

# **Über tetraolbasierte Allylboronsäureester und deren Potential in der stereoselektiven Synthese**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

**Patrick Ullrich**

aus Dormagen

Düsseldorf, September 2021

aus dem Institut für Bioorganische Chemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Berichterstatter:

1. Univ.-Prof. Dr. Jörg Pietruszka
2. Univ.-Prof. Dr. Constantin Czekelius

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2022



# Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht.

## Publikationen

P. Ullrich, J. Schmauck, M. Brauns, M. Mantel, M. Breugst, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 1894–1905; »Enantioselective Allylation of Indoles: A Surprising Diastereoselectivity«. <sup>[1]</sup>

P. Ullrich, M. A. Schlamkow, C.-Y. Choi, H. Kerkenpaß, B. Henßen, J. Pietruszka, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 6254–6257; »Enantioselective Allylation of Cyclic and *in situ* Formed *N*-Unsubstituted Imines with Tetraol-Protected Allylboronates«. <sup>[2]</sup>

## Konferenzteilnahmen und Vorträge

P. Ullrich, M. Brauns, M. Mantel, J. Schmauck, M. Breugst, J. Pietruszka, »Adjusting Reactivity: Selective Allylboration with Novel Tartrate-based Bench-stable Boronates«. **Vortrag** gehalten auf der 8<sup>th</sup> European Conference on Boron Chemistry (EuroBoron), 24.–27. Juni 2019, Montpellier, Frankreich.

## Abschluss- und Praktikumsarbeiten

Die vorliegende Arbeit enthält Ergebnisse der Abschluss- und Praktikumsarbeiten folgender Personen:

Ching-Yi Choi, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2018**; »Vergleichende Experimente zur selektiven Allylierung cyclischer und acyclischer Imine mit enantiomerenreinen Boronsäureestern«. <sup>[3]</sup>

Waldemar Klaus, Bachelorarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2019**; »Versuche zur stereoselektiven Synthese von  $\gamma$ -Butyrolactonen durch Kombination von Allylboronsäureestern und Enzymkatalyse«. <sup>[4]</sup>

Gowshiga Sivalingam, Masterarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2021**; »Neue fluorierte Diol-Auxiliare für die Borchemie – Synthese, mechanistische Untersuchungen und Anwendungen«. <sup>[5]</sup>



Tobias Findeisen (2018), Dimirij Dolotin (2018), Dorothea F. Koßmann (2019) und Gowshiga Sivalingam (2020) trugen im Praktikumsmodul Naturstoffsynthese Ergebnisse bei. Hannah Kerkenpaß (2018–2019) und Max Schlamkow (2019–2020) leisteten im Zuge ihrer Ausbildung als Chemielaborant:in Unterstützung. Die entsprechenden Arbeiten wurden unter Weisung des Autors durchgeführt und sind im Text kenntlich gemacht.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                                 |            |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Inhaltsverzeichnis .....</b>                                                 | <b>vii</b> |
| <b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>                                               | <b>x</b>   |
| <b>Kurzzusammenfassung .....</b>                                                | <b>xi</b>  |
| <b>Abstract .....</b>                                                           | <b>xii</b> |
| <b>1. Einleitung .....</b>                                                      | <b>13</b>  |
| <b>1.1. Motivation.....</b>                                                     | <b>13</b>  |
| <b>1.2. Zielsetzung.....</b>                                                    | <b>14</b>  |
| <b>2. Theoretische Grundlagen.....</b>                                          | <b>15</b>  |
| <b>2.1. Allyladdition .....</b>                                                 | <b>15</b>  |
| 2.1.1. Klassifizierung von Allyladditionen.....                                 | 16         |
| 2.1.2. Anwendungen von Allyladditionen .....                                    | 20         |
| <b>2.2. Enantioselektive Allylborierung.....</b>                                | <b>21</b>  |
| 2.2.1. Methoden mit chiralen Boronsäureestern.....                              | 22         |
| Exkurs: Methoden mit chiralen Boranen .....                                     | 27         |
| 2.2.2. Katalytische Methoden mit achiralen Boronsäureestern .....               | 29         |
| Exkurs: Katalytische Methoden mit Kaliumtrifluorboraten.....                    | 34         |
| 2.2.3. Methoden mit $\alpha$ -substituierten Boronsäureestern.....              | 35         |
| <b>3. Indole in Allylborierungen .....</b>                                      | <b>45</b>  |
| <b>3.1. Kenntnisstand .....</b>                                                 | <b>45</b>  |
| <b>3.2. Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                     | <b>48</b>  |
| 3.2.1. Synthese von reaktiven Allylboronsäureestern .....                       | 48         |
| 3.2.2. Reaktivitätsbetrachtungen und Kinetik der Allylborierung von Indol ..... | 50         |
| 3.2.3. Stereochemischer Ausgang der Allylborierung von Indol.....               | 53         |
| 3.2.4. Anwendbarkeit der Methode .....                                          | 58         |
| <b>3.3. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                                   | <b>61</b>  |
| Synopsis: Allylierung von Indolen.....                                          | 62         |
| <b>4. Imine in Allylborierungen .....</b>                                       | <b>63</b>  |
| <b>4.1. Kenntnisstand .....</b>                                                 | <b>63</b>  |
| <b>4.2. Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                     | <b>66</b>  |

|        |                                                                                       |            |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.2.1. | Allylborationen von cyclischen Iminen.....                                            | 66         |
| 4.2.2. | Allylborationen von acyclischen Iminen.....                                           | 77         |
| 4.3.   | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                                              | <b>85</b>  |
|        | Synopsis: Allylierung von cyclischen und <i>in situ</i> gebildeten acyclischen Iminen | 86         |
| 5.     | <b>Allylborationen im wässrigen Medium .....</b>                                      | <b>87</b>  |
| 5.1.   | <b>Kenntnisstand .....</b>                                                            | <b>87</b>  |
| 5.2.   | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                | <b>88</b>  |
| 5.2.1. | Chemoenzymatische Versuche .....                                                      | 90         |
| 5.3.   | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                                              | <b>93</b>  |
|        | Synopsis: Allylborationen im wässrigen Medium .....                                   | 94         |
| 6.     | <b>Neuartige <math>\alpha</math>-chirale tetraolbasierte Boronsäureester .....</b>    | <b>97</b>  |
| 6.1.   | <b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>                                                | <b>97</b>  |
| 6.1.1. | Nukleophile allylische Substitutionsreaktion .....                                    | 97         |
| 6.1.2. | Carboallylierung .....                                                                | 107        |
| 6.1.3. | Matteson-Homologisierung .....                                                        | 110        |
| 6.1.4. | Weitere Versuche zu modifizierten tetraolbasierten Reagenzien .....                   | 112        |
| 6.2.   | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                                              | <b>114</b> |
|        | Synopsis: Zugänge zu neuartigen $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern .....             | 116        |
| 7.     | <b>Experimentalteil.....</b>                                                          | <b>119</b> |
| 7.1.   | <b>Material .....</b>                                                                 | <b>119</b> |
|        | Präparative Säulenchromatographie .....                                               | 119        |
|        | Dünnschichtchromatographie (DC).....                                                  | 119        |
|        | High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC).....                                    | 120        |
|        | Gaschromatographie (GC) .....                                                         | 120        |
|        | Schmelzpunktbestimmung.....                                                           | 120        |
|        | Bestimmung des spezifischen Drehwertes.....                                           | 120        |
|        | Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....                                                 | 120        |
|        | Infrarotspektroskopie .....                                                           | 121        |
|        | Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS) .....                                      | 121        |
| 7.2.   | <b>Methoden .....</b>                                                                 | <b>121</b> |
|        | AAV 1: Tetraolsynthese .....                                                          | 121        |
|        | AAV 2: Kondensation von Boronsäuren .....                                             | 122        |

|                                                                                               |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution .....                                       | 122        |
| AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution.....                                            | 123        |
| AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese.....                                                     | 123        |
| AAV 6: Allylierungen von Indolen.....                                                         | 124        |
| AAV 7: Allylborierungen von <i>in situ</i> gebildeten <i>N</i> -unsubstituierten Iminen ..... | 124        |
| AAV 8: Allylborierungen im wässrigen Medium .....                                             | 125        |
| AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien.....                                  | 125        |
| <b>7.3. Synthesen und Analytik .....</b>                                                      | <b>126</b> |
| 7.3.1. Synthese der Tetraole .....                                                            | 126        |
| 7.3.2. Synthese der tetraolbasierten Allylchloride .....                                      | 129        |
| 7.3.3. Synthese der tetraolbasierten Allylboronsäureester .....                               | 132        |
| 7.3.4. Synthese der pinakolbasierten Boronsäureester .....                                    | 138        |
| 7.3.5. Synthese weiterer Borreagenzien .....                                                  | 146        |
| 7.3.6. Synthese der cyclischen Imine.....                                                     | 153        |
| 7.3.7. Kondensationsreaktionen zu acyclischen Iminen.....                                     | 158        |
| 7.3.8. Synthese von Carbonylverbindungen.....                                                 | 161        |
| 7.3.9. Allylierung von Indol und seinen Derivaten.....                                        | 162        |
| 7.3.10. Allylierung von cyclischen Iminen.....                                                | 169        |
| 7.3.11. Allylierung von acyclischen Iminen.....                                               | 174        |
| 7.3.12. Allylierung von Aldehyden und Ketonen.....                                            | 179        |
| 7.3.13. Konfigurationsbestimmung.....                                                         | 189        |
| <b>Anhänge .....</b>                                                                          | <b>193</b> |
| Zielmolekülverzeichnis .....                                                                  | 193        |
| HPLC- und GC-Chromatogramme .....                                                             | 198        |
| NMR-Spektren.....                                                                             | 215        |
| <b>Literaturverzeichnis.....</b>                                                              | <b>301</b> |
| <b>Erklärung .....</b>                                                                        | <b>319</b> |
| <b>Danksagung.....</b>                                                                        | <b>321</b> |

