685.

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 120 (c = 1.05, CHCl₃)

$C_{28}H_{22}F_4O_4$	Ber.	C 67.47	H 4.45
(498.14)	Gef.	C 67.58 ± 0.03	H 4.59 ± 0.05
HRMS:	Ber.	516.1792	
$C_{28}H_{26}F_4NO_4^+$	Gef.	516.1792	

8.4.10. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99g)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 1.64 g (42 % Ausbeute, 2.4 mmol) Tetraol **99g** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.09 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.80 (s, 2 H, CHOH), 4.46 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 4.60 (s, 2 H, OH), 7.34 (m, 8 H, H_{ortho}, H_{ortho}), 7.47 (d, ³*J*_{*m*,o} = 8.3 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.58 (d, ³*J*_{*m*,o'} = 8.2 Hz, 4 H, H_{meta}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 71.8 (C-2, C-3), 81.4 (C-1, C-4), 122.9 (d, ³J_{m,F} = 2.4 Hz, C_{meta}), 124.7 (d, ³J_{m',F'} = 2.3 Hz, C_{meta}), 125.3 (C_{ortho}), 125.7 (q, ²J_{p,F} = 3.8 Hz, C_{para}), 126.0 (q, ²J_{p',F'} = 3.7 Hz, C_{para}), 126.5 (C_{ortho}), 130.1 (d, ¹J_{C-F} = 32.9 Hz, C-F), 130.3 (d, ¹J_{C-F} = 32.9 Hz, C'-F'), 146.5, 146.7 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3413, 1727, 1618, 1413, 1322, 1161, 1118, 1067, 1019, 986, 834, 771, 708, 675. [α]_D²⁰ = + 97 (c = 1.05, CHCl₃)

$C_{28}H_{22}F_4O_4$	Ber.	C 55.02	H 3.17
(698.13)	Gef.	C 55.15 ± 0.05	H 3.35 ± 0.02
HRMS:	Ber.	697.1248	
$C_{32}H_{21}F_{12}O_4$	Gef.	697.1234	

8.4.11. (2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(3,5-difluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99h)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester **55a** 2.17 g (68 % Ausbeute, 3.8 mmol) Tetraol **99h** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.09 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.52 (s, 2 H, CHOH), 4.33 (s, 2 H, 2-H, 3-H), 4.59 (s, 2 H, OH), 6.63 – 6.98 (m, 12 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 71.7 (C-2, C-3), 80.8 (C-1, C-4), 103.6 (t, ²J_{p,F} = 25.3 Hz, C_{para}), 104.0 (t, ²J_{p',F'} = 25.1 Hz, C_{para}), 107.9 – 108.4 (m, C_{ortho}), 109.1 – 109.4 (m, C_{ortho}), 146.3 (t, ³J_{ipso,F} = 8.3 Hz, C_{ipso}), 162.4 (dd, ¹J_{C,F} = 50.8 Hz, ³J_{C,F} = 12,6 Hz, C-F), 164.1 (dd, ¹J_{C',F'} = 52.7 Hz, ³J_{C',F'} = 12,6 Hz, C'-F').

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3357, 3099, 1621, 1598, 1456, 1441, 1365, 1302, 153, 1118, 1092, 1065, 1003, 976, 847, 837, 787, 766, 703, 673.

Schmelzpunkt: 132 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 86 (c = 1.04, CHCl₃)

$C_{28}H_{22}F_4O_4$	Ber.	C 58.96	H 3.18
(570.11)	Gef.	C 58.38 ± 0.79	H 3.29 ± 0.06
HRMS:	Ber.	569.0999	
$C_{28}H_{17}F_8O_4$	Gef.	569.0992	

8.4.12. (2R,3R)-1,1,4,4-Tetra(perfluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (99i)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift A wurden aus 1.00 g (5.6 mmol) L-Weinsäuredimethylester (**55a**) 943 mg (21 % Ausbeute, 1.2 mmol) Tetraol **99i** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.10 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹**H NMR (600 MHz, Aceton-***d***6) δ** = 5.02 (d, ${}^{3}J_{3,1}$ = 6.8 Hz, 2 H, CHOH), 5.30 (d, ${}^{3}J_{1,3}$ = 7.0 Hz, 2 H, 2-H, 3-H), 5.89 (s, 2 H, OH).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3615, 3413, 3215, 1651, 1537, 1489, 1401, 1376, 1307, 1282, 1257, 1128, 1082, 999, 963, 921, 850, 804, 766, 744, 716, 678.

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 107 (c = 1.02, Aceton)

$C_{28}H_6F_{20}O_4$	Ber.	C 42.77	H 0.77
(786.3201)	Gef.	C 42.41 ± 0.06	H 0.84 ± 0.02
HRMS:	Ber.	784.9874	
C ₂₈ H ₅ F ₂₀ O ₄ -	Gef.	784.9874	

8.5. Diol-basierte Allylchloride

8.5.1. (4*R*,5*R*,1'*E*)-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan (87)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 5.00 g (10.9 mmol) Diol **1** 5.80 g (97 % Ausbeute, 10.7 mmol) Allylchlorid **87** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.50 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.00 (s, 6 H, OCH₃), 3.85 – 3.95 (m, 2 H, 1-H), 5.32 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.7 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.4 Hz, 1 H, 3-H), 5.36 (s, 2 H, 4'-H, 5'-H), 6.18 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.7 Hz, ³*J*_{2,1} = 6.2 Hz, 1 H, 2-H), 7.23 – 7.37 (m, 20 H, H_{arom.}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 45.9 (C-1), 51.8 (C-3), 77.8 (C-4', C-5'), 83.3 (CPh₂OMe), 127.3, 127.4, 127.6, 127.8, 128.4, 129.7(C_{arom}), 140.9 (C-2), 141.2, 146.2 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3088, 3058, 3023, 2939, 2896, 2833, 1737, 1642, 1601, 1583, 1494, 1447, 1421, 1401, 1371, 1353, 1317, 1264, 1239, 1200, 1176, 1075, 1033, 1015, 988, 967, 921, 901, 847, 796, 758, 734, 698, 670.

Schmelzpunkt: 88.9 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = +64 (c = 1.01, CHCl₃)

C ₃₃ H ₃₂ O₄BCINa⁺	Gef.	561.1985
--	------	----------

8.5.2. (4S,5S,1'E)-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan (*ent*-87)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 250 mg Diol *ent-***1** (0.55 mmol) 280 mg (94 % Ausbeute, 0.52 mmol) Allylchlorid *ent-***87** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 89.3 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = - 64 (c = 1.01, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20}$ = - 65 (c = 0.9, CHCl₃)^[25]

$C_{33}H_{32}O_4BCI$	Ber.	C 73.55	H 5.99
(538.21)	Gef.	C 73.79 ± 0.11	H 6.04 ± 0.01
HRMS:	Ber.	561.1974	
C ₃₃ H ₃₂ O ₄ BCINa ⁺	Gef.	561.1979	

8.6. Tetraol-basierte Allylchloride

8.6.1. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (91)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 5.50 g (12.9 mmol) Tetraol **90** 7.21 g (94 % Ausbeute, 12.1 mmol) Allylchlorid **91** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.12 (Petrolether:Essigsäureethylester 80:20)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.10 (dd, ³*J*_{1,2} = 6.0 Hz, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 4 H, 1-H), 4.83, (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5,78 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.5 Hz, 2 H, 3-H), 6.64 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.5 Hz, ³*J*_{2,1} = 6.0 Hz, 2 H, 2-H), 7.48 – 7.16 (m., 20 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 46.1 (C-1), 69.1 (C-5', C-6'), 80.8 (C-4'), 124.9 (C-3), 126.2, 127.2, 127.9, 129.0 (C_{arom}), 142.0 (C-2), 143.4, 145.5 (C_{ipso}).

IR : *ṽ* [cm⁻¹] = 3053, 3023, 2958, 2926, 2871, 1631, 1601, 1583, 1494, 1451, 1387, 1322, 1285, 1259, 1196, 1186, 1158,1125,1072, 1060, 1032, 1003, 966, 943, 936, 902, 838, 819, 766, 748, 728, 718, 700.

Schmelzpunkt: 167.7-170.4 °C

 $[\alpha]_D^{20} = 21$ (c = 1.00, CHCl₃)

$C_{34}H_{30}B_2CI_2O_4$	Ber.	C 68.62	H 5.08
(594,17)	Gef.	C 68.16 ± 0.56	H 5.15 ± 0.05

Röntgenkristallographie



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

 Tabelle 15: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 91.

Identification code	91
Empirical formula	C34 H30 B2 Cl2 O4
Formula weight	595.10
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 9.2815(5) A alpha = 90 deg.
	b = 10.6355(6) A beta = 90 deg.
	c = 31.0811(18) A gamma = 90 deg.
Volume	3068.1(3) A^3
Z, Calculated density	4, 1.288 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.249 mm^-1
F(000)	1240
Crystal size	0.62 x 0.29 x 0.18 mm
Theta range for data collection	on 2.02 to 28.32 deg.
Limiting indices	-12<=h<=11, -13<=k<=14, -41<=l<=41
Reflections collected / uniqu	e 26130 / 7405 [R(int) = 0.0410]
Completeness to theta = 28.32	98.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7036
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameter	s 7405 / 0 / 380
Goodness-of-fit on F^2	1.061
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.0855
R indices (all data)	R1 = 0.0530, wR2 = 0.0883
Absolute structure parameter	0.00(4)
Extinction coefficient	0.0027(4)
Largest diff. peak and hole	0.303 and -0.257 e.A^-3

	X	У	Z	U(eq)
CI(1)	-2637(1)	12555(1)	9259(1)	28(1)
O(1)	108(1)	8059(1)	9120(1)	17(1)
C(1)	524(2)	5874(2)	9247(1)	13(1)
B(1)	-155(2)	9014(2)	8839(1)	14(1)
CI(2)	-5565(1)	4102(1)	8156(1)	31(1)
O(2)	355(1)	9027(1)	8429(1)	17(1)
C(2)	1038(2)	7051(2)	9003(1)	13(1)
B(2)	-1188(2)	5689(2)	8651(1)	16(1)
O(3)	-335(1)	6368(1)	8380(1)	16(1)
C(3)	1032(2)	6832(2)	8517(1)	13(1)
O(4)	-822(1)	5453(1)	9066(1)	16(1)
C(4)	1294(2)	8067(2)	8266(1)	14(1)
C(5)	-1059(2)	10142(2)	9002(1)	15(1)
C(6)	-1539(2)	10207(2)	9402(1)	19(1)
C(7)	-2412(3)	11225(2)	9603(1)	27(1)
C(8)	-2629(2)	5165(2)	8467(1)	18(1)
C(9)	-2880(2)	5162(2)	8048(1)	22(1)
C(10)	-4174(2)	4692(2)	7813(1)	31(1)
C(11)	1631(2)	4812(2)	9220(1)	14(1)
C(12)	3081(2)	5040(2)	9311(1)	18(1)
C(13)	4066(2)	4060(2)	9311(1)	21(1)
C(14)	3616(2)	2842(2)	9228(1)	23(1)
C(15)	2186(2)	2609(2)	9145(1)	25(1)
C(16)	1191(2)	3589(2)	9141(1)	19(1)
C(17)	228(2)	6146(2)	9723(1)	16(1)
C(18)	1080(2)	6968(2)	9960(1)	22(1)
C(19)	850(3)	7135(2)	10398(1)	29(1)
C(20)	-242(3)	6477(2)	10602(1)	32(1)
C(21)	-1090(3)	5663(2)	10370(1)	32(1)
C(22)	-868(2)	5488(2)	9931(1)	23(1)
C(23)	2854(2)	8541(2)	8300(1)	14(1)
C(24)	3114(2)	9830(2)	8338(1)	21(1)
C(25)	4510(3)	10294(2)	8342(1)	27(1)
C(26)	5671(3)	9487(2)	8302(1)	29(1)

Tabelle 16: Die Atomkoordinaten (x 10 ^ 4) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für**91.** U (eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierte U ij Tensor definiert.

Experimentalteil

C(27)	5432(2)	8213(2)	8265(1)	27(1)	
C(28)	4032(2)	7738(2)	8267(1)	20(1)	
C(29)	897(2)	7871(2)	7791(1)	15(1)	
C(30)	1637(3)	7048(3)	7538(1)	51(1)	
C(31)	1257(4)	6862(3)	7112(1)	63(1)	
C(32)	144(2)	7491(2)	6932(1)	29(1)	
C(33)	-572(3)	8337(3)	7178(1)	53(1)	
C(34)	-198(3)	8535(3)	7605(1)	52(1)	

Tabelle 17: Bindungslänge [A] und Winkel [deg] für91.

Cl(1)-C(7)	1.786(2)	C(8)-C(9)
O(1)-B(1)	1.362(2)	C(8)-H(8)
O(1)-C(2)	1.423(2)	C(9)-C(10
C(1)-O(4)	1.441(2)	C(9)-H(9)
C(1)-C(11)	1.530(3)	C(10)-H(1
C(1)-C(17)	1.532(2)	C(10)-H(1
C(1)-C(2)	1.540(3)	C(11)-C(1
B(1)-O(2)	1.361(2)	C(11)-C(1
B(1)-C(5)	1.548(3)	C(12)-C(1
CI(2)-C(10)	1.789(2)	C(12)-H(1
O(2)-C(4)	1.435(2)	C(13)-C(1
C(2)-C(3)	1.528(2)	C(13)-H(1
C(2)-H(2)	10.000	C(14)-C(1
B(2)-O(4)	1.358(2)	C(14)-H(1
B(2)-O(3)	1.363(2)	C(15)-C(1
B(2)-C(8)	1.558(3)	C(15)-H(1
O(3)-C(3)	1.426(2)	C(16)-H(1
C(3)-C(4)	1.548(3)	C(17)-C(1
C(3)-H(3)	10.000	C(17)-C(2
C(4)-C(23)	1.536(3)	C(18)-C(1
C(4)-C(29)	1.536(2)	C(18)-H(1
C(5)-C(6)	1.322(3)	C(19)-C(2
C(5)-H(5)	0.9500	C(19)-H(1
C(6)-C(7)	1.490(3)	C(20)-C(2
C(6)-H(6)	0.9500	C(20)-H(2

C(7)-H(7A)	0.9900
C(7)-H(7B)	0.9900
C(8)-C(9)	1.323(3)
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(10)	1.492(3)
C(9)-H(9)	0.9500
C(10)-H(10A)	0.9900
C(10)-H(10B)	0.9900
C(11)-C(16)	1.385(3)
C(11)-C(12)	1.396(3)
C(12)-C(13)	1.386(3)
C(12)-H(12)	0.9500
C(13)-C(14)	1.386(3)
C(13)-H(13)	0.9500
C(14)-C(15)	1.374(3)
C(14)-H(14)	0.9500
C(15)-C(16)	1.392(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.389(3)
C(17)-C(22)	1.394(3)
C(18)-C(19)	1.390(3)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.385(3)
C(19)-H(19)	0.9500
C(20)-C(21)	1.375(4)
C(20)-H(20)	0.9500

1.392(3)	O(1)-C(2)-C(1)	107.36(14)
0.9500	C(3)-C(2)-C(1)	111.23(15)
0.9500	O(1)-C(2)-H(2)	108.9
1.392(3)	C(3)-C(2)-H(2)	108.9
1.397(3)	C(1)-C(2)-H(2)	108.9
1.386(3)	O(4)-B(2)-O(3)	122.67(19)
0.9500	O(4)-B(2)-C(8)	119.86(17)
1.383(3)	O(3)-B(2)-C(8)	117.47(17)
0.9500	B(2)-O(3)-C(3)	121.00(15)
1.378(3)	O(3)-C(3)-C(2)	110.59(14)
0.9500	O(3)-C(3)-C(4)	106.43(14)
1.394(3)	C(2)-C(3)-C(4)	111.67(15)
0.9500	O(3)-C(3)-H(3)	109.4
0.9500	C(2)-C(3)-H(3)	109.4
1.362(3)	C(4)-C(3)-H(3)	109.4
1.365(3)	B(2)-O(4)-C(1)	122.07(15)
1.385(3)	O(2)-C(4)-C(23)	108.32(15)
0.9500	O(2)-C(4)-C(29)	106.85(14)
1.351(4)	C(23)-C(4)-C(29)	109.71(14)
0.9500	O(2)-C(4)-C(3)	109.27(14)
1.354(4)	C(23)-C(4)-C(3)	113.10(15)
0.9500	C(29)-C(4)-C(3)	109.39(15)
1.390(3)	C(6)-C(5)-B(1)	122.05(17)
0.9500	C(6)-C(5)-H(5)	119.0
0.9500	B(1)-C(5)-H(5)	119.0
120.47(14)	C(5)-C(6)-C(7)	128.02(18)
109.32(15)	C(5)-C(6)-H(6)	116.0
106.32(14)	C(7)-C(6)-H(6)	116.0
108.25(14)	C(6)-C(7)-Cl(1)	112.83(14)
109.18(14)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.0
111.42(15)	Cl(1)-C(7)-H(7A)	109.0
112.21(15)	C(6)-C(7)-H(7B)	109.0
123.09(17)	Cl(1)-C(7)-H(7B)	109.0
119.16(17)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.8
117.75(16)	C(9)-C(8)-B(2)	120.92(18)
122.34(15)	C(9)-C(8)-H(8)	119.5
111.40(14)	B(2)-C(8)-H(8)	119.5
	1.392(3) 0.9500 0.9500 $1.392(3)$ $1.392(3)$ $1.392(3)$ $1.392(3)$ $1.392(3)$ $1.397(3)$ $1.397(3)$ 0.9500 $1.378(3)$ 0.9500 $1.378(3)$ 0.9500 $1.394(3)$ 0.9500 $1.362(3)$ $1.365(3)$ $1.365(3)$ $1.365(3)$ $1.351(4)$ 0.9500 $1.354(4)$ 0.9500 $1.390(3)$ 0.9500 $1.20.47(14)$ $109.32(15)$ $106.32(14)$ $109.18(14)$ $111.42(15)$ $112.21(15)$ $122.34(15)$ $111.40(14)$	1.392(3) $O(1)-C(2)-C(1)$ 0.9500 $C(3)-C(2)-C(1)$ 0.9500 $O(1)-C(2)-H(2)$ $1.392(3)$ $C(3)-C(2)-H(2)$ $1.397(3)$ $C(1)-C(2)-H(2)$ $1.386(3)$ $O(4)-B(2)-O(3)$ 0.9500 $O(4)-B(2)-C(8)$ $1.383(3)$ $O(3)-B(2)-C(8)$ 0.9500 $O(4)-B(2)-C(8)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-C(3)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-C(4)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-C(4)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-C(4)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-H(3)$ 0.9500 $O(3)-C(3)-H(3)$ 0.9500 $O(2)-C(4)-C(3)$ $1.362(3)$ $C(4)-C(3)-H(3)$ $1.365(3)$ $B(2)-O(4)-C(1)$ $1.385(3)$ $O(2)-C(4)-C(29)$ 0.9500 $O(2)-C(4)-C(29)$ 0.9500 $O(2)-C(4)-C(3)$ $1.351(4)$ $C(23)-C(4)-C(3)$ 0.9500 $O(2)-C(4)-C(3)$ $1.390(3)$ $C(6)-C(5)-B(1)$ 0.9500 $C(29)-C(4)-C(3)$ $1.390(3)$ $C(6)-C(5)-H(5)$ 0.9500 $C(2)-C(6)-H(6)$ $106.32(14)$ $C(7)-C(6)-H(6)$ $108.25(14)$ $C(6)-C(7)-H(7A)$ $111.42(15)$ $C(6)-C(7)-H(7A)$ $112.21(15)$ $C(6)-C(7)-H(7B)$ $123.09(17)$ $C(1)-C(7)-H(7B)$ $117.75(16)$ $C(9)-C(8)-H(8)$ $111.40(14)$ $B(2)-C(8)-H(8)$

Experimentalteil

C(8)-C(9)-C(10)	128.7(2)	C(21)-C(20)-C(19)	119.84(19)
C(8)-C(9)-H(9)	115.7	C(21)-C(20)-H(20)	120.1
C(10)-C(9)-H(9)	115.7	C(19)-C(20)-H(20)	120.1
C(9)-C(10)-Cl(2)	113.98(15)	C(20)-C(21)-C(22)	120.8(2)
C(9)-C(10)-H(10A)	108.8	C(20)-C(21)-H(21)	119.6
CI(2)-C(10)-H(10A)	108.8	C(22)-C(21)-H(21)	119.6
C(9)-C(10)-H(10B)	108.8	C(21)-C(22)-C(17)	119.7(2)
CI(2)-C(10)-H(10B)	108.8	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
H(10A)-C(10)-	107.7	C(17)-C(22)-H(22)	120.1
H(10B)		C(28)-C(23)-C(24)	118.22(18)
C(16)-C(11)-C(12)	118.91(17)	C(28)-C(23)-C(4)	122.26(17)
C(16)-C(11)-C(1)	120.34(17)	C(24)-C(23)-C(4)	119.40(17)
C(12)-C(11)-C(1)	120.54(17)	C(25)-C(24)-C(23)	120.8(2)
C(13)-C(12)-C(11)	120.35(18)	C(25)-C(24)-H(24)	119.6
C(13)-C(12)-H(12)	119.8	C(23)-C(24)-H(24)	119.6
C(11)-C(12)-H(12)	119.8	C(26)-C(25)-C(24)	120.43(19)
C(14)-C(13)-C(12)	120.23(19)	C(26)-C(25)-H(25)	119.8
C(14)-C(13)-H(13)	119.9	C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(12)-C(13)-H(13)	119.9	C(27)-C(26)-C(25)	119.5(2)
C(15)-C(14)-C(13)	119.65(19)	C(27)-C(26)-H(26)	120.3
C(15)-C(14)-H(14)	120.2	C(25)-C(26)-H(26)	120.3
C(13)-C(14)-H(14)	120.2	C(26)-C(27)-C(28)	120.4(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(2)	C(26)-C(27)-H(27)	119.8
C(14)-C(15)-H(15)	119.7	C(28)-C(27)-H(27)	119.8
C(16)-C(15)-H(15)	119.7	C(23)-C(28)-C(27)	120.66(19)
C(11)-C(16)-C(15)	120.35(19)	C(23)-C(28)-H(28)	119.7
C(11)-C(16)-H(16)	119.8	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(15)-C(16)-H(16)	119.8	C(30)-C(29)-C(34)	117.7(2)
C(18)-C(17)-C(22)	119.11(17)	C(30)-C(29)-C(4)	121.37(18)
C(18)-C(17)-C(1)	121.81(17)	C(34)-C(29)-C(4)	120.93(18)
C(22)-C(17)-C(1)	118.94(18)	C(29)-C(30)-C(31)	121.0(2)
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(2)	C(29)-C(30)-H(30)	119.5
C(17)-C(18)-H(18)	119.6	C(31)-C(30)-H(30)	119.5
C(19)-C(18)-H(18)	119.6	C(32)-C(31)-C(30)	121.3(2)
C(20)-C(19)-C(18)	119.8(2)	C(32)-C(31)-H(31)	119.4
C(20)-C(19)-H(19)	120.1	C(30)-C(31)-H(31)	119.4
C(18)-C(19)-H(19)	120.1	C(31)-C(32)-C(33)	118.2(2)
C(31)-C(32)-H(32)	120.9		
-------------------	----------		
C(33)-C(32)-H(32)	120.9		
C(32)-C(33)-C(34)	121.1(2)		
C(32)-C(33)-H(33)	119.4		
C(34)-C(33)-H(33)	119.4		

C(29)-C(34)-C(33)	120.7(2)
C(29)-C(34)-H(34)	119.6
C(33)-C(34)-H(34)	119.6

Tabelle 18: Anisotroper Verschiebungsparameter (A 2 x 10 3) für **91**. Der anisotrope VerschiebungsfaktorExponent hat die Form: -2 pi 2 [h 2 a * 2 U11 + ... + 2 h k a * b * U12].

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Cl(1)	20(1)	17(1)	47(1)	6(1)	9(1)	7(1)
O(1)	24(1)	15(1)	12(1)	0(1)	2(1)	6(1)
C(1)	13(1)	14(1)	12(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
B(1)	15(1)	14(1)	14(1)	1(1)	-1(1)	-1(1)
Cl(2)	21(1)	36(1)	37(1)	-3(1)	-3(1)	-8(1)
O(2)	20(1)	14(1)	17(1)	4(1)	5(1)	4(1)
C(2)	14(1)	12(1)	13(1)	1(1)	0(1)	3(1)
B(2)	17(1)	13(1)	19(1)	2(1)	1(1)	4(1)
O(3)	17(1)	18(1)	14(1)	1(1)	-2(1)	-4(1)
C(3)	13(1)	14(1)	13(1)	1(1)	2(1)	1(1)
O(4)	12(1)	18(1)	19(1)	4(1)	-1(1)	0(1)
C(4)	16(1)	14(1)	13(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(5)	14(1)	15(1)	18(1)	3(1)	-3(1)	-1(1)
C(6)	22(1)	15(1)	19(1)	3(1)	1(1)	4(1)
C(7)	34(1)	22(1)	25(1)	2(1)	8(1)	9(1)
C(8)	15(1)	15(1)	23(1)	4(1)	1(1)	1(1)
C(9)	17(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	1(1)	0(1)
C(10)	22(1)	47(2)	23(1)	-7(1)	0(1)	-5(1)
C(11)	17(1)	15(1)	9(1)	3(1)	2(1)	3(1)
C(12)	17(1)	15(1)	21(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(13)	15(1)	22(1)	27(1)	1(1)	2(1)	2(1)
C(14)	24(1)	18(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	9(1)
C(15)	26(1)	16(1)	32(1)	-5(1)	-3(1)	2(1)
C(16)	18(1)	19(1)	22(1)	-4(1)	-3(1)	1(1)
C(17)	21(1)	15(1)	13(1)	4(1)	3(1)	10(1)
C(18)	26(1)	22(1)	17(1)	2(1)	0(1)	8(1)

Experimentalteil

C(19)	41(1)	28(1)	18(1)	-2(1)	-1(1)	13(1)
C(20)	48(2)	36(1)	13(1)	3(1)	7(1)	23(1)
C(21)	39(1)	32(1)	25(1)	13(1)	18(1)	14(1)
C(22)	25(1)	21(1)	23(1)	6(1)	8(1)	7(1)
C(23)	18(1)	18(1)	6(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(24)	27(1)	16(1)	21(1)	-2(1)	3(1)	-1(1)
C(25)	36(1)	18(1)	26(1)	-2(1)	-2(1)	-11(1)
C(26)	25(1)	34(1)	28(1)	4(1)	-5(1)	-14(1)
C(27)	20(1)	29(1)	33(1)	4(1)	-3(1)	3(1)
C(28)	21(1)	17(1)	22(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(29)	15(1)	16(1)	14(1)	3(1)	-1(1)	-4(1)
C(30)	71(2)	56(2)	27(1)	-21(1)	-27(1)	48(2)
C(31)	96(3)	63(2)	31(1)	-30(1)	-31(2)	53(2)
C(32)	37(1)	33(1)	15(1)	1(1)	-10(1)	-9(1)
C(33)	37(2)	102(3)	21(1)	2(1)	-10(1)	35(2)
C(34)	41(2)	96(2)	19(1)	-7(1)	-3(1)	42(2)

	x	У	Z	U(eq)
H(2)	2041	7258	9097	16
H(3)	1797	6209	8441	16
H(5)	-1275	10807	8809	18
H(6)	-1298	9520	9583	23
H(7A)	-1937	11498	9872	32
H(7B)	-3373	10887	9679	32
H(8)	-3337	4843	8658	21
H(9)	-2138	5505	7873	27
H(10A)	-3871	4014	7614	37
H(10B)	-4572	5385	7637	37
H(12)	3395	5871	9372	21
H(13)	5054	4224	9369	26
H(14)	4292	2171	9228	27
H(15)	1874	1773	9091	29
H(16)	206	3418	9083	23
H(18)	1829	7421	9820	26
H(19)	1439	7699	10557	35
H(20)	-404	6589	10901	39
H(21)	-1837	5213	10512	39
H(22)	-1461	4923	9774	27
H(24)	2325	10395	8361	25
H(25)	4669	11172	8372	32
H(26)	6626	9809	8300	34
H(27)	6226	7655	8237	32
H(28)	3881	6856	8247	24
H(30)	2426	6595	7656	62
H(31)	1789	6282	6942	76
H(32)	-129	7343	6642	34
H(33)	-1342	8804	7056	64
H(34)	-710	9139	7771	62

Tabelle 19: Wasserstoff-Koordinaten (x 10 ^	4) und isotropen \	/erschiebungsparameter ((A ^ 2 x 10 ^ 3)	für 91.
1				· /	

Tabelle 20: Torsionswinkel [deg] für 91.

Tabelle 20: Torsionswin	kel [deg] für 91 .	O(1)-C(2)-C(3)-	50.6(2)
C(2)-O(1)-B(1)-	4 7(3)	- C(4)	
O(2) O(1) D(1)	(0)	C(1)-C(2)-C(3)-	170.35(15)
C(2)-O(1)-B(1)-	-174 32(16)	C(4)	
C(5)	17 1.02(10)	O(3)-B(2)-O(4)-	-1.9(3)
O(1)-B(1)-O(2)-	-4 1(3)	C(1)	
C(4)	(0)	C(8)-B(2)-O(4)-	177.58(15)
C(5)-B(1)-O(2)-	174,91(17)	C(1)	
C(4)		C(11)-C(1)-O(4)-	-95.51(19)
B(1)-O(1)-C(2)-	-28.5(2)	B(2)	
C(3)	(_)	C(17)-C(1)-O(4)-	147.85(16)
B(1)-O(1)-C(2)-	-150.48(16)	B(2)	
C(1)		C(2)-C(1)-O(4)-	26.6(2)
O(4)-C(1)-C(2)-	71.28(17)	B(2)	
O(1)		B(1)-O(2)-C(4)-	-97.06(19)
C(11)-C(1)-C(2)-	-167.88(14)	C(23)	
O(1)		B(1)-O(2)-C(4)-	144.81(17)
C(17)-C(1)-C(2)-	-46.31(19)	C(29)	
O(1)		B(1)-O(2)-C(4)-	26.6(2)
O(4)-C(1)-C(2)-	-50.83(19)	C(3)	
C(3)		O(3)-C(3)-C(4)-	71.87(17)
C(11)-C(1)-C(2)-	70.00(19)	O(2)	
C(3)		C(2)-C(3)-C(4)-	-48.9(2)
C(17)-C(1)-C(2)-	-168.43(15)	O(2)	
C(3)		O(3)-C(3)-C(4)-	-167.39(14)
O(4)-B(2)-O(3)-	2.4(3)	C(23)	
C(3)		C(2)-C(3)-C(4)-	71.84(19)
C(8)-B(2)-O(3)-	-177.12(15)	C(23)	44 70(40)
C(3)		0(3)-0(3)-0(4)-	-44.78(18)
B(2)-O(3)-C(3)-	-28.0(2)	C(29)	10E EC(1E)
C(2)		C(2)-C(3)-C(4)-C(2)	-105.50(15)
B(2)-O(3)-C(3)-	-149.42(16)	C(29)	177 42/10)
C(4)		O(2)-D(1)-C(3)-	-177.43(19)
O(1)-C(2)-C(3)-	-67.71(19)	C(0)	1 6(2)
O(3)		C(n) = C(n) -	1.0(3)
C(1)-C(2)-C(3)-	52.04(19)	0(0)	
O(3)			

B(1)-C(5)-C(6)-	179.9(2)	C(1)-C(11)-C(16)-	-175.56(17)
C(7)		C(15)	
C(5)-C(6)-C(7)-	-6.8(3)	C(14)-C(15)-C(16)-	-0.2(3)
CI(1)		C(11)	
O(4)-B(2)-C(8)-	-166.45(19)	O(4)-C(1)-C(17)-	-156.48(17)
C(9)		C(18)	
O(3)-B(2)-C(8)-	13.1(3)	C(11)-C(1)-C(17)-	86.2(2)
C(9)		C(18)	
B(2)-C(8)-C(9)-	179.2(2)	C(2)-C(1)-C(17)-	-37.2(2)
C(10)		C(18)	
C(8)-C(9)-C(10)-	1.9(3)	O(4)-C(1)-C(17)-	27.8(2)
CI(2)		C(22)	
O(4)-C(1)-C(11)-	-15.7(2)	C(11)-C(1)-C(17)-	-89.6(2)
C(16)		C(22)	
C(17)-C(1)-C(11)-	99.7(2)	C(2)-C(1)-C(17)-	147.08(17)
C(16)		C(22)	
C(2)-C(1)-C(11)-	-136.44(17)	C(22)-C(17)-C(18)-	0.1(3)
C(16)		C(19)	
O(4)-C(1)-C(11)-	169.71(16)	C(1)-C(17)-C(18)-	-175.67(18)
C(12)		C(19)	
C(17)-C(1)-C(11)-	-74.9(2)	C(17)-C(18)-C(19)-	-0.1(3)
C(12)		C(20)	
C(2)-C(1)-C(11)-	49.0(2)	C(18)-C(19)-C(20)-	0.0(3)
C(12)		C(21)	
C(16)-C(11)-C(12)-	1.4(3)	C(19)-C(20)-C(21)-	0.0(3)
C(13)		C(22)	
C(1)-C(11)-C(12)-	176.04(17)	C(20)-C(21)-C(22)-	0.0(3)
C(13)		C(17)	
C(11)-C(12)-C(13)-	-0.8(3)	C(18)-C(17)-C(22)-	-0.1(3)
C(14)		C(21)	
C(12)-C(13)-C(14)-	-0.2(3)	C(1)-C(17)-C(22)-	175.79(18)
C(15)		C(21)	
C(13)-C(14)-C(15)-	0.7(3)	O(2)-C(4)-C(23)-	164.16(16)
C(16)		C(28)	
C(12)-C(11)-C(16)-	-0.9(3)	C(29)-C(4)-C(23)-	-79.5(2)
C(15)		C(28)	

Experimentalteil

C(3)-C(4)-C(23)-	42.9(2)	C(3)-C(4)-C(29)-	-64.5(3)
C(28)		C(30)	
O(2)-C(4)-C(23)-	-19.9(2)	O(2)-C(4)-C(29)-	-1.4(3)
C(24)		C(34)	
C(29)-C(4)-C(23)-	96.35(19)	C(23)-C(4)-C(29)-	-118.6(2)
C(24)		C(34)	
C(3)-C(4)-C(23)-	-141.23(17)	C(3)-C(4)-C(29)-	116.8(2)
C(24)		C(34)	
C(28)-C(23)-C(24)-	0.2(3)	C(34)-C(29)-C(30)-	-2.2(5)
C(25)		C(31)	
C(4)-C(23)-C(24)-	-175.85(17)	C(4)-C(29)-C(30)-	179.0(3)
C(25)		C(31)	
C(23)-C(24)-C(25)-	0.9(3)	C(29)-C(30)-C(31)-	0.2(6)
C(26)		C(32)	
C(24)-C(25)-C(26)-	-1.0(3)	C(30)-C(31)-C(32)-	1.7(5)
C(27)		C(33)	
C(25)-C(26)-C(27)-	0.0(3)	C(31)-C(32)-C(33)-	-1.6(5)
C(28)		C(34)	
C(24)-C(23)-C(28)-	-1.2(3)	C(30)-C(29)-C(34)-	2.4(5)
C(27)		C(33)	
C(4)-C(23)-C(28)-	174.76(18)	C(4)-C(29)-C(34)-	-178.8(3)
C(27)		C(33)	
C(26)-C(27)-C(28)-	1.1(3)	C(32)-C(33)-C(34)-	-0.5(5)
C(23)		C(29)	
O(2)-C(4)-C(29)-	177.3(2)		
C(30)			
C(23)-C(4)-C(29)-	60.1(3)		
C(30)			

8.6.2. (4a*S*,8a*S*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-91)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 2.00 g (4.7 mmol) Tetraol *ent-***90** 2.68 g (96 % Ausbeute, 4.5 mmol) Allylchlorid *ent-***91** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 167.6-170.1 °C

 $[\alpha]_D^{20} = -21$ (c = 1.00 CHCl₃)

8.6.3. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8tetraethyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 1.10 g (4.7 mmol) Tetraol **99a** 1.68 g (89 % Ausbeute, 4.2 mmol) Allylchlorid **100a** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.24$ (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.93 (m, 12 H, 1'-H, 1''-H), 1.51 (dq, ${}^{3}J_{2'a,2'b}$ = 14.6 Hz, ${}^{3}J_{2'a,1'}$ = 7.5 Hz, 2 H, 2'-H_a), 1.61 (dq, ${}^{3}J_{2'b,2'a}$ = 14.9 Hz, ${}^{3}J_{2'b,1'}$ = 7.5 Hz, 2 H, 2'-H_b), 1.82 (m, 4 H, 2''-H), 4.05 (s, 2 H, 3'-H, 4'-H), 4.06 – 4.09 (m, 4 H, 1-H), 5.63 (dt, ${}^{3}J_{3,2}$ = 17.4 Hz, ${}^{4}J_{3,1}$ = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 6.53 (dt, ${}^{3}J_{2,3}$ = 17.4 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 6.2 Hz, 2 H, 2-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 7.3 (C-1'), 7.6 (C-1''), 25.1 (C-2'), 28.3 (C-2''), 46.3 (C-1), 67.6 (C-4'), 77.6 (C-3'), 144.1 (C-2).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 2973, 2943, 2884, 1640, 1457, 1424, 1398, 1377, 1367, 1327, 1298, 1261, 1219, 1150, 1134, 1083, 1057, 991, 947, 857, 828, 790, 767, 702.

 $[\alpha]_D^{20} = -41$ (c = 1.04 CHCl₃)

$C_{18}H_{30}B_2CI_2O_4$	Ber.	C 53.65	H 7.50
(402.95)	Gef.	C 53.98± 0.13	H 7.56
HRMS:	Ber.	420.2046	
$C_{18}H_{34}B_2CI_2NO_4^+$	Gef.	420.2047	

8.6.4. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8tetraisobutyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 1.00 g (2.9 mmol) Tetraol **99b** 1.07 g (72 % Ausbeute, 2.1 mmol) Allylchlorid **100b** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.25 (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.94 (d, ³*J*_{1a',2'}= 6.7 Hz, 6 H, 1a'-H), 1.00 (d, ²*J*_{1b'-1a'',2'-2''} = 6.3 Hz, 12H, 1b'-H, 1a''-H), 1.03 (d, ³*J*_{1b''',2''} = 6.2 Hz, 6 H, 1b''-H), 1.34 (dd, ²*J*_{3'a,3'b} = 14.3 Hz, ³*J*_{3'a,2'} = 8.3 Hz, 2 H, 3'-H_a), 1.50 (dd, ²*J*_{3'b,3'a}= 14.3 Hz, ³*J*_{3'b,2''} = 4.0 Hz, 2 H, 3'-H_b), 1.68 – 1.90 (m, 8 H, 3''-H, 2'-H, 2''-H), 4.03 (s, 2 H, 5'-H), 4.07 (dt, ³*J*_{1,2} = 6.3 Hz, ⁴*J*_{1,3} = 1.4 Hz, 4 H, 1-H), 5.60 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 6.51 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.4 Hz, ³*J*_{2,1} = 6.2 Hz, 2 H, 2-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 23.9 (C-1a[']), 24.0 (C-1b[']), 24.2 (C-1a^{''}), 24.6 (C-1b^{''}), 24.6 (C-3[']), 25.1 (C-3^{''}), 42.2 (C-2[']), 45.7 (C-2^{''}), 46.3 (C-1), 68.9 (C-5[']), 78.0 (C-4[']), 144.2 (C-2).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 2955, 2870, 1735, 1640, 1468, 1424, 1398, 1367, 1327, 1308, 1291, 1262, 1215, 1153, 1139, 1095, 1028, 989, 922, 870, 839, 824, 703.

 $[\alpha]_D^{20} = -24$ (c = 1.00, CHCl₃)

$C_{26}H_{46}B_2CI_2O_4$	Ber.	C 60.62	H 9.00
(515.17)	Gef.	C 60.83 ± 0,03	H 9.22 ± 0.04
HRMS:	Ber.	451.2768	
C ₂₃ H ₄₂ BCINaO ₄ ⁻	Gef.	451.2760	

8.6.5. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra-*p*tolyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100c)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 500 mg (1.0 mmol) Tetraol **99c** 562 mg (86 % Ausbeute, 0.86 mmol) Allylchlorid **100c** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.28$ (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 2.28 (s, 6 H, Me), 2.35 (s, 6 H, Me'), 4.10 (dd, ³J_{1,2} = 6.0 Hz, ⁴J_{1,3} = 1.4 Hz, 4 H, 1-H), 4.79 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.77 (dt, ³J_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 6.64 (dt, ³J_{2,3} = 17.5 Hz, ³J_{2,1} = 6.0 Hz, 2 H, 2-H), 7.06 (d, ³J_{o,m} = 8.1 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.13 – 7.17 (m, 8 H, H_{ortho'}, H_{meta}), 7.29 (d, ³J_{m',o'} = 8.3 Hz, 4 H, H_{meta'}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 21.0 (Me), 21.0 (Me[']), 46.2 (C-1), 69.2 (C-5['], C-6[']), 80.6 (C-4[']), 124.8, 126.1, 128.6, 129.6 (C_{arom.}), 136.6 (C-Me), 137.5 (C-Me[']), 139.5 (C_{ipso}), 140.8 (C_{ipso}), 145.2 (C-2).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3023, 2952, 2823, 2861, 10909, 1729, 1645, 1628, 1608, 1608, 15010, 1439, 1413, 1388, 1358, 1340, 1317, 1292, 1261, 1213, 1186, 1128, 1115, 999, 989, 829, 807, 784, 780, 695, 680.

 $[\alpha]_D^{20} = -4.0$ (c = 1.00, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 205.5 °C

C ₃₃ H ₃₂ O ₄ BCI	Ber.	C 70.08	H 5.88
(650.23)	Gef.	C 70.08 ± 0.06	H 5.88 ± 0.03
HRMS:	Ber.	668.2672	
$C_{38}H_{42}B_2CI_2NO_4^+$	Gef.	668.2668	

8.6.6. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4methoxyphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4d][1,3,2]dioxaborinin (100d)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift B wurden aus 500 mg (0.9 mmol) Tetraol **99d** 581 mg (89 % Ausbeute, 0.8 mmol) Allylchlorid **100d** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.20 (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 3.76 (s, 6 H, Me), 3.82 (s, 6 H, Me'), 4.11 (dd, ³J_{1,2} = 6.0 Hz, ⁴J_{1,3} = 1.4 Hz, 4 H, 1-H), 4.72 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.78 (dt, ³J_{3,2} = 17.6 Hz, ⁴J_{3,1} = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 6.65 (dt, ³J_{2,3} = 17.4 Hz, ³J_{2,1} = 6.0 Hz, 2 H, 2-H), 6.81 (d, ³J_{m,o} = 9.0 Hz, 2 H, H_{meta}), 6.88 (d, ³J_{m',o'} = 9.0 Hz, 2 H, H_{meta}), 7.16 (d, ³J_{o,m} = 8.7 Hz, 2 H, H_{ortho}), 7.31 (d, ³J_{o',m'} = 8.7 Hz, 2 H, H_{ortho}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 46.2 (C-1), 55.2 (Me), 55.3 (Me'), 69.3 (C-5', C-6'), 80.4 (C-4'), 113.2, 114.2, 126.1, 127.6 (C_{arom.}), 134.7 (C-OMe), 135.8 (C-OMe), 145.4 (C-2), 158.5, 159.0 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3225, 2997, 2952, 2927, 2901, 2835, 1638, 1605, 1583, 1507, 1464, 1444, 1416, 1388, 1370, 1343, 1300, 1264, 1249, 1196, 1171, 1148, 1123, 1113, 1072, 1029, 994, 953, 872, 840, 827, 807, 744, 728, 708, 685.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -3.2 (c = 1.01, CHCl₃)

HRMS:	Ber.	713.2166
C ₃₈ H ₃₉ B ¹⁰ BCl ₂ O ₈	Gef.	713.2170

8.6.7. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100e)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift C wurden aus 2.00 g (4.0 mmol) Tetraol **99e** 2.51 g (94 % Ausbeute, 3.8 mmol) Allylchlorid **100e** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.27 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.11 (dd, ³*J*_{1,2} = 6.0 Hz, ⁴*J*_{1,3} = 1.5 Hz, 4 H, 1-H), 4.71 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.77 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.5 Hz, 2 H, 3-H), 6.62 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.5 Hz, ³*J*_{2,1} = 5.9 Hz, 2 H, 2-H), 6.98 (t, ³*J*_{0,m} = 8.7 Hz, ³*J*_{m,F} = 8.7 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.07 (t, ³*J*_{m,o'} = 8.7 Hz, ³*J*_{m,F} = 8.7 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.21 (m, 4 H, H_{meta}), 7.36 (m, 4 H, H_{meta}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 45.9 (C-1), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 114.9 (d, ²J_{m,F} = 21.5 Hz, C_{meta}), 116.2 (d, ²J_{m',F'} = 21.5 Hz, C_{meta'}), 124.9 (C-3), 126.6 (d, ³J_{0,F} = 7.9 Hz, C_{ortho}), 127.9 (d, ²J_{0',F'} = 8.2 Hz, C_{ortho'}), 137.5 (d, ⁴J_{ipso,F} = 3.3 Hz, C_{ipso}), 138.9 (d, ⁴J_{ipso',F'} = 3.4 Hz, C_{ipso'}), 146.1 (C-2), 161.3 (d, ¹J_{C,F} = 45.1 Hz, C-F), 162.9 (d, ¹J_{C',F'} = 46.9 Hz, C'-F').

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 2954, 1640, 1507, 1415, 1385, 1364, 1329, 1293, 1280, 1267, 1223, 1200, 1161, 1120, 1080, 1015, 992, 953, 930, 863, 832 757, 740, 702.

Schmelzpunkt: 114 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 27 (c = 1.05, CHCl₃)

$C_{34}H_{26}O_4B_2CI_2F_4$	Ber.	C 61.22	H 3.93
(666.13)	Gef.	C 61.65 ± 0,18	H 4.07 ± 0.05
HRMS:	Ber.	666.1330	
$C_{34}H_{26}O_4B_2CI_2F_4$	Gef.	666.1325	

8.6.8. (4aS,8aS,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (e*nt*-100e)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift C wurden aus 2.00 g (4.0 mmol) Tetraol *ent-***99e** 2.51 g (94 % Ausbeute, 3.8 mmol) Allylchlorid *ent-***100e** als farbloser Feststoff erhalten.

Schmelzpunkt: 114 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -36 (c = 1.00, CHCl₃)

8.6.9. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(3-fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100f)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D wurden aus 1.00 g (2.0 mmol) Tetraol **99f** 1.20 g (90 % Ausbeute, 1.8 mmol) Allylchlorid **100f** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.27$ (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.04 (dd, ³*J*_{1,2} = 5.8 Hz, ⁴*J*_{1,3} = 1.5 Hz, 4 H, 1-H), 4.69 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.70 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 6.56 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.5 Hz, ³*J*_{2,1} = 5.9 Hz, 2 H, 2-H), 6.87 (m, 2 H, H_{ortho}), 6.97 (m, 6 H, H_{ortho}', H_{para}, H_{para}'), 7.10 (m, 4 H, H_{ortho}, H_{ortho}'), 7.19 (td, ³*J*_{m,o} = 8.2 Hz, ³*J*_{m,p} = 8.2 Hz, ⁴*J*_{m,F} = 5.8 Hz, 2 H, H_{meta}), 7.32 (td, ³*J*_{m',o'} = 8.2 Hz, ³*J*_{m',p'} = 8.2 Hz, 4 *J*_{m,F} = 5.8 Hz, 2 H, H_{meta}').

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 45.9 (C-1), 68.8 (C-5', C-6'), 80.1 (C-4'), 112.5 (d, ²J_{p,f} = 23.6 Hz, C_{para}), 113.4 (d, ²J_{para',F'} = 23.4 Hz, C_{para'}), 114.5 (d, ²J_{o,F} = 21.2 Hz, C_{ortho}), 115.5 (d, ²J_{o',F'} = 21.1 Hz, C_{ortho'}), 120.2 (d, ⁴J_{o'',F} = 2.9 Hz, C_{ortho'}), 121.5 (d, ⁴J_{o'',F'} = 2.8 Hz, C_{ortho''}), 129.6 (d, ⁴J_{m,F} = 8.2, C_{meta}), 130.9 (d, ⁴J_{m,F} = 8.2, C_{meta'}), 143.8 (d, ³J_{i',F'} = 6.4 Hz, C_{ipso'}), 145.3 (d, ³J_{i',F'} = 6.4 Hz, C_{ipso'}), 146.3 (C-2), 162.1 (d, ¹J_{C,F} = 83.6 Hz, C-F), 163.8 (d, ¹J_{C',F'} = 86.4 Hz, C'-F').

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 1641, 1611, 1588, 1487, 1446, 1381, 1358, 1327, 1266, 1251, 1221, 1173, 1146, 1070, 989, 885, 862, 807, 774, 716, 681.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +23.5 (c = 1.03, CHCl₃)

$C_{34}H_{26}O_4B_2CI_2F_4$	Ber.	C 61,22	H 3.93
(666.13)	Gef.	C 61.32 ± 0.09	H 4.01 ± 0.03
HRMS:	Ber.	684.1669	
$C_{34}H_{30}B_2CI_2F_4NO_4^+$	Gef.	684.1665	

8.6.10. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4d][1,3,2]dioxaborinin (100g)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D wurden aus 290 mg (0.42 mmol) Tetraol **99g** 341 mg (93 % Ausbeute, 0.39 mmol) Allylchlorid **100g** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.25 (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.12 (dd, ³*J*_{1,2} = 5.9 Hz, 1.5, 4 H, 1-H), 4.87 (s, 2 H, 5'-H, 6-H), 5.78 (dt, ³*J*_{3,2} = 17.5 Hz, ⁴*J*_{3,1} = 1.6 Hz, 2 H, 3-H), 6.64 (dt, ³*J*_{2,3} = 17.5 Hz, ³*J*_{2,1} = 5.8 Hz, 2 H, 2-H), 7.43 (d, ³*J*_{0,m} = 8.2 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.55 (d, ³*J*_{0',m'} = 8.6 Hz, 4 H, H_{ortho'}), 7.58 (d, ³*J*_{m,o'} = 8.7 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.70 (d, ³*J*_{m,o'} = 8.2 Hz, 4 H, H_{meta'}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 45.8 (C-1), 68.6 (C-5', C-6'), 80.4 (C-4'), 122.8 (d, ¹J_{C,F} = 42.2 Hz, C-F), 124.6 (d, ¹J_{C',F'} = 41.7 Hz, C'-F'), 125.2 (C_{ortho}), 125.3 (q, ²J_{m,F} = 4.4 Hz, C_{meta}), 126.4 (C_{ortho}'), 126.5 (q, ²J_{m',F'} = 4.4 Hz, C_{meta'}), 130. (d, ²J_{p,F} = 32.7 Hz, C_{para}), 131.0 (d, ²J_{p',F} = 33.1 Hz, C_{para'}), 144.7, 146.1 (C_{ipso}), 146.8 (C-2).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 1644, 1616, 1413, 1386, 1365, 1320, 1282, 1218, 1163, 1120, 1067, 1014, 989, 953, 834, 819, 756, 713, 678.

 $[\alpha]_D^{20} = +20$ (c = 1.01, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 114 °C

HRMS:	Ber.	781.1169

8.6.11. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(3,5difluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (100h)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D wurden aus 1.00 g (1.8 mmol) Tetraol **99h** 1.20 g (89 % Ausbeute, 1.6 mmol) Allylchlorid **100h** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.29 (*n*-pentane:diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.06 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 5.8 Hz, ${}^{4}J_{1,3}$ = 1.6 Hz, 4 H, 1-H), 4.61 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.70 (dt, ${}^{3}J_{2,3}$ = 17.6 Hz, ${}^{4}J_{3,1}$ = 1.6 Hz, 2 H, 3-H), 6.56 (dt, ${}^{3}J_{2,3}$ = 17.5 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 5.8 Hz, 2 H, 2-H), 6.66 (tt, ${}^{3}J_{p,F}$ = 8.6 Hz, ${}^{4}J_{p,o}$ = 2.3 Hz, 2 H, H_{para}), 6.72 – 6.77 (m, 4 H, H_{ortho}), 6.79 (tt, ${}^{3}J_{p',F'}$ = 8.4 Hz, ${}^{4}J_{p',o'}$ = 2.4 Hz, 2 H, H_{para}), 6.85 – 6.90 (m, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 45.7 (C-1), 68.4 (C-5', C-6'), 79.6 (C-4'), 103.5 (t, ²J_{p,F} = 25.2 Hz, C_{para}), 104.7 (t, ²J_{p',F} = 25.1 Hz, C_{para}), 108.0 (m, C_{ortho}), 109.0 (m, C_{ortho}), 144.4, 145.8 (C_{ipso}), 147.1 (C-2), 162.4 (d, ¹J_{C,F} = 114.2 Hz, ³J_{C,F} = 12.4 Hz, C-F), 164.1 (d, ¹J_{C',F'} = 117. Hz, ³J_{C',F'} = 12.7 Hz, C'-F').

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 1641, 1611, 1588, 1487, 1446, 1381, 1358, 1327, 1266, 1251, 1221, 1173, 1146, 1070, 989, 885, 862, 807, 774, 716, 681.

 $[\alpha]_D^{20} = +15 (c = 1.00, CHCl_3)$

HRMS:	Ber.	653.0943
$C_{31}H_{19}BCIF_8O_4^-$	Gef.	653.0943

8.6.12. (4a*R*,8a*R*,1'*E*)-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8tetra(perfluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4d][1,3,2]dioxaborinin (100i)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift D wurden aus 100 mg (0.13 mmol) Tetraol **99i** 29 mg (24 % Ausbeute. 0.03 mmol) Allylchlorid **100i** als farbloser Feststoff erhalten.

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 4.03 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 5.9 Hz, ${}^{4}J_{1,3}$ = 1.6 Hz, 4 H, 1-H), 5.11 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 5.60 (dt, ${}^{3}J_{3,2}$ = 17.5 Hz, ${}^{3}J_{3,1}$ = 1.5 Hz, 2 H, 3-H), 6.57 (dt, ${}^{3}J_{2,3}$ = 17.5 Hz, ${}^{3}J_{2,1}$ = 5.8 , 2 H, 2-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 45.6 (C-1), 67.3 (C-5', C-6'), 79.3 (C-4'), 113.8 (d, *J* = 51.5, C_{arom}), 122.9 (C-3), 134.6 - 146.0 (m, C_{arom}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 1732, 1651, 1522, 1494, 1386, 1360, 1333, 1305, 1267, 1221, 1135, 1095, 1022, 984, 784, 744, 708, 678.

 $[\alpha]_D^{20} = -2$ (c = 0.58, CHCl₃)

HRMS: Ber. 868.9812

C₃₁H₇BCIF₂₀O₄- Gef. 868.9817

8.7. Diol basierte Allylboronsäureester

8.7.1. (4*R*,5*R*,3'S)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(pent-1-en-3-yl)-1,3,2dioxaborolan (4a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden aus 539 mg (1.00 mmol) Allylclorid **87** 474 mg (89 % Ausbeute, 0.89 mmol, α : γ 1:20, *d.r.*>95:5) Allylboronsäureester **4a** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.64$ (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.64$ (t, ${}^{3}J_{5,4} = 7.2$ Hz, 3 H, 5-H), 1.05 (ddq, ${}^{2}J_{4a,4b} = 14.7$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.1$ Hz, ${}^{3}J_{4a,3} = 4.9$ Hz, 1 H, 4-H_a), 1.20 (m, 2 H, 3-H,4-H_b), 2.99 (s, 6 H, OCH₃), 4.68 (dd, ${}^{3}J_{1E,4} = 17.2$ Hz, ${}^{2}J_{1E,1Z} = 1.9$ Hz, 1 H, 1-H_{*E*}), 4.75 (dd, ${}^{3}J_{1Z,2} = 10.3$ Hz, ${}^{2}J_{1Z,1E} = 2.0$ Hz, 1 H, 1-H_{*Z*}), 5.28 (s, 2 H, 4'-H, 5'-H), 5.42 (dddd, ${}^{3}J_{2,1E} = 17.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,1Z} = 10.3$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 8.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,4} = 2.1$ Hz, 1 H, 2-H), 7.30 (m, 20 H, H_{arom}),.

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.3 (C-5), 21.8 (C-4), 51.8 (OCH₃), 77.6 (C-4', C-5'), 83.4 (CPh₂OMe), 113.1 (C-1), 127.2, 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.8 (C_{arom.}), 139.1 (C-2), 141.3, 141.5 (C_{ipso}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3083, 3028, 3059, 2959, 2866, 2834, 1634, 1601, 1578, 1495, 1459, 1447, 1376, 1351, 1329, 1236, 1184, 1141, 1076, 13033, 1015, 999, 967, 904, 795, 758, 733, 700.

Schmelzpunkt: 112.4 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -142 (*d.r.* >95:5, c = 1.04, CHCl₃)

Elementar Analyse:

$C_{35}H_{37}BO_4$	Ber.	C 78.95	H 7.00
(532.28)	Gef.	C 78.82	H 7.02
HRMS:	Ber.	555.2677	
C ₃₅ H ₃₇ BNaO ₄ ⁺	Gef.	555.2675	

Seite | 162

8.7.2. (4*R*,5*R*,3'*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hex-1-en-3-yl)-1,3,2dioxaborolan (4c)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden aus 100 mg (0.19 mmol) Allylchlorid **87** 90 mg (89 % Ausbeute, 0.17 mmol, α : γ >1:20, *d.r.* 95:5) Allylboronsäureester **4c** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.76 (t, ³J_{6,5} = 7.0 Hz, 3 H, 6-H), 0.97 – 1.10 (m, 2 H, 5-H), 1.12 –1.21 (m, 2 H, 4-H), 1.38 (dt, ³J_{3,2} = 9.2 Hz, ²J_{3,4} = 4.2 Hz, 1 H, 3-H), 3.03 (s, 6 H, OCH₃), 4.71 (dd, ³J_{1E,2} = 17.1 Hz, ⁴J_{1E,3} = 1.6 Hz, 1 H, 1-H_E), 4.77 (dd, ³J_{1Z,2} = 10.1 Hz, ²J_{1Z,1E} = 2.0 Hz, 1 H, 1-H_z), 5.32 (s, 2 H, 4'-H, 5'-H), 5.45 (ddd, ³J_{2,1E} = 17.1 Hz, ³J_{2,1Z} = 10.2 Hz, ³J_{2,3} = 8.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.21 – 7.32 (m, 20 H, H_{arom.}).

13C NMR (151 MHz, Chloroform-*d***)** δ = 13.8 (C-6), 21.4 (C-5), 30.9 (C-4), 51.8 (OCH₃), 77.6 (C-4', C-5'), 83.4 (CPh₂OMe), 112.9 (C-1), 127.2 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.7 (C_{arom.}), 139.3 (C-2), 141.3, 141.5 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3084, 3059, 3018, 2956, 2934, 2871, 2834, 1635, 1601, 1583, 1494, 1464, 1447, 1371, 1346, 1238, 1201, 1179, 1041, 1075, 1033, 1001, 1017, 1001, 967, 900, 848, 795, 757, 733, 668.

Schmelzpunkt: 56.4 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -135 (*d.r.* 95:5, c =0.97, CHCl₃)

$C_{36}H_{39}BO_4$	Ber.	C 79.12	H 7.19
(546.29)	Gef.	C 78.96	H 7.16
HRMS:	Ber.	569.2834	
C ₃₆ H ₃₉ BNaO₄ ⁺	Gef.	569.2838	

8.7.3. (4*R*,5*R*,3'S)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hept-1-en-3-yl)-1,3,2dioxaborolan (4d)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden aus 100 mg (0.19 mmol) Allylchlorid **87** 96 mg (92 % Ausbeute, 0.17 mmol, α : γ 1:10, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **4d** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.77 (t, ³*J*_{7,6} = 7.2 Hz, 3 H, 7-H), 0.82 – 1.19 (m, 6 H, 6-H, 5-H, 4-H), 1.28 – 1.32 (m, 1 H, 3-H), 2.99 (s, 6 H, OCH₃), 4.67 (dd, ³*J*_{1E,2} = 17.0 Hz, ⁴*J*_{1E,3} = 1.6 Hz, 1 H, 1-H_{*E*}), 4.74 (dd, ³*J*_{1Z,2} = 10.4 Hz, ⁴*J*_{1Z,3} = 1.8 Hz, 1 H, 1-H_{*Z*}), 5.28 (s, 2 H, 4'-H, 5'-H), 5.42 (ddd, ³*J*_{2,1E} = 17.1 Hz, ³*J*_{2,1Z} = 10.2 Hz, ³*J*_{2,3} = 8.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.25 – 7.35 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.0 (C-7), 22.5 (C-6), 28.4 (C-5), 30.6 (C-4), 51.8 (OCH₃), 77.6 (C-4', C-5'), 83.4 (CPh₂OMe), 112.9 (C-1), 127.2, 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.7 (C_{arom.}), 139.4 (C-2), 141.3, 141.5 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3059, 2956, 2932, 2858, 2834, 1634, 1601, 1580, 1494, 1462, 1447, 1372, 1350, 1233, 1199, 1158, 1138, 1075, 1033, 1015, 1001, 967, 915,900, 847, 832, 795, 757, 733.

Schmelzpunkt: 60.2 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -104 (*d.r.* >95:5, c =1.03, CHCl₃)

C ₃₇ H ₄₁ BO ₄	Ber.	C 79.28	H 7.37
(560.31)	Gef.	C 79.12	H 7.34
HRMS:	Ber.	583.2990	
C ₃₆ H ₃₉ BNaO ₄ ⁺	Gef.	583.2991	

8.7.4. (4*R*,5*R*,3'S)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(oct-1-en-3-yl)-1,3,2dioxaborolan (4b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift E wurden aus 100 mg (0.19 mmol) Allylchlorid **87** 98 mg (92 % Ausbeute, 0.17 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **4b** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ = 0.80 (³*J*_{8,7} = 7.2 Hz, 1 H, 8-H), 0.93 – 1.23 (m, 8 H, 7-H, 6-H, 5-H, 4-H), 1.31 (dt, ³*J*_{3,2} = 9.2 Hz, ³*J*_{3,4} = 4.2 Hz, 1 H, 3-H), 2.99 (s, 6 H, OCH₃), 4.70 (m, 2 H, 1-H), 5.28 (s, 2 H, 4'-H, 5'-H), 5.42 (ddd, ³*J*_{2,1E} = 17.1 Hz, ³*J*_{2,1Z} = 10.2 Hz, ³*J*_{2,3 =} 8.7 Hz, 1 H, 2-H), 7.23 – 7.37 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, CDCI₃) δ = 14.0 (C-8), 22.6 (C-7), 28.0 (C-6), 28.7 (C-5), 31.7 (C-4), 51.8 (OCH₃), 77.6 (C-4', C-5'), 83.4 (RCPh₂OMe), 112.9 (C-1), 127.2, 127.3, 127.5, 127.8, 128.5, 129.8 (C_{arom.}), 139.4 (C-2), 141.3, 141.5(C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3084, 3060, 3018, 2957, 2931, 2857, 2830, 1635, 1601, 1580, 1495, 1459, 1447, 1373, 1349, 1266, 1231, 1196, 1186, 1177, 1075, 1033, 1016, 101, 967, 920, 901, 843, 795, 757, 738, 698.

Schmelzpunkt: 54.8 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -136 (*d.r.* >95:5, c =1.00, CHCl₃)

$C_{38}H_{43}BO_4$	Ber.	C 79.44	H 7.54
(574.33)	Gef.	C 79.48	H 7.27
HRMS:	Ber.	597.3147	
$C_{36}H_{39}BNaO_4^+$	Gef.	597.3151	

8.8. Tetraol basierte Allylboronsäureester

8.8.1. (4a*R*,8a*R*,3'S)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (95a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 500 mg (0.84 mmol) Allylchlorid **91** 482 g (98 % Ausbeute, 0.83 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **95a** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.45 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.87$ (t, ${}^{3}J_{5,4} = 7.3$ Hz, 6 H, 5-H)., 1.44 (ddq, ${}^{2}J_{4a,4b} = 13.6$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.2$ Hz, ${}^{3}J_{4a,3} = 6.5$ Hz, 2 H, 4-H_a), 1.64 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a} = 13.6$ Hz, ${}^{3}J_{4b,5} = 7.2$ Hz, ${}^{3}J_{4b,3} = 6.5$ Hz, 2 H, 4-H_b), 1.77 (ddd, ${}^{3}J_{3,4} = 8.6$ Hz, ${}^{3}J_{3,2} = 6.5$ Hz, 2 H, 3-H), 4.74 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.92 – 4.97 (m, 4 H, 1-H), 5.83 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E} = 17.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,1Z} = 10.2$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 8.7$ Hz, 2 H, 4-H), 7.16 – 7.40 (m, 20 H, H_{arom})

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-5), 22.9 (C-4), 69.0 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 113.2 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.6, 127.8, 128.9 (C_{arom.}), 140.3 (C-2), 142.3, 143.6 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3078, 3061, 3032, 2951, 2921, 2868, 1977, 1954, 1803, 1739, 1630, 1599, 1495, 1451,1411, 1388, 1352, 1332, 1393, 1250, 1181, 1155, 1122, 1069, 1032, 1001, 949, 899, 843, 821, 787, 767, 751, 725, 695.

Schmelzpunkt: 154.2-156.3 °C

 $[\alpha]_D^{20} = -6 (d.r. > 95:5, c = 1.00, CHCl_3)$

$C_{38}H_{40}B_2O_4$	Ber.	C 78.37	H 6.92
(582.35)	Gef.	C 78.32	H 7.00

Röntgenkristallographie



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

Identification code	95a
Empirical formula	$C_{38}H_{40}B_2O_4$
Formula weight	582.32
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P 41
Unit cell dimensions	a = 13.9890(6) A alpha = 90 deg.
	b = 13.9890(6) A beta = 90 deg.
	c = 32.811(2) A gamma = 90 deg.
Volume	6420.8(6) A^3
Z, Calculated density	8, 1.205 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.075 mm^-1
F(000)	2480
Crystal size	0.92 x 0.50 x 0.30 mm
Theta range for data collection	1.86 to 26.99 deg.
Limiting indices	15<=h<=17, -15<=k<=16, -41<=l<=39
Reflections collected / unique	40137 / 12438 [R(int) = 0.0460]
Completeness to theta = 26.99	96.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6804 and 0.6005
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	12438 / 73 / 799
Goodness-of-fit on F^2	1.052
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0537, wR2 = 0.1259
R indices (all data)	R1 = 0.0617, wR2 = 0.1294
Absolute structure parameter	0.2(10)
Extinction coefficient	0.0013(2)
Largest diff. peak and hole	0.286 and -0.250 e.A^-3

	Х	Y	Z	U(eq)
O(1A)	2092(2)	2222(2)	8437(1)	14(1)
C(1A)	998(3)	850(3)	8209(1)	21(1)
B(1A)	1803(3)	1606(3)	8135(1)	18(1)
O(2A)	2217(2)	1621(2)	7758(1)	17(1)
B(2A)	1913(3)	3760(3)	7482(1)	17(1)
C(2A)	1456(3)	-95(3)	8132(1)	29(1)
O(3A)	2153(2)	3127(2)	7173(1)	17(1)
C(3A)	1726(4)	-701(3)	8417(1)	39(1)
O(4A)	2321(2)	3709(2)	7858(1)	16(1)
C(4A)	147(3)	1006(3)	7918(1)	31(1)
C(5A)	-652(4)	304(4)	7999(1)	48(1)
C(6A)	1169(3)	4583(3)	7404(1)	17(1)
C(7A)	1766(3)	5443(3)	7292(1)	34(1)
C(8A)	2037(4)	6124(3)	7543(2)	39(1)
C(9A)	511(3)	4751(3)	7771(1)	22(1)
C(10A)	-172(4)	3941(3)	7850(1)	36(1)
C(11A)	2968(2)	2751(3)	8396(1)	10(1)
C(12A)	3075(3)	3065(3)	7946(1)	12(1)
C(13A)	3031(3)	2201(3)	7662(1)	11(1)
C(14A)	2969(3)	2520(2)	7219(1)	13(1)
C(15A)	2925(3)	3606(3)	8685(1)	14(1)
C(16A)	2624(3)	3437(3)	9090(1)	19(1)
C(17A)	2634(3)	4189(3)	9367(1)	22(1)
C(18A)	2941(3)	5094(3)	9255(1)	22(1)
C(19A)	3264(3)	5234(3)	8863(1)	26(1)
C(20A)	3255(3)	4506(3)	8579(1)	18(1)
C(21A)	3799(3)	2095(3)	8520(1)	14(1)
C(22A)	3639(3)	1207(3)	8691(1)	20(1)
C(23A)	4382(3)	613(3)	8804(1)	30(1)
C(24A)	5332(4)	936(4)	8750(1)	36(1)
C(25A)	5490(3)	1816(4)	8589(1)	30(1)
C(26A)	4739(3)	2396(3)	8480(1)	22(1)
C(27A)	2835(3)	1673(3)	6926(1)	14(1)
C(28A)	3043(4)	755(3)	7034(1)	31(1)

Tabelle 22 Die Atomkoordinaten (x 10 ^ 4) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für**95a**. U (eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierte U ij Tensor definiert.

C(29A) $2973(3)$ $7(3)$ $6749(1)$ $30(1)$ $C(30A)$ $2679(3)$ $201(3)$ $6357(1)$ $25(1)$ $C(31A)$ $2480(3)$ $1119(3)$ $6248(1)$ $31(1)$ $C(32A)$ $2555(3)$ $1860(3)$ $6531(1)$ $26(1)$ $C(33A)$ $3883(3)$ $3078(3)$ $7111(1)$ $14(1)$ $C(34A)$ $4771(3)$ $2663(4)$ $7164(1)$ $31(1)$ $C(35A)$ $5586(4)$ $3191(5)$ $7062(1)$ $44(1)$ $C(35A)$ $5586(4)$ $4103(4)$ $6912(1)$ $38(1)$ $C(37A)$ $4651(4)$ $4480(3)$ $6853(1)$ $38(1)$ $C(38A)$ $3809(3)$ $3993(3)$ $6951(1)$ $25(1)$ $O(1B)$ $3702(2)$ $7412(2)$ $10337(1)$ $14(1)$ $C(1B)$ $4581(3)$ $6205(3)$ $10767(1)$ $24(1)$ $B(1B)$ $3762(3)$ $6976(3)$ $10708(1)$ $18(1)$ $O(2B)$ $3178(2)$ $7232(2)$ $11032(1)$ $16(1)$ $C(2B)$ $5490(3)$ $6756(3)$ $10875(1)$ $26(1)$ $B(2B)$ $1666(3)$ $6854(3)$ $10076(1)$ $15(1)$ $O(3B)$ $1670(2)$ $7247(2)$ $10460(1)$ $20(1)$ $C(3B)$ $617(4)$ $7006(4)$ $10616(2)$ $47(1)$ $O(4B)$ $2204(2)$ $7204(2)$ $9763(1)$ $16(1)$ $C(4B)$ $4724(3)$ $5556(3)$ $10399(1)$ $25(1)$ $C(5B)$ $3900(3)$ $4875(3)$ $10334(1)$ $30(1)$ $C(6B)$ -7					
C(30A) 2679(3) 201(3) 6357(1) 25(1) C(31A) 2480(3) 1119(3) 6248(1) 31(1) C(32A) 2555(3) 1869(3) 6531(1) 26(1) C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(34A) 4771(3) 2663(4) 7164(1) 31(1) C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 1037(1) 16(1) C(2B) 5490(3) 6756(3) 1037(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854	C(29A)	2973(3)	7(3)	6749(1)	30(1)
C(31A) 2480(3) 1119(3) 6248(1) 31(1) C(32A) 2555(3) 1869(3) 6531(1) 26(1) C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(34A) 4771(3) 2663(4) 7164(1) 31(1) C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 26(1) B(1B) 376(2) 7232(2) 11032(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 10376(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 72	C(30A)	2679(3)	201(3)	6357(1)	25(1)
C(32A) 2555(3) 1869(3) 6531(1) 26(1) C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(33A) 4771(3) 2663(4) 7164(1) 31(1) C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(2B) 5490(3) 6756(3) 10076(1) 15(1) O(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) C(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(4B) 4724(3) 5	C(31A)	2480(3)	1119(3)	6248(1)	31(1)
C(33A) 3883(3) 3078(3) 7111(1) 14(1) C(34A) 4771(3) 2663(4) 7164(1) 31(1) C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 1078(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(3B) 6167(4) 7006(4) 10616(2) 47(1) O(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(4B) 4724(3) 5556(3) 10334(1) 30(1) C(6B) 995(3) 5966	C(32A)	2555(3)	1869(3)	6531(1)	26(1)
C(34A) 4771(3) 2663(4) 7164(1) 31(1) C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(3B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(4B) 4724(3) 5556(3) 10399(1) 25(1) C(5B) 3900(3) 4875(3) 10334(1) 30(1) C(6B) -708(4) 64	C(33A)	3883(3)	3078(3)	7111(1)	14(1)
C(35A) 5586(4) 3191(5) 7062(1) 44(1) C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(38) 6167(4) 7006(4) 10875(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(38) 6167(4) 7006(4) 10616(2) 47(1) O(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(4B) 4724(3) 55	C(34A)	4771(3)	2663(4)	7164(1)	31(1)
C(36A) 5516(4) 4103(4) 6912(1) 38(1) C(37A) 4651(4) 4480(3) 6853(1) 38(1) C(38A) 3809(3) 3993(3) 6951(1) 25(1) O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(2B) 5490(3) 6756(3) 10875(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(3B) 6167(4) 7006(4) 10616(2) 47(1) O(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(5B) 3900(3) 4875(3) 10334(1) 30(1) C(6B) 995(3) 5966(3) 10015(1) 21(1) C(7B) 13(4) 6356(C(35A)	5586(4)	3191(5)	7062(1)	44(1)
C(37A)4651(4)4480(3)6853(1)38(1)C(38A)3809(3)3993(3)6951(1)25(1)O(1B)3702(2)7412(2)10337(1)14(1)C(1B)4581(3)6205(3)10767(1)24(1)B(1B)3762(3)6976(3)10708(1)18(1)O(2B)3178(2)7232(2)11032(1)16(1)C(2B)5490(3)6756(3)10875(1)26(1)B(2B)1666(3)6854(3)10076(1)15(1)O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)805(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1) <td< td=""><td>C(36A)</td><td>5516(4)</td><td>4103(4)</td><td>6912(1)</td><td>38(1)</td></td<>	C(36A)	5516(4)	4103(4)	6912(1)	38(1)
C(38A) $3809(3)$ $3993(3)$ $6951(1)$ $25(1)$ O(1B) $3702(2)$ $7412(2)$ $10337(1)$ $14(1)$ C(1B) $4581(3)$ $6205(3)$ $10767(1)$ $24(1)$ B(1B) $3762(3)$ $6976(3)$ $10708(1)$ $18(1)$ O(2B) $3178(2)$ $7232(2)$ $11032(1)$ $16(1)$ C(2B) $5490(3)$ $6756(3)$ $10875(1)$ $26(1)$ B(2B) $1666(3)$ $6854(3)$ $10076(1)$ $15(1)$ O(3B) $1670(2)$ $7247(2)$ $10460(1)$ $20(1)$ C(3B) $6167(4)$ $7006(4)$ $10616(2)$ $47(1)$ O(4B) $2204(2)$ $7204(2)$ $9763(1)$ $16(1)$ C(4B) $4724(3)$ $5556(3)$ $10399(1)$ $25(1)$ C(5B) $3900(3)$ $4875(3)$ $10334(1)$ $30(1)$ C(6B) $995(3)$ $5966(3)$ $10015(1)$ $21(1)$ C(7B) $13(4)$ $6356(4)$ $9889(2)$ $45(1)$ C(7B) $13(4)$ $6356(4)$ $9889(2)$ $45(1)$ C(7B) $13(4)$ $6356(4)$ $9889(2)$ $45(1)$ C(10B) $503(4)$ $4340(3)$ $10311(1)$ $45(1)$ C(11B) $2726(3)$ $8094(3)$ $9809(1)$ $14(1)$ C(12B) $3038(3)$ $8154(3)$ $10256(1)$ $16(1)$ C(14B) $2552(3)$ $8053(3)$ $10992(1)$ $15(1)$ C(15B) $3561(3)$ $8055(3)$ $9510(1)$ $16(1)$ C(16B) $4497(3)$ $8308(3)$ $9614(1)$ <td>C(37A)</td> <td>4651(4)</td> <td>4480(3)</td> <td>6853(1)</td> <td>38(1)</td>	C(37A)	4651(4)	4480(3)	6853(1)	38(1)
O(1B) 3702(2) 7412(2) 10337(1) 14(1) C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(2B) 5490(3) 6756(3) 10875(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(3B) 6167(4) 7006(4) 10616(2) 47(1) O(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(4B) 4724(3) 5556(3) 10399(1) 25(1) C(5B) 3900(3) 4875(3) 10334(1) 30(1) C(6B) 995(3) 5966(3) 10015(1) 21(1) C(7B) 13(4) 6356(4) 9889(2) 45(1) C(7B) 13(4) 6356(3) 10376(1) 29(1) C(10B) 503(4) 4340(3)<	C(38A)	3809(3)	3993(3)	6951(1)	25(1)
C(1B) 4581(3) 6205(3) 10767(1) 24(1) B(1B) 3762(3) 6976(3) 10708(1) 18(1) O(2B) 3178(2) 7232(2) 11032(1) 16(1) C(2B) 5490(3) 6756(3) 10875(1) 26(1) B(2B) 1666(3) 6854(3) 10076(1) 15(1) O(3B) 1670(2) 7247(2) 10460(1) 20(1) C(3B) 6167(4) 7006(4) 10616(2) 47(1) O(4B) 2204(2) 7204(2) 9763(1) 16(1) C(4B) 4724(3) 5556(3) 10399(1) 25(1) C(5B) 3900(3) 4875(3) 10334(1) 30(1) C(6B) 995(3) 5966(3) 10015(1) 21(1) C(7B) 13(4) 6356(4) 9889(2) 45(1) C(8B) -708(4) 6489(4) 10127(2) 61(2) C(9B) 1016(3) 5282(3) 10376(1) 29(1) C(10B) 503(4) 4340(3	O(1B)	3702(2)	7412(2)	10337(1)	14(1)
B(1B)3762(3)6976(3)10708(1)18(1)O(2B)3178(2)7232(2)11032(1)16(1)C(2B)5490(3)6756(3)10875(1)26(1)B(2B)1666(3)6854(3)10076(1)15(1)O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)9510(1)16(1)C(15B)3561(3)8055(3)9325(1)21(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)894(1)20(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)968(1) <td>C(1B)</td> <td>4581(3)</td> <td>6205(3)</td> <td>10767(1)</td> <td>24(1)</td>	C(1B)	4581(3)	6205(3)	10767(1)	24(1)
O(2B)3178(2)7232(2)11032(1)16(1)C(2B)5490(3)6756(3)10875(1)26(1)B(2B)1666(3)6854(3)10076(1)15(1)O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8095(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	B(1B)	3762(3)	6976(3)	10708(1)	18(1)
C(2B)5490(3)6756(3)10875(1)26(1)B(2B)1666(3)6854(3)10076(1)15(1)O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)825(3)9325(1)21(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	O(2B)	3178(2)	7232(2)	11032(1)	16(1)
B(2B)1666(3)6854(3)10076(1)15(1)O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(2B)	5490(3)	6756(3)	10875(1)	26(1)
O(3B)1670(2)7247(2)10460(1)20(1)C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	B(2B)	1666(3)	6854(3)	10076(1)	15(1)
C(3B)6167(4)7006(4)10616(2)47(1)O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	O(3B)	1670(2)	7247(2)	10460(1)	20(1)
O(4B)2204(2)7204(2)9763(1)16(1)C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(3B)	6167(4)	7006(4)	10616(2)	47(1)
C(4B)4724(3)5556(3)10399(1)25(1)C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	O(4B)	2204(2)	7204(2)	9763(1)	16(1)
C(5B)3900(3)4875(3)10334(1)30(1)C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(4B)	4724(3)	5556(3)	10399(1)	25(1)
C(6B)995(3)5966(3)10015(1)21(1)C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(5B)	3900(3)	4875(3)	10334(1)	30(1)
C(7B)13(4)6356(4)9889(2)45(1)C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5222(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(6B)	995(3)	5966(3)	10015(1)	21(1)
C(8B)-708(4)6489(4)10127(2)61(2)C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(7B)	13(4)	6356(4)	9889(2)	45(1)
C(9B)1016(3)5282(3)10376(1)29(1)C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(8B)	-708(4)	6489(4)	10127(2)	61(2)
C(10B)503(4)4340(3)10311(1)45(1)C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(9B)	1016(3)	5282(3)	10376(1)	29(1)
C(11B)2726(3)8094(3)9809(1)14(1)C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(10B)	503(4)	4340(3)	10311(1)	45(1)
C(12B)3038(3)8154(3)10256(1)16(1)C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(17B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(11B)	2726(3)	8094(3)	9809(1)	14(1)
C(13B)2196(3)8096(3)10548(1)15(1)C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(12B)	3038(3)	8154(3)	10256(1)	16(1)
C(14B)2552(3)8053(3)10992(1)15(1)C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(13B)	2196(3)	8096(3)	10548(1)	15(1)
C(15B)3561(3)8055(3)9510(1)16(1)C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(14B)	2552(3)	8053(3)	10992(1)	15(1)
C(16B)4497(3)8308(3)9614(1)22(1)C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(15B)	3561(3)	8055(3)	9510(1)	16(1)
C(17B)5222(3)8285(3)9325(1)21(1)C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(16B)	4497(3)	8308(3)	9614(1)	22(1)
C(18B)5021(3)8029(3)8924(1)20(1)C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(17B)	5222(3)	8285(3)	9325(1)	21(1)
C(19B)4099(3)7781(3)8814(1)24(1)C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(18B)	5021(3)	8029(3)	8924(1)	20(1)
C(20B)3376(3)7802(3)9107(1)20(1)C(21B)2059(3)8916(3)9698(1)15(1)	C(19B)	4099(3)	7781(3)	8814(1)	24(1)
C(21B) 2059(3) 8916(3) 9698(1) 15(1)	C(20B)	3376(3)	7802(3)	9107(1)	20(1)
	C(21B)	2059(3)	8916(3)	9698(1)	15(1)