# Abkürzungsverzeichnis

|             |                                                         |                      |                                                                        |
|-------------|---------------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------|
| AAV         | Allgemeine Arbeitsvorschrift                            | LUMO                 | <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>                             |
| Ac          | Acyl                                                    | m                    | Multiplett (NMR)                                                       |
| Äq.         | chemisches Äquivalent                                   | <i>M</i>             | Molarität / mol·L <sup>-1</sup>                                        |
| arom.       | aromatisch                                              | <i>M</i>             | molare Masse / g·mol <sup>-1</sup>                                     |
| 9-BBN       | 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan                               | MPLC                 | Mitteldruckflüssigkeitschromatographie                                 |
| BINOL       | 1,1'-Bi-2-naphthol                                      | M.s.                 | Molekularsieb (4 Å)                                                    |
| Bn          | Benzyl                                                  | Ms                   | Mesyl                                                                  |
| brs         | breites Singulett (NMR)                                 | MS                   | Massenspektrometrie                                                    |
| Bz          | Benzoyl                                                 | <i>m/z</i>           | Verhältnis von Masse zu Ladung                                         |
| <i>c</i>    | Konzentration / mol·L <sup>-1</sup>                     | n.b.                 | nicht bestimmt                                                         |
| cHex        | Cyclohexyl                                              | NMR                  | Kernspinresonanzspektroskopie                                          |
| cOct        | Cyclooctyl                                              | $\tilde{\nu}$        | Wellenzahl / cm <sup>-1</sup>                                          |
| CuTC        | Kupfer(+I)thiophen-2-carboxylat                         | PE                   | Petrolether, Leichtbenzin (30–70 °C)                                   |
| d           | Dublett (NMR)                                           | quant.               | quantitativ                                                            |
| DC          | Dünnschichtchromatographie                              | <i>R<sub>f</sub></i> | Retentionsfaktor                                                       |
| DFT         | Dichtefunktionalitätstheorie                            | $\rho$               | Dichte / g mL <sup>-1</sup>                                            |
| $\delta$    | chemische Verschiebung / ppm                            | RT                   | Raumtemperatur (24 °C)                                                 |
| <i>d.r.</i> | Diastereomerenverhältnis                                | s                    | Singulett (NMR)                                                        |
| EE          | Essigsäureethylester                                    | <i>T</i>             | Temperatur / °C                                                        |
| <i>e.r.</i> | Enantiomerenverhältnis ( <i>S</i> : <i>R</i> )          | TADDOL               | $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol |
| GC          | Gaschromatographie                                      | TBS                  | <i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl                                       |
| HOMO        | <i>highest occupied molecular orbital</i>               | Tf                   | Triflyl                                                                |
| HPLC        | Hochleistungsflüssigkeitschromatographie                | TFAA                 | Trifluoressigsäureanhydrid                                             |
| HRMS        | hochauflösende Massenspektrometrie                      | TMS                  | Trimethylsilyl                                                         |
| IR          | Schwingungsspektroskopie (800 nm < $\lambda$ < 1000 nm) | <i>t<sub>R</sub></i> | Retentionszeit / min                                                   |
| <i>J</i>    | Kopplungskonstante / Hz                                 | TRIP                 | 3,3'-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-bi-2-naphthol Monophosphat     |
| konz.       | konzentriert                                            | UV/Vis               | Elektronenabsorptionsspektroskopie (200 nm < $\lambda$ < 800 nm)       |
| $\lambda$   | Wellenlänge / nm                                        |                      |                                                                        |
| <i>lp</i>   | <i>lone pair</i>                                        |                      |                                                                        |

# Kurzzusammenfassung

Tetraolbasierte Allylboronsäureester haben sich in vorangegangenen Arbeiten als potente Klasse an Allylierungsreagenzien für Aldehyde und Ketone etabliert. Nachdem eine chromatographiefreie Methode zur Darstellung der unterschiedlich substituierten Tetraolschutzgruppe entwickelt wurde, konnte deren Einsatz als Stereoinduktor in Allylborierungsreaktionen untersucht werden.

Die Umsetzung von Indol und Indolderivaten konnte mit dem reaktivsten der bekannten tetraolgeschützten Allylboronsäureester in guten Ausbeuten erreicht werden. Trotz vernachlässigbarer Diastereoselektivität der Allylborierung bei erhöhten Temperaturen konnten die vom Indol abgeleiteten Homoallylamine in exzellenten Enantiomerenüberschüssen isoliert werden. Die Trennung der Diastereomere war ebenfalls erfolgreich. Eine Rationalisierung der Stereoselektivität erfolgte mittels DFT-Kalkulationen der beteiligten Übergangszustände.

Die Adaption der tetraolbasierten Allylierungsreagenzien in der Umsetzung von cyclischen Iminen – sowohl Ald- als auch Ketimine konnten mit den unterschiedlichen Schutzgruppen adressiert werden – und von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten acyclischen Iminen in einer konsekutiven Ein-Topf-Reaktion konnte erarbeitet werden. Es wurden teilweise sehr gute Ausbeuten, Diastereomeren- und Enantiomerenverhältnisse in den äußerst schnell ablaufenden Allylborierungsreaktionen bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  beobachtet.

Eine Anwendung der stabilen Allylierungsreagenzien in Wasser untermauerte die besondere Stellung der tetraolgeschützten Allylboronsäureester unter den Allylierungsreagenzien; so konnte nach initialen Experimenten auch eine chemoenzymatische Kaskade durchgeführt werden. Hierbei wurde einer enzymatischen YqjM-Reaktion das tetraolbasierte Allylierungsreagenz zugesetzt, um das Produkt in einem weiteren Reaktionsschritt zu diversifizieren.

Versuche zur Einführung neuer Substituenten am Allylfragment der Boronsäureester stellen den letzten Abschnitt der vorliegenden Arbeit dar und konnten durch eine unmittelbare allylische Substitution – trotz mangelnder Stereoinduktion der Tetraolschutzgruppe – u.a. Allylierungsreagenzien mit  $\alpha$ -Vinylsubstituenten zugänglich machen, deren Einsatz in Allyladditionen zu untersuchen ist.

# Abstract

In previous works, tetraol-based allylboronic acid esters have been established as a potent class of allylation reagents for aldehydes and ketones. After a chromatography-free method for the preparation of the differently substituted tetraol protecting group was developed, its use as a stereoinducer in Allylboration reactions could be investigated.

The conversion of indole and indole derivatives could be achieved in good yields with the most reactive of the known tetraol-protected allylboronic acid esters. Despite negligible diastereoselectivity of the allylboration at elevated temperatures, the indole-derived homoallylamines could be isolated in excellent enantiomeric excesses. The separation of the diastereomers was also successful. A rationalisation of the stereoselectivity was carried out by means of DFT calculations of the involved transition states.

The adaptation of the tetraol-based allylation reagents in the conversion of cyclic imines – both ald- and ketimines could be addressed with different boron protecting groups – and of *in situ* formed *N*-unsubstituted acyclic imines in a consecutive one-pot reaction could be established. In some cases, very good yields, diastereomeric and enantiomeric ratios were observed in the extraordinary fast allylboration reactions at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

An application of the stable allylation reagents in water underpinned the special position of the tetraol-protected allylboronic acid esters among the allylation reagents; thus, after initial experiments, a chemoenzymatic cascade could be carried out. Here, the tetraol-based allylation reagent was added to an enzymatic YqjM reaction in order to diversify the product in an additional reaction step.

Attempts to introduce new substituents to the allyl fragment of the boronic acid esters represent the last section of the present work. Among other things, allylation reagents with  $\alpha$ -vinyl substituents were made accessible by means of an unmediated allylic substitution – despite the lack of stereoinduction of the tetraol protective group – whose use in allyl additions remains to be investigated.



# 1. Einleitung

*Wenn ich etwas sage, verliert es sofort und endgültig die Wichtigkeit,  
wenn ich es aufschreibe, verliert es sie auch immer,  
gewinnt aber manchmal eine neue.*

Franz Kafka  
aus seinen Tagebüchern »19. Januar 1913«

## 1.1. Motivation

Die Frage, warum man sich tiefgehend mit Chemie auseinandersetzen sollte, werden sich wohl manche Leser dieser Arbeit bereits beantwortet haben; andere nicht. Ein Leitbild, welches mich stets motiviert hat, sind die gesellschaftlichen Herausforderungen, vor denen die Menschheit steht, und die möglichen Lösungsansätze, die chemische Entwicklungen hier liefern können und werden.

Die siebzehn dringendsten Ziele für eine nachhaltige Zukunftsentwicklung sind von den Vereinten Nationen in der Globalen Nachhaltigkeitsagenda für 2030 definiert worden: die Menschheit muss sich in sozialen, ökonomischen und ökologischen Aspekten evolvieren.<sup>[6-9]</sup> Im Besonderen kann der wissenschaftliche Fortschritt innerhalb der Chemie einige der beschriebenen Ziele adressieren – von der Reduktion der menschlichen Einflüsse auf die Ökosysteme der Erde über nachhaltiges und effizientes Wirtschaftswachstum hin zu einem gesunden und erfüllten Leben für ein Großteil der Menschheit. Ein umfassendes Erreichen dieser Ziele ist jedoch nur durch die Kooperation der verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen und einer direkten Vermittlung der neuen Erkenntnisse untereinander und mit der Gesellschaft möglich. Der politische Umsetzungswille muss sich (global)gesellschaftlich ebenfalls durchsetzen.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit werden im Speziellen die Problemstellungen adressieren, die sich aus dem zweiten und dritten Nachhaltigkeitsziel – der Lebensmittelversorgung und dem gesundheitlichen Wohlbefinden – ergeben. So stellt die Entwicklung potenter Wirkstoffe für die pharmazeutische oder landwirtschaftliche Anwendung einen Schwerpunkt in der organischen Synthesechemie dar; neben der Identifizierung

und Charakterisierung biologisch aktiver Substanzen ist ein effizienter synthetischer Zugang notwendig, um das Anwendungspotential des Wirkstoffes auszuschöpfen. Hierzu werden nach wie vor zuverlässige Methoden für den selektiven Zugang zu Stereozentren gesucht, die das Portfolio an vorhandenen synthetischen Taktiken erweitern.

## 1.2. Zielsetzung

Aus der angeführten Motivation heraus ergibt sich unter anderem die Notwendigkeit für ein vielfältiges Portfolio an selektiven chemischen Transformationen zur Darstellung potentieller Wirkstoffe und relevanter Leitstrukturen.

Die Methode der Allyladdition hat sich dabei als eine sehr populäre und verlässliche Reaktion etablieren können, da sie oft einen (sehr) hohen Grad an Diastereo- und Enantio-selektivität zeigt, sowie eine außergewöhnliche Vielfalt an Reaktivität und Funktionalität im Allylierungsreagenz zulässt. Infolgedessen können die erhaltenen Produkte wichtige Intermediate in der Natur- und Wirkstoffsynthese darstellen. Die Weiterentwicklung boronsäureesterbasierter stereoselektiver Allyladditionen ist der Fokus der vorliegenden Dissertation.

Hierzu soll in einer ersten Phase das vollständige Potential eines bereits etablierten Allylierungsreagenzes an verschiedenen pharmakologisch wichtigen Strukturmotiven untersucht werden: einerseits anhand der Anwendung auf Indole und andererseits als Erweiterung der zuvor beschriebenen C=O-Allyladdition auf Stickstoffanaloga.

Die Möglichkeit Allylborierungen in wässrigen Medien durchzuführen, die dank der besonderen Stabilität tetraolbasierter Boronsäureester adressierbar scheint, soll anschließend untersucht werden. Hier könnte im Besonderen die Kombination von chemischen (Allyladdition) und biochemischen, enzymatischen Methoden die Attraktivität dieser Allylierungsreagenzien hervorheben.

Nach Ausloten der Reaktivität des Allylierungsreagenzes soll in einem dritten Schritt die Diversifizierung jenes Reagenzes im Vordergrund der experimentellen Arbeit stehen, wobei sowohl bekannte als auch neue Methoden im Fokus der Forschung stehen.

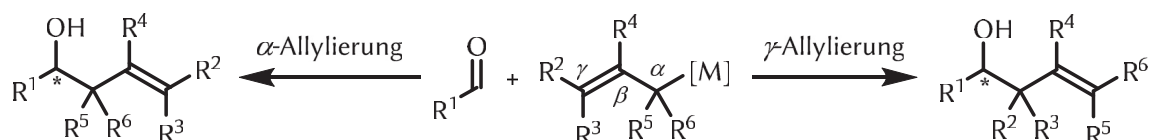
## 2. Theoretische Grundlagen

*Einen Weiser seh' ich stehen,  
Unverrückt vor meinem Blick;  
Eine Straße muß ich gehen,  
Die noch Keiner ging zurück.*

Wilhelm Müller  
aus dem Gedicht »Der Wegweiser«

### 2.1. Allyladdition

Die Allyladdition hat sich, seit ihrer erste Dokumentation 1964 durch Mikhailov und Bubnov,<sup>[11]</sup> als eine beliebte, zuverlässige und somit effektive Methode in der asymmetrischen Synthese bewiesen, da sie mechanistisch sehr gut verstanden und ihr stereochemischer Ausgang oft vorhersagbar ist.<sup>[12-14]</sup> Der allgemeine Ablauf einer Allyladdition zwischen einem Metallorganyl und einer Carbonylverbindung ist in Schema 1 dargestellt.

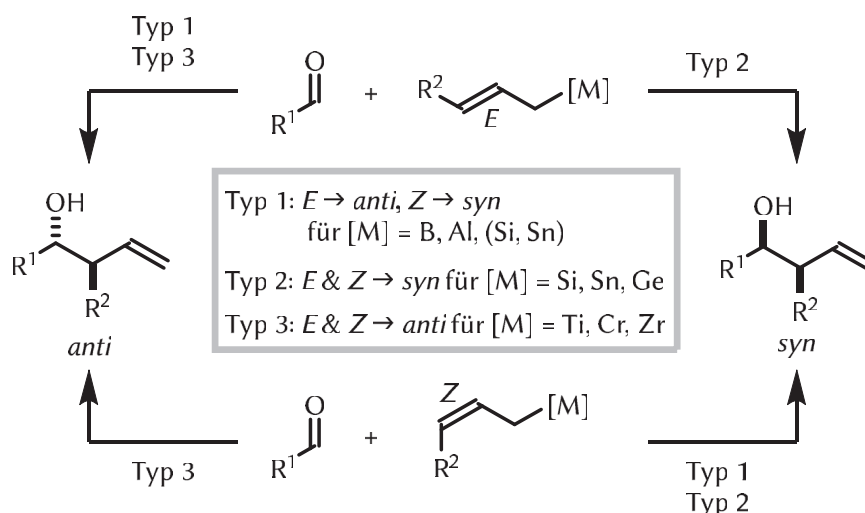


**Schema 1:** Allyladdition an einer Carbonylverbindung.

Im Reaktionsverlauf wird eine neue C–C-Bindung zwischen dem elektrophilen Carbonyl-Kohlenstoff und dem  $\gamma$ -Kohlenstoff des Metallorganyls geknüpft; außerdem wird eine Reihe von stereogenen Elementen aufgebaut. Sowohl die Ausbildung von C–C-Bindungen als auch deren selektive Einführung in ein Substrat stellen oft Herausforderungen dar, wenn es – wie meist bei der Synthese biologisch wirksamer Verbindungen – die Punkte der Chemo-, Regio- und Stereoselektivität zu beachten gilt. Aufgrund des tiefen Verständnisses über den beschrittenen Reaktionspfad scheint die Allyladdition prädestiniert, um in der stereoselektiven (Wirkstoff-)Synthese Verwendung zu finden.

### 2.1.1. Klassifizierung von Allyladditionen

Mechanistisch lassen sich drei Typen unterscheiden (Schema 2). In erster Linie beruhen die verschiedenen Mechanismen auf den Eigenschaften des verwendeten Metallorganyls; diese werden im Folgenden detailliert beschrieben und mithilfe ausgewählter Beispiele illustriert.