Experimentalteil

C(22B)	2400(3)	9864(3)	9724(1)	26(1)
C(23B)	1804(3)	10605(3)	9623(1)	28(1)
C(24B)	862(3)	10433(3)	9485(1)	27(1)
C(25B)	551(3)	9547(3)	9456(1)	31(1)
C(26B)	1125(3)	8774(3)	9563(1)	23(1)
C(27B)	1749(3)	7934(3)	11311(1)	18(1)
C(28B)	2008(3)	7944(3)	11724(1)	29(1)
C(29B)	1318(3)	7863(3)	12023(1)	30(1)
C(30B)	365(3)	7773(3)	11919(1)	26(1)
C(31B)	114(3)	7760(3)	11520(1)	29(1)
C(32B)	794(3)	7815(3)	11210(1)	26(1)
C(33B)	3100(3)	8975(3)	11092(1)	15(1)
C(34B)	4045(3)	8951(3)	11211(1)	26(1)
C(35B)	4547(4)	9768(4)	11309(1)	35(1)
C(36B)	4074(4)	10657(3)	11274(1)	33(1)
C(37B)	3144(4)	10675(3)	11158(1)	30(1)
C(38B)	2640(3)	9846(3)	11072(1)	23(1)

Tabelle 23: Bindungslänge [A] und Winkel [deg] für 95a

O(1A)-B(1A) $1.374(5)$ $C(11A)-C(15A)$ $1.528(5)$ $O(1A)-C(11A)$ $1.438(4)$ $C(11A)-C(21A)$ $1.535(5)$ $O(1A)-C(1A)$ $1.438(4)$ $C(11A)-C(12A)$ $1.547(4)$ $C(1A)-C(2A)$ $1.490(6)$ $C(12A)-C(13A)$ $1.526(4)$ $C(1A)-C(4A)$ $1.541(6)$ $C(12A)-H(12A)$ 1.0000 $C(1A)-B(1A)$ $1.564(6)$ $C(13A)-C(14A)$ $1.524(4)$ $C(1A)-H(1A)$ 1.0000 $C(13A)-H(13A)$ 1.0000 $B(1A)-O(2A)$ $1.366(5)$ $C(11A)-H(12A)$ 1.0000
O(1A)-B(1A) $1.374(5)$ $C(11A)-C(21A)$ $1.535(5)$ $O(1A)-C(11A)$ $1.438(4)$ $C(11A)-C(12A)$ $1.547(4)$ $C(1A)-C(2A)$ $1.490(6)$ $C(12A)-C(13A)$ $1.526(4)$ $C(1A)-C(4A)$ $1.541(6)$ $C(12A)-H(12A)$ 1.0000 $C(1A)-B(1A)$ $1.564(6)$ $C(13A)-C(14A)$ $1.524(4)$ $C(1A)-H(1A)$ 1.0000 $C(13A)-H(13A)$ 1.0000 $B(1A)-O(2A)$ $1.366(5)$ $O(11A)-D(12A)$ $O(12A)-H(12A)$
O(1A)-C(11A) $1.438(4)$ $C(11A)-C(12A)$ $1.547(4)$ $C(1A)-C(2A)$ $1.490(6)$ $C(12A)-C(13A)$ $1.526(4)$ $C(1A)-C(4A)$ $1.541(6)$ $C(12A)-H(12A)$ 1.0000 $C(1A)-B(1A)$ $1.564(6)$ $C(13A)-C(14A)$ $1.524(4)$ $C(1A)-H(1A)$ 1.0000 $C(13A)-H(13A)$ 1.0000 $B(1A)-O(2A)$ $1.366(5)$ $O(14A)-B(12A)$ 1.0000
C(1A)-C(2A)1.490(6) $C(12A)-C(13A)$ 1.526(4) $C(1A)-C(4A)$ 1.541(6) $C(12A)-H(12A)$ 1.0000 $C(1A)-B(1A)$ 1.564(6) $C(13A)-C(14A)$ 1.524(4) $C(1A)-H(1A)$ 1.0000 $C(13A)-H(13A)$ 1.0000 $B(1A)-Q(2A)$ 1.366(5) $C(12A)-H(12A)$ 1.0000
C(1A)-C(4A)1.541(6)C(12A)-H(12A)1.0000C(1A)-B(1A)1.564(6)C(13A)-C(14A)1.524(4)C(1A)-H(1A)1.0000C(13A)-H(13A)1.0000B(1A)-Q(2A)1.366(5)C(12A)-H(12A)1.0000
C(1A)-B(1A)1.564(6)C(13A)-C(14A)1.524(4)C(1A)-H(1A)1.0000C(13A)-H(13A)1.0000B(1A)-Q(2A)1.366(5)C(13A)-H(13A)1.0000
C(1A)-H(1A) 1.0000 B(1A)-Q(2A) 1.366(5) C(13A)-H(13A) 1.0000
B(1A)-O(2A) 1.366(5)
C(14A)-C(27A) 1.537(5)
O(2A)-C(13A) 1.434(4) C(14A)-C(33A) 1.540(5)
B(2A)-O(4A) 1.362(5) C(15A)-C(20A) 1.386(5)
B(2A)-O(3A) 1.388(5) C(15A)-C(16A) 1.413(5)
B(2A)-C(6A) 1.573(6) C(16A)-C(17A) 1.389(5)
C(2A)-C(3A) 1.317(6) C(16A)-H(16A) 0.9500
C(2A)-H(2A) 0.9500 C(17A)-C(18A) 1.387(6)
O(3A)-C(14A) 1.431(4) C(17A)-H(17A) 0.9500
C(3A)-H(3A1) 0.9500 C(18A)-C(19A) 1.377(6)
C(3A)-H(3A2) 0.9500 C(18A)-H(18A) 0.9500
O(4A)-C(12A) 1.417(4) C(19A)-C(20A) 1.380(5)
C(4A)-C(5A) 1.512(6) C(19A)-H(19A) 0.9500
C(4A)-H(4A1) 0.9900 C(20A)-H(20A) 0.9500
C(4A)-H(4A2) 0.9900 C(21A)-C(22A) 1.381(5)
C(5A)-H(5A1) 0.9800 C(21A)-C(26A) 1.387(6)
C(5A)-H(5A2) 0.9800 C(22A)-C(23A) 1.381(6)
C(5A)-H(5A3) 0.9800 C(22A)-H(22A) 0.9500
C(6A)-C(7A) 1.509(6) C(23A)-C(24A) 1.414(8)
C(6A)-C(9A) 1.536(5) C(23A)-H(23A) 0.9500
C(6A)-H(6A) 1.0000 C(24A)-C(25A) 1.357(7)
C(7A)-C(8A) 1.316(7) C(24A)-H(24A) 0.9500
C(7A)-H(7A) 0.9500 C(25A)-C(26A) 1.375(6)
C(8A)-H(8A1) 0.9500 C(25A)-H(25A) 0.9500
C(8A)-H(8A2) 0.9500 C(26A)-H(26A) 0.9500
C(9A)-C(10A) 1.504(6) C(27A)-C(28A) 1.363(6)
C(9A)-H(9A1) 0.9900 C(27A)-C(32A) 1.381(5)
C(9A)-H(9A2) 0.9900 C(28A)-C(29A) 1.407(5)
C(10A)-H(10A) 0.9800 C(28A)-H(28A) 0.9500
C(10A)-H(10B) 0.9800 C(29A)-C(30A) 1.375(6)

C(29A)-H(29A)	0.9500	C(5B)-H(5B1)	0.9800
C(30A)-C(31A)	1.362(6)	C(5B)-H(5B2)	0.9800
C(30A)-H(30A)	0.9500	C(5B)-H(5B3)	0.9800
C(31A)-C(32A)	1.406(5)	C(6B)-C(9B)	1.523(5)
C(31A)-H(31A)	0.9500	C(6B)-C(7B)	1.535(7)
C(32A)-H(32A)	0.9500	C(6B)-H(6B)	1.0000
C(33A)-C(34A)	1.382(6)	C(7B)-C(8B)	1.289(7)
C(33A)-C(38A)	1.387(6)	C(7B)-H(7B)	0.9500
C(34A)-C(35A)	1.399(7)	C(8B)-H(8B1)	0.9500
C(34A)-H(34A)	0.9500	C(8B)-H(8B2)	0.9500
C(35A)-C(36A)	1.372(8)	C(9B)-C(10B)	1.516(6)
C(35A)-H(35A)	0.9500	C(9B)-H(9B1)	0.9900
C(36A)-C(37A)	1.333(8)	C(9B)-H(9B2)	0.9900
C(36A)-H(36A)	0.9500	C(10B)-H(10D)	0.9800
C(37A)-C(38A)	1.399(6)	C(10B)-H(10E)	0.9800
C(37A)-H(37A)	0.9500	C(10B)-H(10F)	0.9800
C(38A)-H(38A)	0.9500	C(11B)-C(21B)	1.526(5)
O(1B)-B(1B)	1.366(5)	C(11B)-C(15B)	1.526(5)
O(1B)-C(12B)	1.418(4)	C(11B)-C(12B)	1.531(5)
C(1B)-C(4B)	1.523(5)	C(12B)-C(13B)	1.521(5)
C(1B)-C(2B)	1.529(6)	C(12B)-H(12B)	1.0000
C(1B)-B(1B)	1.585(6)	C(13B)-C(14B)	1.541(5)
C(1B)-H(1B)	1.0000	C(13B)-H(13B)	1.0000
B(1B)-O(2B)	1.387(5)	C(14B)-C(33B)	1.536(5)
O(2B)-C(14B)	1.450(5)	C(14B)-C(27B)	1.545(5)
C(2B)-C(3B)	1.320(6)	C(15B)-C(20B)	1.393(5)
C(2B)-H(2B)	0.9500	C(15B)-C(16B)	1.399(6)
B(2B)-O(4B)	1.365(5)	C(16B)-C(17B)	1.389(5)
B(2B)-O(3B)	1.375(5)	C(16B)-H(16B)	0.9500
B(2B)-C(6B)	1.570(6)	C(17B)-C(18B)	1.394(5)
O(3B)-C(13B)	1.426(4)	C(17B)-H(17B)	0.9500
C(3B)-H(3B1)	0.9500	C(18B)-C(19B)	1.384(6)
C(3B)-H(3B2)	0.9500	C(18B)-H(18B)	0.9500
O(4B)-C(11B)	1.451(5)	C(19B)-C(20B)	1.396(6)
C(4B)-C(5B)	1.511(6)	C(19B)-H(19B)	0.9500
C(4B)-H(4B1)	0.9900	C(20B)-H(20B)	0.9500
C(4B)-H(4B2)	0.9900	C(21B)-C(26B)	1.393(6)

C(22B)-C(23B)	1.371(6)	B(1A)-C(1A)-H(1A)	109.8
C(22B)-H(22B)	0.9500	O(2A)-B(1A)-O(1A)	121.3(4)
C(23B)-C(24B)	1.414(7)	O(2A)-B(1A)-C(1A)	117.2(4)
C(23B)-H(23B)	0.9500	O(1A)-B(1A)-C(1A)	121.6(3)
C(24B)-C(25B)	1.317(7)	B(1A)-O(2A)-C(13A)	122.9(3)
C(24B)-H(24B)	0.9500	O(4A)-B(2A)-O(3A)	121.9(4)
C(25B)-C(26B)	1.392(6)	O(4A)-B(2A)-C(6A)	117.6(3)
C(25B)-H(25B)	0.9500	O(3A)-B(2A)-C(6A)	120.5(3)
C(26B)-H(26B)	0.9500	C(3A)-C(2A)-C(1A)	125.2(4)
C(27B)-C(32B)	1.387(6)	C(3A)-C(2A)-H(2A)	117.4
C(27B)-C(28B)	1.402(5)	C(1A)-C(2A)-H(2A)	117.4
C(28B)-C(29B)	1.383(6)	B(2A)-O(3A)-C(14A)	119.6(3)
C(28B)-H(28B)	0.9500	C(2A)-C(3A)-H(3A1)	120.0
C(29B)-C(30B)	1.382(6)	C(2A)-C(3A)-H(3A2)	120.0
C(29B)-H(29B)	0.9500	H(3A1)-C(3A)-H(3A2)	120.0
C(30B)-C(31B)	1.357(6)	B(2A)-O(4A)-C(12A)	122.0(3)
C(30B)-H(30B)	0.9500	C(5A)-C(4A)-C(1A)	111.7(4)
C(31B)-C(32B)	1.396(6)	C(5A)-C(4A)-H(4A1)	109.3
C(31B)-H(31B)	0.9500	C(1A)-C(4A)-H(4A1)	109.3
C(32B)-H(32B)	0.9500	C(5A)-C(4A)-H(4A2)	109.3
C(33B)-C(34B)	1.379(6)	C(1A)-C(4A)-H(4A2)	109.3
C(33B)-C(38B)	1.380(6)	H(4A1)-C(4A)-H(4A2)	107.9
C(34B)-C(35B)	1.380(6)	C(4A)-C(5A)-H(5A1)	109.5
C(34B)-H(34B)	0.9500	C(4A)-C(5A)-H(5A2)	109.5
C(35B)-C(36B)	1.413(7)	H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	109.5
C(35B)-H(35B)	0.9500	C(4A)-C(5A)-H(5A3)	109.5
C(36B)-C(37B)	1.356(7)	H(5A1)-C(5A)-H(5A3)	109.5
C(36B)-H(36B)	0.9500	H(5A2)-C(5A)-H(5A3)	109.5
C(37B)-C(38B)	1.387(6)	C(7A)-C(6A)-C(9A)	113.6(3)
C(37B)-H(37B)	0.9500	C(7A)-C(6A)-B(2A)	104.9(3)
C(38B)-H(38B)	0.9500	C(9A)-C(6A)-B(2A)	112.3(3)
B(1A)-O(1A)-C(11A)	120.4(3)	C(7A)-C(6A)-H(6A)	108.6
C(2A)-C(1A)-C(4A)	110.7(3)	C(9A)-C(6A)-H(6A)	108.6
C(2A)-C(1A)-B(1A)	105.3(3)	B(2A)-C(6A)-H(6A)	108.6
C(4A)-C(1A)-B(1A)	111.3(3)	C(8A)-C(7A)-C(6A)	125.8(4)
C(2A)-C(1A)-H(1A)	109.8	C(8A)-C(7A)-H(7A)	117.1

C(4A)-C(1A)-H(1A)

C(21B)-C(22B)

1.413(6)

109.8

C(6A)-C(7A)-H(7A)	117.1	O(3A)-C(14A)-C(33A)	109.7(3)
C(7A)-C(8A)-H(8A1)	120.0	C(13A)-C(14A)-C(33A)	108.7(3)
C(7A)-C(8A)-H(8A2)	120.0	C(27A)-C(14A)-C(33A)	110.4(3)
H(8A1)-C(8A)-H(8A2)	120.0	C(20A)-C(15A)-C(16A)	119.1(3)
C(10A)-C(9A)-C(6A)	113.6(3)	C(20A)-C(15A)-C(11A)	122.9(3)
C(10A)-C(9A)-H(9A1)	108.8	C(16A)-C(15A)-C(11A)	117.7(3)
C(6A)-C(9A)-H(9A1)	108.8	C(17A)-C(16A)-C(15A)	119.0(4)
C(10A)-C(9A)-H(9A2)	108.8	C(17A)-C(16A)-H(16A)	120.5
C(6A)-C(9A)-H(9A2)	108.8	C(15A)-C(16A)-H(16A)	120.5
H(9A1)-C(9A)-H(9A2)	107.7	C(18A)-C(17A)-C(16A)	121.5(4)
C(9A)-C(10A)-H(10A)	109.5	C(18A)-C(17A)-H(17A)	119.3
C(9A)-C(10A)-H(10B)	109.5	C(16A)-C(17A)-H(17A)	119.3
H(10A)-C(10A)-H(10B)	109.5	C(19A)-C(18A)-C(17A)	118.6(4)
C(9A)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(19A)-C(18A)-H(18A)	120.7
H(10A)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(17A)-C(18A)-H(18A)	120.7
H(10B)-C(10A)-H(10C)	109.5	C(18A)-C(19A)-C(20A)	121.5(4)
O(1A)-C(11A)-C(15A)	108.2(3)	C(18A)-C(19A)-H(19A)	119.3
O(1A)-C(11A)-C(21A)	108.3(3)	C(20A)-C(19A)-H(19A)	119.3
C(15A)-C(11A)-C(21A)	109.4(3)	C(19A)-C(20A)-C(15A)	120.3(4)
O(1A)-C(11A)-C(12A)	108.5(3)	C(19A)-C(20A)-H(20A)	119.9
C(15A)-C(11A)-C(12A)	112.0(3)	C(15A)-C(20A)-H(20A)	119.9
C(21A)-C(11A)-C(12A)	110.4(3)	C(22A)-C(21A)-C(26A)	117.7(3)
O(4A)-C(12A)-C(13A)	110.5(3)	C(22A)-C(21A)-C(11A)	121.5(4)
O(4A)-C(12A)-C(11A)	107.7(3)	C(26A)-C(21A)-C(11A)	120.8(3)
C(13A)-C(12A)-C(11A)	110.7(3)	C(21A)-C(22A)-C(23A)	121.9(4)
O(4A)-C(12A)-H(12A)	109.3	C(21A)-C(22A)-H(22A)	119.1
C(13A)-C(12A)-H(12A)	109.3	C(23A)-C(22A)-H(22A)	119.1
C(11A)-C(12A)-H(12A)	109.3	C(22A)-C(23A)-C(24A)	118.8(4)
O(2A)-C(13A)-C(14A)	109.2(3)	C(22A)-C(23A)-H(23A)	120.6
O(2A)-C(13A)-C(12A)	110.3(3)	C(24A)-C(23A)-H(23A)	120.6
C(14A)-C(13A)-C(12A)	110.7(3)	C(25A)-C(24A)-C(23A)	119.4(4)
O(2A)-C(13A)-H(13A)	108.9	C(25A)-C(24A)-H(24A)	120.3
C(14A)-C(13A)-H(13A)	108.9	C(23A)-C(24A)-H(24A)	120.3
C(12A)-C(13A)-H(13A)	108.9	C(24A)-C(25A)-C(26A)	120.8(5)
O(3A)-C(14A)-C(13A)	108.6(3)	C(24A)-C(25A)-H(25A)	119.6
O(3A)-C(14A)-C(27A)	107.1(3)	C(26A)-C(25A)-H(25A)	119.6
C(13A)-C(14A)-C(27A)	112.3(3)	C(25A)-C(26A)-C(21A)	121.4(4)

C(25A)-C(26A)-H(26A)	119.3	C(37A)-C(38A)-H(38A)	120.9
C(21A)-C(26A)-H(26A)	119.3	B(1B)-O(1B)-C(12B)	122.3(3)
C(28A)-C(27A)-C(32A)	119.4(3)	C(4B)-C(1B)-C(2B)	112.0(3)
C(28A)-C(27A)-C(14A)	122.6(3)	C(4B)-C(1B)-B(1B)	113.9(3)
C(32A)-C(27A)-C(14A)	117.9(3)	C(2B)-C(1B)-B(1B)	106.7(3)
C(27A)-C(28A)-C(29A)	120.9(4)	C(4B)-C(1B)-H(1B)	108.0
C(27A)-C(28A)-H(28A)	119.5	C(2B)-C(1B)-H(1B)	108.0
C(29A)-C(28A)-H(28A)	119.5	B(1B)-C(1B)-H(1B)	108.0
C(30A)-C(29A)-C(28A)	119.6(4)	O(1B)-B(1B)-O(2B)	122.2(4)
C(30A)-C(29A)-H(29A)	120.2	O(1B)-B(1B)-C(1B)	117.1(4)
C(28A)-C(29A)-H(29A)	120.2	O(2B)-B(1B)-C(1B)	120.6(3)
C(31A)-C(30A)-C(29A)	119.6(4)	B(1B)-O(2B)-C(14B)	119.3(3)
C(31A)-C(30A)-H(30A)	120.2	C(3B)-C(2B)-C(1B)	125.6(4)
C(29A)-C(30A)-H(30A)	120.2	C(3B)-C(2B)-H(2B)	117.2
C(30A)-C(31A)-C(32A)	120.8(4)	C(1B)-C(2B)-H(2B)	117.2
C(30A)-C(31A)-H(31A)	119.6	O(4B)-B(2B)-O(3B)	123.0(4)
C(32A)-C(31A)-H(31A)	119.6	O(4B)-B(2B)-C(6B)	121.1(3)
C(27A)-C(32A)-C(31A)	119.6(4)	O(3B)-B(2B)-C(6B)	115.8(3)
C(27A)-C(32A)-H(32A)	120.2	B(2B)-O(3B)-C(13B)	121.3(3)
C(31A)-C(32A)-H(32A)	120.2	C(2B)-C(3B)-H(3B1)	120.0
C(34A)-C(33A)-C(38A)	120.2(4)	C(2B)-C(3B)-H(3B2)	120.0
C(34A)-C(33A)-C(14A)	120.2(4)	H(3B1)-C(3B)-H(3B2)	120.0
C(38A)-C(33A)-C(14A)	119.5(4)	B(2B)-O(4B)-C(11B)	120.3(3)
C(33A)-C(34A)-C(35A)	118.6(5)	C(5B)-C(4B)-C(1B)	112.8(4)
C(33A)-C(34A)-H(34A)	120.7	C(5B)-C(4B)-H(4B1)	109.0
C(35A)-C(34A)-H(34A)	120.7	C(1B)-C(4B)-H(4B1)	109.0
C(36A)-C(35A)-C(34A)	121.3(5)	C(5B)-C(4B)-H(4B2)	109.0
C(36A)-C(35A)-H(35A)	119.3	C(1B)-C(4B)-H(4B2)	109.0
C(34A)-C(35A)-H(35A)	119.3	H(4B1)-C(4B)-H(4B2)	107.8
C(37A)-C(36A)-C(35A)	119.0(5)	C(4B)-C(5B)-H(5B1)	109.5
C(37A)-C(36A)-H(36A)	120.5	C(4B)-C(5B)-H(5B2)	109.5
C(35A)-C(36A)-H(36A)	120.5	H(5B1)-C(5B)-H(5B2)	109.5
C(36A)-C(37A)-C(38A)	122.6(5)	C(4B)-C(5B)-H(5B3)	109.5
C(36A)-C(37A)-H(37A)	118.7	H(5B1)-C(5B)-H(5B3)	109.5
C(38A)-C(37A)-H(37A)	118.7	H(5B2)-C(5B)-H(5B3)	109.5
C(33A)-C(38A)-C(37A)	118.3(4)	C(9B)-C(6B)-C(7B)	116.8(4)
C(33A)-C(38A)-H(38A)	120.9	C(9B)-C(6B)-B(2B)	112.7(3)

C(7B)-C(6B)-B(2B)	106.7(3)	O(3B)-C(13B)-H(13B)	109.7
C(9B)-C(6B)-H(6B)	106.7	C(12B)-C(13B)-H(13B)	109.7
C(7B)-C(6B)-H(6B)	106.7	C(14B)-C(13B)-H(13B)	109.7
B(2B)-C(6B)-H(6B)	106.7	O(2B)-C(14B)-C(33B)	110.2(3)
C(8B)-C(7B)-C(6B)	126.1(5)	O(2B)-C(14B)-C(13B)	108.2(3)
C(8B)-C(7B)-H(7B)	117.0	C(33B)-C(14B)-C(13B)	109.3(3)
C(6B)-C(7B)-H(7B)	117.0	O(2B)-C(14B)-C(27B)	107.0(3)
C(7B)-C(8B)-H(8B1)	120.0	C(33B)-C(14B)-C(27B)	107.9(3)
C(7B)-C(8B)-H(8B2)	120.0	C(13B)-C(14B)-C(27B)	114.1(3)
H(8B1)-C(8B)-H(8B2)	120.0	C(20B)-C(15B)-C(16B)	118.0(3)
C(10B)-C(9B)-C(6B)	115.2(3)	C(20B)-C(15B)-C(11B)	118.5(4)
C(10B)-C(9B)-H(9B1)	108.5	C(16B)-C(15B)-C(11B)	123.4(3)
C(6B)-C(9B)-H(9B1)	108.5	C(17B)-C(16B)-C(15B)	120.7(4)
C(10B)-C(9B)-H(9B2)	108.5	C(17B)-C(16B)-H(16B)	119.6
C(6B)-C(9B)-H(9B2)	108.5	C(15B)-C(16B)-H(16B)	119.6
H(9B1)-C(9B)-H(9B2)	107.5	C(16B)-C(17B)-C(18B)	120.3(4)
C(9B)-C(10B)-H(10D)	109.5	C(16B)-C(17B)-H(17B)	119.8
C(9B)-C(10B)-H(10E)	109.5	C(18B)-C(17B)-H(17B)	119.8
H(10D)-C(10B)-H(10E)	109.5	C(19B)-C(18B)-C(17B)	119.8(3)
C(9B)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(19B)-C(18B)-H(18B)	120.1
H(10D)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(17B)-C(18B)-H(18B)	120.1
H(10E)-C(10B)-H(10F)	109.5	C(18B)-C(19B)-C(20B)	119.5(4)
O(4B)-C(11B)-C(21B)	108.3(3)	C(18B)-C(19B)-H(19B)	120.3
O(4B)-C(11B)-C(15B)	106.7(3)	C(20B)-C(19B)-H(19B)	120.3
C(21B)-C(11B)-C(15B)	109.9(3)	C(15B)-C(20B)-C(19B)	121.6(4)
O(4B)-C(11B)-C(12B)	106.9(3)	C(15B)-C(20B)-H(20B)	119.2
C(21B)-C(11B)-C(12B)	111.2(3)	C(19B)-C(20B)-H(20B)	119.2
C(15B)-C(11B)-C(12B)	113.5(3)	C(26B)-C(21B)-C(22B)	118.1(4)
O(1B)-C(12B)-C(13B)	110.5(3)	C(26B)-C(21B)-C(11B)	122.8(4)
O(1B)-C(12B)-C(11B)	109.1(3)	C(22B)-C(21B)-C(11B)	119.1(3)
C(13B)-C(12B)-C(11B)	112.3(3)	C(23B)-C(22B)-C(21B)	119.3(4)
O(1B)-C(12B)-H(12B)	108.3	C(23B)-C(22B)-H(22B)	120.4
C(13B)-C(12B)-H(12B)	108.3	C(21B)-C(22B)-H(22B)	120.4
C(11B)-C(12B)-H(12B)	108.3	C(22B)-C(23B)-C(24B)	121.1(4)
O(3B)-C(13B)-C(12B)	108.4(3)	C(22B)-C(23B)-H(23B)	119.5
O(3B)-C(13B)-C(14B)	109.0(3)	C(24B)-C(23B)-H(23B)	119.5
C(12B)-C(13B)-C(14B)	110.3(3)	C(25B)-C(24B)-C(23B)	119.4(4)

C(25B)-C(24B)-H(24B)	120.3
C(23B)-C(24B)-H(24B)	120.3
C(24B)-C(25B)-C(26B)	121.5(4)
C(24B)-C(25B)-H(25B)	119.2
C(26B)-C(25B)-H(25B)	119.2
C(25B)-C(26B)-C(21B)	120.7(4)
C(25B)-C(26B)-H(26B)	119.7
C(21B)-C(26B)-H(26B)	119.7
C(32B)-C(27B)-C(28B)	118.8(4)
C(32B)-C(27B)-C(14B)	123.5(3)
C(28B)-C(27B)-C(14B)	117.8(4)
C(29B)-C(28B)-C(27B)	120.4(4)
C(29B)-C(28B)-H(28B)	119.8
C(27B)-C(28B)-H(28B)	119.8
C(30B)-C(29B)-C(28B)	120.3(4)
C(30B)-C(29B)-H(29B)	119.9
C(28B)-C(29B)-H(29B)	119.9
C(31B)-C(30B)-C(29B)	119.4(4)
C(31B)-C(30B)-H(30B)	120.3
C(29B)-C(30B)-H(30B)	120.3
C(30B)-C(31B)-C(32B)	121.7(4)
C(30B)-C(31B)-H(31B)	119.1
C(32B)-C(31B)-H(31B)	119.1
C(27B)-C(32B)-C(31B)	119.3(4)
C(27B)-C(32B)-H(32B)	120.4
C(31B)-C(32B)-H(32B)	120.4
C(34B)-C(33B)-C(38B)	118.9(4)
C(34B)-C(33B)-C(14B)	121.2(4)
C(38B)-C(33B)-C(14B)	119.9(3)
C(33B)-C(34B)-C(35B)	122.2(5)
C(33B)-C(34B)-H(34B)	118.9
C(35B)-C(34B)-H(34B)	118.9
C(34B)-C(35B)-C(36B)	118.2(4)
C(34B)-C(35B)-H(35B)	120.9
C(36B)-C(35B)-H(35B)	120.9
C(37B)-C(36B)-C(35B)	119.2(4)
C(37B)-C(36B)-H(36B)	120.4

C(35B)-C(36B)-H(36B)	120.4
C(36B)-C(37B)-C(38B)	122.0(4)
C(36B)-C(37B)-H(37B)	119.0
C(38B)-C(37B)-H(37B)	119.0
C(33B)-C(38B)-C(37B)	119.4(4)
C(33B)-C(38B)-H(38B)	120.3
C(37B)-C(38B)-H(38B)	120.3

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1A)	12(1)	16(1)	16(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
C(1A)	26(2)	18(2)	18(2)	2(1)	-4(2)	-8(2)
B(1A)	14(2)	21(2)	19(2)	3(2)	-4(2)	2(2)
O(2A)	24(2)	10(1)	18(1)	-6(1)	6(1)	-9(1)
B(2A)	25(3)	13(2)	14(2)	-1(2)	1(2)	-4(2)
C(2A)	28(2)	18(2)	41(2)	-1(2)	7(2)	-8(2)
O(3A)	18(1)	19(2)	14(1)	-3(1)	0(1)	7(1)
C(3A)	40(3)	35(3)	40(2)	10(2)	5(2)	2(2)
O(4A)	19(1)	9(1)	20(1)	-6(1)	-2(1)	-(-) 6(1)
C(4A)	43(3)	30(3)	19(2)	0(2)	2(2)	-13(2)
C(5A)	43(3)	70(4)	31(2)	2(2)	-1(2)	-26(3)
C(6A)	21(2)	17(2)	13(2)	-2(1)	-4(1)	7(2)
C(7A)	34(3)	33(3)	35(2)	8(2)	2(2)	16(2)
C(8A)	46(3)	23(3)	49(3)	1(2)	1(2)	-7(2)
C(9A)	26(2)	24(2)	17(2)	5(2)	-5(2)	-2(2)
C(10A)	48(3)	36(3)	24(2)	1(2)	7(2)	-3(2)
C(11A)	6(2)	13(2)	12(2)	2(1)	2(1)	-5(2)
C(12A)	16(2)	12(2)	9(1)	-1(1)	1(1)	5(2)
C(13A)	14(2)	8(2)	12(2)	-3(1)	4(1)	5(2)
C(14A)	26(2)	6(2)	6(1)	2(1)	-1(1)	4(2)
C(15A)	6(2)	18(2)	18(2)	-5(1)	-2(1)	-2(2)
C(16A)	17(2)	23(2)	18(2)	-6(1)	0(1)	3(2)
C(17A)	17(2)	28(2)	21(2)	-4(2)	2(2)	6(2)
C(18A)	15(2)	21(2)	31(2)	-12(2)	-7(2)	8(2)
C(19A)	30(2)	18(2)	29(2)	-5(2)	-4(2)	-2(2)
C(20A)	17(2)	14(2)	23(2)	1(2)	-5(2)	2(2)
C(21A)	17(2)	15(2)	8(1)	-4(1)	-4(1)	6(2)
C(22A)	22(2)	21(2)	16(2)	1(2)	1(2)	3(2)
C(23A)	34(3)	19(2)	36(2)	1(2)	-7(2)	5(2)
C(24A)	47(3)	40(3)	21(2)	-2(2)	-6(2)	23(2)
C(25A)	15(2)	46(3)	30(2)	-8(2)	-6(2)	12(2)
C(26A)	18(2)	27(2)	19(2)	1(2)	-1(2)	6(2)
C(27A)	11(2)	20(2)	12(2)	-7(1)	4(1)	-3(2)
C(28A)	48(3)	20(2)	26(2)	-8(2)	4(2)	7(2)

Tabelle 24: Anisotroper Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für **95a**. Der anisotrope Verschiebungsfaktor Exponent hat die Form: -2 pi ^ 2 [h ^ 2 a * ^ 2 U11 + ... + 2 h k a * b * U12].
C(29A)	41(3)	17(2)	31(2)	-12(2)	9(2)	0(2)
C(30A)	23(2)	25(2)	27(2)	-18(2)	6(2)	-11(2)
C(31A)	35(3)	34(3)	24(2)	-19(2)	-7(2)	-3(2)
C(32A)	39(3)	11(2)	26(2)	-3(2)	-6(2)	4(2)
C(33A)	15(2)	19(2)	8(1)	-5(1)	3(1)	0(2)
C(34A)	32(2)	33(2)	30(2)	-9(2)	7(2)	7(2)
C(35A)	27(3)	74(4)	32(2)	-8(3)	4(2)	-5(3)
C(36A)	43(3)	48(3)	22(2)	-16(2)	6(2)	-27(3)
C(37A)	58(3)	24(2)	32(2)	-10(2)	16(2)	-19(2)
C(38A)	32(2)	13(2)	28(2)	4(2)	4(2)	-4(2)
O(1B)	18(2)	15(1)	10(1)	2(1)	-2(1)	6(1)
C(1B)	35(3)	22(2)	16(2)	2(2)	3(2)	10(2)
B(1B)	22(3)	12(2)	20(2)	6(2)	-1(2)	-3(2)
O(2B)	22(2)	9(1)	16(1)	1(1)	-3(1)	8(1)
C(2B)	25(2)	28(2)	26(2)	-2(2)	-9(2)	5(2)
B(2B)	4(2)	13(2)	27(2)	-2(2)	-5(2)	2(2)
O(3B)	20(2)	25(2)	16(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(3B)	40(3)	47(3)	54(3)	0(2)	-15(2)	-8(3)
O(4B)	19(2)	12(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	-3(1)
C(4B)	21(2)	28(2)	25(2)	-2(2)	2(2)	7(2)
C(5B)	30(3)	29(3)	31(2)	-7(2)	-2(2)	2(2)
C(6B)	23(2)	19(2)	19(2)	-8(1)	0(2)	-4(2)
C(7B)	44(3)	38(3)	52(3)	1(2)	2(2)	-11(2)
C(8B)	58(3)	66(3)	60(3)	-1(3)	1(3)	-14(3)
C(9B)	39(3)	20(2)	26(2)	4(2)	0(2)	-16(2)
C(10B)	66(4)	35(3)	34(2)	0(2)	5(2)	-20(3)
C(11B)	14(2)	10(2)	17(2)	-2(1)	-1(1)	0(2)
C(12B)	12(2)	18(2)	18(2)	1(1)	1(1)	0(2)
C(13B)	19(2)	6(2)	19(2)	2(1)	-3(2)	-3(2)
C(14B)	11(2)	16(2)	19(2)	2(1)	6(1)	6(2)
C(15B)	20(2)	13(2)	15(2)	4(1)	0(1)	8(2)
C(16B)	20(2)	21(2)	24(2)	-3(2)	1(2)	2(2)
C(17B)	19(2)	16(2)	29(2)	3(2)	1(2)	0(2)
C(18B)	17(2)	21(2)	24(2)	2(2)	11(2)	7(2)
C(19B)	32(3)	20(2)	21(2)	-3(2)	5(2)	-1(2)
C(20B)	20(2)	18(2)	22(2)	-4(2)	3(2)	-5(2)
C(21B)	23(2)	13(2)	9(1)	2(1)	2(1)	2(2)

Experimentalteil

C(22B)	27(2)	23(2)	29(2)	1(2)	1(2)	1(2)
C(23B)	35(3)	17(2)	32(2)	4(2)	-3(2)	1(2)
C(24B)	28(3)	20(2)	34(2)	10(2)	7(2)	20(2)
C(25B)	20(2)	44(3)	29(2)	16(2)	-4(2)	7(2)
C(26B)	21(2)	22(2)	25(2)	2(2)	-1(2)	-2(2)
C(27B)	17(2)	12(2)	26(2)	-1(1)	5(2)	-1(2)
C(28B)	30(3)	29(2)	28(2)	4(2)	5(2)	2(2)
C(29B)	35(3)	27(2)	28(2)	8(2)	10(2)	0(2)
C(30B)	32(3)	14(2)	34(2)	-3(2)	14(2)	-6(2)
C(31B)	19(2)	27(2)	39(2)	-8(2)	8(2)	-8(2)
C(32B)	30(3)	21(2)	26(2)	-9(2)	4(2)	-4(2)
C(33B)	19(2)	18(2)	7(1)	0(1)	3(1)	-1(2)
C(34B)	22(2)	31(3)	24(2)	-3(2)	6(2)	-2(2)
C(35B)	30(3)	54(3)	22(2)	-13(2)	4(2)	-18(2)
C(36B)	45(3)	28(3)	25(2)	-13(2)	11(2)	-21(2)
C(37B)	51(3)	15(2)	23(2)	-7(2)	4(2)	-8(2)
C(38B)	31(2)	12(2)	27(2)	-2(2)	-9(2)	3(2)

 Tabelle 25: Wasserstoff-Koordinaten (x 10 ^ 4) und isotropen Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für 95a.

	х	у	Z	U(eq)
H(1A)	774	886	8498	25
H(2A)	1562	-273	7857	35
H(3A1)	1632	-549	8696	46
H(3A2)	2014	-1291	8343	46
H(4A1)	-98	1665	7951	37
H(4A2)	367	934	7633	37
H(5A1)	-842	343	8286	72
H(5A2)	-431	-346	7938	72
H(5A3)	-1201	458	7826	72
H(6A)	767	4405	7163	20
H(7A)	1964	5497	7016	41
H(8A1)	1856	6099	7822	47
H(8A2)	2414	6640	7446	47
H(9A1)	910	4850	8017	27
H(9A2)	139	5343	7725	27
H(10A)	188	3373	7934	55
H(10B)	-529	3798	7600	55

H(10C)	-618	4123	8067	55
H(12A)	3701	3398	7910	15
H(13A)	3624	1812	7700	14
H(16A)	2417	2819	9172	23
H(17A)	2425	4080	9638	26
H(18A)	2929	5607	9445	27
H(19A)	3499	5845	8786	31
H(20A)	3476	4623	8310	22
H(22A)	3000	998	8731	24
H(23A)	4258	-1	8915	36
H(24A)	5855	541	8826	43
H(25A)	6127	2034	8552	36
H(26A)	4867	3015	8374	26
H(28A)	3239	619	7305	37
H(29A)	3128	-629	6826	35
H(30A)	2615	-302	6165	30
H(31A)	2287	1254	5976	37
H(32A)	2415	2507	6452	31
H(34A)	4827	2032	7269	38
H(35A)	6199	2913	7097	53
H(36A)	6075	4461	6850	45
H(37A)	4606	5105	6741	46
H(38A)	3202	4280	6908	29
H(1B)	4408	5795	11005	29
H(2B)	5575	6933	11152	32
H(3B1)	6111	6844	10336	56
H(3B2)	6711	7349	10709	56
H(4B1)	4804	5955	10153	29
H(4B2)	5319	5183	10437	29
H(5B1)	3328	5237	10258	45
H(5B2)	3778	4521	10587	45
H(5B3)	4061	4425	10116	45
H(6B)	1250	5604	9775	25
H(7B)	-71	6514	9610	54
H(8B1)	-659	6341	10409	73
H(8B2)	-1290	6735	10020	73
H(9B1)	1692	5146	10445	34

H(9B2)	726	5608	10614	34
H(10D)	789	4005	10079	68
H(10E)	-174	4462	10256	68
H(10F)	564	3945	10556	68
H(12B)	3367	8781	10298	19
H(13B)	1775	8667	10511	18
H(16B)	4638	8497	9886	26
H(17B)	5857	8445	9401	26
H(18B)	5517	8026	8726	24
H(19B)	3960	7597	8542	29
H(20B)	2742	7641	9030	24
H(22B)	3036	9988	9811	32
H(23B)	2028	11244	9646	33
H(24B)	457	10952	9413	33
H(25B)	-80	9433	9361	37
H(26B)	877	8143	9545	27
H(28B)	2661	8007	11798	35
H(29B)	1500	7869	12302	36
H(30B)	-109	7722	12125	32
H(31B)	-543	7711	11449	34
H(32B)	605	7772	10932	31
H(34B)	4362	8351	11226	31
H(35B)	5193	9734	11397	42
H(36B)	4404	11236	11332	39
H(37B)	2829	11274	11135	35
H(38B)	1983	9878	11000	28

Tabelle 26: Torsionswinkel [deg] für 95a.