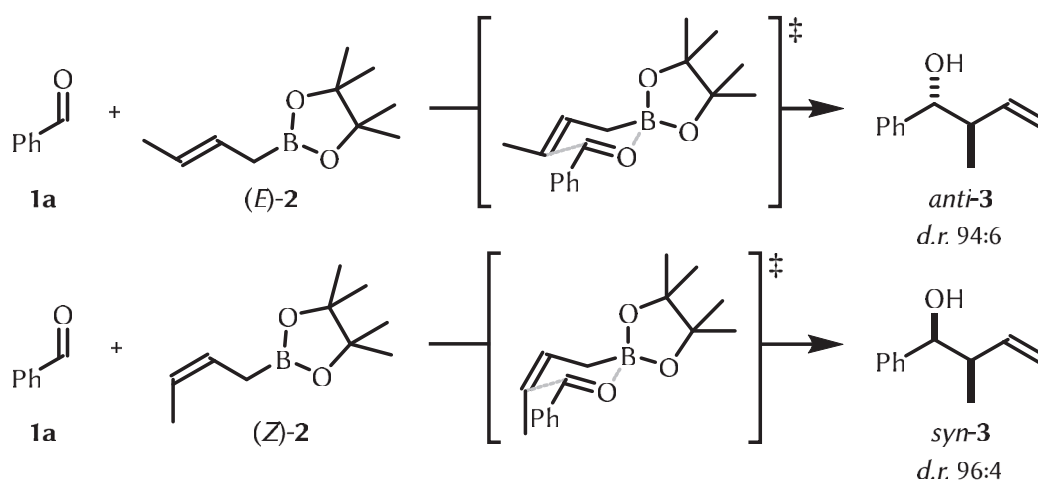


**Schema 2:** Crotylierung eines Aldehyds liefert in Abhängigkeit des Reagenzientyps unterschiedliche Produkte.

#### Allylierungen des Typs 1

Jene Allyladditionen, bei denen die Doppelbindungskonfiguration des Metallorganyls die relative Konfiguration der beiden Substituenten im Produkt bestimmt, werden dem Typ 1 zugeordnet. Es handelt sich in der Regel um Metallorganyle mit dem Halbmetall Bor sowie in Ausnahmefällen um Alane, Silane oder Stannane; in diesen Fällen liegen stabile Allylierungsreagenzien vor, die ihre stereochemische Information über einen geschlossenen, cyclischen Übergangszustand an das Produkt weitergeben.

Am Beispiel der Allylborierung von Benzaldehyd (**1a**) mit den Crotylboronsäurepinakolestern **2** kann die hervorragende Diastereoselektivität veranschaulicht werden (Schema 3).<sup>[15]</sup> Die Konfiguration des Allylierungsreagenzes **2** kontrolliert die relativen Konfigurationen in den gebildeten Homoallylalkoholen **3**: aus einem (*E*)-konfigurierten Reagenz wird das *anti*-Produkt, wohingegen das (*Z*)-Crotylierungsreagenz das *syn*-ständige Produkt liefert.<sup>[16, 17]</sup>



**Schema 3:** Crotylierung von Benzaldehyd (**1a**) mit Pinakolboronsäureester **2** zu den entsprechenden Homoallylalkoholen **3**.

Die Metallorganyle der Allylierungen des Typs 1 bestehen immer aus starken Lewis-Säuren, die das Lewis-basische Heteroatom koordinieren können und demnach einen cyclischen Übergangszustand bilden. Der Übergangszustand ist auch als Zimmerman-Traxler-Übergangszustand bekannt; er wurde erstmals für die Reformatzki-Reaktion von Carbonylen mit Zinkorganylen postuliert,<sup>[18]</sup> kann jedoch auch für viele weitere Reaktionen adaptiert werden. In dem geschlossenen Übergangszustand ordnen sich die beiden Reaktionspartner so an, dass die Substituenten bevorzugt pseudoäquatoriale Positionen einnehmen, um energetisch anspruchsvolle 1,3-diaxiale Wechselwirkungen zu minimieren. Hierdurch werden zudem beide Reaktionspartner zusätzlich aktiviert und in ihrer Reaktivität gesteigert: der Boronsäureester **2** steigert die Elektrophilie des Carbonylkohlenstoffes des Benzaldehyds (**1a**) und die Koordination eines weiteren Lewis-basischen Sauerstoffes am Bor-Atom erhöht die Nukleophilie des Allylfragmentes in γ-Position.<sup>[19-21]</sup>

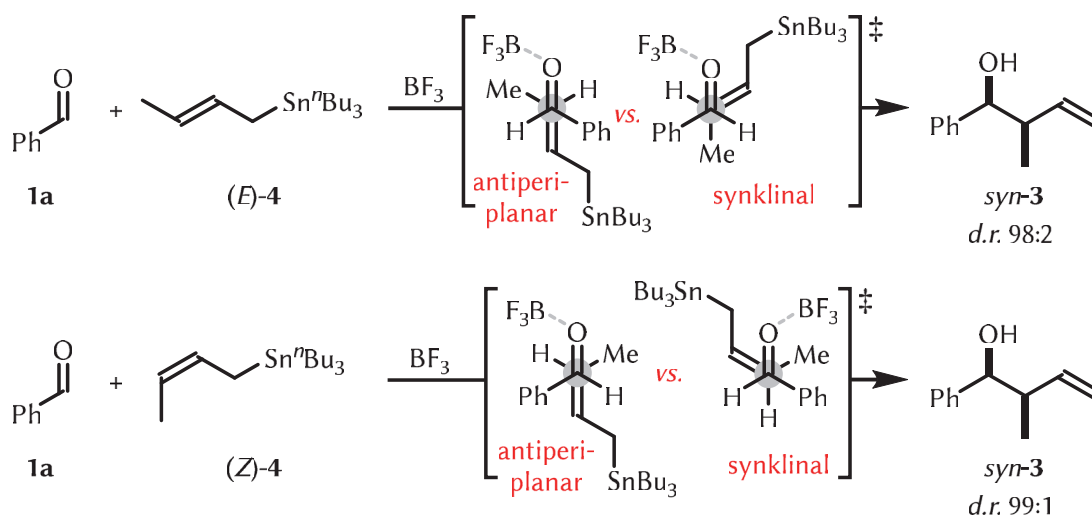
Aufgrund der reagenzkontrollierten inhärenten Diastereoselektivität von Allyladditionen des Typs 1 finden sie – und hier hauptsächlich borbasierte Methoden – in einem umfangreichen Maße Anwendung in der organischen Synthesechemie. Soll ein enantioselektiver Zugang erreicht werden, können enantiomerenreine chirale Liganden, Cokatalysatoren oder Schutzgruppen Verwendung finden.

### Allylierungen des Typs 2

Solche Allylierungsreaktionen, die unabhängig von der Doppelbindungsconfiguration immer das *syn*-Produkt liefern, werden dem Typ 2 zugeordnet. Sie verlaufen über einen

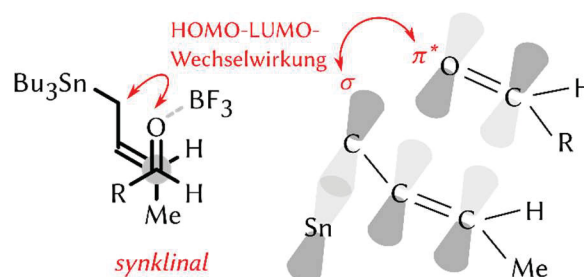
offenen Übergangszustand und benötigen eine externe Lewis-Säure zur externen Aktivierung des Aldehyds. Die Metallorganyle sind zumeist Silane und Stannane; nur Trihalogenide reagieren als Ausnahme von dieser Regel nach dem Typ 1, da bei diesen die Elektrophilie des Metalls dank der elektronenziehenden Wirkung der Halogenide in einem starken Maße gesteigert ist.

Die Ergebnisse von Yamamoto zeigen eine Typ 2 Allylierung exemplarisch mit Crotyltributylstannan (**4**) und Bortrifluorid.<sup>[22]</sup> In Schema 4 sind die Umsetzungen beider Crotylierungsreagenzien sowie die diskutierten, involvierten Übergangszustände illustriert. Es tritt unabhängig von der Verwendung des (*E*)- oder (*Z*)-Stannans **4** immer der *syn*-konfigurierte Homoallylalkohol **3** als Reaktionsprodukt auf.



**Schema 4:** Crotylierung von Benzaldehyd (**1a**) mit Trialkylstannan **4** und Bortrifluorid zum entsprechenden *syn*-Homoallylalkohol **3**.

Bedingt durch die – im Vergleich zu Typ 1 Allylierungsreagenzien – geringere Lewis-Acidität und die bereits gesättigte Koordinationssphäre des Metalls wird bei Allylierungsreaktionen des Typs 2 eine weitere Lewis-Säure benötigt, um die Carbonylkomponente zu aktivieren. Bei Betrachtung des durchlaufenden Übergangszustandes gilt es mehrere Argumente gegeneinander abzuwägen: während ursprünglich von einer antiperiplanaren Geometrie ausgegangen wurde, da in dieser die sterischen Wechselwirkungen minimal sind,<sup>[22-24]</sup> sprechen spätere Untersuchungen für eine synklinale Anordnung von C=C- und C=O-Doppelbindung. Die stereoelektronische Wechselwirkung zwischen der  $\sigma_{C-Sn}$ -Bindung des Allylierungsreagenzes (HOMO) und dem  $\pi^*_{C=O}$ -Orbital (LUMO) überwiegen die rein sterische Abstoßung zwischen den verschiedenen Substituenten (Abbildung 1).<sup>[19, 25-27]</sup>

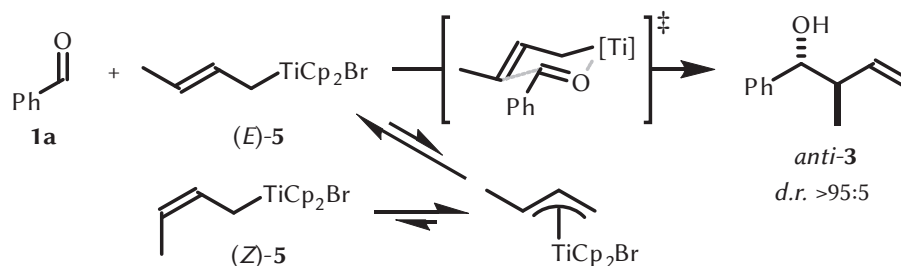


**Abbildung 1:** Stereoelektronische Wechselwirkung zwischen den Molekülorbitalen im synklinalen Übergangszustand bei der Allylierung mit Stannanen **4**, wie sie von Keck und Mitarbeitern postuliert wurde.<sup>[25]</sup>

### Allylierungen des Typs 3

Zu Allyladditionen des Typs 3 werden solche Reaktionen gezählt, bei denen ebenfalls (vgl. Typ 1) ein geschlossener Zimmerman-Traxler-Übergangszustand durchlaufen wird. Die Doppelbindungsconfiguration des Eduktes hat jedoch in diesem Falle keinen Einfluss auf die resultierende relative Konfiguration im Produkt, da es in einer schnellen vorgeschalteten Gleichgewichtsreaktion zur Bildung des thermodynamisch günstigeren (*E*)-Metallcrotylates kommt. Folglich werden immer die *anti*-Produkte erhalten. Prominente Vertreter für Allylierungsreagenzien des Typs 3 sind die Organyle der Übergangsmetalle Titan, Chrom und Zirkonium.

Bei der Allylierung von Benzaldehyd (**1a**) mit dem Titanorganyl **5** zeigt sich, dass immer das Produkt **3** mit einer relativen *anti*-Konfiguration der Substituenten erhalten wird.<sup>[28-30]</sup> Die rasche Gleichgewichtseinstellung kommt durch die Möglichkeit der Übergangsmetalle neben den konfigurativen festen  $\eta^1$ -Komplexen auch den  $\eta^3$ -Allylkomplex auszubilden, aus diesem wird das thermodynamisch günstigere (*E*)-Crotylat gebildet (Schema 5).

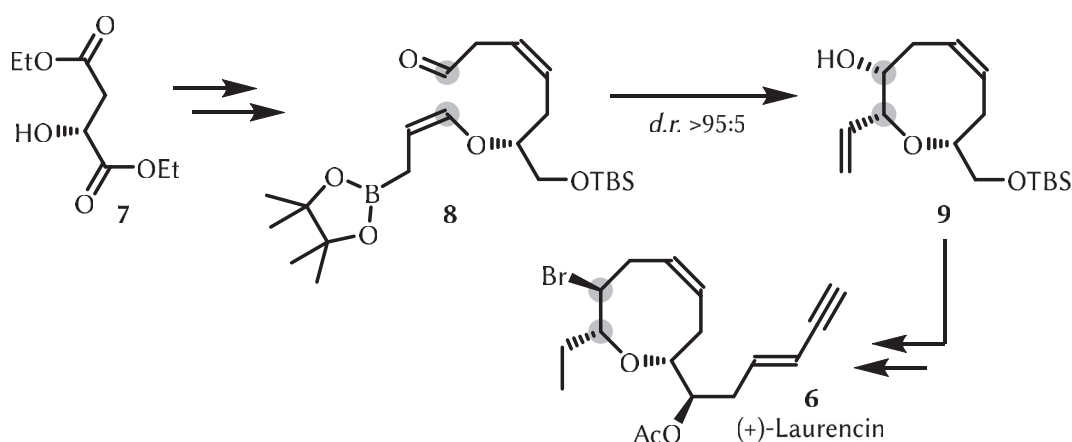


**Schema 5:** Crotylieung von Benzaldehyd (**1a**) mit Titanorganyle **5** zum entsprechenden *anti*-Homoallylkoholen **3**.

### 2.1.2. Anwendungen von Allyladditionen

Die zuvor diskutierten unterschiedlichen Typen von Allylierungsreagenzien haben auch in der Wirkstoffsynthese ihre Verwendung gefunden.

Ein Beispiel für die Anwendung einer intramolekularen Allylborierung wird in der Synthese von (+)-Laurencin (**6**) durch die Gruppe um Hoffmann gezeigt (Schema 6).<sup>[31]</sup> Ausgehend von Malonsäure **7** konnte Verbindung **8** erhalten werden, die in einem Molekül sowohl Nukleophil als auch Elektrophil beinhaltet. In einer ringschließenden Allylierungsreaktion wird der Homoallylalkohol **9** erhalten, welcher durch weitere Transformationen in (+)-Laurencin (**6**) überführt werden kann.



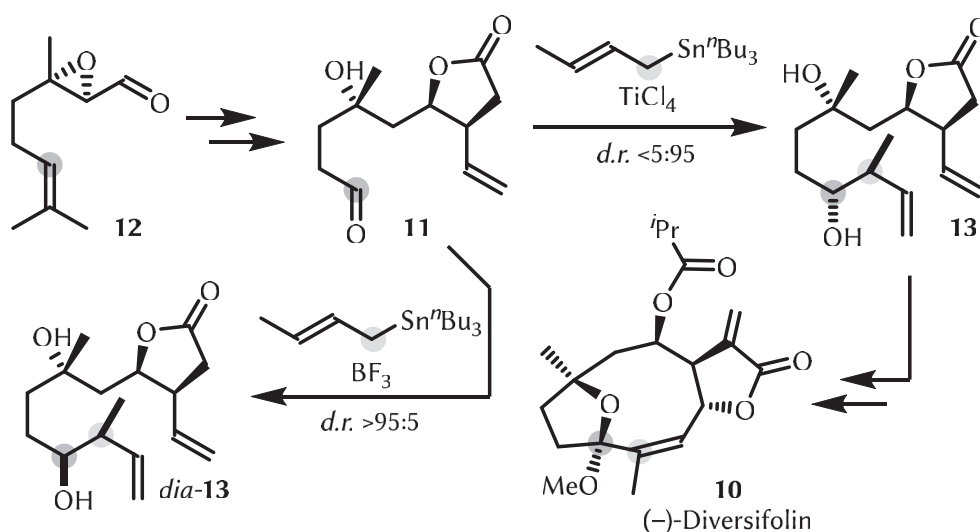
**Schema 6:** Intramolekulare Allylierung des Typs 1 zur Synthese von (+)-Laurencin (**6**).

Auf die Anwendung speziellerer borbasierter Allyladditionen wird in den folgenden Kapiteln noch ausführlicher eingegangen, sodass nun mit einem Beispiel fortgefahren wird, dass die Nachteile der Allylierungen des Typs 2 und 3 ausnutzt.

Wie Keck und Mitarbeiter 1984 zeigen konnten, können sich durch geschickte Kombination die Allylierungsreagenzien von Typ 2 und 3 aufgrund ihrer komplementäre Selektivitäten ergänzen.<sup>[32]</sup> Die in Schema 7 dargestellte Synthese von (–)-Diversifolin (**10**), einem potentiellen Entzündungshemmer, illustriert dies. Die Gruppe um Kobayashi war ausgehend von Aldehyd **11** in der Lage die Diastereoselektivität der Allyladdition durch die Substitution der Lewis-Säure Bortrifluorid gegen Titanatetrachlorid umzukehren.<sup>[33, 34]</sup> Essentiell ist in dieser Sequenz die Transmetallierung des Crotylfragmentes **4** vom Zinn auf die Titanspezies.<sup>[32]</sup> Interessanterweise gelingt die sich in der Totalsynthese anschließende Ringschlussmetathese nur mit einem der beiden Diastereomere von Verbin-



dung **13**, sodass nur (–)-Diversifolin (**10**) und keiner seiner verwandten Naturstoffderivate zugänglich ist. Nichtsdestotrotz wird die Komplementarität von Allyladditionen des Typs 2 und 3 hier erfolgreich illustriert.



**Schema 7:** Ausnutzung der komplementären Selektivität von Allylierungsreagenzien des Typs 2 und 3 in der Totalsynthese von (–)-Diversifolin (**10**).

## 2.2. Enantioselektive Allylboration

In der organischen Synthese erlauben borbasierte Allylierungsreagenzien oft eine Reaktion unter milden Bedingungen durchzuführen und dabei hohe Ausbeuten und Selektivitäten zu erreichen. Gleichzeitig zeichnen sich Boronsäureester dadurch aus, dass sie relativ stabil und nicht toxisch sind, sowie eine zuverlässige Vorhersagbarkeit bezüglich ihrer Stereoselektivität besitzen.<sup>[14, 35, 36]</sup>

Um Allylborationen – im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Allyladditionen mit achiralen Allylmetallaten – enantioselektiv durchzuführen, lassen sich grundsätzlich drei Strategien unterscheiden, deren Meilensteine im Folgenden auch näher beschrieben werden: einerseits die Verwendung chiraler Schutzgruppen am Bor, andererseits chirale Lewis- oder Brønsted-Säurekatalyse, und zuletzt die Ausnutzung der inhärenten Selektivität von enantiomerenreinen  $\alpha$ -substituierten Boronsäureestern im Zimmerman-Traxler-Übergangszustand. Jede der Strategien hat Vor- und Nachteile, die bei den jeweiligen Zielmolekülen und -anwendungen gegeneinander abzuwägen sind.