Tabelle 26: Torsionswinkel [deg] fü	ür 95a .	C(21A)-C(11A)-C(12A)-	-176.6(3)
C(11A)-O(1A)-B(1A)-		O(4A)	
O(2A)	-13.7(5)	O(1A)-C(11A)-C(12A)-	-56.0(4)
C(11A)-O(1A)-B(1A)-		C(13A)	
C(1A)	165.5(3)	C(15A)-C(11A)-C(12A)-	-175 3(3)
C(2A)-C(1A)-B(1A)-O(2A)	59 1(4)	C(13A)	
C(2A) C(1A) B(1A) O(2A)	61 0(5)	C(21A)-C(11A)-C(12A)-	62 5(4)
C(4A) - C(1A) - D(1A) - O(2A)	-01.0(3)	C(13A)	02.0(1)
C(2A)-C(1A)-B(1A)-O(1A)	-120.1(4)	B(1A)-O(2A)-C(13A)-	-147 2(3)
C(4A)-C(1A)-B(1A)-O(1A)	119.8(4)	C(14A)	=(0)
O(1A)-B(1A)-O(2A)-	6.3(6)	B(1A)-O(2A)-C(13A)-	-25 4(5)
C(13A)		C(12A)	2011(0)
C(1A)-B(1A)-O(2A)-	-172.9(3)	O(4A)-C(12A)-C(13A)-	-69 5(3)
C(13A)		O(2A)	00.0(0)
C(4A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	-135.8(4)	C(11A)-C(12A)-C(13A)-	49.6(4)
B(1A)-C(1A)-C(2A)-C(3A)	103.8(5)	O(2A)	
O(4A)-B(2A)-O(3A)-	-12 0(6)	O(4A)-C(12A)-C(13A)-	51 4(4)
C(14A)	12.0(0)	C(14A)	
C(6A)-B(2A)-O(3A)-	166 6(3)	C(11A)-C(12A)-C(13A)-	170.6(3)
C(14A)	100.0(0)	C(14A)	
O(3A)-B(2A)-O(4A)-	5 7(6)	B(2A)-O(3A)-C(14A)-	37.3(4)
C(12A)	0.1(0)	C(13A)	
C(6A)-B(2A)-O(4A)-	-172 8(3)	B(2A)-O(3A)-C(14A)-	158,7(3)
C(12A)	172.0(0)	C(27A)	
C(2A)-C(1A)-C(4A)-C(5A)	65.6(5)	B(2A)-O(3A)-C(14A)-	-81.5(4)
B(1A)-C(1A)-C(4A)-C(5A)	-177.6(4)	C(33A)	
O(4A)-B(2A)-C(6A)-C(7A)	84.0(4)	O(2A)-C(13A)-C(14A)-	64.9(3)
O(3A)-B(2A)-C(6A)-C(7A)	-94.7(4)	O(3A)	
O(4A)-B(2A)-C(6A)-C(9A)	-39.9(5)	C(12A)-C(13A)-C(14A)-	-56.7(4)
O(3A)-B(2A)-C(6A)-C(9A)	141 5(4)	O(3A)	()
C(9A)-C(6A)-C(7A)-C(8A)	26 7(6)	O(2A)-C(13A)-C(14A)-O(27A)	-53.4(4)
B(2A) C(6A) C(7A) C(8A)	20:7(0)	C(2/A)	
D(ZA) - C(0A) - C(1A) - C(0A)	-90.4(3)	C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(14A)-C(14A)	-174.9(3)
C(7A)-C(6A)-C(9A)-C(9A)-C(10A)	172.8(4)	C(2/A)	
C(10A) B(2A) C(6A) C(0A)		O(2A)-C(13A)-C(14A)-O(22A)	-175.8(3)
G(2A) - G(0A) - G(9A) - G(9A) - G(10A)	-68.4(4)	C(33A)	
$B(1A) \cap (1A) \cap (11A)$		C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(14A)-C(12A)	62.7(4)
C(15A)	159.9(3)	C(33A)	
B(1A) - O(1A) - C(11A) - C(1A) - C(O(1A)-O(11A)-O(15A)-O(15A)	-139.4(3)
C(214)	-81.6(4)	C(20A)	
B(1A) - O(1A) - C(11A) - C(1A)		C(21A)-C(11A)-C(15A)-C(20A)	102.9(4)
C(124)	38.2(4)	C(20A)	
B(2A) - O(AA) - C(12A) - C(1		C(12A)-C(11A)-C(15A)-C(20A)	-19.9(5)
C(134)	-26.1(5)	O(20A)	
B(2A) - O(AA) - C(12A) - C(1		O(1A)-O(11A)-O(15A)-O(16A)	47.1(4)
C(114)	-147.1(3)	C(10A)	
O(1A) - C(11A) - C(12A)		C(16A)	-70.6(4)
O(4A)	64.9(3)	O(10A) O(12A) O(11A) O(15A)	
C(15A)- $C(11A)$ - $C(12A)$ -		C(16A)	166.6(3)
O(4A)	-54.4(4)	C(10A) = C(15A) C(16A)	
		$C(17\Delta)$	2.3(6)

C(11A)-C(15A)-C(16A)-	176 1(2)	C(33A)-C(14A)-C(27A)-	72 8(4)
C(17A)	170.1(3)	C(32A)	-72.0(4)
C(15A)-C(16A)-C(17A)-	0 6(6)	C(32A)-C(27A)-C(28A)-	0 2(7)
C(18A)	-0.0(0)	C(29A)	-0.3(7)
C(16A)-C(17A)-C(18A)-	1 7(6)	C(14A)-C(27A)-C(28A)-	17E C(A)
C(19A)	-1.7(0)	C(29A)	-175.0(4)
C(17A)-C(18A)-C(19A)-	0.0(0)	C(27A)-C(28A)-C(29A)-	0.0(7)
C(20A)	2.3(0)	C(30A)	-0.8(7)
C(18A)-C(19A)-C(20A)-	0.7(6)	C(28A)-C(29A)-C(30A)-	4 6(7)
C(15A)	-0.7(6)	C(31A)	1.5(7)
C(16A)-C(15A)-C(20A)-	1 7(6)	C(29A)-C(30A)-C(31A)-	1 1(7)
C(19A)	-1.7(0)	C(32A)	-1.1(7)
C(11A)-C(15A)-C(20A)-	17E 1(1)	C(28A)-C(27A)-C(32A)-	0.7(6)
C(19A)	-175.1(4)	C(31A)	0.7(6)
O(1A)-C(11A)-C(21A)-	7 9(4)	C(14A)-C(27A)-C(32A)-	176 2(4)
C(22A)	-7.0(4)	C(31A)	170.2(4)
C(15A)-C(11A)-C(21A)-	100 9(4)	C(30A)-C(31A)-C(32A)-	0.0(7)
C(22A)	109.0(4)	C(27A)	0.0(7)
C(12A)-C(11A)-C(21A)-	106 E(2)	O(3A)-C(14A)-C(33A)-	171 7(2)
C(22A)	-120.5(3)	C(34A)	174.7(3)
O(1A)-C(11A)-C(21A)-	174 0(2)	C(13A)-C(14A)-C(33A)-	56 0(4)
C(26A)	174.9(3)	C(34A)	50.0(4)
C(15A)-C(11A)-C(21A)-	67 4(4)	C(27A)-C(14A)-C(33A)-	67 6(4)
C(26A)	-07.4(4)	C(34A)	-07.0(4)
C(12A)-C(11A)-C(21A)-	FC 2(4)	O(3A)-C(14A)-C(33A)-	$c \tau(A)$
C(26A)	50.3(4)	C(38A)	-0.7(4)
C(26A)-C(21A)-C(22A)-	2 5(5)	C(13A)-C(14A)-C(33A)-	175 1(2)
C(23A)	-2.5(5)	C(38A)	-125.4(5)
C(11A)-C(21A)-C(22A)-	170 0(3)	C(27A)-C(14A)-C(33A)-	111 1(1)
C(23A)	-179.9(3)	C(38A)	111.1(4)
C(21A)-C(22A)-C(23A)-	1 3(6)	C(38A)-C(33A)-C(34A)-	1 2(6)
C(24A)	1.5(0)	C(35A)	1.2(0)
C(22A)-C(23A)-C(24A)-	-0.2(6)	C(14A)-C(33A)-C(34A)-	179 9(4)
C(25A)	-0.2(0)	C(35A)	179.9(4)
C(23A)-C(24A)-C(25A)-	0 3(7)	C(33A)-C(34A)-C(35A)-	0 1(7)
C(26A)	0.0(7)	C(36A)	0.1(7)
C(24A)-C(25A)-C(26A)-	-1 6(7)	C(34A)-C(35A)-C(36A)-	-1 7(7)
C(21A)	1.0(7)	C(37A)	1.7(7)
C(22A)-C(21A)-C(26A)-	2 7(6)	C(35A)-C(36A)-C(37A)-	1 9(7)
C(25A)	2.1 (0)	C(38A)	1.0(1)
C(11A)-C(21A)-C(26A)-	-179 9(3)	C(34A)-C(33A)-C(38A)-	-1 0(6)
C(25A)		C(37A)	(0)
O(3A)-C(14A)-C(27A)-	-138 0(4)	C(14A)-C(33A)-C(38A)-	-179 7(3)
C(28A)		C(37A)	
C(13A)-C(14A)-C(27A)-	-18 9(5)	C(36A)-C(37A)-C(38A)-	-0.6(6)
C(28A)	1010(0)	C(33A)	0.0(0)
C(33A)-C(14A)-C(27A)-	102.6(4)	C(12B)-O(1B)-B(1B)-	-0.2(6)
C(28A)		O(2B)	
U(3A)-C(14A)-C(27A)-	46.6(4)	C(12B)-O(1B)-B(1B)-	-176,1(3)
C(32A)		C(1B)	
C(13A)-C(14A)-C(27A)-	165.8(3)	C(4B)-C(1B)-B(1B)-O(1B)	-40.7(5)
C(32A)			

C(2B)-C(1B)-B(1B)-O(1B)	83.4(4)	C(15B)-C(11B)-C(12B)-	-174 6(3)
C(4B)-C(1B)-B(1B)-O(2B)	143.4(4)	C(13B)	-174.0(3)
C(2B)-C(1B)-B(1B)-O(2B)	-92.6(4)	B(2B)-O(3B)-C(13B)-	-27.6(5)
O(1B)-B(1B)-O(2B)-	6 7(6)	C(12B)	(0)
C(14B)	-0.7(0)	B(2B)-O(3B)-C(13B)-	-147.7(3)
C(1B)-B(1B)-O(2B)-	160 1(1)		
C(14B)	103.1(+)	O(1B)-C(12B)-C(13B)-O(2D)	-67.2(4)
C(4B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	28.3(6)	O(3B)	
B(1B)-C(1B)-C(2B)-C(3B)	-96.9(5)	O(3R)	54.8(4)
O(4B)-B(2B)-O(3B)-	4 4(6)	O(1B) - C(12B) - C(13B) -	
C(13B)	1.1(0)	C(14B)	52.0(4)
C(6B)-B(2B)-O(3B)-	-175.5(3)	C(11B)-C(12B)-C(13B)-	
C(13B)		C(14B)	174.1(3)
O(3B)-B(2B)-O(4B)-	-7.7(5)	B(1B)-O(2B)-C(14B)-	04.0(4)
C(11B)		C(33B)	-84.2(4)
C(0B)-B(2B)-O(4B)-C(4B)-C(4B)-C(4B)	172.2(3)	B(1B)-O(2B)-C(14B)-	25 2(4)
C(1D)	160 5(2)	C(13B)	35.5(4)
C(2B)-C(1B)-C(4B)-C(5B)	109.3(3)	B(1B)-O(2B)-C(14B)-	158 7(3)
B(1B)-C(1B)-C(4B)-C(5B)	-09.4(3) 120 E(4)	C(27B)	100.7(0)
O(4B)-B(2B)-C(6B)-C(9B)	139.5(4)	O(3B)-C(13B)-C(14B)-	61 2(4)
O(3B)-B(2B)-C(6B)-C(9B)	-40.6(5)	O(2B)	•••=(•)
O(4B)- $B(2B)$ - $C(6B)$ - $C(7B)$	-91.0(4)	C(12B)-C(13B)-C(14B)-	-57.7(4)
O(3B)-B(2B)-C(6B)-C(7B)	88.9(4)	O(2B) $O(12B)$ $O(14B)$	()
C(9B)-C(6B)-C(7B)-C(8B)	29.1(7)	O(3B)-O(13B)-O(14B)-O(14B)-O(33B)	-178.7(3)
B(2B)-C(6B)-C(7B)-C(8B)	-97.9(6)	C(12B)-C(13B)-C(14B)-	
C(7B)-C(6B)-C(9B)-	64.7(5)	C(33B)	62.4(4)
		O(3B)-C(13B)-C(14B)-	57 0(4)
C(10B)	-171.2(4)	C(27B)	-57.8(4)
B(2B)-O(4B)-C(11B)-		C(12B)-C(13B)-C(14B)-	176 7(2)
C(21B)	-86.8(4)	C(27B)	-170.7(3)
B(2B)-O(4B)-C(11B)-	454.0(2)	O(4B)-C(11B)-C(15B)-	49 4(4)
C(15B)	154.9(3)	C(20B)	1011(1)
B(2B)-O(4B)-C(11B)-	33 1(4)	C(21B)-C(11B)-C(15B)-	-67.8(4)
C(12B)	00.1(+)	C(20B) C(12B) C(11B) C(15B)	
B(1B)-O(1B)-C(12B)-	-23.4(5)	C(20B)	166.9(3)
C(13B)		O(4B)-C(11B)-C(15B)-	
B(1B)-O(1B)-C(12B)-	-147.3(3)	C(16B)	-134.0(4)
O(1B) $O(1B)$ $O(12B)$		C(21B)-C(11B)-C(15B)-	100.0(4)
O(1B)	65.6(3)	C(16B)	108.8(4)
C(21B)-C(11B)-C(12B)-		C(12B)-C(11B)-C(15B)-	16 5(5)
O(1B)	-176.3(3)	C(16B)	-10.5(5)
C(15B)-C(11B)-C(12B)-		C(20B)-C(15B)-C(16B)-	-1.5(6)
O(1B)	-51.7(4)	C(17B)	1.0(0)
O(4B)-C(11B)-C(12B)-	57 2(1)	C(11B)-C(15B)-C(16B)-	-178.1(4)
C(13B)	-01.2(7)	U(1/B)	()
C(21B)-C(11B)-C(12B)-	60.8(4)	C(19B)-C(10B)-C(1/B)-	1.4(6)
C(13B)		C(16B)-C(17B)-C(18B)-	
		C(19B)	-1.2(6)
		- \ /	

C(17B)-C(18B)-C(19B)-	0.0(6)	C(27B)-C(28B)-C(29B)-	0.1(6)
C(20B)	0.9(6)	C(30B)	-0.1(6)
C(16B)-C(15B)-C(20B)-	1 3(6)	C(28B)-C(29B)-C(30B)-	0 4(7)
C(19B)	1.3(0)	C(31B)	0.4(7)
C(11B)-C(15B)-C(20B)-	170 0(2)	C(29B)-C(30B)-C(31B)-	1 2(7)
C(19B)	170.0(3)	C(32B)	1.3(7)
C(18B)-C(19B)-C(20B)-	1.0(6)	C(28B)-C(27B)-C(32B)-	2 4(6)
C(15B)	-1.0(0)	C(31B)	3.4(0)
O(4B)-C(11B)-C(21B)-	1 0(4)	C(14B)-C(27B)-C(32B)-	177 0(4)
C(26B)	-1.9(4)	C(31B)	-177.0(4)
C(15B)-C(11B)-C(21B)-	111 2(1)	C(30B)-C(31B)-C(32B)-	2 2(7)
C(26B)	114.2(4)	C(27B)	-3.2(7)
C(12B)-C(11B)-C(21B)-	110 1(4)	O(2B)-C(14B)-C(33B)-	1 5(1)
C(26B)	-119.1(4)	C(34B)	-1.5(4)
O(4B)-C(11B)-C(21B)-	170 2(2)	C(13B)-C(14B)-C(33B)-	120 3(4)
C(22B)	179.2(3)	C(34B)	-120.3(4)
C(15B)-C(11B)-C(21B)-	64 6(4)	C(27B)-C(14B)-C(33B)-	115 0(4)
C(22B)	-04.0(4)	C(34B)	115.0(4)
C(12B)-C(11B)-C(21B)-	62 0(4)	O(2B)-C(14B)-C(33B)-	170 0(3)
C(22B)	02.0(4)	C(38B)	179.9(3)
C(26B)-C(21B)-C(22B)-	0.8(6)	C(13B)-C(14B)-C(33B)-	61 0(4)
C(23B)	0.0(0)	C(38B)	01.0(4)
C(11B)-C(21B)-C(22B)-	179 8(4)	C(27B)-C(14B)-C(33B)-	-63 6(4)
C(23B)	173.0(+)	C(38B)	-03.0(+)
C(21B)-C(22B)-C(23B)-	-1 3(6)	C(38B)-C(33B)-C(34B)-	-0.2(6)
C(24B)	-1.0(0)	C(35B)	-0.2(0)
C(22B)-C(23B)-C(24B)-	0.6(7)	C(14B)-C(33B)-C(34B)-	-178 9(3)
C(25B)	0.0(1)	C(35B)	110.0(0)
C(23B)-C(24B)-C(25B)-	0 7(7)	C(33B)-C(34B)-C(35B)-	-1 7(6)
C(26B)		C(36B)	(0)
C(24B)-C(25B)-C(26B)-	-1 2(6)	C(34B)-C(35B)-C(36B)-	1 8(6)
C(21B)	=(*)	C(37B)	
C(22B)-C(21B)-C(26B)-	0.4(6)	C(35B)-C(36B)-C(37B)-	0.0(6)
C(25B)		C(38B)	
C(11B)-C(21B)-C(26B)-	-178.5(4)	C(34B)-C(33B)-C(38B)-	2.1(6)
C(25B)		C(37B)	
O(2B)-C(14B)-C(27B)-	-115.8(4)	C(14B)-C(33B)-C(38B)-	-179.2(3)
C(32B)		C(37B)	
C(33B)-C(14B)-C(27B)-	125.7(4)	C(36B)-C(37B)-C(38B)-	-2.0(6)
C(32B)	- ()	C(33B)	- (-)
C(13B)-C(14B)-C(27B)-	3,9(5)		
C(32B)	(-)		
O(2B)-C(14B)-C(27B)-	63.9(4)		
C(28B)			
C(33B)-C(14B)-C(27B)-	-54.7(5)		
C(13B)-C(14B)-C(27B)-	-176.4(3)		
U(32B)-U(27B)-U(28B)-	-1.8(6)		
C(23R)			
U(14B)-U(27B)-U(28B)-	178.5(4)		

178.5(4)

C(29B)

8.8.2. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (96a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 500 mg (84.0 mmol) Allylchlorid **91** 480 mg (98 % Ausbeute, 82.4 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 94:6) Allylboronsäureester **96a** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.45 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.87 (t, ³*J*_{5,4} = 7.4 Hz, 6 H, 5-H). 1.43 (dq, ²*J*_{4a,4b} = 13.3 Hz, ³*J*_{4a,5} = 7.5 Hz, ³*J*_{4a,3} = 7.5 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.64 (dqd, ²*J*_{4b,4a} = 13.5 Hz, ³*J*_{4b,5} = 7.6 Hz, ³*J*_{4b,3} = 6.4 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.78 (dd, ³*J*_{3,2} = 8.2 Hz, ³*J*_{3,4} = 6.4 Hz, 2 H, 3-H), 4.75 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.93 - 4.99 (m, 4 H, 1-H), 5.82 (ddd, ³*J*_{2,1E} = 17.1 Hz, ³*J*_{2,1Z} = 10.3 Hz, ³*J*_{2,3} = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.16 - 7.39 (m, 20 H, H_{arom})

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-5), 22.9 (C-4), 69.0 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 113.2 (C-1), 125.0, 127.0, 127.7, 127.8, 128.9 (C_{arom.}), 140.3 (C-2), 142.2, 143.7 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3078, 3061, 3032, 2951, 2921, 2868, 1977, 1954, 1803, 1739, 1630, 1599, 1495, 1451,1411, 1388, 1352, 1332, 1393, 1250, 1181, 1155, 1122, 1069, 1032, 1001, 949, 899, 843, 821, 787, 767, 751, 725, 695.

Schmelzpunkt: 154.3-156.3 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -48 (*d.r.* 94:6, c = 1.00, CHCl₃)

$C_{38}H_{40}B_2O_4$	Ber.	C 78.37	H 6.92
(582.35)	Gef.	C 78.40	H 7.02

Röntgenkristallographie



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]



Mit freundlicher Genehmigung von Angewandte Chemie International Edition, John Wiley and Sons. [37]

 Tabelle 27:
 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 96a.

Identification code	96a
Empirical formula	C38 H40 B2 O4
Formula weight	582.32
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 A
Crystal system, space group	Tetragonal, P 41 21 2
Unit cell dimensions	a = 9.7069(6) A alpha = 90 deg.
	b = 9.7069(6) A beta = 90 deg.
	c = 34.305(3) A gamma = 90 deg.
Volume	3232.4(4) A^3
Z, Calculated density	4, 1.197 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.075 mm^-1
F(000)	1240
Crystal size	0.87 x 0.45 x 0.42 mm
Theta range for data collection	n 2.18 to 28.49 deg.
Limiting indices	-13<=h<=12, -12<=k<=13, -45<=l<=45
Reflections collected / unique	77154 / 4081 [R(int) = 0.0392]
Completeness to theta = 28.49	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7414 and 0.7015
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4081 / 6 / 238
Goodness-of-fit on F^2	1.051
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1037
R indices (all data)	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1048
Absolute structure parameter	0.2(10)
Extinction coefficient	0.0034(6)
Largest diff. peak and hole	0.264 and -0.176 e.A^-3

	х	У	Z	U(eq)
O(1)	9456(1)	139(1)	9394(1)	19(1)
C(1)	10888(1)	506(1)	9442(1)	15(1)
B(1)	8534(2)	486(2)	9678(1)	20(1)
O(2)	11062(1)	-1078(1)	9975(1)	21(1)
C(2)	11251(1)	334(1)	9875(1)	15(1)
C(3)	6950(2)	200(2)	9613(1)	27(1)
C(4)	6657(3)	-1163(3)	9771(1)	23(1)
C(5)	5842(15)	-1500(20)	10055(4)	50(3)
C(6)	5998(3)	1375(4)	9792(1)	31(1)
C(7)	6205(11)	2712(14)	9599(4)	62(5)
C(4A)	6215(3)	-172(4)	9984(1)	35(1)
C(5A)	5553(14)	-1311(16)	10062(5)	40(3)
C(6A)	6341(4)	1330(5)	9394(1)	44(1)
C(7A)	6282(14)	2754(16)	9610(4)	55(4)
C(8)	11091(2)	2005(1)	9314(1)	19(1)
C(9)	12355(2)	2659(2)	9374(1)	26(1)
C(10)	12526(2)	4027(2)	9261(1)	35(1)
C(11)	11466(2)	4738(2)	9085(1)	45(1)
C(12)	10232(2)	4086(2)	9017(1)	48(1)
C(13)	10039(2)	2726(2)	9133(1)	33(1)
C(14)	11718(2)	-443(1)	9177(1)	18(1)
C(15)	12902(2)	-1117(2)	9295(1)	22(1)
C(16)	13644(2)	-1935(2)	9033(1)	27(1)
C(17)	13207(2)	-2077(2)	8652(1)	29(1)
C(18)	12034(2)	-1392(2)	8530(1)	31(1)
C(19)	11289(2)	-580(2)	8790(1)	26(1)

Tabelle 28: Die Atomkoordinaten (x 10 ^ 4) und äquivalente isotrope Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für**96a.** U (eq) ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierte U ij Tensor definiert.

Tabelle 29: Bindungslänge [A] und Winkel [deg] für96a.

C(11)-H(11)

C(12)-C(13)

0.9500

1.391(2) 0.9500 0.9500 1.383(2) 1.3977(19) 1.398(2) 0.9500 1.382(2) 0.9500 1.382(3) 0.9500 1.392(2) 0.9500 0.9500 119.12(11) 106.90(10) 108.95(11) 109.51(10) 107.83(10) 112.97(11) 110.53(11)

122.83(13) 119.57(12)

117.60(12)

121.84(11)

110.53(8) 107.97(10)

110.32(13) 109.3

109.3 109.3 142.8(2)

115.2(2) 51.3(2) 109.6(2) 107.28(17) 112.61(17) 54.8(2) 113.2(2) 64.5(2) 112.63(17)

56.4 107.8 138.5 107.8 107.8

$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$			C(12)-H(12)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	O(1)-B(1)	1.3663(18)	C(13)-H(13)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	O(1)-C(1)	1.4443(15)	C(14)-C(15)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(1)-C(14)	1.5252(18)	C(14)-C(19)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(1)-C(8)	1.5335(19)	C(15)-C(16)
B(1)-Q(2)#11.3668(17)C(16)-C(17)B(1)-C(3)1.579(2)C(16)-H(16)O(2)-B(1)#11.3667(17)C(17)-C(18)O(2)-C(2)1.4258(16)C(17)-H(17)C(2)-C(2)#11.523(2)C(18)-C(19)C(2)-C(2)#11.523(2)C(18)-H(18)C(3)-C(6A)1.456(4)C(19)-H(19)C(3)-C(4)1.457(4)B(1)-O(1)-C(1)C(3)-C(4)1.502(4)O(1)-C(1)-C(14)C(3)-C(4)1.502(4)O(1)-C(1)-C(8)C(3)-H(3)1.0000C(14)-C(1)-C(8)C(3)-H(3A)1.0000O(1)-C(1)-C(2)C(4)-C(5)1.298(16)C(14)-C(1)-C(2)C(4)-C(5)1.298(16)C(14)-C(1)-C(2)C(4)-C(5)1.298(16)C(14)-C(1)-C(2)C(4)-H(4)0.9500O(1)-B(1)-O(2)#1C(5)-H(5A)0.9500O(1)-B(1)-C(3)C(6)-H(6B)0.9900B(1)#1-O(2)-C(2)C(6)-H(6B)0.9900D(2)-C(2)-C(1)#1C(7)-H(7A)0.9800O(2)-C(2)-C(1)#1C(7)-H(7B)0.9800C(2)-C(2)-C(1)#1C(7)-H(7C)0.9800C(2)-C(2)-C(1)#1C(7)-H(7A)0.9500C(6A)-C(3)-C(4A)C(5A)-H(5A1)0.9500C(6A)-C(3)-C(4A)C(5A)-H(5A2)0.9500C(6A)-C(3)-C(4A)C(6A)-H(6A1)0.9900C(6A)-C(3)-B(1)C(7A)-H(7A1)0.9800C(4A)-C(3)-C(6)C(7A)-H(7A1)0.9800C(4A)-C(3)-C(6)C(7A)-H(7A3)0.9800C(4A)-C(3)-C(6)C(7A)-H(7A3)0.9800C(4A)-C(3)-C(6) <td< td=""><td>C(1)-C(2)</td><td>1.5351(17)</td><td>C(15)-H(15)</td></td<>	C(1)-C(2)	1.5351(17)	C(15)-H(15)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	B(1)-O(2)#1	1.3668(17)	C(16)-C(17)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	B(1)-C(3)	1.579(2)	C(16)-H(16)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	O(2)-B(1)#1	1.3667(17)	C(17)-C(18)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	O(2)-C(2)	1.4258(16)	C(17)-H(17)
$\begin{array}{ccccc} C(2)-H(2) & 1.0000 & C(18)-H(18) \\ C(3)-C(6A) & 1.456(4) & C(19)-H(19) \\ C(3)-C(4) & 1.502(4) & O(1)-C(1)-C(1) \\ C(3)-C(4A) & 1.502(4) & O(1)-C(1)-C(14) \\ C(3)-C(6) & 1.591(4) & O(1)-C(1)-C(18) \\ C(3)-H(3) & 1.0000 & C(14)-C(1)-C(8) \\ C(3)-H(3A) & 1.0000 & O(1)-C(1)-C(2) \\ C(4)-C(5) & 1.298(16) & C(14)-C(1)-C(2) \\ C(4)-H(4) & 0.9500 & O(1)-B(1)-O(2) \\ C(5)-H(5A) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)\#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(2)-C(2)#1	1.523(2)	C(18)-C(19)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(2)-H(2)	1.0000	C(18)-H(18)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(3)-C(6A)	1.456(4)	C(19)-H(19)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(3)-C(4)	1.457(4)	B(1)-O(1)-C(1)
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C(3)-C(4A)	1.502(4)	O(1)-C(1)-C(14)
$\begin{array}{cccccc} C(3)-H(3) & 1.0000 & C(14)-C(1)-C(8) \\ C(3)-H(3A) & 1.0000 & O(1)-C(1)-C(2) \\ C(4)-C(5) & 1.298(16) & C(14)-C(1)-C(2) \\ C(4)-H(4) & 0.9500 & C(8)-C(1)-C(2) \\ C(5)-H(5A) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(5)-H(5B) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)\#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ C(6)-C(3)-H(3) & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(3)-C(6)	1.591(4)	O(1)-C(1)-C(8)
$\begin{array}{ccccccc} C(3)-H(3A) & 1.0000 & O(1)-C(1)-C(2) \\ C(4)-C(5) & 1.298(16) & C(14)-C(1)-C(2) \\ C(4)-H(4) & 0.9500 & O(1)-B(1)-O(2)#1 \\ C(5)-H(5A) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(5)-H(5B) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(2)=1 \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)#1-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(3)-H(3)	1.0000	C(14)-C(1)-C(8)
$\begin{array}{ccccc} C(4)-C(5) & 1.298(16) & C(14)-C(1)-C(2) \\ C(4)-H(4) & 0.9500 & C(8)-C(1)-C(2) \\ C(5)-H(5A) & 0.9500 & O(1)-B(1)-O(2)\#1 \\ C(5)-H(5B) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)\#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & C(2)\#1-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(3)-H(3A)	1.0000	O(1)-C(1)-C(2)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(4)-C(5)	1.298(16)	C(14)-C(1)-C(2)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(4)-H(4)	0.9500	C(8)-C(1)-C(2)
$\begin{array}{ccccccc} C(5)-H(5B) & 0.9500 & O(1)-B(1)-C(3) \\ C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)\#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(5)-H(5A)	0.9500	O(1)-B(1)-O(2)#1
$\begin{array}{cccccc} C(6)-C(7) & 1.471(14) & O(2)\#1-B(1)-C(3) \\ C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(5)-H(5B)	0.9500	O(1)-B(1)-C(3)
$\begin{array}{cccccc} C(6)-H(6A) & 0.9900 & B(1)\#1-O(2)-C(2) \\ C(6)-H(6B) & 0.9900 & O(2)-C(2)-C(2)\#1 \\ C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(6)-C(7)	1.471(14)	O(2)#1-B(1)-C(3)
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	C(6)-H(6A)	0.9900	B(1)#1-O(2)-C(2)
$\begin{array}{cccccc} C(7)-H(7A) & 0.9800 & O(2)-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7B) & 0.9800 & C(2)\#1-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(6)-H(6B)	0.9900	O(2)-C(2)-C(2)#1
$\begin{array}{cccccc} C(7)-H(7B) & 0.9800 & C(2)\#1-C(2)-C(1) \\ C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7)-H(7A)	0.9800	O(2)-C(2)-C(1)
$\begin{array}{cccccc} C(7)-H(7C) & 0.9800 & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(2)\#1-C(2)-H(2) & O(2)-C(2)-H(2) \\ C(2)+H(2) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7)-H(7B)	0.9800	C(2)#1-C(2)-C(1)
$\begin{array}{ccccc} C(4A)-C(5A) & 1.307(16) & C(2)\#1-C(2)-H(2) \\ C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7)-H(7C)	0.9800	O(2)-C(2)-H(2)
$\begin{array}{ccccc} C(4A)-H(4A) & 0.9500 & C(1)-C(2)-H(2) \\ C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(4A)-C(5A)	1.307(16)	C(2)#1-C(2)-H(2)
$\begin{array}{ccccc} C(5A)-H(5A1) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4) \\ C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(4A)-H(4A)	0.9500	C(1)-C(2)-H(2)
$\begin{array}{ccccc} C(5A)-H(5A2) & 0.9500 & C(6A)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(5A)-H(5A1)	0.9500	C(6A)-C(3)-C(4)
$\begin{array}{ccccc} C(6A)-C(7A) & 1.571(16) & C(4)-C(3)-C(4A) \\ C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(5A)-H(5A2)	0.9500	C(6A)-C(3)-C(4A)
$\begin{array}{ccccc} C(6A)-H(6A1) & 0.9900 & C(6A)-C(3)-B(1) \\ C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(6A)-C(7A)	1.571(16)	C(4)-C(3)-C(4A)
$\begin{array}{ccccc} C(6A)-H(6A2) & 0.9900 & C(4)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(6A)-H(6A1)	0.9900	C(6A)-C(3)-B(1)
$\begin{array}{ccccc} C(7A)-H(7A1) & 0.9800 & C(4A)-C(3)-B(1) \\ C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(6A)-H(6A2)	0.9900	C(4)-C(3)-B(1)
$\begin{array}{cccccc} C(7A)-H(7A2) & 0.9800 & C(6A)-C(3)-C(6) \\ C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7A)-H(7A1)	0.9800	C(4A)-C(3)-B(1)
$\begin{array}{ccccc} C(7A)-H(7A3) & 0.9800 & C(4)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7A)-H(7A2)	0.9800	C(6A)-C(3)-C(6)
$\begin{array}{ccccc} C(8)-C(13) & 1.384(2) & C(4A)-C(3)-C(6) \\ C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \\ \end{array}$	C(7A)-H(7A3)	0.9800	C(4)-C(3)-C(6)
$\begin{array}{cccc} C(8)-C(9) & 1.396(2) & B(1)-C(3)-C(6) \\ C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \end{array}$	C(8)-C(13)	1.384(2)	C(4A)-C(3)-C(6)
$\begin{array}{cccc} C(9)-C(10) & 1.392(2) & C(6A)-C(3)-H(3) \\ C(9)-H(9) & 0.9500 & C(4)-C(3)-H(3) \\ C(10)-C(11) & 1.378(3) & C(4A)-C(3)-H(3) \\ C(10)-H(10) & 0.9500 & B(1)-C(3)-H(3) \\ C(11)-C(12) & 1.374(3) & C(6)-C(3)-H(3) \end{array}$	C(8)-C(9)	1.396(2)	B(1)-C(3)-C(6)
C(9)-H(9)0.9500C(4)-C(3)-H(3)C(10)-C(11)1.378(3)C(4A)-C(3)-H(3)C(10)-H(10)0.9500B(1)-C(3)-H(3)C(11)-C(12)1.374(3)C(6)-C(3)-H(3)	C(9)-C(10)	1.392(2)	C(6A)-C(3)-H(3)
C(10)-C(11)1.378(3)C(4A)-C(3)-H(3)C(10)-H(10)0.9500B(1)-C(3)-H(3)C(11)-C(12)1.374(3)C(6)-C(3)-H(3)	C(9)-H(9)	0.9500	C(4)-C(3)-H(3)
C(10)-H(10)0.9500B(1)-C(3)-H(3)C(11)-C(12)1.374(3)C(6)-C(3)-H(3)	C(10)-C(11)	1.378(3)	C(4A)-C(3)-H(3)
C(11)-C(12) 1.374(3) C(6)-C(3)-H(3)	C(10)-H(10)	0.9500	B(1)-C(3)-H(3)
	C(11)-C(12)	1.374(3)	C(6)-C(3)-H(3)

C(6A)-C(3)-H(3A)	106.2
C(4)-C(3)-H(3A)	58.5
C(4A)-C(3)-H(3A)	106.2
B(1)-C(3)-H(3A)	106.2
C(6)-C(3)-H(3A)	140.6
H(3)-C(3)-H(3A)	52.0
C(5)-C(4)-C(3)	129.0(9)
C(5)-C(4)-H(4)	115.5
C(3)-C(4)-H(4)	115.5
C(4)-C(5)-H(5A)	120.0
C(4)-C(5)-H(5B)	120.0
H(5A)-C(5)-H(5B)	120.0
C(7)-C(6)-C(3)	112.3(6)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.1
C(3)-C(6)-H(6A)	109.1
C(7)-C(6)-H(6B)	109.1
C(3)-C(6)-H(6B)	109.1
H(6A)-C(6)-H(6B)	107.9
C(5A)-C(4A)-C(3)	127.6(8)
C(5A)-C(4A)-H(4A)	116.2
C(3)-C(4A)-H(4A)	116.2
C(4A)-C(5A)-H(5A1)	120.0
C(4A)-C(5A)-H(5A2)	120.0
H(5A1)-C(5A)-H(5A2)	120.0
C(3)-C(6A)-C(7A)	115.7(5)
C(3)-C(6A)-H(6A1)	108.4
C(7A)-C(6A)-H(6A1)	108.4
C(3)-C(6A)-H(6A2)	108.4
C(7A)-C(6A)-H(6A2)	108.4
H(6A1)-C(6A)-H(6A2)	107.4
C(6A)-C(7A)-H(7A1)	109.5
C(6A)-C(7A)-H(7A2)	109.5
H(7A1)-C(7A)-H(7A2)	109.5
C(6A)-C(7A)-H(7A3)	109.5
H(7A1)-C(7A)-H(7A3)	109.5
H(7A2)-C(7A)-H(7A3)	109.5
C(13)-C(8)-C(9)	118.94(14)
C(13)-C(8)-C(1)	120.90(14)
C(9)-C(8)-C(1)	120.16(13)
C(10)-C(9)-C(8)	119.82(16)
C(10)-C(9)-H(9)	120.1
C(8)-C(9)-H(9)	120.1
C(11)-C(10)-C(9)	120.65(17)
C(11)-C(10)-H(10)	119.7
C(9)-C(10)-H(10)	119.7
C(12)-C(11)-C(10)	119.64(17)
C(12)- $C(11)$ - $H(11)$	120.2

C(10)-C(11)-H(11)	120.2
C(11)-C(12)-C(13)	120.37(18)
C(11)-C(12)-H(12)	119.8
C(13)-C(12)-H(12)	119.8
C(8)-C(13)-C(12)	120.55(18)
C(8)-C(13)-H(13)	119.7
C(12)-C(13)-H(13)	119.7
C(15)-C(14)-C(19)	118.75(13)
C(15)-C(14)-C(1)	123.35(12)
C(19)-C(14)-C(1)	117.82(13)
C(14)-C(15)-C(16)	120.53(14)
C(14)-C(15)-H(15)	119.7
C(16)-C(15)-H(15)	119.7
C(17)-C(16)-C(15)	120.42(15)
C(17)-C(16)-H(16)	119.8
C(15)-C(16)-H(16)	119.8
C(16)-C(17)-C(18)	119.37(14)
C(16)-C(17)-H(17)	120.3
C(18)-C(17)-H(17)	120.3
C(17)-C(18)-C(19)	120.48(14)
C(17)-C(18)-H(18)	119.8
C(19)-C(18)-H(18)	119.8
C(18)-C(19)-C(14)	120.44(15)
C(18)-C(19)-H(19)	119.8
C(14)-C(19)-H(19)	119.8

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	16(1)	26(1)	15(1)	-4(1)	1(1)	-5(1)
C(1)	15(1)	18(1)	14(1)	0(1)	1(1)	-3(1)
B(1)	18(1)	27(1)	16(1)	-3(1)	1(1)	-4(1)
O(2)	31(1)	14(1)	17(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(2)	17(1)	16(1)	12(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	44(1)	18(1)	-7(1)	-1(1)	-7(1)
C(4)	20(1)	30(2)	19(1)	-2(1)	-3(1)	-8(1)
C(5)	63(9)	56(4)	32(3)	7(3)	3(4)	-6(5)
C(6)	12(1)	34(2)	47(2)	-8(2)	-3(1)	5(1)
C(7)	25(3)	33(4)	129(10)	2(4)	-29(4)	-5(3)
C(4A)	21(2)	57(2)	28(2)	-3(2)	3(1)	-3(2)
C(5A)	28(3)	53(5)	39(4)	18(3)	-4(2)	-16(4)
C(6A)	22(2)	77(3)	34(2)	11(2)	-5(1)	-2(2)
C(7A)	56(5)	51(5)	57(4)	5(3)	-4(3)	3(3)
C(8)	21(1)	19(1)	16(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(9)	25(1)	25(1)	28(1)	4(1)	2(1)	-3(1)
C(10)	40(1)	26(1)	40(1)	2(1)	12(1)	-10(1)
C(11)	55(1)	22(1)	58(1)	15(1)	19(1)	2(1)
C(12)	43(1)	35(1)	65(1)	27(1)	4(1)	12(1)
C(13)	26(1)	32(1)	40(1)	14(1)	2(1)	3(1)
C(14)	21(1)	17(1)	16(1)	0(1)	6(1)	-4(1)
C(15)	27(1)	21(1)	18(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(16)	30(1)	22(1)	30(1)	1(1)	9(1)	5(1)
C(17)	34(1)	25(1)	28(1)	-8(1)	14(1)	-5(1)
C(18)	32(1)	41(1)	19(1)	-10(1)	6(1)	-8(1)
C(19)	23(1)	36(1)	19(1)	-5(1)	1(1)	-2(1)

Tabelle 30: Anisotroper Verschiebungsparameter (A ^ 2 x 10 ^ 3) für **96a**. Der anisotrope Verschiebungsfaktor Exponent hat die Form: -2 pi ^ 2 [h ^ 2 a * ^ 2 U11 + ... + 2 h k a * b * U12].

Tabelle 31: Wasserstoff-Koordinaten (x 10 4) und isotropen Verschiebungsparameter (A 2 x 10 3) für **96a**.

	х	У	Z	U(eq)
O(1)	9456(1)	139(1)	9394(1)	19(1)
C(1)	10888(1)	506(1)	9442(1)	15(1)
B(1)	8534(2)	486(2)	9678(1)	20(1)
O(2)	11062(1)	-1078(1)	9975(1)	21(1)
C(2)	11251(1)	334(1)	9875(1)	15(1)
C(3)	6950(2)	200(2)	9613(1)	27(1)
C(4)	6657(3)	-1163(3)	9771(1)	23(1)
C(5)	5842(15)	-1500(20)	10055(4)	50(3)
C(6)	5998(3)	1375(4)	9792(1)	31(1)
C(7)	6205(11)	2712(14)	9599(4)	62(5)

C(4A)	6215(3)	-172(4)	9984(1)	35(1)
C(5A)	5553(14)	-1311(16)	10062(5)	40(3)
C(6A)	6341(4)	1330(5)	9394(1)	44(1)
C(7A)	6282(14)	2754(16)	9610(4)	55(4)
C(8)	11091(2)	2005(1)	9314(1)	19(1)
C(9)	12355(2)	2659(2)	9374(1)	26(1)
C(10)	12526(2)	4027(2)	9261(1)	35(1)
C(11)	11466(2)	4738(2)	9085(1)	45(1)
C(12)	10232(2)	4086(2)	9017(1)	48(1)
C(13)	10039(2)	2726(2)	9133(1)	33(1)
C(14)	11718(2)	-443(1)	9177(1)	18(1)
C(15)	12902(2)	-1117(2)	9295(1)	22(1)
C(16)	13644(2)	-1935(2)	9033(1)	27(1)
C(17)	13207(2)	-2077(2)	8652(1)	29(1)
C(18)	12034(2)	-1392(2)	8530(1)	31(1)
C(19)	11289(2)	-580(2)	8790(1)	26(1)

Tabelle 32: Torsionswinkel [deg] für 96a.

B(1)-O(1)-C(1)-C(14)	158.90(12)
B(1)-O(1)-C(1)-C(8)	-82.84(14)
B(1)-O(1)-C(1)-C(2)	37.15(16)
C(1)-O(1)-B(1)-O(2)#1	-5.9(2)
C(1)-O(1)-B(1)-C(3)	175.00(13)
B(1)#1-O(2)-C(2)-C(2)#1	-18.71(18)
B(1)#1-O(2)-C(2)-C(1)	-139.46(13)
O(1)-C(1)-C(2)-O(2)	61.84(13)
C(14)-C(1)-C(2)-O(2)	-56.07(14)
C(8)-C(1)-C(2)-O(2)	-179.16(10)
O(1)-C(1)-C(2)-C(2)#1	-59.04(10)
C(14)-C(1)-C(2)-C(2)#1	-176.95(8)
C(8)-C(1)-C(2)-C(2)#1	59.95(10)
O(1)-B(1)-C(3)-C(6A)	-84.1(2)
O(2)#1-B(1)-C(3)-C(6A)	96.7(2)
O(1)-B(1)-C(3)-C(4)	91.6(2)
O(2)#1-B(1)-C(3)-C(4)	-87.6(2)

O(1)-B(1)-C(3)-C(4A)	146.2(2)
O(2)#1-B(1)-C(3)-C(4A)	-33.0(3)
O(1)-B(1)-C(3)-C(6)	-143.20(19)
O(2)#1-B(1)-C(3)-C(6)	37.6(2)
C(6A)-C(3)-C(4)-C(5)	-69.0(10)
C(4A)-C(3)-C(4)-C(5)	12.2(9)
B(1)-C(3)-C(4)-C(5)	117.7(9)
C(6)-C(3)-C(4)-C(5)	-7.2(10)
C(6A)-C(3)-C(6)-C(7)	-34.4(6)
C(4)-C(3)-C(6)-C(7)	-173.7(6)
C(4A)-C(3)-C(6)-C(7)	169.6(6)
B(1)-C(3)-C(6)-C(7)	64.3(6)
C(6A)-C(3)-C(4A)-C(5A)	113.3(9)
C(4)-C(3)-C(4A)-C(5A)	-25.4(9)
B(1)-C(3)-C(4A)-C(5A)	-119.9(9)
C(6)-C(3)-C(4A)-C(5A)	134.8(9)
C(4)-C(3)-C(6A)-C(7A)	119.8(6)
C(4A)-C(3)-C(6A)-C(7A)	61.3(6)
B(1)-C(3)-C(6A)-C(7A)	-67.0(6)
C(6)-C(3)-C(6A)-C(7A)	37.4(6)

O(1)-C(1)-C(8)-C(13)	-8.15(17)
C(14)-C(1)-C(8)-C(13)	108.45(15)
C(2)-C(1)-C(8)-C(13)	-126.46(14)
O(1)-C(1)-C(8)-C(9)	172.77(12)
C(14)-C(1)-C(8)-C(9)	-70.63(16)
C(2)-C(1)-C(8)-C(9)	54.45(16)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	1.7(2)
C(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.21(14)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.9(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.7(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	1.6(3)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.8(3)
C(1)-C(8)-C(13)-C(12)	-179.91(17)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	-0.8(3)
O(1)-C(1)-C(14)-C(15)	-134.13(13)
C(8)-C(1)-C(14)-C(15)	107.98(15)
C(2)-C(1)-C(14)-C(15)	-15.68(19)
O(1)-C(1)-C(14)-C(19)	48.96(16)

C(8)-C(1)-C(14)-C(19)	-68.93(16)
C(2)-C(1)-C(14)-C(19)	167.41(12)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-0.9(2)
C(1)-C(14)-C(15)-C(16)	-177.73(14)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	0.3(2)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0.5(2)
C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-0.7(3)
C(17)-C(18)-C(19)-C(14)	0.1(3)
C(15)-C(14)-C(19)-C(18)	0.7(2)
C(1)-C(14)-C(19)-C(18)	177.73(14)

8.8.3. (4a*S*,8a*S*,3'*R*)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-95a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (.017 mmol) Allylchlorid **91** 94 mg (96 % Ausbeute, 0.16 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäurester *ent*-**95a** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.45 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.87$ (t, ${}^{3}J_{5,4} = 7.3$ Hz, 6 H, 5-H), 1.42 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b} = 13.1$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.5$ Hz, 2 H, 4-H_a), 1.61 (ddp, ${}^{2}J_{4b,4a} = 14.2$ Hz, ${}^{3}J_{4b,5} = 7.2$ Hz, 2 H, 4-H_b), 1.78 (ddd, ${}^{3}J_{3,2} = 8.0$ Hz, ${}^{3}J_{3,4} = 6.5$ Hz, 4 H, 3-H), 4.75 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.93 – 4.99 (m, 4 H, 1-H), 5.82 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E} = 17.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,1Z} = 10.3$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 8.6$ Hz, 2 H, 2-H), 7.16 – 7.39 (m, H_{arom}, 20 H),

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-5), 22.9 (C-4), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 113.2 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.7, 127.8, 128.9 (C_{arom}.), 140.3 (C-2), 142.3, 143.7 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3061, 2952, 2868, 1806, 1630, 1598, 1585, 1465, 1451, 1411, 1388, 1332, 1352, 1292, 1249, 1181, 1155, 1122, 1068, 1032, 1001, 940, 899, 842, 820, 787, 751, 725, 695.

Schmelzpunkt: 156.5-158.0 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = +5 (*d.r.* >95:5, c = 1.00, CHCl₃)

$C_{38}H_{40}B_2O_4$	Ber.	C 78.37	H 6.92
(582.35)	Gef.	C 78.33	H 7.02

8.8.4. (4a*S*,8a*S*,3'*S*)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-96a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (0.17 mmol) Allylchlorid **91** 91 mg (93 % Ausbeute, 0.16 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 93:7) Allylboronsäureester *ent*-**95a** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.45 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) **δ** = 0.87 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 6 H, 5-H), 1.44 (ddp, ${}^{2}J_{4a,4b}$ = 13.1 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.5 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.64 (ddp, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.2 Hz, ${}^{3}J_{4b,5}$ = 7.2 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.77 (ddd, ${}^{3}J_{3,2}$ = 8.0 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 6.5 Hz, 2 H, 3-H) 4.74 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.92 – 4.97 (m, 4 H, 1-H), 5,83 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.3 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.16 – 7.40 (m, 20 H, H_{arom})

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-5), 22.9 (C-4), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 113.2 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.7, 127.8, 128.9 (C_{arom}), 140.3 (C-2), 142.3, 143.7 (C_{ipso}).

IR : *ν̃* [cm⁻¹] = 3049, 2959, 2916, 2869, 1624, 1593, 1585, 1493, 1451, 1410, 1386, 1288, 1244, 1226, 1182, 1161, 1138, 1120, 1069, 1033, 1000, 967, 943, 898, 840, 813, 781, 730, 667, 694.

Schmelzpunkt: 154.2-156.7 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = +45 (*d.r.* 93:7, c = 1,00 CHCl₃)

$C_{38}H_{40}B_2O_4$	Ber.	C 78.37	H 6.92
(582.35)	Gef.	C 78.40	H 7.01

8.8.5. (4a*R*,8a*R*,3'S)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (95b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 500 mg (0.84 mmol) Allylchlorid **91** 535 mg (96 % Ausbeute, 0.80 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **95b** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.42 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.86$ (t, ${}^{3}J_{8,7} = 7.1$ Hz, 6 H, 8-H), 1.18 – 1.33 (m, 12 H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.36 1.44 (m, 2 H, 4-H_a), 1.52 – 1.59 (m, 2 H, 4-H_b), 1.85 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a} = 7.9$ Hz, ${}^{3}J_{3,4b} = 7.9$ Hz, ${}^{3}J_{3,4b} = 7.9$ Hz, ${}^{3}J_{3,2} = 7.7$ Hz, 2 H, 3-H), 4.75 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.95 – 5.01 (m, 4 H, 1-H), 5.84 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E} = 17.1$ Hz, ${}^{3}J_{2,1Z} = 10.3$ Hz, ${}^{3}J_{2,3} = 8.8$ Hz, 2 H, 2-H), 7.18 – 7.41 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.1 (C-8), 22.6 (C-7), 28.8 (C-6), 29.8 (C-5), 32.0 (C-4), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 112.9 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.6, 127.8, 128.8 (C_{arom}), 140.6 (C-2), 142.3, 143.6 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3058, 3028, 2957, 2927, 2856, 1737, 1628, 1601, 1489, 1451, 1408, 1387, 1322, 1282, 1224, 1206, 1178, 1067, 1034, 1004, 901, 822, 774, 746, 701.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -8 (*d.r.* 95:5, c = 1.00, CHCl₃)

$C_{44}H_{52}B_2O_4$	Ber.	C 79.29	H 7.89
(666.40)	Gef.	C 79.07	H 7.91
HRMS:	Ber.	705.3683	
$C_{44}H_{52}B_2KO_4^+$	Gef.	705.3681	

8.8.6. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (96b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylchlorid **91** 216 mg (97 % Ausbeute, 0.32 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 93:7) Allylboronsäureester **96a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.42 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.87 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.1 Hz, 6 H, 8-H), 1.20 – 1.36 (m, 12 H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.40 – 1.46 (m, 2 H, 4-H_a), 1.56 – 1.60 (m, 2 H, 4-H_b), 1.88 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.7 Hz, 2 H, 3-H) 4.73 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.94 – 5.00 (m, 4 H, 1-H), 5.84 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.3 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.19 – 7.42 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.1 (C-8), 22.6 (C-7), 28.8 (C-6), 29.8 (C-5), 32.0 (C-4), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 112.9 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.6, 127.8, 128.8 (C_{arom.}), 140.6 (C-2), 142.3, 143.6 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3058, 3028, 2957, 2927, 2856, 1737, 1628, 1601, 1489, 1451, 1408, 1387, 1322, 1282, 1224, 1206, 1178, 1067, 1034, 1004, 901, 822, 774, 746, 701.

 $[\alpha]_D^{20} = -31$ (*d.r.* 93:7, c = 1.00 CHCl₃)

$C_{38}H_{40}B_2O_4$	Ber.	C 79.29	H 7.89
(666.40)	Gef.	C 79.07	H 7.91
HRMS:	Ber.	705.3683	
$C_{44}H_{52}B_{2}KO_{4}^{+}$	Gef.	705.3681	

8.8.7. (4a*S*,8a*S*,3'*R*)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-95b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (.017 mmol) Allylchlorid **81** 96 mg (86 % Ausbeute, 0.14 mmol, α : γ 1:13, *d.r.* 97:3) Allylboronsäureester *ent*-**95b** als klares Öl erhalten.

Rf = 0.42 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.86 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.0 Hz, 6 H, 8-H), 1.19 – 1.34 (m, 12 H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.36 1.44 (m, 2 H, 4-H_a), 1.55 – 1.59 (m, 2 H, 4-H_b), 1.86 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ =7.8 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ =7.8 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.8 Hz, 2 H, 3-H), 4.74 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.95 – 5.01 (m, 4 H, 1-H), 5.84 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ =17.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.3 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.18 – 7.41 (m, 20 H, H_{arom}.)

13C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 14.2 (C-8), 22.6 (C-7), 28.8 (C-6), 29.9 (C-5), 32.1 (C-4), 69.0 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 113.0 (C-1), 125.1, 126.3, 126.9, 127.6, 127.8, 128.9 (C_{arom}), 140.6 (C-2), 142.3, 143.7 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3063, 3033, 2957, 2932, 2861, 1628, 1489, 1449, 1408, 1383, 1328, 1282, 1224, 1204, 1183, 1067, 1032, 1004, 895, 822, 744, 698.

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 6 (dr 93:7, c = 1.03, CHCl₃)

HRMS: Ber. 555.2878

 $C_{36}H_{37}B_2O_4^+$ Gef. 555.2872

8.8.8. (4a*S*,8a*S*,3'*S*)-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-96b)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (0.17 mmol) Allylchlorid **91** 108 mg (97 % Ausbeute, 0.16 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 93:7) Allylboronsäureester *ent*-**96b** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.42 (Petrolether: Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.90 (t, ³J_{8,7}, = 7.0 Hz, 6 H, 8-H), 1.25 – 1.40 (m, 12 H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.44 – 1.50 (m, 2 H, 4-H_a), 1.60 – 1.66 (m, 2 H, 4-H_b), 1.89 (ddd, ³J_{3,4a} =7.9 Hz, ³J_{3,4b} =7.9 Hz, ³J_{3,2} = 7.7 Hz, 2 H, 3-H), 4.77 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.98 – 5.04 (m, 4 H, 1-H), 5.88 (ddd, ³J_{2,1E} =17.1 Hz, ³J_{2,1Z} = 10.3 Hz, ³J_{2,3} = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.22 – 7.46 (m, 20 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.2 (C-8), 22.6 (C-7), 28.8 (C-6), 29.9 (C-5), 32.0 (C-4), 68.9 (C-5', C-6'), 80.3 (C-4'), 112.9 (C-1), 125.0, 126.3, 126.9, 127.6, 127.8, 128.8 (C_{arom}), 140.6 (C-2), 142.3, 143.6 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3058, 3028, 2955, 2926, 2856, 1739, 1632, 1601, 1494, 1450, 1408, 1382, 1350, 1333, 1279, 1225, 1217, 1206, 1034, 1002, 901, 825, 774, 746, 700.

 $[\alpha]_D^{20}$ = 40 (dr. 95:5, c = 1.05, CHCl₃)

HRMS:	Ber.	684.4390

 $C_{44}H_{56}B_2NO_4{}^+ \qquad \qquad Gef. \quad 684.4387$

8.8.9. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-4,4,8,8-Tetraethyl-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101a)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 50 mg (0.12 mmol) Allylchlorid **100a** 40 mg (83 % Ausbeute, 0.10 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 95:5) Allylboronsäureester **101a** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.82 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.88 (m, 18 H, 5-H, 1", 1"), 1.32 – 1.41 (m, 2 H, 2"-H_a), 1.42 – 1.50 (m, 2 H, 2"-H_b), 1.50 – 1.63 (m, 6-H, 2"-H_a, 2"-H_a, 4-H_a), 1.77 (m, 4 H, 4-H_b, 3-H), 3.95 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.54 – 5.09 (m, 4 H, 1-H), 5.76 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.4 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.2 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.3 Hz, 2 H, 2-H).

13C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 7.3 (C-1"), 7.6 (C-1"), 13.6 (C-5), 23.3 (C-2"), 25.2 (C-2"), 28.2 (C-4), 67.4 (C-5⁺, C-6⁺), 77.1 (C-4⁺), 112.3 (C-1), 141.0 (C-2).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3068, 2971, 2933, 2883, 1739, 1635, 1460, 1423, 1395, 1378, 1324, 1296, 1256, 1219, 1188, 1154, 1132, 1056, 992, 940, 897, 828, 794, 768, 699.

 $[\alpha]_D^{20}$ = - 66 (*d.r.* 95:5, c = 1,01 CHCl₃)

HRMS:	Ber.	332.2336

C₁₈H₃₀B₂O₄⁻⁻ Gef. 332.2410

8.8.10. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra-p-tolyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101c)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 300 mg (0.46 mmol) Allylchlorid **100c** 251 mg (85 % Ausbeute, 0.39 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **101c** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.87 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.87 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 6 H, 5-H), 1.44 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 13.5 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.5 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.64 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.1 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.2 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.76 (dt, ${}^{3}J_{3,2}$ =7.8 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ =7.8 Hz, 2 H, 3-H), 2.26 (s, 6 H, Me), 2.34 (s, 6 H, Me'), 4.69 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.94 (m, 4 H, 1-H), 5.84 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.2 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.3 ${}^{3}J_{3,2}$ =8.6 Hz, 2 H, 2-H), 7.03 (d, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.0 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.14 (m, 8 H, H_{ortho}, H_{meta'}), 7.25 (d, ${}^{3}J_{o',m'}$ = 8.4 Hz, 4 H, H_{ortho}').

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.8 (C-5), 21.0 (Me), 23.0 (Me'), 35.5 (C-4), 69.1 (C-5', C-6'), 80.2 (C-4'), 113.0 (C-1), 124.9, 126.3, 128.3, 129.5 (C_{arom.}), 136.3 (C-Me), 137.30 (C-Me'), 139.7 (C-2), 140.5, 141.0 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3058, 3023, 2957, 2927, 2861, 1740, 1636, 1057, 1451, 1413, 1381, 1335, 1315, 1287, 1228, 1201, 1186, 1130, 1016, 989, 923, 898, 827, 804, 781, 764, 733, 675.

 $[\alpha]_D^{20}$ = - 62 (>95:5, c = 1.03, CHCl₃)

Schmelzpunkt: 143.6 C°

HRMS:	Ber.	661.3631
$C_{42}H_{48}B_2NaO_4^+$	Gef.	661.3632

```
8.8.11. (4aR,8aR,3'R)-4,4,8,8-Tetra(4-methoxyphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-
yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinine (101d)
```



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (0.14 mmol) Allylchlorid **100d** 80 mg (81 % Ausbeute, 0.11 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester **101d** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.83 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.89 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 6 H, 5-H), 1.45 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 14.9 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.6 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.6 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.65 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.2 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.2 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.77 (dt, ${}^{3}J_{3,2}$ =7.8 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ =7.8 Hz, 2 H, 3-H), 3.75 (s, 6 H, OMe), 3.82 (s, 6 H, OMe), 4.62 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.90 – 5.00 (m, 4 H, 1-H), 5.85 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 18.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 9.3 ${}^{3}J_{3,2}$ = 8.8 Hz, 2 H, 2-H), 6.77 (d, ${}^{3}J_{o,m}$ = 8.6 Hz, 4 H, H_{ortho}), 6.88 (d, ${}^{3}J_{o',m'}$ = 8.6 Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.10 – 7.20 (d, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.4 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.24 – 7.31 (d, ${}^{3}J_{m',o'}$ = 8.7 Hz, 4 H, H_{meta}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-d)** δ = 13.8 (C-5), 23.0 (C-4), 55.2, 55.3 (OMe), 69.1 (C-5', C-6'), 79.9 (C-4'), 112.9 (C_{arom}), 113.0 (C-1), 114.1, 126.3, 127.7 (C_{arom}), 134.9, 136.0 (C_{ipso}), 140.5 (C-2), 158.3, 158.9 (C-OMe).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3073, 3048, 2997, 2957, 2932, 2871, 2837, 1628, 1609, 1585, 1509, 1462, 1442, 1387, 1293, 1252, 1176, 1128, 1033, 998, 974, 947, 901, 826, 789, 766, 743, 701, 678.

 $[\alpha]_D^{20}$ = - 49 (>95:5, c = 1.00, CHCl₃)

8.8.12. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101e)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 1.00 g (1.50 mmol) Allylchlorid **100e** 907 mg (93 % Ausbeute, 1.39 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 95:5) Allylboronsäureester **101e** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.92 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) **δ** = 0.86 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 6 H, 5-H), 1.43 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 13.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.4 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.60 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.1 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.1 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.77 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.9 Hz, 2 H, 3-H), 4.62 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.96 (m, 4 H, 1-H), 5.79 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 2 H, 2-H) 6.95 (t, ${}^{3}J_{m,F}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.7 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.07 (t, ${}^{3}J_{m,F}$ = 8.6 Hz, ${}^{3}J_{m,o'}$ = 8.6 Hz, 4 H, H_{meta'}), 7.22 (m, 4 H, H_{ortho}), 7.32 (m, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-d)** δ = 13.7 (C-5), 22.9 (C-4), 68.7 (C-5', C-6'), 79.8 (C-4'), 113.5 (C-1), 114.6 (d, ²*J*_{m,F} = 21.4 Hz, C*meta*), 116.0 (d, ²*J*_{m',F'} = 21.4 Hz, C*meta*), 126.7 (d, ³*J*_{0,F} = 8.0 Hz, C*ortho*), 128.0 (d, ³*J*_{0',F} = 8.1 Hz, C*ortho*), 137.7 (d, ⁴*J*_{ipso,F} = 3.2 Hz, C*ipso*), 139.1 (d, ⁴*J*_{ipso,F} = 3.2 Hz, C*ipso*), 139.9 (C-2), 161.2 (d, ¹*J*_{C,F} = 50.1 Hz, C-F), 162.8 (d, ¹*J*_{C',F'} = 52.4 Hz, C'-F').

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3067, 2960, 2933, 2860, 1630, 1604, 1508, 1450, 1416, 1386, 1320, 1303, 1288, 1257, 1232, 1199, 1161, 1113, 1090, 1015, 1013, 904, 834, 763, 740, 673.

Schmelzpunkt: 216.5 °C

 $[\alpha]_D^{20}$ = -22 (*d.r.* 95:5, c =1.02, CHCl₃)

$C_{38}H_{36}B_2F_4O_4$	Ber.	C 69.76	H 5.55
(654.27)	Gef.	C 69.92 ± 0.14	H 5.56 ± 0.09
HRMS:	Ber.	672.3074	
$C_{38}H_{40}B_2F_4NO_4^+$	Gef.	672.3072	

8.8.13. (4a*R*,8a*R*,3'S)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (102)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 1.00 g (1.50 mmol) Allylchlorid **100e** 873 mg (90 % Ausbeute, 1.33 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 95:5) Allylboronsäureester **102** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.92 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.87 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 6 H, 5-H), 1.41 (ddp, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 13.4 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.5 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.58 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 13.8 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.6 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 6.5 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.79 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 6.6 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 6.6 Hz, 2 H, 3-H), 4.63 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.90 – 4.97 (m, 4 H, 1-H), 5.78 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.2 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.8 Hz, 2 H, 2-H), 6.90 – 6.98 (m, 4 H, H_{meta}), 7.01 – 7.11 (m, 4 H, H_{meta}), 7.20 – 7.24 (m, 4 H, H_{ortho}), 7.28 – 7.35 (m, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.6 (C-5), 22.9 (C-4), 68.8 (C-5', C-6'), 79.8 (C-4'), 113.7 (C-1), 114.6 (d, ${}^{2}J_{m,F}$ = 21.4 Hz, C_{meta}), 116.0 (d, ${}^{2}J_{m',F'}$ = 21.4 Hz, C_{meta'}), 126.7 (d, ${}^{3}J_{o,F}$ = 8.0 Hz, C_{ortho}), 128.0 (d, ${}^{3}J_{o',F'}$ = 8.2 Hz, C_{ortho'}), 137.7 (d, ${}^{4}J_{ipso,F}$ = 3.0 Hz, C_{ipso}), 139.1 (d, ${}^{4}J_{ipso',F}$ = 3.3 Hz, C_{ipso'}), 139.9 (C-2), 161.2 (d, ${}^{1}J_{C,F}$ = 51.2 Hz, C-F), 162.8 (d, ${}^{1}J_{C',F'}$ = 53.2 Hz, C'-F').

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3078, 2965, 2930, 2874, 1894, 1634, 1604, 1506, 1415, 1391, 1345, 1330, 1305, 1277, 1227, 1197, 1197, 1159, 11120, 1100, 1089, 1015, 1002, 974, 948, 907, 829, 766, 739, 701, 674, 653.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +9 (*d.r.* 95:5, c =0.90, CHCl₃)

$C_{38}H_{36}B_2F_4O_4$	Ber.	C 69.76	H 5.55
(654.27)	Gef.	C 69.96 ± 0.06	H 5.62 ± 0.01

8.8.14. (4aS,8aS,3'S)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-101e)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 300 mg (0.45 mmol) Allylchlorid *ent*-**100e** 271 mg (92 % Ausbeute, 0.41 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 92:8) Allylboronsäureester *ent*-**101e** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.92 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) **δ** = 0.79 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.4 Hz, 6 H, 5-H), 1.36 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 13.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.4 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.53 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.3 Hz, ${}^{3}J_{4b,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{4b,3}$ = 7.2 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.71 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.9 Hz, 2 H, 3-H), 4.54 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.90 (m, 4 H, 1-H), 5.73 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.6 Hz, 2 H, 2-H), 6.87 (t, ${}^{3}J_{m,F}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.7 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.0 (t, ${}^{3}J_{m,F}$ = 8.6 Hz, ${}^{3}J_{m,o'}$ = 8.6 Hz, 4 H, H_{meta'}), 7.14 (m, 4 H, H_{ortho}), 7.25 (m, 4 H, H_{ortho}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***) δ** = 13.7 (C-5), 22.89 (C-4), 68.7 (C-5', C-6'), 79.8 (C-4'), 100.0 (C-3), 113.5 (C-1), 114.6 (d, ${}^{2}J_{m,F}$ = 21.4 Hz, C_{meta})), 116.0 (d, ${}^{2}J_{m',F'}$ = 21.6 Hz, C_{meta}), 126.7 (d, ${}^{3}J_{o,F}$ = 7.9 Hz, C_{ortho}), 128.0 (d, ${}^{3}J_{o',F'}$ = 8.0 Hz, C_{ortho'}), 137.7 (d, ${}^{4}J_{ipso,F}$ = 3.1 Hz, C_{lpso}), 139.1 (d, ${}^{4}J_{ipso',F'}$ = 3.1 Hz, C_{lpso'}), 139.9 (C-2), 161.2 (d, ${}^{1}J_{C,F}$ = 50.3 Hz, C-F), 162.8 (d, ${}^{1}J_{C',F'}$ = 52.3 Hz, C'-F').

IR : *ṽ* [cm⁻¹] = 3082, 2965, 2929, 2874, 1896, 1634, 1604, 1507, 1462, 1413, 1389, 1328, 1304, 1276, 1227, 1197, 1160, 1120, 1090, 1044, 1014, 1000, 948, 928, 906, 832, 765, 740, 726, 701, 672.

Schmelzpunkt:

 $[\alpha]_D^{20}$ = 26 (*d.r.* 92:8, c = 1.02, CHCl₃)

 HRMS:
 Ber.
 677.2628

 C₃₈H₃₆B₂F₄NaO₄⁺
 Gef.
 677.2634

8.8.15. (4a*S*,8a*S*,3'*R*)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (*ent*-102)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 300 mg (0.45 mmol) Allylchlorid *ent*-**100e** 282 mg (96 % Ausbeute, 0.43 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* >95:5) Allylboronsäureester *ent*-**102** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.92 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.79 (t, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.4 Hz, 6 H, 5-H), 1.35 (ddq, ${}^{2}J_{4,a,4b}$ = 13.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 7.4 Hz, 2 H, 4-H_a), 1.51 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a}$ = 14.3 Hz, ${}^{3}J_{4b,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{4b,3}$ = 7.2 Hz, 2 H, 4-H_b), 1.72 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.9 Hz, 2 H, 3-H), 4.56 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.90 (m, 4 H, 1-H), 5.70 (ddd, ${}^{3}J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, ${}^{3}J_{2,1Z}$ = 10.3 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 8.7 Hz, 2 H, 2-H), 6.87 (t, ${}^{3}J_{m,F}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{m,o}$ = 8.7 Hz, 4 H, H_{meta}), 7.00 (t, ${}^{3}J_{m',F}$ = 8.6 Hz, ${}^{3}J_{m',o'}$ = 8.6 Hz, 4 H, H_{meta'}), 7.15 (m, 4 H, H_{ortho}), 7.24 (m, 4 H, H_{ortho'}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform**-*d*) δ = 13.6 (C-5), 22.9 (C-4), 68.7 (C-5', C-6'), 79.8 (C-4'), 113.7 (C-1), 114.6 (d, ²*J*_{*m*,F} = 21.5 Hz, (*C*_{*meta*}), 116.0 (d, ²*J*_{*m'*,F'} = 21.5 Hz, *C*_{*meta'*}), 126.7 (d, ³*J*_{*o*,F} = 7.9 Hz, *C*_{*ortho*}), 128.0 (d, ³*J*_{*o'*,F'} = 8.1 Hz, *C*_{*ortho'*}), 137.7 (d, ⁴*J*_{*ipso*,F} = 3.4 Hz, *C*_{*lpso*}), 139.1 (d, ⁴*J*_{*ipso'*,F' = 3.3 Hz, *C*_{*lpso*}), 139.9 (C-2), 161.2 (d, ¹*J*_{C,F} = 51.2 Hz, C-F), 162.8 (d, ¹*J*_{C',F'} = 53.3 Hz, C'-F').}

IR : *ṽ* [cm⁻¹] = 3078, 2965, 2930, 2874, 1894, 1634, 1604, 1506, 1456, 1415, 1391, 1345, 1330, 1305, 1277, 1227, 1197, 1159, 1119,1100, 1089, 1058, 1015, 1002, 974, 948, 907, 829, 766, 739, 701, 674, 653.

Schmelzpunkt:

 $[\alpha]_D^{20}$ = -12 (*d.r.* >95:5, c =1.02, CHCl₃)

HRMS: Ber. 677.2628

 $C_{38}H_{36}B_2F_4NaO_4^+$ Gef. 677.2628

8.8.16. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-4,4,8,8-Tetra(3-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101f)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylchlorid **100f** 90 mg (92 % Ausbeute, 0.14 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 93:7) Allylboronsäureester **101f** als farbloser Feststoff erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.92 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.79$ (t, ${}^{3}J_{5,4} = 7.4$ Hz, 6 H, 5-H), 1.37 (ddq, ${}^{2}J_{4a,4b} = 13.3$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.4$ Hz, ${}^{3}J_{4a,3} = 7.4$ Hz, 2 H, 4-H_a), 1.53 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a} = 14.1$ Hz, ${}^{2}J_{4b,5} = 7.2$ Hz, ${}^{3}J_{4b,3} = 7.2$ Hz, 2 H, 4-H_b), 1.70 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a} = 7.8$ Hz, ${}^{3}J_{3,4b} = 7.8$ Hz, ${}^{3}J_{3,5} = 7.8$ Hz, 2 H, 3-H), 4.60 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.90 (m, 2 H, 1-H), 5.72 (m, 2 H, 2-H), 6.83 (td, ${}^{3}J_{p,F} = 8.3$ Hz, ${}^{3}J_{p,m} = 8.3$ Hz, ${}^{4}J_{p,o'} = 2.6$ Hz, 1 H, H_{para}), 6.96 (m, 6 H, H_{ortho}, H_{ortho}, H_{para}), 7.04 (dt, ${}^{3}J_{o',m} = 8.1$ Hz, ${}^{4}J_{o',o'} = 2.2$ Hz, 1 H, H_{ortho'}), 7.07 (dt, ${}^{3}J_{o',m'} = 10.6$ Hz, ${}^{4}J_{o',p} = 2.2$ Hz, ${}^{4}J_{o',o'} = 2.2$ Hz, 1 H, H_{ortho'}), 7.15 (td, ${}^{3}J_{m,o} = 8.1$ Hz, ${}^{3}J_{m,p} = 8.1$ Hz, ${}^{4}J_{m,F} = 5.9$ Hz, 1 H, H_{meta}), 7.28 – 7.34 (td, ${}^{3}J_{m',p'} = 8.6$ Hz, ${}^{3}J_{m',p'} = 8.6$ Hz, ${}^{4}J_{m',F} = 6.6$ Hz, 1 H, H_{meta'}).

¹³**C** NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.6 (C-5), 22.8 (C-4), 35.2 (C-3), 68.7 (C-5', C-6'), 79.6 (C-4'), 112.5 (d, ¹J_{C,F} = 23.7 Hz, C-F), 113.5 (d, ¹J_{C',F'} = 23.6 Hz, C'-F'), 113.7 (C-9), 114.2 (d, ²J_{p,F} = 21.2 Hz, C_{para}), 115.3 (d, ²J_{p',F'} = 21.1 Hz, C_{para}"), 120.3 (d, *J* = 2.9 Hz, C_{ortho}), 121.5 (d, *J* = 2.9 Hz, C_{ortho}"), 129.3 (d, ²J_{o',F} = 8.1 Hz, C_{ortho}'), 130.8 (d, ²J_{o'',F} = 8.2 Hz, C_{ortho}"), 139.6 (C-2), 144.1 (d, ³J_{m,F} = 7.1 Hz, C_{meta}), 145.5 (d, ³J_{m',F'} = 6.6 Hz, C_{meta}'), 162.1 (d, ¹J_{C,F} = 95.6 Hz, C-F), 163.7 (d, ¹J_{C',F'} = 98.7 Hz, C'-F').

8.8.17. (4a*R*,8a*R*,3'*R*)-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4d][1,3,2]dioxaborinin (101g)



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift F wurden aus 150 mg (0.17 mmol) Allylchlorid **100g** 78 mg (52 % Ausbeute, 0,09 mmol, α : γ 1:20, *d.r.* 93:7) Allylboronsäureester **101g** als farbloser Feststoff erhalten.

R_f = 0.87 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.79$ (t, ${}^{3}J_{5,4} = 7.3$ Hz, 6 H, 5-H), 1.37 (ddq, ${}^{2}J_{4a,4b} = 13.4$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.5$ Hz, ${}^{3}J_{4a,5} = 7.5$ Hz, 2 H, 4-H_a), 1.52 (ddq, ${}^{2}J_{4b,4a} = 14.3$ Hz, ${}^{3}J_{4b,5} = 7.3$ Hz, ${}^{3}J_{4b,3} = 7.3$ Hz, 2 H, 4-H_b), 1.72 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a} = 8.3$ Hz, ${}^{3}J_{3,4b} = 8.3$ Hz, ${}^{3}J_{3,2} = 6.7$ Hz, 2 H, 3-H), 4.70 (s, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.89 (m, 4 H, 1-H) 5.71 (m, 2 H, 2-H), 7.34 (d, ${}^{3}J_{m,o} = 8.1$ Hz, 4 H, H_{meta}), 7.44 (d, ${}^{3}J_{m,o'} = 8.6$ Hz, 4-H, H_{meta'}), 7.47 (d, ${}^{3}J_{o,m} = 8.7$ Hz, 4 H, H_{ortho}), 7.61 (d, ${}^{3}J_{o',m'} = 8.3$ Hz, 4 H, H_{ortho'}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.6 (C-5), 22.8 (C-4), 35.2 (C-3), 68.4 (C-5^c, C-6^c), 80.0 (C-4^c), 114.0 (C-1), 122. 9 (d, ²J_{C,F} = 45.4 Hz, C-F), 124.7 (d, ¹J_{C^c,F^c} = 45.2 Hz, C^c-F^c) 125.1 (q, ⁴J_{m,F} = 3.8 Hz, C_{meta}), 125.3 (C_{ortho}), 126.4 (m, C_{meta}, C_{ortho}), 129.8 (q, ²J_{P,F} = 32.7 Hz, C_{para}), 130.9 (q, ²J_{P^c,F^c} = 32.9 Hz, C_{para}), 139.4 (C-2), 145.0, 146.3 (C_{ipso}).

8.9. Sekundäre Homoallylalkohole

8.9.1. (R,E)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [(E)-97a]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **95a** 98 mg (81 % Ausbeute, 0.56 mmol, *d.r.* 93:7, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**97a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.98 (t, ³J_{6,5} =7.5 Hz, 3 H, 6-H), 2.05 (m, 3 H, OH, 5-H), 2.40 (m, 1 H, 2-H_a), 2.47 (dddd, ²J_{2b,2a} = 12.7 Hz, ³J_{2b,3} = 4.7 Hz, ³J_{2b,1} = 2.5, ⁴J_{2b,4} = 1.5 Hz, 1 H, 2-H_b), 4.68 (m, 1 H, 1-H), 5.41 (ddd, ³J_{4,3} = 15.4 Hz, ³J_{4,5} = 8.0 Hz, ³J_{4,2} = 4.1 Hz, 1 H, 4-H), 5.63 (m, 1 H, 3-H), 7.31 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-d)** δ = 14.1 (C-6), 22.5 (C-5), 29.1 (C-2), 73.4 (C-1), 125.4 (C-4), 125.8, 127.4, 128.3 (C_{arom.}), 135.3 (C-3), 144.0 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3380, 3030, 2963, 2932, 2871, 2841, 1494, 1436, 1454, 1376, 1305, 1201, 1123, 1077, 1043, 968, 911, 880, 872, 757, 703.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +62 (e.r. >99:1, c = 1.15, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20}$ = +57.4 (e.r. >96:4, c = 1.00, CHCl₃)^[58]

HPLC:

Säule:	Chiralcel OD-H	
Temperatur:	15°C	
Wellenlänge:	200 nm	
Retentionszeit:	t _R = 62.0 min	
Lösugsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0	
Flussrate:	0.5 mL/min	
HRMS:	Ber. 19	99.1093
C ₁₂ H ₁₆ NaO⁺	Gef. 19	99.1093
	Ber. 19	94.1539
$C_{12}H_{20}NO^+$	Gef. 19	94.1538

Seite | 214

8.9.2. (*R*,*Z*)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [(*Z*)-97a]

$$\begin{array}{c} OH\\ Ph 1 2 3 4 5 \end{array}$$

Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 192 mg (0.33 mmol) Allylboronsäureester **96a** 98 mg (83 % Ausbeute, 0.54 mmol, *d.r.* 86:14, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**97a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.93 (t, ³*J*_{6,5} = 7.5 Hz, 3 H, 6-H), 2.04 (m, 3 H, OH, 5-H), 2.48 (m, 2 H, 2-H_a), 2.57 (ddd, ²*J*_{2b,2a} = 15.8 Hz, ³*J*_{2b,3} = 8.1 Hz, ³*J*_{2b,1} = 7.9 Hz, ⁴*J*_{2b,4} = 1.4 Hz, 1 H, 2-H_b), 4.70 (dd, ³*J*_{1,2} = 7.8 Hz, ³*J*_{1,OH} = 5.4 Hz, 1 H, 1-H), 5.37 (dddd, ³*J*_{4,3} = 11.0 Hz, ³*J*_{4,5} = 8.3 Hz, ⁴*J*_{4,2} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.57 (m, 2 H, 3-H), 7.33 (m, 5 H, H_{arom}.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-6), 20.7 (C-5), 37.2 (C-2), 73.9 (C-4), 124.0 (C-1), 125.8, 127.5, 128.4 (C_{arom}), 135.4 (C-3), 144.1 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3367, 3058, 3012, 2963, 2933, 2874, 1603, 1494, 1453, 1385, 1305, 120, 1118, 1044, 940, 912, 868. 828, 757, 697.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +65 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20}$ = +65 (e.r. >99:1, c = 0.76, CHCl₃)^[25]

HPLC:

Säule :	Chiralcel OD-H		
Temperatur:	15°C		
Wellenlänge:	200 nm		
Retentionszeit:	t _R = 79.6 min		
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2		
Flussrate:	0.5 mL/min		
HRMS:	Ber. 199.1093		
C ₁₂ H ₁₆ NaO⁺	Gef. 199.1093		
	Ber. 194.1539		
$C_{12}H_{20}NO^{+}$	Gef. 194.1538		

8.9.3. (S,E)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [ent-(E)-97a]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 200 mg (0,34 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**95a** 96 mg (79 % Ausbeute, 0.54 mmol, *d.r.* 93:7, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol *ent*-(*E*)-**97a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) **δ** = 0.97 (t, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.5 Hz, 3 H, 6-H), 2.03 (m, 2 H, 5-H), 2.12 (bs, 1 H, OH), 2.39 (ddd, ${}^{2}J_{2a,2b}$ = 14.1 Hz, $J_{2,1}$ =7.5 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 7.2 Hz, 2 H, 2-H_a), 2.46 (m, 1 H, 2-H_b), 4.66 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 8.2 Hz, ${}^{3}J_{1,OH}$ = 4.7 Hz, 1 H, 1-H), 5.40 (m, 1 H, 4-H), 5.61 (dt, ${}^{3}J_{3,4}$ = 15.1 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 6.5 Hz, 1 H, 3-H), 7.31 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.8 (C-6), 25.7 (C-5), 42.8 (C-2), 73.5 (C-1), 124.5 (C-4), 125.8, 127.4, 128.3 (C_{arom.}), 136.7 (C-3), 144.1 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3380, 3030, 2963, 2932, 2871, 2841, 1494, 1436, 1454, 1376, 1305, 1201, 1123, 1077, 1043, 968, 911, 880, 872, 757, 703.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -62 (e.r. >99:1, c = 1.15, CHCl₃)

HPLC:

Säule:	Chiralcel OD-H		
Temperatur:	15°C		
Wellenlänge:	200 nm		
Retentionszeit:	t _R = 91.4 min		
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.		
Flussrate:	0.5 mL/min		
HRMS:	Ber.	199.1093	
C ₁₂ H ₁₆ NaO⁺	Gef.	199.1093	
	Ber.	194.1539	
$C_{12}H_{20}NO^+$	Gef.	194.1538	

Seite | 216
8.9.4. (S,Z)-1-Phenylhex-3-en-1-ol [ent-(Z)-97a]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 70 mg (0.12 mmol) Allylboronsäureester *ent-***96a** 35 mg (83 % Ausbeute, 0.20 mmol, *d.r.* 86:14, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol *ent-*(Z)-**97a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.92 (t, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.5 Hz, 3 H, 1-H), 2.03 (m, 3 H, OH, 5-H), 2.48 (m, 1 H, 2-H_a), 2.56 (ddd, ${}^{2}J_{2b,2a}$ = 14.5 Hz, ${}^{3}J_{2b,3}$ = 8.7 Hz, ${}^{3}J_{2b,1}$ 7.4 Hz, 1 H, 2-H_b), 4.70 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 7.7 Hz, ${}^{3}J_{1,OH}$ = 5.3 Hz, 1 H, 6-H), 5.3 – 5.36 (m, 1 H, 4-H), 5.56 (dtd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.3 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.6 Hz, 1 H, 3-H), 7.32 (m, 6 H, H_{arom}.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-6), 20.7 (C-5), 37.2 (C-2), 73.9 (C-1), 124.0 (C-4), 125.8, 127.5, 128.4 (C_{arom.}), 135.4 (C-3), 144.1 (C_{ipso}).