### 2.2.1. Methoden mit chiralen Boronsäureestern

Ein Ansatzpunkt, um Selektivität in einer Allylborierung zu erzeugen, stellt die Verwendung von chiralen Schutzgruppen dar: so kann die Reaktion nicht nur diastereoselektiv (s. Allylierung des Typs 1), sondern enantioselektiv geführt werden. Abbildung 2 stellt eine Übersicht der etabliertesten Allylborverbindungen **14–22** mit chiralen Schutzgruppen zusammen. Eine Unterteilung der verschiedenen Allylierungsreagenzien kann beispielsweise anhand der Bindung zum Bor erfolgen, die auch einen Einfluss auf die Reaktivität und Stabilität der Verbindungen hat. Denn je größer das Elektronendefizit am Bor, desto schneller bildet sich in einer Allylierungsreaktion der geschlossene, sechsgliedrige Übergangszustand.<sup>[19–21, 37]</sup> In Boronsäureestern donieren die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome einen Teil ihrer Elektronendichte in das vakante *p*-Orbital des Bors, so dass sich der Elektronenmangel verringert; diese mesomere Stabilisierung zeigt sich auch in den chemischen Verschiebungen der Allylierungsreagenzien im <sup>11</sup>B-NMR (AllylBR<sub>2</sub>:  $\delta_B \approx 80$  ppm, AllylB(OR)<sub>2</sub>:  $\delta_B \approx 30$  ppm). Folglich sind Borane am reaktivsten, gefolgt von den Boronsäureestern, die sich jedoch durch eine höhere Stabilität gegenüber bspw. Oxidation durch atmosphärischen Sauerstoff auszeichnen. Die resultierenden Vorteile der einfacheren Handhabung und höheren Stabilität von Boronsäureestern gegenüber Boranen tragen zu ihrer verbreiteten Anwendung in der industriellen Synthese bei; folglich liegt auf ersteren auch der Schwerpunkt dieser Arbeit.

Der erste Einsatz einer chiralen Schutzgruppe an einem borbasierten Allylierungsreagenz wurde 1978 von Hoffmann und Mitarbeitern beschrieben. Sie setzen hierbei das vom (+)-Campher (**23**) abgeleitete Diol **24** mit dem Triallylboran (**25**) zum Boronsäureester **14** um; die anschließende Allylierung verschiedener Aldehyde **1** erfolgt in guten Selektivitäten und Ausbeuten (Schema 8). Zudem ist es möglich die chirale Schutzgruppe **24** mittels Säulenchromatographie zu reisolieren (ca. 80 %) und in einer weiteren Reaktionssequenz einzusetzen.<sup>[38]</sup> Diese Experimente zeigten erstmals, dass eine Allylborierung enantiomerenangereicherte Produkte **26** liefern kann.

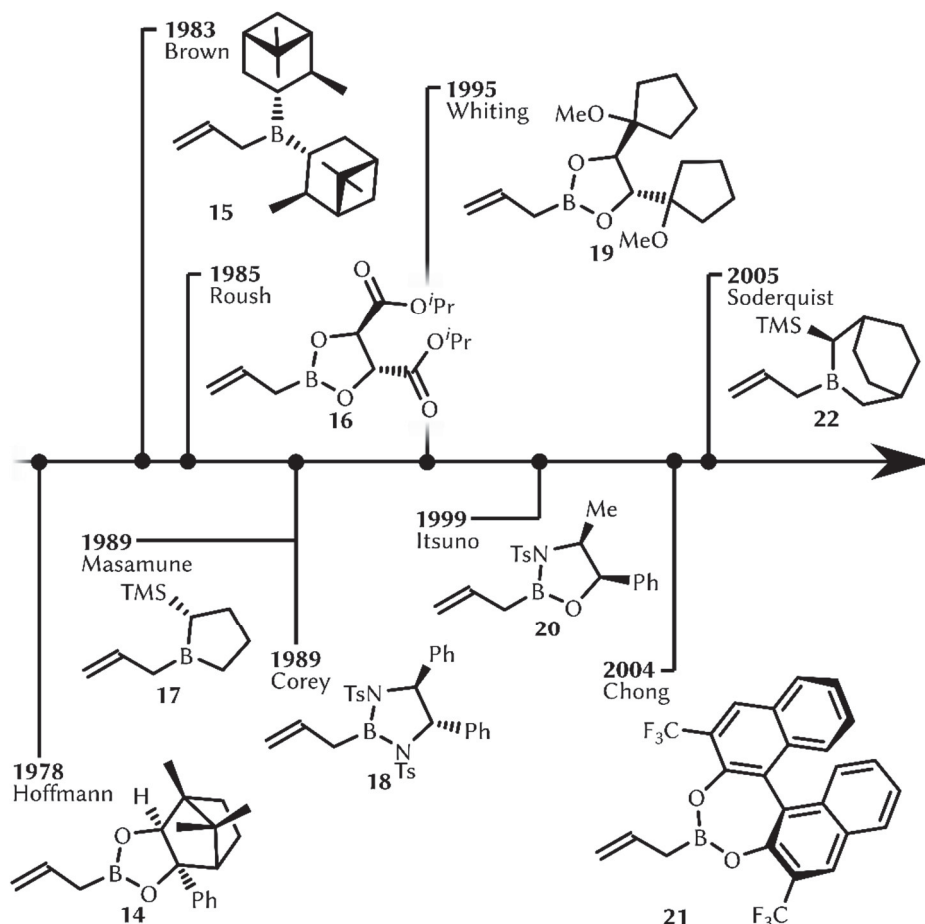
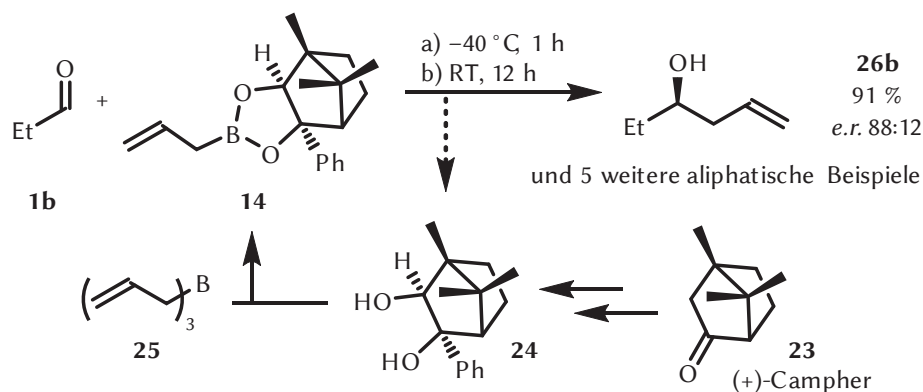


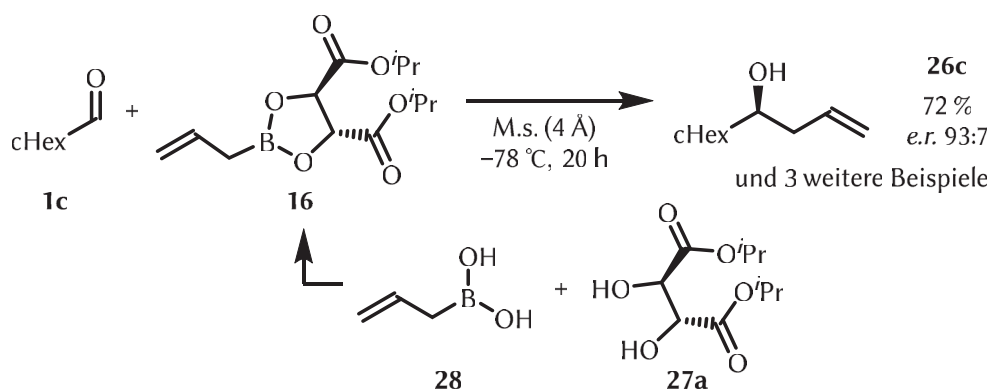
Abbildung 2: Übersicht der bekanntesten chiralen Schutzgruppen für Allylborierungen.



Schema 8: Enantioselective Synthese von Homoallylalkoholen **26** mit vom (+)-Campher (**23**) abgeleiteten Allylboronsäureester **14**.