IR: *ν̃* [cm⁻¹] = 3367, 3058, 3012, 2963, 2933, 2874, 1603, 1494, 1453, 1385, 1305, 120, 1118, 1044, 940, 912, 868. 828, 757, 697.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -57 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralcel OD-H
Temperatur:	15°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 108.8 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 199.1093
C ₁₂ H ₁₆ NaO⁺	Gef. 199.1093
	Ber. 194.1539
$C_{12}H_{20}NO^+$	Gef. 194.1538

8.9.5. (R,E)-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [(E)-97b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **95**a 103 mg (82 % Ausbeute, 0.57 mmol, *d.r.* 89:11, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**97b** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.23 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.98 (t, ³J_{6,5} = 7.5 Hz, 3 H, 6-H), 2.05 (qdd, ³J_{5,6} = 7.5 Hz, ³J_{5,4} = 6.2 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.3 Hz, 2 H, 5-H), 2.17 (m, 1 H, OH), 2.53 (dddd, ²J_{2a,2b} = 14.2 Hz, ³J_{2a,3} = 7.7 Hz, ³J_{2a,1} = 7.7 Hz, ³J_{2a,4} = 1.1 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.56 – 2.61 (m, 1 H, 2-H_b), 4.94 (ddd, ³J_{1,2a} = 8.2 Hz, ³J_{1,2b} = 4.8 Hz, ³J_{1,OH} = 3.5 Hz, 1 H, 1-H), 5.36 – 5.51 (m, 1 H, 4-H), 5.66 (dtt, ³J_{3,4} = 15.4 Hz, ³J_{3,2} = 6.4 Hz, ³J_{3,5} = 1.3 Hz, 1 H, 3-H), 6.94 – 6.99 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H), 7.24 (dd, ³J_{5',4'} = 4.3 Hz, ³J_{5',3'} = 2.0 Hz, 1 H, 5'-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.9 (C-6), 25.8 (C-5), 42.9 (C-2), 69.8 (C-1), 123.7 (C-3'), 124.0 (C-5'), 124.6 (C-4'), 126.7 (C-4), 137.3 (C-3), 148.2 (C-2').

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3387, 2962, 2932, 2871, 2846, 1457, 1439, 1383, 1315, 1290, 1224, 1191, 1163, 1032, 969, 855, 835, 703.

 $[a]_D^{20}$ = +26 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hydrodex-β3P, 25 m *0.25 mm, Fa.
Temperatur:	60°C-5min, 5°C/min to 150°C, 2°C/min to 170°C-1 min
Retentionszeit:	t _R = 31.5 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 165.0732
(C ₁₀ H ₁₃ S ⁺)	Gef. 165.0732

8.9.6. (R,Z)-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [(Z)-97b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **96a** 105 mg (84 % Ausbeute, 0.58 mmol, *d.r.* 80:20, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**97b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.23$ (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.96 (t, ³J_{6,5} = 7,5 Hz, 3 H, 6-H), 2.08 (m, 3 H, 5-H, 11-H), 2.60 (dtd, ²J_{2a,2b} = 15.2 Hz, ³J_{2a,3} = 7.6 Hz, ³J_{2a,1} = 7.6 Hz, ⁴J_{2a,4} = 1.4 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.66 (dddd, ²J_{2b,2a} = 15.2 Hz, ³J_{2b,3} = 7.6 Hz, ³J_{2b,1} = 7.6 Hz, ⁴J_{2b,4} =1.4 Hz, 1 H, 2-H_b), 4.96 (ddd, ³J_{1,2a} = 7.3 Hz, ³J_{1,2b} = 5.5 Hz, ³J_{1,7} = 3.9 Hz, 1 H, 1-H), 5.38 (dtt, ³J_{4,3} = 10.6 Hz, ³J_{4,5} = 7.4 Hz, ³J_{4,2} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.59 (dtt, ³J_{3,4} = 10.6 Hz, ³J_{4,2} = 7.3 Hz, ³J_{3,5} = 1.5 Hz, 1 H, 3-H), 6.98 (m, 2 H, 3'-H, 4'-H), 7.25 (dd, ³J_{5*,4*} = 5.0 Hz, ³J_{5',3*} = 1.3 Hz, 1 H, 5'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-6), 20.8 (C-5), 37.2 (C-2), 69.9 (C-1), 123.5 (C-3'), 123.7 (C-5'), 124.52 (C-4'), 126.6 (C-4), 135.8 (C-3), 148.0 (C-2').

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3387, 2962, 2932, 2871, 2846, 1457, 1439, 1383, 1315, 1290, 1224, 1191, 1163, 1032, 969, 855, 835, 703

 $[\alpha]_D^{20}$ = +15 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hy	drodex-β3P, 25 m *0,	25 mm, Fa.
Temperatur:	60°C-5min, 5°C/min to 150°C, 2°C/min to 170°C-1 min		
Retentionszeit:	t _R = 31.9 min		
Trägergas:	H_2		
Elementar Analyse			
C13H26O	Ber.	C 65.89	H 7.74
(182.08)	Gef.	C 65.65 ± 0,05	H 7.47 ± 0,02
HRMS:	Ber.	165.0732	
$(C_{10}H_{13}S^{+})$	Gef.	165.0732	

8.9.7. (S,E)-Tridec-3-en-6-ol [(E)-97c]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **95a** 114 mg (84 % Ausbeute, 0.57 mmol, *d.r.*95:5, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**97c** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.38 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.88 (t, ³J_{13,12} = 6.9 Hz, 3 H, 13-H); 0.99 (t, ³J_{1,2} = 7.5 Hz, 3 H, 1-H); 1.28 (m, 10 H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H); 1.44 (m, 2 H, 7-H); 1.57 (m, 1 H, OH); 2.05 (m, 3 H, 2-H, 5-H_a); 2.24 (m, 1 H, 5-H_b); 3.58 (m, 1 H, 6-H); 5.41 (dddt, ³J_{4,3} = 15.7 Hz, ³J_{4,5a} = 8.0 Hz, ³J_{4,5b} = 6.5 Hz, ⁴J_{4,2} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H); 5.59 (dtt, ³J_{3,4} = 15.3 Hz, ³J_{3,2} = 6.3 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.3 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.8 (C-13); 14.1 (C-1); 22.7 (C-12); 25.7 (C-11); 25.7 (C-10); 29.3 (C-9); 29.6 (C-8); 31.8 (C-2); 36.7 (C-7); 40.7 (C-5); 70.9 (C-6); 124.9 (C-4); 136.2 (C-3).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3350, 3008, 2959. 2922, 2856, 1712, 1463, 1378, 1126, 1070, 1051, 969, 867, 722.

 $[\alpha]_D^{20} = +9$ (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl3)

Chirale GC

Säule:	Chirasil-DEX CB, 25 m *0,25mm, Fa.				
Temperatur:	60°C-{ 10°C/r	5min dann mit nin auf 170°C	15°C/min	auf	125°C-60 min,
Retentionszeit:	t _R = 33	3.4 min			
Trägergas:	H_2				
Elementar Analyse					
C ₁₃ H ₂₆ O	Ber.	C 78.72	H 13.2 ²	1	
(198.20)	Gef.	C 78.46	H 13.38	5	
HRMS:	Ber.	221.1876			
C ₁₃ H ₂₆ ONa⁺	Gef.	221.1875			

Seite | 220

8.9.8. (S,Z)-Tridec-3-en-6-ol [(Z)-97c]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 100 mg (0.17 mmol) Allylboronsäureester **96a** 62 mg (91 % Ausbeute, 0.31 mmol, *d.r.* 83:17, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**97c** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.38 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.88 (t, ³J_{13,12} = 6.9 Hz, 3 H, 13-H); 0.97 (t, ³J_{1,2} = 7.57 Hz, 3 H, 1-H); 1.28 (m, 10 H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H); 1.45 (m, 2 H, 7-H); 1.57 (m, 1 H, 14-H); 2.08 (m, 3 H, 2-H, 5-H_a); 2.22 (m, 2 H, 5-H_b); 3.61 (tt, ³J_{6,7} = 6.1 Hz, ³J_{6,5} = 6.0 Hz, 1 H, 6-H); 5.38 (dtt, ³J_{4,3} = 11.0 Hz, ³J_{4,5} = 7.6 Hz, ⁴J_{4,2} = 1.8 Hz, 1 H, 4-H); 5.57 (dtt, ³J_{3,4} = 10.7 Hz, ³J_{3,2} = 7.3 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.6 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.1 (C-13); 14.3 (C-1); 20.7 (C-12); 22.7 (C-11); 25.8 (C-10); 29.3 (C-9); 29.6 (C-8); 31.8 (C-2); 35.2 (C-7); 36.8 (C-5); 71.5 (C-6); 124.6 (C-4); 135.1 (C 3).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3350, 3008, 2959. 2922, 2856, 1712, 1463, 1378, 1126, 1070, 1051, 969, 867, 722.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +6 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiras	il-DEX	(CB, 25 m	*0,2	5mm, Fa.		
Temperatur:	60°C-{ 170°C	ōmin,	15°C/min	to	125°C-60 min,	10°C/min	to
Retentionszeit:	t _R = 36	8.6 mir	ı				
Trägergas:	H_2						
Elementar Analyse							
C ₁₃ H ₂₆ O	Ber.	C 78.	.72		H 13.21		
(198.20)	Gef.	C 78.	.46		H 13.35		
HRMS:	Ber.	221.1	1876				
(C ₁₃ H ₂₆ ONa⁺)	Gef.	221.1	1875				

8.9.9. (S,E)-1-Phenyloct-5-en-3-ol [(E)-97d]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **95a** 114 mg (81 % Ausbeute, 0.56 mmol, *d.r.* 98:2, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**97d** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.26 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.98 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.4 Hz, 3 H, 8-H), 1.63 (s, 1 H, OH), 1.77 (m, 2 H, 1-H), 2.04 (dqd, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{7,8}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{7,5}$ = 1.5 Hz, 2 H, 7-H), 2.10 (ddd, ${}^{2}J_{4a,4b}$ = 13.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,5}$ = 8.3 Hz, ${}^{3}J_{4a,3}$ = 8.3 Hz, 1 H, 4a-H), 2.26 (m, 1 H, 4b-H), 2.68 (dtd, ${}^{2}J_{2a,2b}$ = 13.7 Hz, ${}^{3}J_{2a,1}$ = 9.3 Hz, ${}^{3}J_{2a,3}$ = 7.8 Hz, 1 H, 2-H_a), 2.81 (dtd, ${}^{2}J_{2b,2a}$ = 13.7 Hz, ${}^{3}J_{2b,1}$ = 8.8 Hz, ${}^{3}J_{2b,3}$ = 6.7 Hz, 1 H, 2-H_b), 3.61 (tt, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.6 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 4.6 Hz, 1 H, 3-H), 5.40 (m, 1 H, 5-H), 5.60 (dtt, ${}^{3}J_{6,5}$ = 15.2 Hz, ${}^{3}J_{6,4}$ = 6.3 Hz, ${}^{4}J_{6,7}$ = 1.3 Hz, 1 H, 6-H), 7.23 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.83 (C-8), 25.70 (C-7), 32.09 (C-2), 38.40 (C-4), 40.81 (C-1), 70.16 (C-3), 124.55 (C-5), 125.78, 128.37, 128.45 (C_{arom}), 136.54 (C-6), 142.20 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3387, 3063, 3018, 2967, 2927, 2866, 1727, 1601, 1494, 1451, 1401, 1365, 1305, 1259, 1123, 1049, 1027, 966, 926, 865, 739. 698.

 $[a]_D^{20} = -5$ (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

HPLC:	
Säule:	Chiralpak IB
Wellenlänge:	205 nm
Retentionszeit:	t _R = 32.8 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.6:0.4
Flussrate :	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 187.1481
(C ₁₄ H ₁₉ ⁺)	Gef. 187.1481

8.9.10. (S,Z)-1-Phenyloct-5-en-3-ol [(Z)-97d]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 200 mg (0.34 mmol) Allylboronsäureester **96a** 122 mg (87 % Ausbeute, 0.60 mmol, *d.r.* 86:14, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**97d** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.26 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.97 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.6 Hz, 3 H, 8-H), 1.58 (bs, 1 H, OH), 1.80 (m, 1 H, 4-H), 2.08 (dqd, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{7,8}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{7,5}$ = 1.5 Hz, 2 H, 7-H), 2.25 (m, 2 H, 1-H), 2.69 (ddd, ${}^{2}J_{2a,2b}$ = 13.7 Hz, ${}^{3}J_{2a,1}$ = 9.3 Hz, ${}^{3}J_{2a,3}$ = 7.1 Hz, 1 H, 2a-H), 2.82 (dtd, ${}^{2}J_{2b,2a}$ = 13.9 Hz, ${}^{3}J_{2b,1}$ = 9.2 Hz, ${}^{3}J_{2b,3}$ = 6.2 Hz, 1 H, 2b-H), 3.65 (tt, ${}^{3}J_{3,2}$ = 6.2 Hz, ${}^{3}J_{3,4}$ = 5.9, 1 H, 3-H), 5.37 (dddt, ${}^{3}J_{6,5}$ = 11.1 Hz, ${}^{3}J_{5,4a}$ = 8.4 Hz, ${}^{3}J_{5,4b}$ = 7.0 Hz, ${}^{4}J_{5,7}$ = 1.63 Hz, 1 H, 5-H), 5.58 (m, 1 H, 6-H), 7.17 – 7.31(m, 5 H, H_{arom}.).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.3 (C-8); 20.7 (C-7); 32.1 (C-2); 35.4 (C-4); 38.4 (C-1); 70.7 (C-3); 124.3 (C-5); 125.8, 128.4, 128.5, (Carom.); 135.4 (C-6); 142.1 (Cipso).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3387, 3063, 3018, 2967, 2927, 2866, 1727, 1601, 1494, 1451, 1401, 1365, 1305, 1259, 1123, 1049, 1027, 966, 926, 865, 739. 698.

 $[a]_D^{20} = -8$ (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃) $[a]_D^{20} = -12$ (e.r. >99:1, c = 0.96, CHCl₃)^[25]

Säule:	Chiralpak IB	
Wellenlänge:	205 nm	
Retensionszeit:	t _R = 34.0 min	
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.6:0.4	
Flussrate:	0.5 mL/min	
HRMS:	Ber. 187.1481	
(C ₁₄ H ₁₉ ⁺)	Gef. 187.1481	

8.9.11. (R,1E,5E)-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [(E)-97e]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift G wurden aus 100 mg (0.17 mmol) Allylboronsäureester **95a** 57 mg (82 % Ausbeute, 0.28 mmol, *d.r.* 75:25, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol (*E*)-**97e** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.20 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.90 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.6 Hz, 3 H, 8-H), 2.01 (m, 2 H, 7-H), 2.33 (m, 2 H, 4-H), 4.25 (m, 1 H, 3-H), 5.33 (dtt, ${}^{3}J_{6,5}$ = 10.9 Hz, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.5 Hz, ${}^{4}J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 1 H, 6-H), 5.51 (m, 1 H, 5-H), 6.18 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 15.9 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 6.3 Hz, 1 H, 2-H), 6.52 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 16.0 Hz, ${}^{4}J_{1,3}$ = 1.4 Hz, 1 H, 1-H), 7.13 – 7.32 (m, 5 H, H_{arom}.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.37 (C-8); 20.93 (C-7); 35.49 (C-4); 72.46 (C-3); 123.76 (C-1); 126.61 (C-5); 127.76, 128.71, 130.40 (C_{arom}.); 131.90 (C-6); 135.61 (C_{ipso}); 136.86 (C-2).

Säule:	Chiralpak IB
Wellenlänge:	225 nm
Retentionszeit:	t _R = 61.8 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.75 mL/min

8.9.12. (R,1E,5Z)-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [(Z)-97e]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 100 mg (0.17 mmol) Allylboronsäureester **96a** 60 mg (87 % Ausbeute, 0.30 mmol, *d.r.* 86:14, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**97e** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.20 (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.97 (t, ${}^{3}J_{8,7}$ = 7.52 Hz, 3 H, 8-H), 2.12 (dqd, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.46 Hz, ${}^{3}J_{7,8}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{7,5}$ = 1.5 Hz, 2 H, 7-H), 2.39 (m, 2 H, 4-H), 4.36 (tdd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 3.8 Hz, ${}^{4}J_{3,1}$ = 1.3 Hz, 1 H, 3-H), 5.65 (m, 1 H, 6-H), 5.45 (m, 1 H, 5-H), 6.31 (dd, ${}^{3}J_{2,1}$ = 15.9 Hz, ${}^{3}J_{2,3}$ = 6.3 Hz, 1 H, 2-H), 6.59 (dd, ${}^{3}J_{1,2}$ = 15.9 Hz, ${}^{4}J_{1,3}$ = 1.3 Hz, 1 H, 1-H), 7.34 (m, 5 H, H_{arom}.).

Säule:	Chiralpak IB
Wellenlänge:	225 nm
Retentionszeit:	t _R = 58.2 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.75 mL/min

8.9.13. (*R,Z*)-1-(Trimethylsilyl)oct-5-en-1-in-3-ol (6a)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 50 mg (0.09 mmol) Allylboronsäureester **96a** 29 mg (86 % Ausbeute, 0.15 mmol, *d.r.* 80:20, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol **6a** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.34$ (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.17 (s, 9 H, SiMe₃), 0.98 (t, ³*J*_{8,7} = 7.5 Hz, 3 H, 8-H), 1.89 (d, ³*J*_{OH,3} = 5.9 Hz, 1 H, OH), 2.09 (qdd, ³*J*_{7,8} = 7.5 Hz, ³*J*_{7,6} = 7.5 Hz, ⁴*J*_{7,5} = 1.6 Hz, 2 H, 7-H), 2.48 (m, 2 H, 4-H), 4.38 (dd, ³*J*_{3,4a} = 6.1 Hz, ³*J*_{3,4b} = 5.9 Hz, 1 H, 3-H), 5.43 (ddd, ³*J*_{5,6} = 10.8 Hz, ³*J*_{5,4} = 7.6 Hz, ⁴*J*_{5,7} = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 5.62 (m, 1 H, 6-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.2 (SiMe₃), 14.6 (C-8), 21.1 (C-7), 35.9 (C-4), 62.7 (C-3) 89.8, 106.6 (C-1, C-2), 123.0 (C-5), 136.2 (C-6).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3342, 2963, 1464, 1406, 1330, 1302, 1251, 1123, 1115, 1045, 1006,958, 888, 84, 761, 701.

 $[\alpha]_D^{20}$ = + 4.4 (e.r. 98:2, c = 0.6, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20}$ = + 4.2 (e.r. 99:1, c = 0.15, CHCl₃)^[28]

Säule:	Hydrdex-β3P
Temperature:	60 für 5min, 0.5 °C/min, auf 150 °C für 5 min
Retentionszeit:	t _R = 105.4 min
Trägergas:	H ₂

8.9.14. (*R*,*Z*)-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol (6b)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 110 mg (0,17 mmol) Allylboronsäureester **96a** 72 mg (90 % Ausbeute, 0.30 mmol, *d.r.* 80:20, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol **6b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.42$ (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.17 (s, 9 H, SiMe₃), 0.89 (t, ${}^{3}J_{11,10}$ = 6.9 Hz, 3 H, 11-H), 1.29 (m, 2 H, 10-H), 1.33 (m, 2 H, 9-H), 1.88 (d, ${}^{3}J_{OH,3}$ = 5.9 Hz, 1 H, OH), 2.07 (m, 2 H, 8-H), 2.48 (m, 2 H, 7-H), 4.38 (ddd, ${}^{3}J_{3,4a}$ = 6.1 Hz, ${}^{3}J_{3,4b}$ = 6.1 Hz, 1 H, 5-H), 5.46 (m, 1 H, 6-H), 5.62 (m, 1 H, 5-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.2 (SiMe₃), 14.3 (C-11), 22.8 (C-10), 27.7 (C-9), 29.5 (C-8), 31.7 (C-7), 35.8 (C-4), 62.6 (C-9), 89.7, 106.5 (C-1, C-2), 123.4 (C-6), 134.6 (C-5).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3332, 3008, 2967, 2932, 2901, 2871, 1459, 1449, 1403, 1373, 1333, 1305, 1249, 1120, 1044, 1001, 958, 883, 840, 756.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +28 (e.r. 98:2, c = 0.5, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20}$ = +33.5 (e.r. 98:2, c = 1.4, CHCl₃)^[186]

Säule:	Chiralcel OD-H
Temperatur:	15°C
Wellenlänge:	205 nm
Retentionszeit:	t _R = 21.4 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min

8.9.15. (*S*,*Z*)-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol (*ent*-6b)



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift H wurden aus 120 mg (0.18 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**96a** 70 mg (82 % Ausbeute, 0.29 mmol, *d.r.* 80:20, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol *ent*-**6b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.42$ (Petrolether:Essigsäureethylester 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.17 (s, 9 H, SiMe₃), 0.89 (t, ³*J*_{11,10} = 6.9 Hz, 3 H, 11-H), 1.30 (m, 2 H, 10-H), 1.36 (m, 2 H, 9-H), 1.85 (d, ³*J*_{OH,3} = 5.9 Hz, 1 H, OH), 2.07 (m, 2 H, 8-H), 2.48 (m, 2 H, 7-H), 4.38 (ddd, ³*J*_{3,4} = 6.1 Hz, ³*J*_{3,OH} = 6.1 Hz, 1 H, 3-H), 5.46 (ddd, ³*J*_{6,5} = 10.8 Hz, ³*J*_{6,7} = 7.4 Hz, ³*J*_{6,4} = 1.6 Hz, 1 H, 6-H), 5.62 (m, 1 H, 5-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = -0.1 (SiMe₃), 14.2 (C-11), 22.7 (C-10), 27.6 (C-9), 29.5 (C-8), 31.7 (C-7), 35.8 (C-4), 62.6 (C-3), 89.6, 106.4 (C-1, C-2), 123.4 (C-5), 134.5 (C-6).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3332, 3008, 2967, 2932, 2901, 2871, 1459, 1449, 1403, 1373, 1333, 1305, 1249, 1120, 1044, 1001, 958, 883, 840, 756.

 $[\alpha]_D^{20} = -21$ (e.r. 98:2, c = 1.00, CHCl₃) $[\alpha]_D^{20} = -29.8$ (e.r. 96:4, c = 0.90, CHCl₃)^[186]

Säule:	Chiralcel OD-H
Temperatur:	15°C
Wellenlänge:	205 nm
Retentionszeit:	t _R = 25.7 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min

8.10. Tertiäre Homoallylalkohole

8.10.1. (R,E)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [(E)-98a]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 48 mg (83 % Ausbeute, 0.25 mmol, *d.r.* 89:11, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98a** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.22 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ³J_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.55 (s, 3 H, 1-H), 2.02 (dq, ³J_{6,7} = 7.3 Hz, ³J_{6,5} = 7.3 Hz, 2 H, 6-H), 2.12 (s, 1 H, OH), 2.45 (dd, ²J_{3a,3b} = 13.7 Hz, ⁴J_{3a,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.64 (ddd, ³J_{3b,3a} = 13.8 Hz, ³J_{3b,4} = 6.4 Hz, ⁴J_{3b,5} = 1.5 Hz, 1 H, 3-H_b), 5.23 (dddt, ³J_{4,5} = 15.1 Hz, ³J_{4,3a} = 8.1 Hz, ³J_{4,3b} = 6.4 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.63 (dtt, ³J_{5,4} = 15.4 , ³J_{5,6} = 6.5 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.25 - 7.48 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.9 (C-7), 25.7 (C-6), 29.9 (C-1), 47.2 (C-3), 73.6 (C-2), 123.5 (C-4), 124.8, 126.5, 128.1 (C_{arom.}), 138.0 (C-5), 147.9 (C_{ipso}).

IR : *ṽ* [cm⁻¹] = 3544, 3438, 3078, 3053, 3018, 2962, 2932, 2876, 1603, 1494, 1446, 1373, 1340, 1310, 1290, 1264, 1221, 1183, 1142, 1100, 1067, 1029, 946, 928, 910, 865, 797, 761, 736, 696.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +58 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃), $[\alpha]_D^{20}$ = +24 (ee: 85%, c = 1.00, CHCl₃)^[58]

Säule:	Chiralcel ODH
Temperature:	20°C
Wellenlänge:	205 nm
Retensionszeit:	t _R = 42.65 min
Lösungsmittelt:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.4 mL/min

8.10.2. (R,Z)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [(Z)-98a]

Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (015 mmol) Allylboronsäureester **101e** 51 mg (88 % Ausbeute, 0.27 mmol, *d.r.* 77:23, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**99a** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) $\delta = 0.93$ (t, ${}^{3}J_{7,6} = 7.5$ Hz, 3 H, 7-H), 1.97 (s, 1 H, OH), 2.04 (pdd, ${}^{3}J_{6,7} = 7.5$ Hz, ${}^{3}J_{6,5} = 7.5$ Hz, ${}^{4}J_{6,4} = 1.6$ Hz, 2 H, 6-H), 2.60 (dd, ${}^{3}J_{3,4} = 7.7$ Hz, ${}^{4}J_{3,5} =$ 1.8 Hz, 2 H, 3-H), 5.20 (dtt, ${}^{3}J_{5,4} = 11.0$ Hz, ${}^{3}J_{5,6} = 7.7$ Hz, ${}^{4}J_{5,3} = 1.7$ Hz, 1 H, 5-H), 5.49 – 5.62 (dddt, ${}^{3}J_{4,5} = 10.9$ Hz, ${}^{3}J_{4,3a} = 7.0$ Hz, ${}^{3}J_{4,3b} = 5.4$ Hz, ${}^{3}J_{4,6} = 1.4$ Hz, 1 H, 4-H), 7.22 – 7.25 (m, 1 H, H_{para}), 7.34 (dd, ${}^{3}J_{m,o} = 8.5$ Hz, ${}^{3}J_{m,p} = 7.0$ Hz, 2 H, H_{meta}), 7.40 – 7.50 (m, 2 H, H_{ortho}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-7), 20.7 (C-6) 29.8 (C-1), 41.5 (C-3), 74.2 (C-2), 123.2 (C-4), 124.8 (C-3), 126.6, 128.1 (C_{arom}), 136.2 (C-5), 147.8 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3539, 3438, 3089, 3063, 3018, 2967, 2927, 2871, 2846, 1603, 1492 1444, 1373, 1350, 1307, 1272, 1221, 1178, 1143, 1100, 1067, 1027, 971, 946, 926, 912, 870, 855, 761.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +42 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralcel ODH
Temperature:	20°C
Wellenlänge:	200 nm
Retensionszeit:	t _R = 53.00 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.4 mL/min
HRMS:	Ber. 213.1250
C₁₃H₁ଃNaO⁺	Gef. 213.1250

8.10.3. (S,E)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [ent-(E)-98a]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**102** 48 mg (83 % Ausbeute, 0.25 mmol, *d.r.* 92:8, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol *ent*-(*E*)-**98a** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.52 (s, 3 H, OH), 1.99 (p, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.2 Hz, 3 H, 6-H), 2.43 (dd, ${}^{2}J_{3a,3b}$ = 13.7 Hz, ${}^{3}J_{3a,4}$ = 8.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.62 (dd, ${}^{2}J_{3b,3a}$ = 13.8 Hz, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 6.4 Hz, 1 H, 3-H_b), 5.18 – 5.25 (m, 1 H, 4-H), 5.60 (dt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 15.2 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 6.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.24 – 7.45 (m, 5 H, H_{arom}.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.9 (C-7), 25.7 (C-6), 29.9 (C-1), 47.2 (C-3), 73.6 (C-2), 123.5 (C-4), 124.8, 126.5, 128.1 (C_{arom.}), 137.9 (C-5), 147.9 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3554, 60443, 6058, 3022, 2967, 2932, 2871, 2846, 1606, 1497, 1441, 1373, 1350, 1264, 1226, 1183, 1103, 1067, 1027, 971, 945, 908, 761, 703.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -55 (e.r. >99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralcel ODH
Temperature:	20°C,
Wellenlänge:	205 nm
Retensionszeit:	t _R = 44.95 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.4 mL/min
HRMS:	Ber. 213.1250
C ₁₃ H ₁₈ NaO⁺	Gef. 213.1247

8.10.4. (S,Z)-2-Phenylhept-4-en-2-ol [ent-(Z)-98a]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**101e** 51 mg (88 % Ausbeute, 0.27 mmol, *d.r.* 81:19, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol *ent*-(*Z*)-**98a** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.56 (s, 3 H, 3-H), 1.99 (s, 1 H, 8-H), 2.05 (pd, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{6,4}$ = 1.5 , 2 H, 6-H), 2.60 (dd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.12 – 5.29 (m, 1 H, 4-H), 5.55 (dddd, ${}^{3}J_{5,4}$ = 9.9 Hz, ${}^{3}J_{5,6a}$ = 8.6 Hz, ${}^{3}J_{5,6b}$ = 4.9 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.15 – 7.58 (m, 5 H, Harom.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-7), 20.7 (C-6), 29.8 (C-1), 41.5(C-3), 74.2 (C-2), 123.2 (C-3), 124.8, 126.6, 128.1 (C_{arom}), 136.2 (C-4), 147.8 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3549, 3443, 3089, 3058, 3013, 2967, 2932, 2871, 1606, 1494, 1446, 1371, 1345, 1290, 1264, 1224, 1181, 1148, 1097, 1065, 1032, 946, 910, 867, 789, 761, 736, 703.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -39 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak ODH
Temperatur:	20°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 56.87 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 213.1250
C ₁₃ H ₁₈ NaO⁺	Gef. 213.1249

8.10.5. (R,E)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [(E)-98b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 50 mg (0.08 mmol) Allylboronsäureester **102** 21 mg (51 % Ausbeute, 0.08 mmol, *d.r.* 99:1, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol (*E*)-**98b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.40 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.91 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.97 (m, 2 H, 6-H), 2.54 (s, 1 H, OH), 2.57 – 2.80 (m, 2 H, 3-H), 3.77 (d, ${}^{2}J_{1a,1b}$ = 10.6 Hz, 1 H, 1-H_a), 3.80 (d, ${}^{2}J_{1b,1a}$ = 10.6 Hz, 1 H, 1-H_b), 5.18 (dddt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 15.1 Hz, ${}^{3}J_{4,3a}$ = 8.2 Hz, ${}^{3}J_{4,3b}$ = 6.7 Hz, ${}^{4}J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.58 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 15.5 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 6.4 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.3, 1 H, 5-H), 7.27 – 7.44 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-7), 25.7 (C-6), 43.8 (C-3), 44.3 (C-1), 74.8 (C-2), 122.5 (C-4), 125.5, 127.4, 128.3 (C_{arom}), 138.1 (C-5), 143.2 (C_{ipso}).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3549, 3089, 3058, 3028, 2962, 2922, 2876, 2851, 1732, 1598, 1492, 1449, 1375, 1350, 1312, 1284, 1229, 1165, 1095, 1057, 1029, 1014, 976, 910, 847, 759, 698.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +7 (*e.r.* 98:2, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IA
Temperatur:	10°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 51.20 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 291.0355
C ₁₃ H ₁₇ BrNaO⁺	Gef. 291.0355

8.10.6. (R,Z)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [(Z)-98b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 50 mg (0.08 mmol) Allylboronsäureester **101e** 27 mg (65 % Ausbeute, 0.10 mmol, *d.r.* 99:1, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol (*Z*)-**98b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.40 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.90 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 2.00 (m, 2 H, 6-H), 2.52 (s, 1 H, OH), 2.66 (ddd, ${}^{2}J_{3a,3b}$ = 14.6 Hz, ${}^{3}J_{3a,4}$ = 7.0 Hz, ${}^{4}J_{3a,5}$ = 1.8 Hz, 1 H, 3-Ha), 2.81 (ddd, ${}^{2}J_{3b,3a}$ = 14.6 Hz, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 8.1 Hz, ${}^{4}J_{3b,5}$ = 1.5 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.70 – 3.84 (m, 2 H, 1-H), 5.12 – 5.29 (m, 1 H, 4-H), 5.44 – 5.58 (m, 1 H, 5-H), 7.24 – 7.47 (m, 5 H, Harom.).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.0 (C-7), 20.8 (C-6), 38.1 (C-3), 44.6 (C-1), 75.2 (C-2), 122.0 (C-4), 125.5, 127.5, 128.3 (C_{arom}.), 136.2 (C-5), 143.0 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3544, 3468, 3063, 3013, 2967, 2932, 2876, 1603, 1494, 1446, 1429, 1348, 1322, 1229, 1166, 1067, 1032, 1017, 976, 910, 890,845, 766, 746, 701.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +12 (e.r. 98:2, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IA
Temperatur:	10°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 48.32 min
Lösnugsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 291.0335
C ₁₃ H ₁₇ Br ⁸¹ NaO ⁺	Gef. 291.0335

8.10.7. (S,E)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [ent-(E)-98b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 50 mg (0.08 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**102** 28 mg (68 % Ausbeute, 0.10 mmol, *d.r.* 99:1, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol *ent*-(*E*)-**98b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.40 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.91 (t, ³*J*_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.86 – 2.04 (m, 2 H, 6-H), 2.54 (s, 1 H, 8-H), 2.61 – 2.76 (m, 2 H, 3-H), 3.77 (d, ²*J*_{1a,1b} = 10.6 Hz, 1 H, 1-H_a), 3.80 (d, ²*J*_{1b,1a} = 10.6 Hz, 1 H, 1-H_b), 5.19 (dddt, ³*J*_{4,5} = 15.0 Hz, ³*J*_{4,3a} = 8.2 Hz, ³*J*_{4,3b} = 6.8 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.58 (dtt, ³*J*_{5,4} = 15.5 Hz, ³*J*_{5,6} = 6.5 Hz, ⁴*J*_{5,3} = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.27 – 7.45 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 13.7 (C-7), 25.7 (C-6), 43.8 (C-3), 44.3 (C-1), 74.8 (C-2), 122.5 (C-4), 125.5, 127.4, 128.3 (C_{arom}), 138.1 (C-5), 143.2 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3539, 3089, 3058, 3028, 2967, 2922, 2871, 2851, 1684, 1603, 1497, 1449, 1365, 1350, 1317, 1282, 1194, 168, 1065, 1027, 1014, 971, 917, 845, 764, 703.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -5 (*e.r.* 98:2, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IA
Temperatur:	10°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 62.18 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 291.0355
C ₁₃ H ₁₇ BrNaO⁺	Gef. 291.0355

8.10.8. (S,Z)-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [ent-(Z)-98b]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester *ent*-**101e** 50 mg (61 % Ausbeute, 0.19 mmol, *d.r.* 96:4, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol *ent*-(*Z*)-**98b** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.40 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.91 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 2.00 (m, 2 H, 6-H), 2.53 (s, 1 H, OH), 2.61 – 2.73 (m, 1 H, 3-H_a), 2.82 (ddd, ${}^{2}J_{3b,3a}$ = 14.5 Hz, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 8.1 Hz, ${}^{4}J_{3b,5}$ = 1.5 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.69 – 3.89 (m, 2 H, 1-H), 5.12 – 5.23 (m, 1 H, 4-H), 5.46 – 5.59 (m, 1 H, 5-H), 7.27 – 7.45 (m, 5 H, H_{arom}).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.0 (C-7), 20.8 (C-6), 38.1 (C-3), 44.6 (C-1), 75.2 (C-2), 122.1 (C-4), 125.5, 127.5, 128.3 (C_{arom}), 136.2 (C-5), 143.0 (C_{ipso}).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3549, 3473, 3088, 3058, 3013, 2962, 2932, 2876, 1598, 1492, 1446, 1429, 1371, 1345, 1325, 1231, 1168, 1097, 1067, 1031, 1014, 971, 955, 915, 870, 847, 766, 744, 705, 670.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -14 (*e.r.* 99:1, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IA
Temperatur:	10°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 55.50 min
Lösugsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 291.0355
C ₁₃ H ₁₇ BrNaO⁺	Gef 291.0355

8.10.9. (R,E)-2-(p-Tolyl)hept-4-en-2-ol [(E)-98c]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 45 mg (72 % Ausbeute, 0.22 mmol, *d.r.* 90:10, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98c** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.38$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ³*J*_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.53 (s, 3 H, 1-H), 1.97 – 2.05 (m, 2 H, 6-H), 2.10 (s, 1 H, OH), 2.37 (s, 3 H, Me-Ar), 2.43 (dd, ²*J*_{3a,3b} = 13.7 Hz, ³*J*_{3a,4} = 8.4 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.63 (ddd, ²*J*_{3b,3a} = 13.9 Hz, ³*J*_{3b,4} = 6.5 Hz, ⁴*J*_{3b,5} = 1.7 Hz, 1 H, 3-H_b), 5.24 (dddt, ³*J*_{4,5} = 15.1 Hz, ³*J*_{4,3a} = 8.2 Hz, ³*J*_{4,3b} = 6.3 Hz, ⁴*J*_{4.6} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H), 5.63 (dtt, ³*J*_{5,4} = 15.2 Hz, ³*J*_{5,6} = 6.4 Hz, ⁴*J*_{5,3} = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.18 (d, ³*J*_{2',1'} = 7.9 Hz, 2 H, 2'-H), 7.35 (d, ³*J*_{1',2'} = 8.1 Hz, 2 H, 1'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 13.9 (C-7), 21.0 (C-1), 25.7 (C-6), 29.9 (Me-C_{ipso}), 47.2 (C-3), 73.5 (C-2), 123.7 (C-4), 124.7 (C_{arom}), 128.8 (C_{ipso}), 136.0 (C_{arom}), 137.8 (C-5), 145.0 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3418, 3265, 3068, 3018, 2980, 2937, 1641, 1603, 1549, 1492, 1450, 1374, 1301, 1286, 1216, 1137, 1097, 1070, 999, 951, 910, 822, 755, 701, 667.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +72 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IA
Temperature:	15°C
Wellenlänge:	205 nm
Retentionszeit:	t _R = 49.79 min
Lösungmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.4 mL/min
HRMS:	Ber. 227.1406
C ₁₄ H ₂₀ NaO⁺	Gef. 227.1408

8.10.10. (*R*,*Z*)-2-(*p*-Tolyl)hept-4-en-2-ol [(*Z*)-98c]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 40 mg (64 % Ausbeute, 0.20 mmol, *d.r.* 79:21, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol (*Z*)-**98c** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.38 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.54 (s, 3 H, 1-H), 1.97 (s, 1 H, OH), 2.05 (qdd, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{6,4}$ =1.5 Hz, 2 H, 6-H), 2.34 (s, 3 H, Me-Ar), 2.58 (dd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.20 (dtt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 10.8 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.54 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 10.9 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.5 Hz, 1 H, 5-H), 7.15 (d, ${}^{3}J_{2',1'}$ = 7.9 Hz, 2 H, 2'-H), 7.34 (d, ${}^{3}J_{1',2'}$ = 7.7 Hz, 2 H, 1'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 14.2 (C-7), 20.7 (C-1), 21.0 (C-6), 29.9 (Me-C_{ipso}), 41.4 (C-3), 74.1 (C-2), 123.3 (C-4), 124.7 (C_{arom}), 128.8 (C_{ipso}), 136.1 (C_{arom}), 136.1 (C-5), 144.9 (C_{ipso}).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3539, 3438, 3023, 2965, 2930, 2871, 1513, 1455, 1403, 1373, 1348, 1307, 1269, 1226, 1186, 113, 1079, 1020, 972, 948, 930, 875, 817, 723, 668.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +58 (e.r. 98:2, c = 1.00, CHCl₃)

HPLC:

Säule:	Chiralpak IA
Temperature:	15°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionzeit:	t _R = 54.87 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.4 mL/min
HRMS:	Ber. 227.1406
C ₁₄ H ₂₀ NaO⁺	Gef. 227.1407

Seite | 238

8.10.11. (*R*,*E*)-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [(*E*)-98d]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 45 mg (66 % Ausbeute, 0.20 mmol, *d.r.* 87:13, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98d** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.94 (t, ³J_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.99 (qd, ³J_{6,7} = 7.3 Hz, ³J_{6,5} = 7.3 Hz, 2 H, 6-H), 2.03 (s, 1 H, OH), 2.41 (dd, ²J_{3a,3b} = 13.7 Hz, ³J_{3a,4} = 8.3 Hz, ⁴J_{3a,5} = 1.1 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.58 (ddd, ²J_{3b,3a} = 14.2 Hz, ³J_{3b,4} = 6.6 Hz, ⁴J_{3b,5} = 1.4 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.81 (s, 3 H, OMe), 5.22 (dddt, ³J_{4,5} = 15.1 Hz, ³J_{4,3a} = 8.2 Hz, ³J_{4,3b} = 6.5 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.5 Hz, 1 H, 4-H), 5.59 (dtt, ³J_{5,4} = 15.4 Hz, ³J_{5,6} = 6.3 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 6.87 (d, ³J_{2',1'} = 8.7 Hz, 2 H, 2'-H), 7.35 (d, ³J_{1',2'} = 8.7 Hz, 2 H, 1'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 13.9 (C-7), 25.7 (C-6), 29.9 (C-1), 47.3 (C-3), 55.2 (OMe), 73.3 (C-2), 113.4 (C-4), 123.7, 126.0 (C_{aron.}), 137.8 (C-5), 140.2 (C_{ipso}), 158.2 (C-OMe).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3485, 3033, 2964, 2932, 2866, 2830, 1739, 1612, 1584, 1511, 1462, 1439, 1373, 1350, 1300, 1248, 1179, 1081, 1035, 972, 946, 925, 865, 832, 797.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +14 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IC
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	205 nm
Retensionszeit:	t _R = 70.39 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 243.1356
$C_{14}H_{20}NaO_2^+$	Gef. 243.1353

8.10.12. (*R*,*Z*)-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [(*Z*)-98d]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 40 mg (59 % Ausbeute, 0.18 mmol, *d.r.* 90:10, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**98d** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.54 (s, 3 H, 1-H), 1.93 (s, 1 H, OH), 2.05 (qd, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.5 Hz, 2 H, 6-H), 2.57 (d, ${}^{3}J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 2 H, 3-H), 3.81 (s, 3 H, MeO), 5.21 (dtt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 11.1 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.56 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 11.0 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 6.74 – 6.95 (m, 2 H, H_{arom}.), 7.31 – 7.45 (m, 2 H, H_{arom}.).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 14.2 (C-7), 20.7 (C-6), 29.8 (C-1), 41.5 (C-3), 55.3 (OMe), 73.9 (C-2), 113.4 (C-4), 123.3, 126.0 (C_{arom}), 136.0 (C-5), 140.0 (C_{lpso}), 158.2 (C-OMe).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3457, 3017, 2971, 2942, 2866, 1739, 1611, 1512, 1441, 1366, 1229, 1217, 1203, 1112, 1092, 1055, 1035, 900, 831, 802.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +25 (e.r. 99:1, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IC
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	205 nm
Retensionszeit:	t _R = 62.84 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 243.1356
$C_{14}H_{20}NaO_2^+$	Gef. 243.1357

8.10.13. (*R*,*E*)-2-(4-Bromophenyl)hept-4.-en-2-ol [(E)-98e]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 50 mg (0.08 mmol) Allylboronsäureester **102** 31 mg (75 % Ausbeute, 0.12 mmol, *d.r.* 89:11, *e.r.* >99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98e** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.21 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ³*J*_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.49 (s, 3 H, 1-H), 1.99 (td, ³*J*_{6,7} = 7.3 Hz, ³*J*_{6,5} = 7.2 Hz, 2 H, 6-H), 2.08 (s, 1 H, OH), 2.40 (dd, ²*J*_{3a,3b} = 13.7 Hz, ³*J*_{3a,4} = 8.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.57 (ddd, ²*J*_{3b,3a} = 14.0 Hz, ³*J*_{3b,4} = 6.5 Hz, ⁴*J*_{3b,5} = 1.5 Hz, 1 H, 3-H_b), 5.18 (dddt, ³*J*_{4,5} = 15.0 Hz, ³*J*_{4,3a} = 8.2 Hz, ³*J*_{4,3b} = 6.5 Hz, ⁴*J*_{4,6} = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.60 (dtt, ³*J*_{5,4} = 15.4 Hz, ³*J*_{5,6} = 6.5 Hz, ³*J*_{5,3} = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.28 – 7.33 (m, 2 H, 1'-H), 7.42 – 7.48 (m, 2 H, 2'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 13.8 (C-7), 25.7 (C-6), 29.8 (C-1), 47.1 (C-3), 73.4 (C-2), 120.4 (C_{ipso}), 123.1 (C-4), 126.8, 131.1 (C_{arom.}), 138.4 (C-5), 147.0 (C-Br).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3539, 3457, 3012, 2971, 2871, 1739, 1487, 1436, 1366, 1355, 1229, 1217, 1206, 1107, 1090, 1077, 1009, 896, 828, 718.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +51 (*e.r.* >99:1, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IC
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	205 nm
Retentionszeit:	t _R = 18.58 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 291.0355
C ₁₃ H ₁₈ NaO⁺	Gef 291.0353

8.10.14. (*R*,*Z*)-2-(4-Bromophenyl)hept-4-en-2-ol [(*Z*)-98e]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 50 mg (0.08 mmol) Allylboronsäureester **101e** 29 mg (70 % Ausbeute, 11 mmol, *d.r.* 78:22, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**98e** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.21 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.53 (s, 3 H, 1-H), 1.96 (s, 1 H, OH), 2.03 (tdd, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{4}J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 2 H, 6-H), 2.55 (d, ${}^{3}J_{3,4}$ = 7.9 Hz, 2 H, 3-H), 5.17 (dtt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 11.1 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 7.8 Hz, ${}^{4}J_{4,6}$ = 1.7 Hz, 1 H, 4-H), 5.57 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 10.9 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.3 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.29 – 7.37 (m, 2 H, 1'-H), 7.39 – 7.52 (m, 2 H, 2'-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ** = 14.1 (C-7), 20.7 (C-6), 29.8 (C-1), 41.3 (C-3), 74.0 (C-2), 120.5 (C_{ipso}), 122.7 (C-4), 126.8, 131.2 (C_{arom}), 136.6 (C-5), 146.9 (C-Br).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3544, 3428, 3023, 2967, 2632, 2871, 2841, 1588, 1487, 1454, 1436, 1393, 1371, 1342, 1300, 1267, 1178, 1110, 1077, 1009, 959, 946, 926, 872, 855, 827, 731, 713.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +23 (e.r. 99:1, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IC
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	205 nm
Retensionszeit:	t _R = 20.23 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min

8.10.15. (R,E)-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [(E)-98f]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 65 mg (90 % Ausbeute, 0.28 mmol, *d.r.* 89:11, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98f** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.12$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 H, 3 H, 7-H), 1.55 (s, 3 H, 1-H), 2.00 (qd, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.2 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.2 , 2 H, 6-H), 2.46 (dd, ${}^{2}J_{3a,3b}$ = 13.9 Hz, ${}^{3}J_{3a,4}$ = 8.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.61 (dd, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 14.0 Hz, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 6.6 Hz, 1 H, 3-H_b), 5.16 (dt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 15.2 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 5.63 (dt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 14.0 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 6.4 Hz, 1 H, 4-H), 7.53 – 7.71 (m, 2 H, 1'-H), 8.04 – 8.38 (m, 2 H, 2'-H).

13C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 13.7 (C-7), 25.7 (C-6), 29.8 (C-1), 47.0 (C-3), 73.6 (C-2), 122.3 (C_{ipso}), 123.4 (C-4), 125.9, 139.1 (C_{arom.}), 146.7 (C-5), 155.4 (C-NO₂).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3524, 3458, 3053, 3018, 2971, 2967, 2871, 1739, 1600, 1519, 1441, 1366, 1350, 1229, 1217, 1111, 1093, 1014, 973, 855, 757, 702.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +90 (e.r. 99:1, c = 1.00 CHCl₃)

Säule:	Lux Cellulose
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	265 nm
Retensionszeit:	t _R = 52.89 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 98:2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 258.1101
C ₁₃ H ₁₇ NNaO ₃ ⁺	Gef. 258.1100

8.10.16. (*R*,*Z*)-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [(*Z*)-98f]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 64 mg (89 % Ausbeute, 0.27 mmol, *d.r.* 80:20, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (Z)-**98f** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.12$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.93 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.59 (s, 3 H, 1-H), 2.03 (qdd, 2 H, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.9 Hz, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.2 Hz, ${}^{4}J_{6,4}$ = 2.0 Hz, 2 H, 6-H), 2.61 (dd, ${}^{3}J_{3,4}$ = 8.1 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.4 Hz, 2 H, 3-H), 5.16 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 11.0 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 5.54 – 5.66 (m, 1 H, 4-H), 7.59 – 7.66 (m, 2 H, 1'-H), 8.12 – 8.25 (m, 2 H, 2'-H).

13C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 14.1 (C-7), 20.7 (C-6), 29.8 (C-1), 41.3 (C-3), 74.2 (C-2), 121.9 (C_{ipso}), 123.4 (C-4), 126.0, 137.3 (C_{arom.}), 146.7 (C-5), 155.2 (C-NO₂).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3549, 3453, 3018, 2968, 2937, 2876, 1605, 1519, 1456, 1408, 1348, 1295, 1224, 1153, 1110, 1080, 1014, 953, 854, 745, 702.

 $[\alpha]_D^{20} = +31 (c = 1.00 \text{ CHCl}_3)$

Säule:	Lux Cellulose
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	265 nm
Retentionszeit:	t _R = 50.14 min
Lösungsmittel:	<i>n</i> -Heptan: <i>iso</i> -Propanol, 98:2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 258.1101
C ₁₃ H ₁₇ NNaO ₃ ⁺	Gef. 258.1101

8.10.17. (*R*,*E*)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [(*E*)-98g]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 47 mg (71 % Ausbeute, 0.22 mmol, *d.r.* 92:8, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98g** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.12$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.98 (t, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.4 Hz, 3 H, 6-H), 1.75 – 1.92 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H), 1.96 (s, 1 H, OH), 1.99 – 2.10 (m, 4 H, 5-H), 2.52 (d, ${}^{3}J_{2,3}$ = 7.3 Hz, 2 H, 2-H), 2.75 (dt, ${}^{2}J_{1'a,1'b}$ = 16.8 Hz, ${}^{3}J_{1'a,2'}$ = 5.9 Hz, 1 H, 1'-H_a), 2.78 – 2.88 (m, 1 H, 1'-H_b), 5.42 (dtt, ${}^{3}J_{3,4}$ = 14.8 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.4 Hz, 1 H, 3-H), 5.60 (dtt, ${}^{3}J_{4,3}$ = 15.3 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 6.4 Hz, ${}^{4}J_{4,2}$ = 1.3 Hz, 1 H, 3-H), 7.08 (dd, ${}^{3}J_{5',4'}$ = 7.7 Hz, ${}^{4}J_{5',6'}$ = 1.4 Hz, 1 H, 5'-H), 7.17 (ddd, ${}^{3}J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{6',7'}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{6',8'}$ = 1.4 Hz, 1 H, 6'-H), 7.21 (ddd, ${}^{3}J_{7',6'}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{7',5'}$ = 1.6 Hz, 1 H, 7'-H), 7.55 (dd, ${}^{3}J_{8',7'}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{6',8'}$ = 1.4 Hz, 1 H, 8'-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-d) δ = 13.9 (C-6), 19.8 (C-5), 25.8 (C-2'), 29.8 (C-3'), 36.1 (C-2), 45.8 (C-1'), 72.2 (C-1), 123.9 (C-3), 126.2 (C_{ipso}), 127.0, 128.8, 136.8, 136.9 (C_{arom}), 142.2 (C-4).

IR: *ν̃* [cm⁻¹] = 3438, 3387, 3018, 2967, 2937, 2871, 1737, 1491, 1444, 1365, 1231, 1217, 1206, 1087, 1039, 1019, 966, 941, 902, 883, 787, 728.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +27 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IB
Temperature:	25°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 29.93 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 239.1406
C ₁₅ H ₂₀ NaO⁺	Gef. 239.1406

8.10.18. (*R*,*Z*)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [(*Z*)-98g]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 47 mg (71 % Ausbeute, 0.22 mmol, *d.r.* 94:6, *e.r.* 98:2) Homoallylalkohol (*Z*)-**98g** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.12$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.97 (t, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.4 Hz, 3 H, 6-H), 1.78 – 1.93 (m, 4 H, 2'-H, 3'-H), 2.01 – 2.06 (m, 1 H, OH), 2.09 (dq, ${}^{3}J_{5,4}$ = 7.5 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 1 H, 5-H),), 2.57 – 2.67 (m, 2 H, 2-H), 2.75 (dt, ${}^{2}J_{1'a,1'b}$ = 17.0 Hz, ${}^{3}J_{1'a,2'}$ = 5.9 Hz, 1 H, 1'-H_a), 2.82 (dt, ${}^{2}J_{1'b,1'a}$ = 16.5 Hz, ${}^{3}J_{1'b,2'}$ = 6.2, 1 H, 1'-H_b), 5.36 (dtt, ${}^{3}J_{3,4}$ = 10.8 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 7.5 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.6 Hz, 1 H, 3-H), 5.55 (dtt, ${}^{3}J_{4,3}$ = 10.5 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 7.3 Hz, ${}^{4}J_{4,2}$ = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 7.08 (d, ${}^{3}J_{5',4'}$ = 7.7 Hz, 1 H, 5'-H), 7.17 (ddd, ${}^{3}J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, ${}^{3}J_{6',7'}$ = 7.4 Hz, ${}^{4}J_{6',8'}$ = 1.4 Hz, 1 H, 6'-H), 7.20 – 7.25 (ddd, ${}^{3}J_{7',6'}$ = 7.1 Hz, ${}^{3}J_{7',5'}$ = 1.3 Hz, 1 H, 7'-H), 7.57 (dd, ${}^{3}J_{6',7'}$ = 7.8 Hz, ${}^{4}J_{8',6'}$ = 1.5 Hz, 1 H, 8'-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***)** δ = 14.2 (C-6), 19.9 (C-5), 20.8 (C-2'), 29.9 (C-3'), 36.1 (C-2), 40.1 (C-1'), 72.5 (C-1), 123.7 (C-3), 126.3 (C_{*ipso*}), 126.4, 127.1, 128.8, 135.1, 136.9 (C_{*arom.*}), 142.0 (C-4').

 $[\alpha]_D^{20}$ = +19 (e.r. 98:2, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	Chiralpak IB
Temperature:	20°C
Wellenlänge:	200 nm
Retentionszeit:	t _R = 28.87 min
Lösungsmittel:	n-Heptan: iso-Propanol, 99.8:0.2
Flussrate:	0.5 mL/min
HRMS:	Ber. 239.1406
C ₁₅ H ₂₀ NaO⁺	Gef. 239.1407

8.10.19. (*R*,*E*)-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [(*E*)-98h]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 300 mg (0.46 mmol) Allylboronsäureester **102** 128 mg (81 % Ausbeute, 0.74 mmol, *d.r.* 83:17, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98h** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.10 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ${}^{3}J_{7,6}$ = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.41 (s, 1 H, 1-H), 2.01 (dq, ${}^{3}J_{6,5}$ = 7.7, ${}^{3}J_{6,7}$ = 7.2, 1 H, 6-H), 2.31 (dd, ${}^{2}J_{3a,3b}$ = 13.8 Hz, ${}^{3}J_{3a,4}$ = 7.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.44 (dd, ${}^{2}J_{3b,3a}$ = 13.7, ${}^{3}J_{3b,4}$ = 7.2 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.04 (s, 1 H, OH), 3.76 (s, 3 H, OMe), 5.35 (dtt, ${}^{3}J_{5,4}$ = 15.4 Hz, ${}^{3}J_{5,6}$ = 7.6 Hz, ${}^{4}J_{5,3}$ = 1.6 Hz, 1 H, 5-H), 5.56 (dtt, ${}^{3}J_{4,5}$ = 15.4 Hz, ${}^{3}J_{4,3}$ = 6.3, ${}^{4}J_{4,6}$ = 1.4, 1 H, 4-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.8 (C-7), 25.3 (C-1), 25.7 (C-6), 43.7 (C-3), 52.6 (OMe), 74.8 (C-2), 122.4 (C-4), 137.3 (C-5), 177.0 (COOMe).

 $[\alpha]_D^{20}$ = -16 (d.r. 83:17, *e.r.* 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hydrodex β3P
Temperatur:	60 °C für 5 min dann 5 °C pro min auf 150 °C für 5 min
Retentionszeit:	t _R = 16.66 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 195.0992
C ₉ H ₁₆ O ₃ Na	Gef. 195.0991

8.10.20. (*R*,*E*)-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [(*Z*)-98h]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 300 mg (0.46 mmol) Allylboronsäureester **101e** 119 mg (75 % Ausbeute, 0.69 mmol, *d.r.* 78:22, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**98h** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.10 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ³J_{7,6} = 7.6, 3 H, 7-H), 1.43 (s, 1 H, 1-H), 2.04 (m, 2 H, 6-H), 2.40 (dd, ²J_{3a,3b} = 14.2 Hz, ³J_{3a,4} = 7.3 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.51 (dd, ²J_{3b,3a} = 14.3, ³J_{3b,4} = 7.6 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.07 (s, 1 H, OH), 3.76 (s, 3 H, OMe), 5.28 – 5.34 (m, 1 H, 4-H), 5.54 – 5.59 (m, 1 H, 5-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.2 (C-7), 20.7 (C-1), 25.5 (C-6), 38.0 (C-3), 52.7 (OMe), 74.6 (C-2), 121.9 (C-4), 135.8 (C-5), 177.1 (COOMe).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3513, 3018, 2962, 2937, 2876, 1732, 1454, 1436, 1371, 1259, 1216, 1161, 1143, 1103, 974, 956, 890, 817, 791, 769, 723.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -15 (d.r. 78:22, e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hydrodex β3P
Temperaturprogramm:	60 °C für 5 min dann 5 °C pro min auf 150 °C für 5 min
Retentionszeit:	t _R = 17.36 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 195.0992
C ₉ H ₁₆ O ₃ Na	Gef. 195.0991

8.10.21. (R,E)-Ethyl -2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [(E)-98i]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 67 mg (0.10 mmol) Allylboronsäureester **102** 43 mg (79 % Ausbeute, 0.16 mmol, *d.r.* 98:2, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*E*)-**98i** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.28$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ³J_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.32 (t, ³J_{2',1'} = 7.1 Hz, 3 H, 2'-H), 2.01 (ddq, ³J_{6,7} = 7.2 Hz, ³J_{6,5} = 7.0 Hz, ⁴J_{6,4} = 1.2 Hz, 2 H, 6-H), 2.43 (dddd, ²J_{3a,3b} = 13.9 Hz, ³J_{3a,2} = 7.0 Hz, ³J_{3a,4} = 6.9 Hz, ⁴J_{3a,5} = 1.1 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.49 (dddd, ²J_{3b,3a} = 13.9 Hz, ²J_{3b,2} = 7.6, ³J_{3b,4} = 6.3 Hz, ⁴J_{3b,5} = 1.2 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.48 (s, 1 H, OH), 3.49 (d, ²J_{1a,1b} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H_a), 3.67 (d, ²J_{1b,1a} = 10.4 Hz, 1 H, 1-H_b), 4.27 (m, 2 H, 1'-H), 5.38 (dddt, ³J_{4,5} = 14.9 Hz, ³J_{4,3a} = 7.8 Hz, ³J_{4,3b} = 7.2 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.4 Hz, 1 H, 4-H), 5.58 (dtt, ³J_{5,4} = 15.3 Hz, ³J_{5,6} = 6.4 Hz, ⁴J_{5,3} = 1.3 Hz, 1 H, 5-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***) δ =** 13.6 (C-7), 14.3 (C-2'), 25.6 (C-6), 39.0 (C-3), 40.9 (C-1'), 62.4 (C-1), 77.1 (C-2), 121.3 (C-4), 137.6 (C-5), 173.1 (COOR).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3520, 2254, 1737, 1464, 1434, 1371, 1300, 1274, 1215, 1175, 1096, 1047, 972, 907, 862, 731.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -16 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Lipodex E
Temperaturprogramm:	110 °C für 23.5 min dann mit 120 C pro min auf 200 °C für 5 min
Retentionszeit:	t _R = 23.90 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 265.0434
$C_{10}H_{18}BrO_{3}^{+}$	Gef. 265.0436

8.10.22. (*R*,*Z*)-Ethyl-2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [(*E*)-98i]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 74 mg (91 % Ausbeute, 0.28 mmol, *d.r.* 94:6, *e.r.* 99:1) Homoallylalkohol (*Z*)-**98i** als klares Öl erhalten.

R_f = 0.28 (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.96 (t, ³J_{7,6} = 7.5 Hz, 3 H, 7-H), 1.32 (t, ³J_{2',1'} = 7.1 Hz, 3 H, 2'-H), 2.04 (m, 2 H, 6-H), 2.47 (dddd, ⁴J_{3a,3b} = 14.4 Hz, ³J_{3a,2} = 7.2 Hz, ³J_{3a,4} = 7.2 Hz, ⁴J_{3a,5} = 1.6 Hz, ⁴J_{3a,5} = 0.8 Hz, 1 H, 3-H_a), 2.60 (dddd, ²J_{3b,3a} = 14.3 Hz, ³J_{3b,2} = 7.9 Hz, ³J_{3b,4} = 7.9 Hz, ⁴J_{3b,5} = 1.4 Hz, 1 H, 3-H_b), 3.49 – 3.51 (s, 1 H, OH), 3.52 (d, ²J_{1a,1b} = 10.3 Hz, 1 H, 1-H_a), 3.69 (d, ²J_{1b,1a} = 10.3 Hz, 1 H, 1-H_b), 4.20 – 4.35 (m, 2 H, 1'-H), 5.29 – 5.38 (m, 1 H, 4-H), 5.52 – 5.60 (m, 1 H, 5-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.1 (C-7), 14.2 (C-2'), 20.7 (C-6), 35.3 (C-3), 39.1 (C-1'), 62.6 (C-1), 76.9 (C-2), 120.8 (C-4), 136.2 (C-5), 173.1 (COOR).

IR: \tilde{v} [cm⁻¹] = 3520, 2966, 2937, 2871, 1736, 1636, 1606, 1510, 1464, 1444, 1370, 1301, 1279, 1213, 1169, 1188, 1099, 1052, 1014, 908, 876, 797, 776, 729.

 $[\alpha]_D^{20}$ = -27 (e.r. 99:1, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Lipodex E
Temperaturprogramm:	110 °C für 23.5 min dann mit 120 C pro min auf 200 °C für 5 min
Retention time:	t _R = 24.25 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 265.0434
$C_{10}H_{18}BrO_{3}^{+}$	Gef. 265.0436

8.10.23. (R,E)-3-Ethylocta-1,5-dien-3-ol [(E)-98j]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 200 mg (0.31 mmol) Allylboronsäureester **102** 90 mg (95 % Ausbeute, 0.58 mmol, *d.r.* 93:7, *e.r.* 77:23) Homoallylalkohol (*E*)-**98j** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.28 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.90 (t, ³J_{8,7} = 7.5 Hz, 3 H, 8-H), 1.00 (t, ³J_{2',1'} = 7.4 Hz, 3 H, 2'-H), 1.49 – 1.65 (m, 3 H, 1'-H, OH), 2.06 (ddq, ³J_{7,6} = 7.4 Hz, ³J_{7,8} = 7.4 Hz, ⁴J_{7,5} = 1.4 Hz, 2 H, 7-H), 2.21 (ddd, ²J_{4a,4b} = 13.6 Hz, ³J_{4a,5} = 8.4 Hz, ⁴J_{4a,6} = 1.0 Hz, 1 H, 4-Ha), 2.28 (ddd, ²J_{4b,4a} = 13.7 Hz, ³J_{4b,5} = 6.4 Hz, ⁴J_{4b,6} = 1.3 Hz, 1 H, 4-Hb), 5.14 (dd, ³J_{1Z,2} = 10.8 Hz, ²J_{1Z,1E} = 1.5 Hz, 1 H, 1-Hz), 5.22 (dd, ³J_{1E,2} = 17.3 Hz, ²J_{1E,1Z} = 1.5 Hz, 1 H, 1-HE), 5.34 – 5.44 (dddt, ³J_{5,6} = 14.9 Hz, ³J_{5,4a} = 7.4 Hz, ³J_{5,4b} = 5.4 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.4 Hz, 1 H, 5-H), 5.61 (dtt, ³J_{6,5} = 15.2 Hz, ³J_{6,7} = 6.3 Hz, ⁴J_{6,4} = 1.3 Hz, 1 H, 6-H), 5.84 (dd, ³J_{2,1E} = 17.3 Hz, ³J_{2,1Z} = 10.8 Hz, 1 H, 2-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 7.8 (C-8), 13.9 (C-2[·]), 25.7 (C-7), 33.0 (C-1[·]), 43.7 (C-4), 74.7 (C-3), 112.8 (C-1), 123.4 (C-5), 137.4 (C-6), 143.5 (C-2).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3458, 3083, 3013, 2962, 2937, 2876, 1717, 1776, 1716, 1676, 1641, 1462, 1411, 1371, 1350, 1328, 1312, 1264, 1226, 1168, 1140, 1112, 1070, 994, 963, 918, 885, 864, 799, 759, 696.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +5 (*d.r.* 93:7, *e.r.* 77:23, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hydrodex βTBPAc
Temperaturprogramm:	60 °C für 5 min dann mit 5 °C pro min auf 74 °C dann mit 10 °C pro min auf 150 °C für 2 min
Retentionszeit:	t _R = 28.35 min
Trägergas:	H ₂
HRMS:	Ber. 169.1234
$C_{10}H_{17}O_2^{-1}$	Gef. 169.1229

8.10.24. (R,Z)-3-Ethylocta-1,5-dien-3-ol [(Z)-98j]



Nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 200 mg (0.31 mmol) Allylboronsäureester **101e** 81 mg (86 % Ausbeute, 0.53 mmol, *d.r.* 93:7, *e.r.* 73:27) Homoallylalkohol (*Z*)-**98j** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.28 (n$ -Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.88 (t, ³J_{8,7} = 7.5 Hz, 3 H, 8-H), 0.97 (t, ³J_{2',1'} = 7.5 Hz, 3 H, 2'-H), 1.50 – 1.66 (m, 3 H, 1'-H, OH), 2.03 – 2.12 (qdd, ³J_{7,8} = 7.4 Hz, ³J_{7,6} = 7.5 Hz, ³J_{7,5} = 1.7 Hz, 2 H, 7-H), 2.22 (ddd, ²J_{4a,4b} = 14.1 Hz, ³J_{4a,5} = 6.7 Hz, ⁴J_{4a,6} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H_a), 2.37 (ddd, ²J_{4b,4a} = 14.1 Hz, ³J_{4b,5} = 8.6 Hz, ⁴J_{4b,6} = 1.4 Hz, 1 H, 4-H_b), 5.13 (dd, ³J_{1Z,2} = 10.8 Hz, ²J_{1Z,1E} = 1.4 Hz, 1 H, 1-H_z), 5.21 (dd, ³J_{1E,2} = 17.3 Hz, ²J_{1E,1Z} = 1.4 Hz, 1 H, 1-H_E), 5.35 (dddt, ³J_{5,6} = 10.4 Hz, ³J_{5,4a} = 8.4 Hz, ³J_{5,4b} = 6.7 Hz, ⁴J_{5,7} = 1.7 Hz, 1 H, 5-H), 5.54 – 5.63 (m, 1 H, 6-H), 5.83 (dd, ³J_{2,1E} = 17.3 Hz, ³J_{2,1Z} = 10.8 Hz, 1 H, 2-H).

¹³**C NMR (151 MHz, Chloroform-***d***) δ** = 7.8 (C-1), 14.2 (C-2[']), 20.7 (C-7), 33.0 (C-1[']), 38.1 (C-4), 75.3 (C-3), 112.9 (C-1), 123.0 (C-5), 135.7 (C-6), 143.4 (C-2).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3458, 3084, 3013, 2962, 2937, 2876, 1716, 1676, 1641, 1462, 1411, 1371, 1350, 1328, 1312, 1264, 1226, 1168, 1140, 1113, 1070, 994, 963, 918, 885, 865, 799, 759, 696.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +8 (*d.r.* 93:7, *e.r.* 73:27, c = 1.00, CHCl₃)

Säule:	FS-Hydrodex βTBPAc
Temperaturprogramm:	60 °C für 5 min dann mit 5 °C pro min auf 74 °C dann mit 10 °C pro min auf 150 °C für 2 min
Retentionszeit:	t _R = 30.17 min
Trägergas:	H ²
HRMS:	Ber. 169.1234
$C_{10}H_{17}O_2^{-1}$	Gef. 169.1229
8.10.25. (S,E)-6-Methyltridec-3-en-6-ol [(E)-98k]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **102** 37 mg (61% Ausbeute, 0.17 mmol, *d.r.* 93:7, *e.r.* 92:8) Homoallylalkohol (*E*)-**98k** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

1H NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 0.91 (t, ${}^{3}J_{13,12}$ = 6.9 Hz, 3 H, 13-H), 1.01 (t, ${}^{3}J_{1,2}$ = 7.4 Hz, 3 H, 1-H), 1.16 (s, 3 H, 1'-H), 1.25 – 1.41 (m, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, OH, 11-H), 1.42 – 1.47 (m, 2 H, 7-H), 2.03 – 2.12 (m, 2 H, 2-H), 2.13 – 2.22 (m, 2 H, 5-H), 5.46 (dtt, ${}^{3}J_{4,3}$ = 15.2 Hz, ${}^{3}J_{4,5}$ = 7.5 Hz, ${}^{4}J_{4,2}$ = 1.6 Hz, 1 H, 4-H), 5.59 (dtt, ${}^{3}J_{3,4}$ = 15.2 Hz, ${}^{3}J_{3,2}$ = 6.3 Hz, ${}^{4}J_{3,5}$ = 1.3 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 13.9 (C-13), 14.1 (C-1), 22.6, 23.8 (C-11, C-12), 25.8 (C-2), 26.7 (C-1), 29.9, 31.9 (C-9, C-10), 41.8 (C-7), 44.9 (C-5), 72.2 (C-6), 124.0 (C-4), 136.8 (C-3).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3377, 3013, 2956, 2931, 2861, 1459, 1376, 1307, 1295, 1269, 1229, 1196, 1137, 1090, 1065, 1024, 971, 931, 890, 804, 781, 721.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +2 (*d.r.* 93:7, *e.r.* 92:8, c = 1.00, CHCl₃)

Chirale GC

Säule:	FS-Hydrodex β3P				
Temperaturprogramm:	60 °C für 5 min dann mit 5 °C pro min auf 105 °C fü 60 min dann mit 10 pro min auf 150 °C für 2 min				
Retentionszeit:	t _R = 58.91 min				
Trägergas:	H ₂				
HRMS:	Ber. 221.1876				
C ₁₃ H ₂₆ ONa⁺	Gef. 221.1876				

8.10.26. (S,Z)-6-Methyltridec-3-en-6-ol [(Z)-98k]



Nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift I wurden aus 100 mg (0.15 mmol) Allylboronsäureester **101e** 40 mg (66% Ausbeute, 0.19 mmol, *d.r.* 83:17, *e.r.* 80:20) Homoallylalkohol (*Z*)-**98k** als klares Öl erhalten.

 $\mathbf{R}_{f} = 0.22$ (*n*-Pentan:Diethylether 90:10)

¹H NMR (600 MHz, Chloroform-*d*) δ = 0.89 (t, ³J_{13,12} = 6.8 Hz, 3 H, 13-H), 0.97 (t, ³J_{1,2} = 7.5 Hz, 3 H, 1-H), 1.16 (s, 3 H, 1'-H), 1.24 – 1.50 (m, 13 H, 7-H, 8-H, 9-H, 10-H, 11-H, 12-H, OH), 2.03 – 2.11 (m, 2 H, 2-H), 2.19 – 2.24 (m, 2 H, 5-H), 5.42 (dtt, ³J_{4,3} = 11.0 Hz, ³J_{4,5} = 7.8 Hz, ⁴J_{4,2} = 1.7 Hz, 1 H, 4-H), 5.57 (dtt, ³J_{3,4} = 11.0 Hz, ³J_{3,2} = 7.1 Hz, ⁴J_{3,5} = 1.5 Hz, 1 H, 3-H).

¹³C NMR (151 MHz, Chloroform-*d*) δ = 14.1 (C-13), 14.2 (C-1), 20.7, 22.6 (C-11, C-12), 23.9 (C-2), 26.7 (C-1), 29.9, 31.9 (C-9, C-10), 39.2 (C-7), 41.9 (C-5), 72.8 (C-6), 123.7 (C-4), 135.2 (C-3).

IR: *ṽ* [cm⁻¹] = 3377, 3013, 2957, 2931, 2861, 1459, 1376, 1307, 1295, 1269, 1229, 1196, 1138, 1090, 1065, 1024, 971, 931, 890, 804, 781, 721, 706.

 $[\alpha]_D^{20}$ = +2 (*d.r.* 83:17, *e.r.* 80:20, c = 1.00, CHCl₃)

Chirale GC

Säule:	FS-Hydrodex β3P				
Temperaturprogramm:	60 °C für 5 min dann mit 5 °C pro min auf 105 °C fü 60 min dann mit 10 pro min auf 150 °C für 2 min				
Retentionszeit:	t _R = 70.20 min				
Trägergas:	H ₂				
HRMS:	Ber. 221.1876				
C ₁₃ H ₂₆ ONa⁺	Gef. 221.1876				

9. Danksagung

Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe so vieler Menschen nicht möglich gewesen, bei diesen möchte ich mich nun noch einmal ganz besonders bedanken. Zuallererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Jörg Pietruszka dafür bedanken, dass er mir in schwierigen Zeiten sein Vertrauen ausgesprochen hat, mich immer unterstützt und mir freie Hand bei meinen Forschungen gegeben hat. Ohne all das wäre die Arbeit so niemals möglich gewesen.

Ebenso gilt mein Dank Prof. Dr. Thomas J. J. Müller, der sich bereitwillig zur Bewertung meiner Arbeit als Zweitkorrektor zur Verfügung gestellt hat.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch allen Mitarbeitern des IBOC's ich werde nicht jeden Einzelnen auf zählen können, zu groß ist die Gefahr jemanden zu vergessen, aber es sei gesagt, dass ich mich immer an die positive Arbeitsatmosphäre und das freundliche miteinander erinnern werde die ich im IBOC vorgefunden habe. Ich möchte aber auch einigen Leuten nochmals ganz besonders danken.

Birgit, Moni, Bea, Rainer, Patrik und Vera vielen Dank für die Unterstützung im Labor, bei der Analytik, beim Bestellen von Chemikalien und bei allem was an bürokratischem Papierkram bearbeitet werden muss. Ohne euch wäre an einen normalen Alltag im IBOC gar nicht zu denken. Vielen Dank dafür.

Ich möchte mich auch herzlich bei den Mitarbeitern vom ZEA 3 und bei Herrn Tommes für das messen von HRMS-Spektren und Elementaranalysen bedanken. Sowie bei Dr. Wolfgang Frei von der Universität Stuttgart für seine Röntgenstrukturanalysen.

Bedanken möchte ich mich hier auch nochmal ganz besonders bei Marian, Ben und Daniel die ich während meiner Zeit im IBOC als Auszubildende und Bachelorstudenten betreuen durfte. Marian hab vielen Dank für die Arbeitsstunden, die Du mit so viel Hingabe in unsere Projekte gesteckt hast. Auch Ben und Daniel ihr wart mir eine große Hilfe, danke dafür. Darüber hinaus möchte ich mich auch bei meine Kooperationspartner Dr. Martin Breugst und seinen Mitarbeitern von der Universität Köln für die konstruktive und erfolgreiche Zusammenarbeit bedanken.

Dietrich, Dennis und Tom ohne Euch wäre mir so manch eine Idee nie in den Sinn gekommen. Bei Euch möchte ich mich für alle die kleinen Gespräche, wissenschaftlichen Diskussionen und Denkanstöße, die es über die Jahre gab, bedanken.

Danksagung

Anja und Marvin Euch gilt mein Dank dafür, dass Ihr Euch der Mammutaufgabe angenommen habt, diese Arbeit Korrektur zu lesen. Eure Mithilfe hat diesem Manuskript eine neue Qualität gegeben.

Claudi und Peter Euch möchte ich dafür danken, dass Ihr mich auch abseits des Labors durch diese Zeit begleitet habt. Durch Euch konnte ich auch mal den Stress des Labors vergessen und so den Kopf freikriegen, um gestärkt weiter zu machen.

Am Ende möchte ich noch meinen Eltern und Großeltern danken. Ohne die ich nie die Chance gehabt hätte zu Studieren. Vielen Dank für all die Unterstützung und den Rückhalt über die Jahre.

10. Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig, ohne fremde Hilfe und unter Beachtung der "Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Arbeit Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf" verfasst habe. Die vorliegende Dissertation wurde ausschließlich an der Mathematischen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf vorgelegt.

Düsseldorf, 10 Oktober 2016

Marcus Brauns

11. Formelregister

Synthese α-chiraler Allylboronsäurester auf Diol Basis								
Ph Ph O O O O O O O O O O O H Ph Ph		Ph Ph OH OH Ph Ph		Ph Ph O O O Ph Ph Cl				
1	8.3.1.	MB- 0171_1	ent- 1	8.3.2.	MB- 0171_7	87	8.5.1.	MB-0159
Ph Ph O O Ph Ph	.0. .0 ^{.B}	CI	Ph Ph			Ph Ph	-O, n-F B'''	Pr
ent- 87	8.5.2.	MB- 0159_2	4a	8.7.1.	MB-0165	4c	8.7.2.	MB- 0167_13
Ph Ph O Ph Ph Ph Ph	O B'' O	L	Ph Ph O Ph Ph	O B'' O	9			
4d	8.7.3.	MB- 0167_14	4b	8.7.4.	MB- 0167_15			



Synthese sekundärer Homoallylalkohole								
Ph	OH	,Et	Ph	OH	`Et	Ph	OH	, Et
(<i>E</i>)-97a	8.8.1.	MB- 0176_9	(Z)- 97 a	8.8.2.	MB- 0176_32	ent-(E)- 97a	8.8.3.	MB- 0176_34
Ph	OH L	`Et		OH	⊳ ,Et		OH	₹Et
ent-(Z)- 97a	8.8.4	MB- 0176_35	(<i>E</i>)- 97 b	8.8.5.	GD-SRR- Thiophen carbaldeh yd	(<i>Z</i>)- 97 b	8.8.6.	GD- 012_2
C ₇ H	OH 15	⇒ ^{Et}	C ₇ H		⇒ _{Et}	Ph	OH	← ^{Et}
(<i>E</i>)- 97c	8.8.7.	GD-SRR- Octanal	(Z)- 97c	8.8.8.	GD-008	(<i>E</i>)- 97 d	8.8.9.	GD-SRR- Phenylpr opanal
Ph	OH 	⇒ _{Et}	Ph	OH	✓ ^{Et}	Ph	OH	⇒ _{Et}
(Z)- 97 d	8.8.10.	GD-RRR- Phenylpr opanal	(<i>E</i>)- 97e	8.8.11.	GD-005- 2F1	(Z)- 97e	8.8.12.	GD-005- 2F3
Me ₃ Si VIOH		Me ₃ Si		Me ₃ Si OH				
6a	Et [′] 8.8.13.	MB- 0176_68	6b	<i>n</i> -Pe 8.8.14.	MB- 0176_63	ent-6b	<i>n</i> -Pe 8.8.15.	MB- 0176_70

Synthese verschiedener Tetraol Derivate und daraus abgeleiteter α -chiraler								
Allylboronsäurester								
)H	Ϋ́	HO HO OH)			
99a	8.4.3.	Ethyltetraol	99b	8.4.4.	MB- 0184_1	99c	8.4.5.	MB- 0216_1
	OH OH HO		⊾╱╱┙╵╵╱╱┝		F	⊫∕∽ ⊢		F
99d	8.4.6.	MB-0221_1	99e	8.4.7.	MB- 0190_7	ent- 99e	8.4.8.	MG-020_2
F ₃ C		CF ₃ CF ₃	E-			F		
99g	8.4.10.	MB-0227_1	99f	8.4.9.	MB- 0226_1	99h	8.4.11.	MB- 0222_1





Synthese tertiäre Homoallylalkohole								
F	HO. Ph	, Et	F	HO	Et	HO Ph		
(<i>E</i>)- 98a	8.9.1.	MG- 026_2	(<i>Z</i>)- 98a	8.9.2.	MG-026_3	ent-(E)- 98a	8.9.3.	MB- 0262_17
F	HO	Èt	HO_Br Ph			HOBr PhEt		
ent- (Z)- 98a	8.9.4.	MB- 0262_3	(<i>E</i>)- 98b	8.9.5.	MB- 0267_2	(Z)- 98b	8.9.6.	MB- 0267_3
P	h ^{HO} , ^{Br}	Et	F	HO, Br	Et	Br	HO	≫Et
ent- (E)- 98b	8.9.7.	MB- 0267_6	ent-(Z)- 98b	8.9.8.	MB- 0267_5	(<i>E</i>)- 98e	8.10.9.	MB- 0272_1
Br	HO	∕≫ ^{Et}	0 ₂ N ⁻	HO	Et	0 ₂ N	HO	Et
(Z)- 98e	8.10.10.	MB- 0272_2	(<i>E</i>)- 98f	8.10.11.	MB- 0273_1	(Z)- 98f	8.10.12.	MB- 0273_2
	HO	≽Et		HO	⇒_ _{Et}		HO	≫Et
(<i>E</i>)- 98c	8.10.13	MB- 0276_2	(Z)- 98c	8.10.14	MB- 0276_1	(<i>E</i>)- 98d	8.10.15.	
~	HO	Et	ĺ	QH	≫ ^{Et}		ОН Л	► _{Et}
(Z)- 98d	8.10.16.	MB- 0277_1	(<i>E</i>)- 98g	8.10.17.	MB- 0274_1	(Z)- 98g	8.10.18.	MB- 0274_2
C ₆	HO H ₁₃	≽ ^{Et}	HO MeOOC Et			HO MeOOC		
(<i>E</i>)- 98 j	8.10.19.	MB- 0266_4	(<i>Z</i>)- 98h	8.10.22.	MB- 0286_1	(<i>E</i>)- 98h	8.10.21.	MB- 0286_2
C ₆ I	HO H ₁₃	⇒ _{Et}	1	HO	\langle	HC		
(Z)- 98j	8.10.20.	MB- 0289_1	(<i>E</i>)- 98i	8.10.25.	MB- 0264_4	(<i>Z</i>)- 98 i	8.10.26.	MB- 0264_5

12. Abkürzungen

		me
Abk.	Abkürzung	MS
Äq.	Äquivalente	MS
ATR	abgeschwächte	<i>n</i> -Bu
	Totalreflexion	<i>n</i> -Pe
Cbz	Benzyloxycarbonyl	<i>n-</i> Pr
COSY	Correlated Spectroscopy	NMR
CuTc	Kupferthiophencarbonat	
d	Tag bzw. Tage	р
d	Dublett	PE
DC	Dünnschichtchromatogra-	Ph
	phie	Pin
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-	PPTS
	benzochinon	0
DEPT	Distortionless	q
	Enhancement by	Rt
	Polarization Transfer	S
dia	Diastereomer	$S_{N}1$
d.r.	diastereomeric ratio	
EE	Essigsäureethylester	$S_{N}2$
ee	enantiomeric excess	
ent	Enantiomer	t
eq.	Equivalent	TBS
e.r.	enantiomeric ratio	Tf
Et	Ethyl	THF
GC	Gaschromatographie	TMS
h	Stunde bzw. Stunden	
HPLC	Hochleistungsflüssigkeits-	
	chromatographie	
HRMS	Hochauflösende	
	Massenspektrometrie	
HSQC	Heteronuclear Single	
	Quantum Coherence	
IR	Infrarot	
m	Multiplett	

m	meta-Substituent					
min	Minute bzw. Minuten					
Ms	Mesylat					
MS	Molekularsieb					
MS	Massenspektrometrie					
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Buthyl					
<i>n</i> -Pe	<i>n</i> -Pentyl					
<i>n-</i> Pr	<i>n-</i> Propyl					
NMR	Kernspinresona	anzspektros				
	kopie					
p	para-Substituer	nt				
PE	Petrolether					
Ph	Phenyl					
Pin	Pinakol					
PPTS	para-Toluolsulfonsäure					
0	ortho-Substituent					
q	Quartett					
Rt	Raumtemperate	ur				
S	Singlett					
$S_{N}1$	Nucleophile	Substitution				
	erster Ordnung					
$S_{N}2$	Nucleophile Substitutior					
	zweiter Ordnun	g				
t	Triplett					
TBS	tertButyldimethylsilyl					
Tf	Triflat					
THF	Tetrahydrofuran					
TMS	Trimethylsilyl					

13. Literaturverzeichnis

- [1] M. F. Chellat, L. Raguž, R. Riedl, **2016**, *128*, 6710-6738, Antibiotikaresistenzen gezielt überwinden.
- [2] R. Siegel, D. Naishadham, A. Jemal, *CA. Cancer J. Clin.* 2012, 62, 10-29, Cancer statistics, 2012.
- [3] A. Jemal, F. Bray, M. M. Center, J. Ferlay, E. Ward, D. Forman, CA. Cancer J. Clin. 2011, 61, 69-90, Global cancer statistics.
- [4] E. B. Kruse, M. Dettenkofer, *Ophthalmologe* **2010**, *107*, 313-317, Epidemiology of and preventive measures for multiresistant pathogens.
- [5] A. Fleming, *Brit. J. Exp. Pathol.* **1929**, *10*, 226-236, On the Antibacterial Action of Cultures of a Penicillium, with Special Reference to their Use in the Isolation of B. influenzæ.
- [6] L. A. Mitscher, *J. Mol. Struct. Theo.* **2008**, *71*, 497-509, Coevolution: Mankind and Microbes.
- [7] A. E. Clatworthy, E. Pierson, D. T. Hung, *Nat. Chem. Biol.* **2007**, *3*, 541-548, Targeting virulence: a new paradigm for antimicrobial therapy.
- [8] M. L. Katz, L. V. Mueller, M. Polyakov, S. F. Weinstock, *Nat. Biotech.* **2006**, *24*, 1529-1531, Where have all the antibiotic patents gone?
- [9] Tufts Center for Study of Drug Development, http://csdd.tufts.edu/research/research_milestones, **2001**.
- [10] Tufts Center for Study of Drug Development, http://csdd.tufts.edu/research/research_milestones, **2006**.
- [11] A. Zeeck, G. Bach, H. Terlau, Der Internist 2001, 42, 1422-1427, Das medizinische Potential von Naturstoffen.
- [12] J. Heilmann, *Chem. Unserer Zeit* **2007**, *41*, 376-389, Wirkstoffe auf Basis biologisch aktiver Naturstoffe.
- [13] D. J. Newman, G. M. Cragg, K. M. Snader, *J. Mol. Struct. Theo.* 2003, 66, 1022-1037, Natural Products as Sources of New Drugs over the Period 1981–2002.
- [14] M. C. Wani, H. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 2325-2327, Plant antitumor agents. VI. Isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from Taxus brevifolia.
- [15] N. Desai, V. Trieu, Z. Yao, L. Louie, S. Ci, A. Yang, C. Tao, T. De, B. Beals, D. Dykes, P. Noker, R. Yao, E. Labao, M. Hawkins, P. Soon-Shiong, *Clin. Cancer Res.* 2006, *12*, 1317-1324, Increased antitumor activity, intratumor paclitaxel

concentrations, and endothelial cell transport of cremophor-free, albumin-bound paclitaxel, ABI-007, compared with cremophor-based paclitaxel.