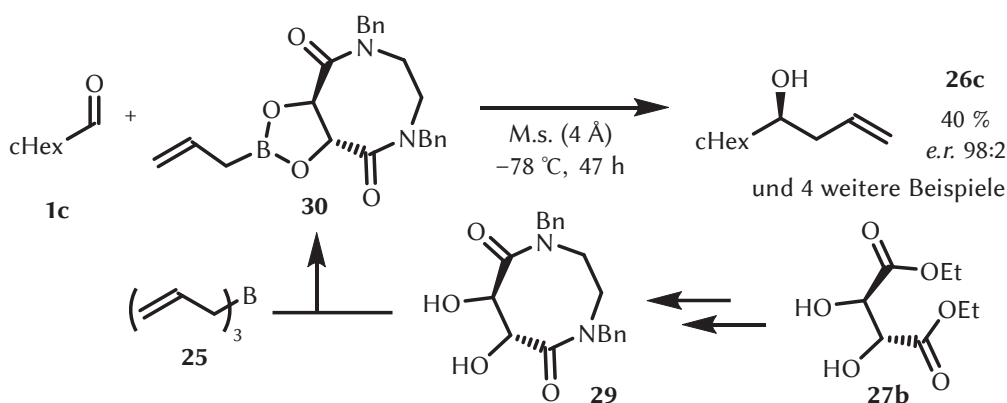
1985 stellte die Gruppe um Roush eine alternative chirale Schutzgruppe für Allylborierungen vor: die Ester der Weinsäure. Der *iso*-Propylester **27a** wird hierbei mit der *in situ* dargestellten Allylboronsäure (**28**) zum Boronsäureester **16** umgesetzt. Mit unterschiedlichen Aldehyden **1** können die korrespondierenden Homoallylalkohole in guten und bis zu sehr guten Enantioselektivitäten erhalten werden (Schema 9). Eine zusätzliche Absto-

ßung der freien Elektronenpaare des Esterrückgrats der Schutzgruppe mit jenen des Carbonylsauerstoffes im Zimmerman-Traxler-Übergangszustand soll für die – im Vergleich zur Hoffmann'schen Methode (bis zu *e.r.* 88:12) – höheren Stereoselektivitäten verantwortlich sein (Abbildung 3).<sup>[39, 40]</sup> Die Schutzgruppe wurden auch bereits 1982 von Yamamoto und Mitarbeitern zur enantioselektiven Umsetzung von Allenylboronsäureestern mit verschiedenen Aldehyden verwendet.<sup>[41]</sup>

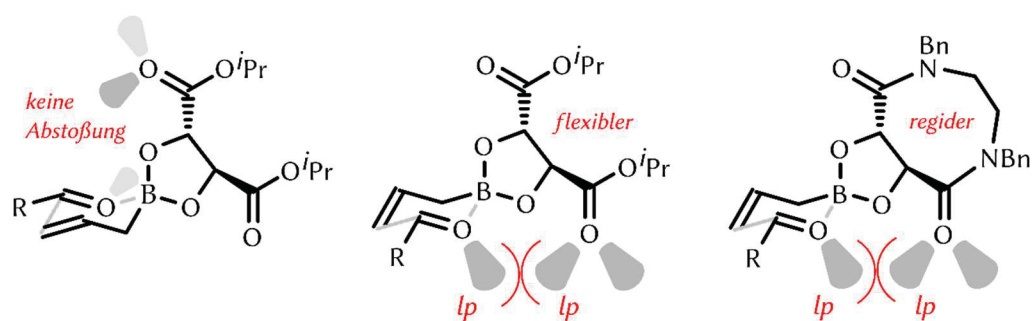


**Schema 9:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkoholen **26** mit vom L-Weinsäurediisopropylester (**27a**) abgeleiteten Allylboronsäureester **16**.

Die Weiterentwicklung dieser Schutzgruppe gelang 1988, indem Roush und Mitarbeiter die Rigidität des Systems erhöhten. Das achtgliedrige Lactam **29** kann aus dem entsprechenden Weinsäurediethylester (**27b**) synthetisiert werden. Nach Umsetzung mit Triallylboran (**25**) wird der Boronsäureester **30** erhalten. In der Allylborierung mit verschiedenen Aldehyden **1** zeigt sich eine signifikante Steigerung der Enantioselektivität (Schema 10); durch die erhöhte Starrheit des Systems werden exzellente Selektivitäten von bis zu *e.r.* 98:2 beobachtet (Abbildung 3).<sup>[42, 43]</sup>

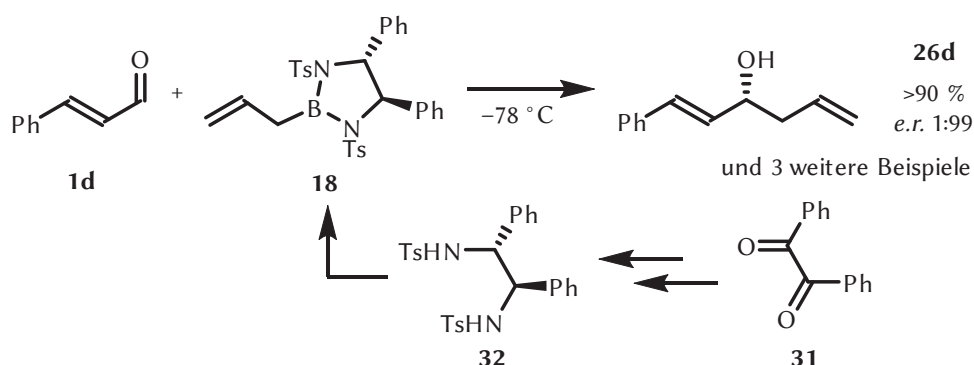


**Schema 10:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkoholen **26** mit vom L-Weinsäurediethylester (**27b**) abgeleiteten Allylboronsäureester **30**.



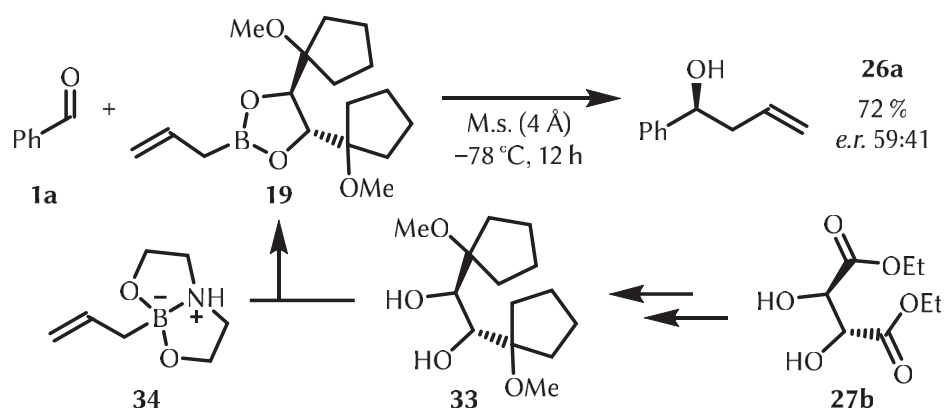
**Abbildung 3:** Stereoelektronische Wechselwirkung zwischen den freien Elektronenpaaren in den Übergangszuständen bei der Allylierung mit den Boronsäureestern der Gestalt **16** und **30**, wie sie von Roush und Mitarbeitern postuliert wurde.<sup>[39, 42]</sup>

In 1989 etablierte die Gruppe um Corey eine bis dato für Allylborierungen unangetastete Klasse an Schutzgruppen, die aus dem Diketon Benzil (**31**) hervorgeht.<sup>[44]</sup> Die chirale Schutzgruppe **32** kann zum 1,3,2-Diazaborolidin **18** umgesetzt werden. In der Allylladdition an Aldehyd (*E*)-**1d** zeigt sich die hohe Verlässlichkeit der Reaktion (Schema 11).<sup>[45]</sup> Beim Diamin **32** handelt es sich entsprechend um die erste rein synthetische chirale Schutzgruppe, die in Allylierungsreaktionen Anwendung findet; es wird sich nicht aus dem *chiral pool* der Natur bedient.



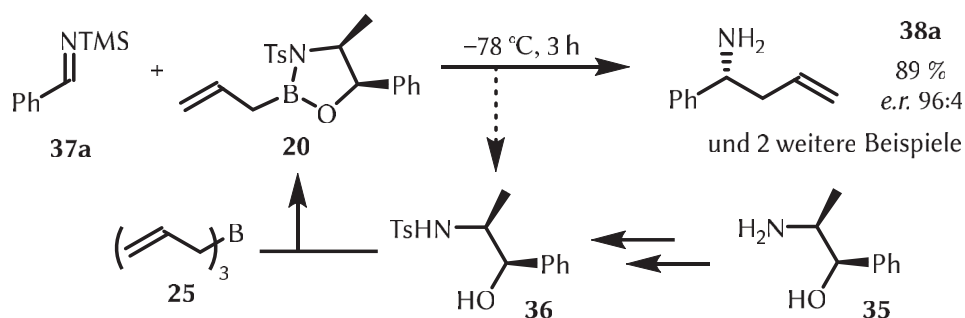
**Schema 11:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkoholen **26** mit Allylboronsäureester **18**, die rein synthetisch aus prochiralem Benzil (**31**) dargestellt werden.