- [16] B. Schäfer, *Naturstoffe der chemischen Industrie*, Elsevier, Spektrum Akademischer Verlag, **2007**.
- [17] D. Bankston, J. Dumas, R. Natero, B. Riedl, M.-K. Monahan, R. Sibley, *Org. Prep. Proc. Int.* 2002, *6*, 777-781, A Scaleable Synthesis of BAY 43-9006: A Potent Raf Kinase Inhibitor for the Treatment of Cancer.
- J. C. Rohloff, K. M. Kent, M. J. Postich, M. W. Becker, H. H. Chapman, D. E. Kelly, W. Lew, M. S. Louie, L. R. McGee, E. J. Prisbe, L. M. Schultze, R. H. Yu, L. Zhang, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4545-4550, Practical Total Synthesis of the Anti-Influenza Drug GS-4104.
- [19] R. Mahrwald, D. Evans, *Modern aldol reactions, Vol. 1*, Wiley-VCH Weinheim, 2004.
- [20] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *Liebigs Ann-Recl.* **1997**, *1997*, 2297-2302, Synthesis of enantiomerically pure cyclopropyl boronic esters.
- [21] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, A. Witt, *Chem. Commun.* **1998**, *0*, 2651-2652, Enantiomerically pure 1,3,2-dioxaborolanes: new reagents for the hydroboration of alkynes.
- [22] J. Pietruszka, N. Schöne, Angew. Chem. 2003, 115, 5796-5799; Angew. Chem.
 Int. Ed. 2003, 42, 5638-5641, [3,3]-Sigmatrope Umlagerungen von Bor-haltigen
 Allylalkoholen: Synthese von Allyladditionsreagentien.
- [23] J. Pietruszka, N. Schöne, *Eur. J. Med. Chem.* 2004, 2004, 5011-5019, New 1,3-Disubstituted Enantiomerically Pure Allylboronic Esters by Johnson Rearrangement of Boron-Substituted Allyl Alcohols.
- [24] J. Pietruszka, N. Schöne, Synthesis 2006, 24-30, New Enantiomerically Pure Allylboronic Esters in Allyl Additions: Synthesis and NMR Investigation of Intermediates.
- [25] J. Pietruszka, N. Schöne, W. Frey, L. Grundl, *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 5178-5197, Diastereo- and Enantiomerically Pure Allylboronates: Their Synthesis and Scope.
- [26] E. Fernández, J. Pietruszka, Synlett 2009, 1474-1476, Palladium-Catalyzed Carbonyl Allylation: Synthesis of Enantiomerically Pure α-Substituted Allylboronic Esters.
- [27] E. Hohn, J. Paleček, J. Pietruszka, W. Frey, *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 2009, 3765-3782, Enantiomerically Pure Vinylcyclopropylboronic Esters.

- [28] M. Bischop, V. Doum, A. C. M. Nordschild née Rieche, J. Pietruszka, D. Sandkuhl, Synthesis 2010, 527-537, Total Synthesis of Halicholactone and Neohalicholactone.
- [29] V. Cmrecki, N. C. Eichenauer, W. Frey, J. Pietruszka, *Tetrahedron* 2010, 66, 6550-6564, Microwave assisted synthesis of enantiomerically pure allylboronates.
- [30] C. A. Berg, N. C. Eichenauer, J. Pietruszka, *Pure Appl. Chem.* 2012, *84*, 2339-2416, (2R,3R)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutane-2,3-diol: Valuable reagent in the asymmetric synthesis of organoboronates.
- [31] J. Pietruszka, S. Bartlett, D. Böse, D. Ghori, B. Mechsner, *Synthesis* 2013, 45, 1106-1114, Enantiomerically Pure Allylboronic Esters as Versatile Reagents in the Enantioselective Synthesis of Dihydro-α-pyrone-Containing Natural Products.
- [32] D. Böse, P. Niesobski, M. Lübcke, J. Pietruszka, J. Org. Chem. 2014, 79, 4699-4703, A Diastereoselective One-Pot, Three-Step Cascade toward α-Substituted Allylboronic Esters.
- [33] N. C. Eichenauer, A. C. M. Nordschild, M. Bischop, D. Schumacher, M. K. W. Mackwitz, R. Tschersich, T. Wilhelm, J. Pietruszka, *Eur. J. Med. Chem.* 2015, 5620-5632, Total Synthesis of Solandelactones A and B.
- [34] J. D. White, C. M. Lincoln, J. Yang, W. H. C. Martin, D. B. Chan, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 4139-4150, Total Synthesis of Solandelactones A, B, E, and F Exploiting a Tandem Petasis-Claisen Lactonization Strategy.
- [35] C. Barloy-Da Silva, P. Pale, *Tetrahedron: Asym.* **1998**, *9*, 3951-3954, A chiron approach to the cyclopropyl lactone oxylipins.
- [36] D. J. Critcher, S. Connolly, M. Wills, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3763-3766, The total asymmetric synthesis of Halicholactone and Neohalicholactone.
- [37] M. Brauns, F. Muller, D. Gülden, D. Böse, W. Frey, M. Breugst, J. Pietruszka, Angew. Chem. 2016, 128, 1574-1578; Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 1548-1552, Enantioselektive Katalysatoren zur Synthese von α-substituierten Allylboronsäureestern - ein effizienter Zugang zu isomerenreinen Homoallylalkoholen.
- [38] H. Lachance, D. G. Hall, in *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.
- [39] M. Yus, J. C. González-Gómez, F. Foubelo, *Chem. Rev.* 2013, 113, 5595-5698, Diastereoselective Allylation of Carbonyl Compounds and Imines: Application to the Synthesis of Natural Products.
- [40] Y. Yamamoto, N. Asao, Chem. Rev. 1993, 93, 2207-2293, Selective reactions using allylic metals.

- [41] M. Kira, K. Sato, H. Sakurai, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 4599-4602, Chemistry of organosilicon compounds. 240. Pentacoordinate allylsilicates: characterization and highly stereoselective reaction with aldehydes.
- [42] H. Sakurai, *Synlett* **1989**, 1-8, Metamorphosis of Synthetic Strategies with Allylic Silanes: Tetracoordinated Allylic Silanes into Pentacoordinated Allylic Silicates.
- [43] S. E. Denmark, J. Fu, Chem. Commun. 2003, 167-170, Catalytic enantioselective allylation with chiral Lewis bases.
- [44] J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, Angew. Chem. 2003, 115, 4880-4887; Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 4732-4739, Aktivierung von Bor- und Siliciumreagentien bei stereokontrollierten Allylierungen.
- [45] J. M. Nuss, R. A. Rennels, *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 197-200, Catalysis by Rhodium and Iridium Complexes in the Nucleophilic Addition of Allylic Stannanes to Carbonyl Compounds.
- [46] K. Furuta, M. Mouri, H. Yamamoto, Synlett 1991, 1991, 561-562, Chiral (Acyloxy)borane Catalyzed Asymmetric Allylation of Aldehydes.
- [47] J. A. Marshall, Y. Tang, *Synlett* **1992**, *1992*, 653-654, Catalyzed Asymmetric SE' Addition of Allylstannanes to Aldehydes.
- [48] A. S. Tsai, M. Chen, W. R. Roush, Org. Lett. 2013, 15, 1568-1571, Chiral Bronsted acid catalyzed enantioselective synthesis of anti-homopropargyl alcohols via kinetic resolution-aldehyde allenylboration using racemic allenylboronates.
- [49] A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991-1046, Carbon–Carbon Bond Formations Involving Organochromium(III) Reagents.
- [50] L. Pu, H.-B. Yu, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 757-824, Catalytic Asymmetric Organozinc Additions to Carbonyl Compounds.
- [51] T.-P. Loh, J.-R. Zhou, Z. Yin, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1855-1857, A Highly Enantioselective Indium-Mediated Allylation Reaction of Aldehydes.
- [52] S. E. Denmark, J. Fu, Chem. Rev. 2003, 103, 2763-2794, Catalytic Enantioselective Addition of Allylic Organometallic Reagents to Aldehydes and Ketones.
- [53] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920-1923, The Stereochemistry of the Ivanov and Reformatsky Reactions. I.
- [54] D. G. Hall, *Boronic Acids* Wiley Verlag, **2005**.
- [55] E. S. Schmidtmann, M. Oestreich, *Angew. Chem.* 2009, 121, 4705-4709; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 4634-4638, Enantiospezifische Synthese und Allylierung ausschließlich Kohlenstoff-substituierter, α-chiraler Allylstannane.

- [56] R. Unger, T. Cohen, I. Marek, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5313-5316, New Tandem Zn-Promoted Brook Rearrangement/Ene–Allene Carbocyclization Reactions.
- [57] H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 14856-14857, Copper-Catalyzed Enantioselective Substitution of Allylic Carbonates with Diboron: An Efficient Route to Optically Active α-Chiral Allylboronates.
- [58] L. Carosi, D. G. Hall, Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 5913-5915; Angew. Chem. 2007, 119, 6017-6019, Catalytic enantioselective preparation of alphasubstituted allylboronates: one-pot addition to functionalized aldehydes and a route to chiral allylic trifluoroborate reagents.
- [59] X. Gao, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1628-1629, Catalytic Asymmetric Synthesis of a Potent Thiomarinol Antibiotic.
- [60] X. Zhang, K. N. Houk, J. L. Leighton, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 938-941; Angew. Chem. 2005, 117, 960-963, Origins of stereoselectivity in strain-release allylations.
- [61] K. Kubota, J. L. Leighton, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 946-948; *Angew. Chem.* 2003, *115*, 976-978, A highly practical and enantioselective reagent for the allylation of aldehydes.
- [62] R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807-832, Chiral titanium complexes for enantioselective addition of nucleophiles to carbonyl groups.
- [63] C. H. Burgos, E. Canales, K. Matos, J. A. Soderquist, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 8044-8049, Asymmetric Allyl- and Crotylboration with the Robust, Versatile, and Recyclable 10-TMS-9-borabicyclo[3.3.2]decanes.
- [64] W. R. Roush, A. E. Walts, L. K. Hoong, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 8186-8190, Diastereo- and enantioselective aldehyde addition reactions of 2-allyl-1,3,2-dioxaborolane-4,5-dicarboxylic esters, a useful class of tartrate ester modified allylboronates.
- [65] J. Pietruszka, A. Witt, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2000, 4293-4300, Enantiomerically pure cyclopropylboronic esters: auxiliary- versus substratecontrol.
- [66] M. Yus, J. C. Gonzalez-Gomez, F. Foubelo, *Chem. Rev.* 2013, *113*, 5595-5698, Diastereoselective allylation of carbonyl compounds and imines: application to the synthesis of natural products.
- [67] R. Alam, T. Vollgraff, L. Eriksson, K. J. Szabó, *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 11262-11265, Synthesis of Adjacent Quaternary Stereocenters by Catalytic Asymmetric Allylboration.

- [68] D. S. Barnett, S. E. Schaus, Org. Lett. 2011, 13, 4020-4023, Asymmetric Propargylation of Ketones Using Allenylboronates Catalyzed by Chiral Biphenols.
- [69] D. S. Barnett, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *Angew. Chem.* 2009, 121, 8835-8838; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 8679-8682, The Mechanism and an Improved Asymmetric Allylboration of Ketones Catalyzed by Chiral Biphenols.
- [70] S. Lou, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, *129*, 15398-15404,Asymmetric Allylboration of Acyl Imines Catalyzed by Chiral Diols.
- [71] D. Goswami, P. Sur, A. Chattopadhyay, A. Sharma, S. Chattopadhyay, Synthesis 2011, 1626-1632, A Novel Asymmetric Synthesis of the Core Octadienoic Acid Unit of Cryptophycins from (R)-2,3-O-Cyclohexylideneglyceraldehyde.
- [72] K. Nagaiah, D. Sreenu, R. Srinivasa Rao, J. S. Yadav, *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 7173-7176, Stereoselective synthesis of the phytotoxic nonenolide herbarumin-I from I-ascorbic acid.
- [73] Y. Saga, R. Motoki, S. Makino, Y. Shimizu, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 7905-7907, Catalytic Asymmetric Synthesis of R207910.
- [74] F. Q. Alali, X.-X. Liu, J. L. McLaughlin, *J. Mol. Struct. Theo.* **1999**, *62*, 504-540,Annonaceous Acetogenins: Recent Progress.
- [75] D. E. Brittain, C. M. Griffiths-Jones, M. R. Linder, M. D. Smith, C. McCusker, J. S. Barlow, R. Akiyama, K. Yasuda, S. V. Ley, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2732-2737; *Angew. Chem.* 2005, 117, 2792-2797, Total synthesis of antascomicin B.
- [76] B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* 1964, *13*, 1774-1776, Reaction of triallylboron with carbonyl compounds.
- [77] B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1964**, 1874.
- [78] D. G. Hall, *Pure Appl. Chem.* **2008**, *80*, New preparative methods for allylic boronates and their application in stereoselective catalytic allylborations.
- [79] E. Favre, M. Gaudemar, *Comptes rendus* **1966**, *263*, 1543-1545, Sur les comportements compaes du bore et de aluminium en synthese oranometallique.
- [80] E. Favre, M. Gaudemar, *Comptes rendus* **1966**, *262*, 1332, Sur la preparation des allylboronates et allenlyboronates dalcoyles.
- [81] E. Favre, M. Gaudemar, *J. Org. Chem.* **1974**, *76*, 297-304, Reactivite des propargyl- et allenyl-boronates de dibutyle vis-a-vis des derives carbonyles.
- [82] R. W. Hoffmann, H. J. Zeiss, J. Org. Chem. 1981, 46, 1309-1314, Stereoselective synthesis of alcohols. 8. Diastereoselective synthesis of .beta.methylhomoallyl alcohols via crotylboronates.

- [83] R. W. Hoffmann, H.-J. Zeiß, W. Ladner, S. Tabche, *Chem. Ber.* 1982, *115*, 2357-2370, Stereoselektive Synthese von Alkoholen, XI. Doppelte Stereodifferenzierung bei der Addition von Crotylboronsäureestern an Aldehyde: Prelog-Djerassi-Lacton.
- [84] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 1982, 94, 569-580; Angew. Chem. Int. Ed. 1982, 21, 555-566. Diastereogene Addition von Crotyl-Metall-Verbindungen an Aldehyde.
- [85] T. Herold, R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 1978, 90, 822-823; Angew. Chem. Int. Ed. 1978, 17, 768-769. Enantioselektive Synthese von Homoallylalkoholen über chirale Allylboronsäure-ester.
- [86] R. W. Hoffmann, H.-J. Zeiß, Angew. Chem. 1979, 91, 329-329; Angew. Chem. Int. Ed. 1979, 18, 306-307, Diastereoselektive Synthese von β-Methylhomoallylalkoholen.
- [87] R. W. Hoffman, U. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 137-146, Zur "cis-präferenz" bei der addition von butenyl-metallverbindung an ketone und aldehyde.
- [88] H. C. Brown, P. K. Jadhav, J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 2092-2093, Asymmetric carbon-carbon bond formation via .beta.allyldiisopinocampheylborane. Simple synthesis of secondary homoallylic alcohols with excellent enantiomeric purities.
- [89] H. C. Brown, K. S. Bhat, J. Am. Chem. Soc. 1986, 108, 293-294, Enantiomeric Z- and E-crotyldiisopinocampheylboranes. Synthesis in high optical purity of all four possible stereoisomers of .beta.-methylhomoallyl alcohols.
- [90] H. C. Brown, A. K. Gupta, J. Org. Chem. 1988, 341, 73-81, Chiral synthesis via organoboranes: XVI. Boroxazolidones derived from α-amino acids and borinic or boronic esters. A simple procedure for upgrading borinates and boronates to materials of high optical purity.
- [91] H. C. Brown, U. S. Racherla, P. J. Pellechia, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1868-1874,
 Organoboranes. 53. A high-field variable-temperature proton and boron-11 NMR study of the effects of solvent and structure on reactivity in allylboration.
- [92] J. Garcia, B. M. Kim, S. Masamune, J. Org. Chem. 1987, 52, 4831-4832, Asymmetric addition of (E)- and (Z)-crotyl-trans-2,5-dimethylborolanes to aldehydes.
- [93] R. P. Short, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1892-1894, Asymmetric allylboration with B-allyl-2-(trimethylsilyl)borolane.

- [94] C. Lai, J. A. Soderquist, Org. Lett. 2005, 7, 799-802, Nonracemic Homopropargylic Alcohols via Asymmetric Allenylboration with the Robust and Versatile 10-TMS-9-borabicyclo[3.3.2]decanes[†].
- [95] E. Canales, K. G. Prasad, J. A. Soderquist, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11572-11573, B-Allyl-10-Ph-9-borabicyclo[3.3.2]decanes: Strategically Designed for the Asymmetric Allylboration of Ketones.
- [96] L. Muñoz-Hernández, J. A. Soderquist, Org. Lett. 2009, 11, 2571-2574, Asymmetric γ-Methoxyallylation with the Robust 10-TMS-9-Borabicyclo[3.3.2]decanes.
- [97] W. R. Roush, M. A. Adam, D. J. Harris, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2000-2003, Stereochemistry of crotylboronate additions to .alpha.,.beta.-dialkoxy aldehydes.
- [98] W. R. Roush, K. Ando, D. B. Powers, A. D. Palkowitz, R. L. Halterman, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 6339-6348, Asymmetric synthesis using diisopropyl tartrate modified (E)- and (Z)-crotylboronates: preparation of the chiral crotylboronates and reactions with achiral aldehydes.
- [99] W. R. Roush, L. Banfi, J. Am. Chem. Soc. 1988, 110, 3979-3982, N,N'-dibenzyl-N,N'-ethylenetartramide: a rationally designed chiral auxiliary for the allylboration reaction.
- [100] W. R. Roush, P. T. Grover, J. Org. Chem. 1995, 60, 3806-3813, N,N'-Bis(2,2,2trifluoroethyl)-N,N'-ethylenetartramide: An Improved Chiral Auxiliary for the Asymmetric Allylboration Reaction.
- [101] E. J. Corey, C. M. Yu, S. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5495-5496, A practical and efficient method for enantioselective allylation of aldehydes.
- [102] T. R. Wu, L. Shen, J. M. Chong, Org. Lett. 2004, 6, 2701-2704, Asymmetric Allylboration of Aldehydes and Ketones Using 3,3'-Disubstitutedbinaphthol-Modified Boronates.
- [103] M. K. Reilly, S. D. Rychnovsky, Org. Lett. 2010, 12, 4892-4895, Allyl Transfer to Aldehydes and Ketones by Brønsted Acid Activation of Allyl and Crotyl 1,3,2-Dioxazaborolidines.
- [104] H. Lachance, X. Lu, M. Gravel, D. G. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 10160-10161, Scandium-Catalyzed Allylboration of Aldehydes as a Practical Method for Highly Diastereo- and Enantioselective Construction of Homoallylic Alcohols.
- [105] L. Carosi, H. Lachance, D. G. Hall, *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 8981-8985, Additions of functionalized α-substituted allylboronates to aldehydes under the novel Lewis and Brønsted acid catalyzed manifolds.

- [106] D. G. Hall, Synlett 2007, 1644-1655, Lewis and Brønsted Acid Catalyzed Allylboration of Carbonyl Compounds: From Discovery to Mechanism and Applications.
- [107] V. Rauniyar, D. G. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4518-4519, Lewis Acids Catalyze the Addition of Allylboronates to Aldehydes by Electrophilic Activation of the Dioxaborolane in a Closed Transition Structure.
- [108] V. Rauniyar, D. G. Hall, Angew. Chem. 2006, 118, 2486-2488; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 2426-2428, Catalytic Enantioselective and Catalyst-Controlled Diastereofacial-Selective Additions of Allyl- and Crotylboronates to Aldehydes Using Chiral Brønsted Acids.
- [109] F. Peng, D. G. Hall, *Tetrahedron Lett.* 2007, 48, 3305-3309, Preparation of αsubstituted allylboronates by chemoselective iridium-catalyzed asymmetric allylic alkylation of 1-propenylboronates.
- [110] T. Ishiyama, T.-a. Ahiko, N. Miyaura, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 12414-12415, Acceleration Effect of Lewis Acid in Allylboration of Aldehydes: Catalytic, Regiospecific, Diastereospecific, and Enantioselective Synthesis of Homoallyl Alcohols[†].
- [111] J. L. Chen, V. K. Aggarwal, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 10992-10996; Angew. Chem. 2014, 126, 11172-11176, Highly diastereoselective and enantiospecific allylation of ketones and imines using borinic esters: contiguous quaternary stereogenic centers.
- [112] R. W. Hoffmann, T. Sander, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 145-152, Stereoselective Syntheses of Alcohols, XXXIII1 Addition of E- and Z-Pentenylboronates to Ketones.
- [113] R. Soundararajan, D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2274-2275, Hydroboration with boron halides and trialkylsilanes.
- [114] D. S. Matteson, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10555-10607, α-Halo boronic esters in asymmetric synthesis.
- [115] J. L. Y. Chen, H. K. Scott, M. J. Hesse, C. L. Willis, V. K. Aggarwal, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 5316-5319, Highly Diastereo- and Enantioselective Allylboration of Aldehydes using α-Substituted Allyl/Crotyl Pinacol Boronic Esters via in Situ Generated Borinic Esters.
- [116] M. Althaus, A. Mahmood, J. R. Suárez, S. P. Thomas, V. K. Aggarwal, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 4025-4028, Application of the Lithiation-Borylation Reaction to the Preparation of Enantioenriched Allylic Boron Reagents and Subsequent In Situ Conversion into 1,2,4-Trisubstituted Homoallylic Alcohols with Complete Control over All Elements of Stereochemistry.

- [117] M. Chen, M. Handa, W. R. Roush, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14602-14603, Enantioselective Synthesis of 2-Methyl-1,2-syn- and 2-Methyl-1,2-anti-3butenediols via Allene Hydroboration-Aldehyde Allylboration Reaction Sequences.
- [118] R. W. Hoffmann, S. Dresely, J. W. Lanz, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1501-1507, Stereoselective Synthesis of Alcohols, XXVII. Addition of (α-Chlorocrotyl)boronates to Aldehydes.
- [119] R. W. Hoffmann, J. Jens Wolff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 563-569, Stereoselective Synthesis of Alcohols, XXXVII. Origins of Stereoselectivity in Reactions of α-Substituted Allylboronates with Aldehydes.
- [120] S. Lessard, F. Peng, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 9612-9613, α-Hydroxyalkyl Heterocycles via Chiral Allylic Boronates: Pd-Catalyzed Borylation Leading to a Formal Enantioselective Isomerization of Allylic Ether and Amine.
- [121] D. S. Matteson, D. Majumdar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7588-7590, .alpha.-Chloro boronic esters from homologation of boronic esters.
- [122] X. Gao, D. G. Hall, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 9308-9309, 3-Boronoacrolein as an Exceptional Heterodiene in the Highly Enantio- and Diastereoselective Cr(III)-Catalyzed Three-Component [4+2]/Allylboration.
- [123] N. F. Pelz, A. R. Woodward, H. E. Burks, J. D. Sieber, J. P. Morken, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 16328-16329, Palladium-Catalyzed Enantioselective Diboration of Prochiral Allenes.
- [124] H. Ito, C. Kawakami, M. Sawamura, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16034-16035, Copper-Catalyzed γ-Selective and Stereospecific Substitution Reaction of Allylic Carbonates with Diboron: Efficient Route to Chiral Allylboron Compounds.
- [125] D. S. Matteson, Synthesis 1986, 973-985, The Use of Chiral Organoboranes in Organic Synthesis.
- [126] R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 123-130, α-Chiral allylboronates: reagents for asymmetric synthesis.
- [127] D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **2013**, 78, 10009-10023, Boronic Esters in Asymmetric Synthesis.
- [128] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376-2410, Enantioselektive Synthese mit Lithium/(-)-Spartein-Carbanion-Paaren.
- [129] E. Beckmann, V. Desai, D. Hoppe, Synlett 2004, 2004, 2275-2280, Stereospecific Reaction of α-Carbamoyloxy-2-alkenylboronates and α-Carbamoyloxy-alkylboronates with Grignard Reagents - Synthesis of Highly Enantioenriched Secondary Alcohols.

- [130] R. Larouche-Gauthier, C. J. Fletcher, I. Couto, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12592-12594, Use of alkyl 2,4,6-triisopropylbenzoates in the asymmetric homologation of challenging boronic esters.
- [131] J. L. Stymiest, G. Dutheuil, A. Mahmood, V. K. Aggarwal, Angew. Chem. Int. Ed.
 2007, 46, 7491-7494; Angew. Chem. 2007, 119, 7475-7475, Lithiated carbamates: chiral carbenoids for iterative homologation of boranes and boronic esters.
- [132] M. Bischop, V. Cmrecki, V. Ophoven, J. Pietruszka, *Synthesis* **2008**, 2488-2490, Synthesis of (2R,3R)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutane-2,3-diol.
- K. Nakayama, J. D. Rainier, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 4165-4170, Synthesis of (2R, 3R)-1,4-dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2,3-butanediol: A new C2-symmetric vicinal diol from dimethyl L-tartrate.
- [134] M. Vaultier, F. Truchet, B. Carboni, R. W. Hoffmann, I. Denne, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 4169-4172, Diels-Alder reactions of 1,3-dienylboronates as a new route to functionalized carbocycles.
- [135] M. Deligny, F. Carreaux, B. Carboni, L. Toupet, G. Dujardin, *Chem. Commun.* 2003, 276-277, A novel diastereoselective route to α-hydroxyalkyl dihydropyrans using a hetero Diels–Alder/allylboration sequence.
- [136] D. B. Stierle, A. A. Stierle, *Experientia* **1992**, *48*, 1165-1169, Pseudomonic acid derivatives from a marine bacterium.
- [137] L. B. Delvos, D. J. Vyas, M. Oestreich, Angew. Chem. 2013, 125, 4748-4751; Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 4650-4653, Asymmetrische Synthese αchiraler Allylsilane durch enantiokonvergente γ-selektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung.
- [138] J. F. Hartwig, M. J. Pouy, *Iridium Catalysis* **2011**, *34*, 169-208, Iridium-Catalyzed Allylic Substitution.
- [139] D. Polet, A. Alexakis, K. Tissot-Croset, C. Corminboeuf, K. Ditrich, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 3596-3609, Phosphoramidite ligands in iridium-catalyzed allylic substitution.
- [140] H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem.* 2005, *117*, 4509-4513; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 4435-4439, Asymmetrische allylische Substitution mit chiralen Kupferkomplexen als Katalysatoren.
- [141] F.-Y. Yang, C.-H. Cheng, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 761-762, Unusual Diboration of Allenes Catalyzed by Palladium Complexes and Organic Iodides: A New Efficient Route to Biboronic Compounds.
- [142] T. Ishiyama, T. Kitano, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2357-2360, Platinum(0)-catalyzed diboration of allenes with bis(pinacolato)diboron.

- [143] A. Bonet, C. Pubill-Ulldemolins, C. Bo, H. Gulyas, E. Fernandez, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 7158-7161, Transition-metal-free diboration reaction by activation of diboron compounds with simple Lewis bases.
- [144] J. Kister, A. C. DeBaillie, R. Lira, W. R. Roush, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 14174-14175, Stereoselective Synthesis of γ-Substituted (Z)-Allylic Boranes via Kinetically Controlled Hydroboration of Allenes with 10-TMS-9borabicyclo[3.3.2]decane.
- [145] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, J. Org. Chem. 2000, 65, 9194-9200, (2R,3R)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2,3-butanediol: Chiral Auxiliary and Efficient Protecting Group for Boronic Acids.
- [146] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8287-8297, Synthesis of Enantiomerically Pure Cyclopropanes from Cyclopropylboronic Acids.
- [147] D. W. Robbins, K. Lee, D. L. Silverio, A. Volkov, S. Torker, A. H. Hoveyda, Angew. Chem. 2016, 128, 9762-9766; Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 9610-9614, Practical and Broadly Applicable Catalytic Enantioselective Additions of Allyl-B(pin) Compounds to Ketones and α-Ketoesters.
- [148] R. Alam, M. Raducan, L. Eriksson, K. J. Szabó, Org. Lett. 2013, 15, 2546-2549, Selective Formation of Adjacent Stereocenters by Allylboration of Ketones under Mild Neutral Conditions.
- [149] M. Raducan, R. Alam, K. J. Szabo, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 13050-13053; Angew. Chem. 2012, 124, 13227-13230, Palladium-catalyzed synthesis and isolation of functionalized allylboronic acids: selective, direct allylboration of ketones.
- [150] A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pamies, M. Dieguez, *Chem. Rev.* 2008, 108, 2796-2823, Enantioselective Copper-Catalyzed Conjugate Addition and Allylic Substitution Reactions.
- [151] B. Breit, C. Herber, Angew. Chem. 2004, 116, 3878-3880; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3790-3792, Iterative Desoxypropionat-Synthese auf der Basis einer kupfervermittelten dirigierten allylischen Substitution.
- [152] B. Breit, P. Demel, C. Studte, Angew. Chem. 2004, 116, 3874-3877; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 3786-3789, Stereospezifischer und stereodivergenter Aufbau quartärer Kohlenstoffzentren durch eine schaltbare dirigierte/nichtdirigierte allylische Substitution.
- [153] A. Alexakis, K. Croset, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4147-4149, Tandem Copper-Catalyzed Enantioselective Allylation–Metathesis.
- [154] M. van Klaveren, E. S. M. Persson, A. del Villar, D. M. Grove, J.-E. Bäckvall, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3059-3062, Chiral arenethiolatocopper(I)

catalyzed substitution reactions of acyclic allylic substrates with Grignard reagents.

- [155] J. E. Bäckvall, Sellen, M., Grant, B., J. Am. Chem. Soc. 1990, 112Regiocontrol in Copper-Catalyzed Grignard Reactions with Allylic Substrates.
- [156] X. Hu, Z. Shan, S. Song, *Tetrahedron: Asym.* 2014, 25, 503-506, A novel, highyielding approach to a chiral inducer: (2R,3R)-1,4-dimethoxy-1,1,4,4tetraphenylbutane-2,3-diol.
- [157] J. S. Xie, X. Y. Hu, Z. X. Shan, Z. Q. Zhou, Aust. J. Chem. 2015, 68, 995-998, A Straightforward and Practical Approach to Chiral Inducer: (2R,3R)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutane-2,3-diol.
- [158] Z. Shan, X. Hu, Y. Zhou, X. Peng, J. Yi, *Tetrahedron: Asym.* 2009, 20, 1445-1450, Selective 1,3-cycloboronation of enantiopure 1,1,4,4-tetrasubstituted butanetetraols: versatile preparation, structural characterization, and properties of chiral cyclic boron-containing bifunctional Lewis acids.
- [159] B. Barton, M. R. Caira, E. C. Hosten, C. W. McCleland, *Tetrahedron* 2013, 69, 8713-8723, A computational, X-ray crystallographic and thermal stability analysis of TETROL and its pyridine and methylpyridine inclusion complexes.
- [160] F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 551-554, Design of a new chiral host compound, trans-4,5-bis(hydroxydiphenylmethyl)-2,2-dimethyl-1,3dioxacyclopentane.An effective optical resolution of bicyclic enones through host-guest complex formation.
- [161] J. Nokami, K. Nomiyama, S. Matsuda, N. Imai, K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, *42*, 1273-1276; *Angew. Chem.* 2003, *115*, 1311-1314, Highly enantioselective alk-2-enylation of aldehydes through an allyl-transfer reaction.
- [162] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc* 2007, 120, 215-241, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals.
- [163] Y. Zhao, Z. Xia, Z. Liu, S. M. Kang, *Int. j. math. math. sci.* 2006, 1-15, Existence of solutions for generalized nonlinear mixed variational-like inequalities in Banach spaces.
- [164] Y. Zhao, D. G. Truhlar, J. Chem. Phys. 2006, 125, 194101, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions.

- [165] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005, 7, 3297-3305, Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy.
- [166] E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, J. Chem. Phys. 1997, 107, 3032-3041, A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics.
- [167] S. E. Denmark, E. J. Weber, Green Chem. 1983, 66, 1655-1660, On the stereochemistry of allylmetal-aldehyde condensations. Preliminary communication.
- [168] B. W. Gung, X. Xue, W. R. Roush, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 10692-10697, The Origin of Diastereofacial Control in Allylboration Reactions Using Tartrate Ester Derived Allylboronates: Attractive Interactions between the Lewis Acid Coordinated Aldehyde Carbonyl Group and an Ester Carbonyl Oxygen.
- [169] S. Alvarez, *Curr. Pharm. Design* **2013**, *42*, 8617-8636, A cartography of the van der Waals territories.
- [170] J. E. D. Glendening, K. B. J, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, C. R. Landis, F. Weinhold, *Theoretical Chemistry Institute, University* of Wisconsin, Madison 2013.
- [171] J. P. Wagner, P. R. Schreiner, Angew. Chem. 2015, 127, 12446-12471; Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 12274-12296, London'sche Dispersionswechselwirkungen in der Molekülchemie eine Neubetrachtung sterischer Effekte.
- [172] E. R. Johnson, S. Keinan, P. Mori-Sánchez, J. Contreras-García, A. J. Cohen,
 W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, *132*, 6498-6506, Revealing Noncovalent Interactions.
- [173] R. A. Batey, A. N. Thadani, D. V. Smil, A. J. Lough, *Synthesis* 2000, 2000, 990-998, Diastereoselective Allylation and Crotylation Reactions of Aldehydes with Potassium Allyl- and Crotyltrifluoroborates under Lewis Acid Catalysis.
- [174] J. Shorter, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 197-208, Die Hammett-Gleichung und was daraus in fünfzig Jahren wurde.
- [175] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103, The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives.
- [176] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters.
- [177] B. B. Touré, H. R. Hoveyda, J. Tailor, A. Ulaczyk-Lesanko, D. G. Hall, Chem. Eur. J. 2003, 9, 466-474, A Three-Component Reaction for Diversity-Oriented

Synthesis of Polysubstituted Piperidines: Solution and Solid-Phase Optimization of the First Tandem Aza[4+2]/Allylboration.

- [178] R. Vahabi, W. Frey, J. Pietruszka, J. Org. Chem. 2013, 78, 11549-11559, Synthesis of Highly-Substituted Enantiomerically Pure Allylboronic Esters and Investigation of Their Stereoselective Addition to Aldehydes.
- [179] N. Selander, A. Kipke, S. Sebelius, K. J. Szabó, J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 13723-13731, Petasis Borono-Mannich Reaction and Allylation of Carbonyl Compounds via Transient Allyl Boronates Generated by Palladium-Catalyzed Substitution of Allyl Alcohols. An Efficient One-Pot Route to Stereodefined α-Amino Acids and Homoallyl Alcohols.
- [180] E. Canales, E. Hernandez, J. A. Soderquist, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, *128*, 8712-8713, Nonracemic 3°-Carbamines from the Asymmetric Allylboration of N-Trimethylsilyl Ketimines with B-Allyl-10-phenyl-9-borabicyclo[3.3.2]decanes.
- [181] Y. N. Bubnov, A. Y. Zykov, I. V. Zhun, A. V. Ignatenko, *Russ. Chem. B.* 1996, 45, 2598-2601, Synthesis of compounds of the triallylmethane series based on reactions of triallylborane and derivatives of carbonic acid.
- [182] H.-P. Deng, D. Wang, K. J. Szabó, J. Org. Chem. 2015, 80, 3343-3348, Direct Allylation of Quinones with Allylboronates.
- [183] M. Bischop, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2010.
- [184] Z. Shan, X. Hu, Y. Zhou, X. Peng, Z. Li, *Green Chem.* 2010, 93, 497-503, A Convenient Approach to C2-Chiral 1,1,4,4-Tetrasubstituted Butanetetraols: Direct Alkylation or Arylation of Enantiomerically Pure Diethyl Tartrates.
- [185] B. Barton, M. R. Caira, E. C. Hosten, C. W. McCleland, S. Weitz, *Chem. Commun.* 2014, *50*, 13353-13355, Clathrates of TETROL: selective inclusion of methylcyclohexanones in their energetically unfavorable axial methyl conformations.
- [186] N. C. Eichenauer, A. C. M. Nordschild, M. Bischop, D. Schumacher, M. K. W. Mackwitz, R. Tschersich, T. Wilhelm, J. Pietruszka, *Eur. J. Med. Chem.* 2015, 2015, 5620-5632, Total Synthesis of Solandelactones A and B.