Eine weitere Derivatisierung des Roush'schen Allylboronsäureesters gelang 1997 Whiting und Mitarbeitern, indem sie Diol **33** mit Boronsäureester **34** kondensierten (Schema 12). Die Allylborierung von Benzaldehyd (**1a**) erfolgt mit einer nur schwach ausgeprägten Stereoselektivität (*e.r.* 59:41), was die Autoren auf die im Vergleich zu den Reagenzien **16** und **30** verminderte Lewis-Acidität des Boronates **19** und die folglich weniger stark ausgeprägte Koordinierung der beiden Reaktionspartner im cyclischen Übergangszustand zurückführen.<sup>[46, 47]</sup>



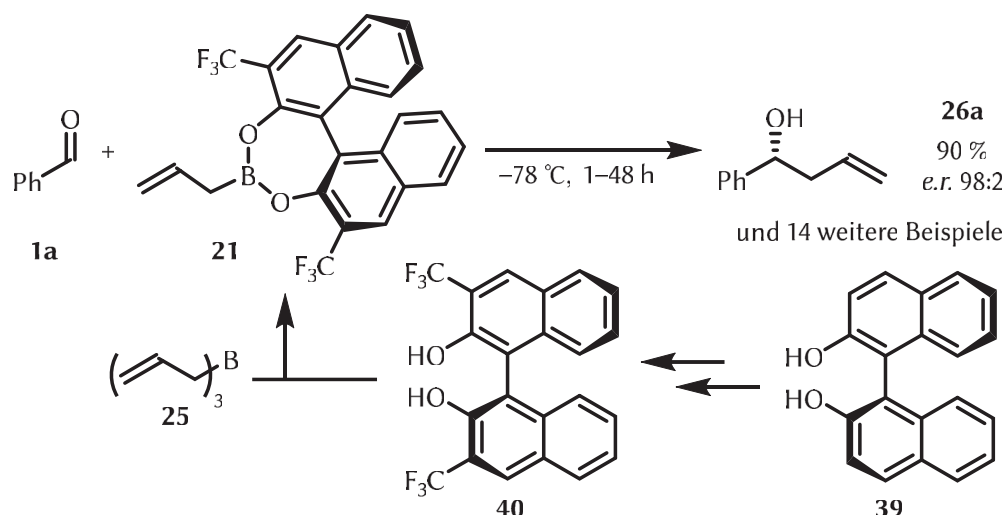
**Schema 12:** Synthese von Homoallylalkoholen **26** mit Allylboronsäureester **19**.

Die Gruppe um Itsuno zeigte 1997 die erste enantioselective Allylierung von Iminen unter Zuhilfenahme einer chiralen Schutzgruppe. Der vom (–)-Norephidrin (**35**) abgeleitete *N*-Sulfonylaminoalkohol **36** kann mit Allylboran **25** den chiralen Boronsäureester **20** liefern (Schema 13). Dieser setzt sich enantioselectiv mit Imin **37a** zum entsprechenden Homoallylamin **38** um (e.r. 96:4).<sup>[48, 49]</sup> Die Anwendung weiterer Schutzgruppen zur stereoselektiven Allylierung von Iminen wird im Kapitel 4.1 (ab Seite 63) detaillierter diskutiert, da hier explizit diese Klasse an Elektrophilen adressiert werden wird.



**Schema 13:** Enantioselective Synthese von Homoallylamin **38** mit vom (–)-Norephidrin (**35**) abgeleiteten Allylboronsäureester **20**.

Im Jahr 2004 stellten Chong und Mitarbeiter ein BINOL-basiertes Allylierungsreagenz **21** vor. Nach Derivatisierung von 1,1'-Bi-2-naphthol (**39**) wird Verbindung **40** erhalten, die zu dem chiralen Boronsäureester **21** umgesetzt wird. Die Allylierung von Benzaldehyd (**1a**) erfolgt in sehr guter Ausbeute und exzellenter Selektivität (Schema 14). Mit BINOL-basierten Allylierungsreagenzien ist zudem die enantioselective Umsetzung der weniger reaktiven Ketone möglich (e.r. >99:1).<sup>[50]</sup> Wie im späteren Verlauf gezeigt wird, konnten Chong *et al.* so den Grundstein für katalytische Allylborierungen legen.

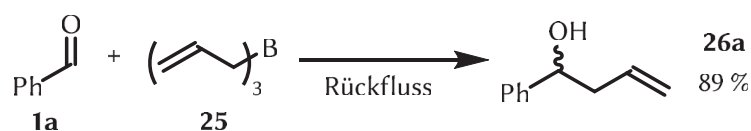


**Schema 14:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkohol **26a** mit vom *(R)*-BINOL (**39**) abgeleiteten Allylboronsäureester **21**.

In der organischen Synthese steht heute eine elaborierte Bandbreite an verschiedenen chiralen Schutzgruppen für die stereoselektive Allyladdition mit Boronsäureestern zur Verfügung.

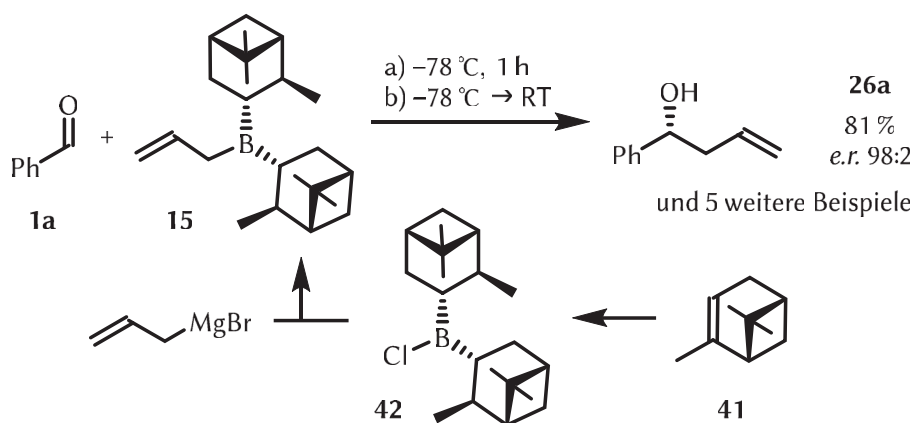
### Exkurs: Methoden mit chiralen Boranen

Die erste Beschreibung einer Allyladdition mit Allylboranen gelang Bubnov und Mikhailov 1964. Sie setzen Benzaldehyd (**1a**) mit Triallylboran (**25**) um, sodass der racemische Homoallylalkohol **26a** erhalten wird.<sup>[11]</sup>



**Schema 15:** Erste Allylboration von Benzaldehyd (**1a**) mit Triallylboran (**25**).

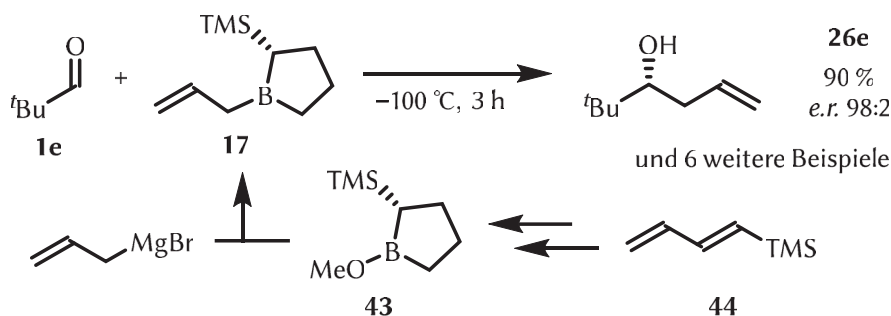
Die Anwendung von Allylboranen hat seitdem eine Evolution hin zu enantioselektiven Umsetzungen durchlaufen; die wichtigsten Meilensteine sollen hier kurz beleuchtet werden. Nach initialen Untersuchungen von Brown und Mitarbeitern an Dialkylboranen mit Derivaten von 9-BBN, in denen sie die Homoallylalkohole racemisch in hohen Ausbeuten erhalten konnten,<sup>[51]</sup> fokussierten sie sich auf die Einführung einer chiralen Schutzgruppe. 1983 berichteten sie von dem (+)- $\alpha$ -Pinen (**41**) abgeleiteten Dialkylboran **15**, welches bei der Umsetzung mit Benzaldehyd (**1a**) den Homoallylalkohol **26a** in guter Ausbeute und sehr gutem Enantiomerenüberschuss liefert (Schema 16).<sup>[52]</sup> Hierbei ist Allylierungsreagenz **15** durch Hydroborierung von Terpen **41** und anschließende Umsetzung des Dialkylchlorborans **42** mit Allylmagnesiumbromid zugänglich.



**Schema 16:** Enantioselective Synthese von Homoallylalkohol **26a** mit vom (+)- $\alpha$ -Pinen (**41**) abgeleiteten Dialkylallylboran **15**.

Die Brown'schen Allylierungsreagenzien finden gerne in der organischen Synthese Anwendung, da sie kommerziell erhältlich und unter Schutzatmosphäre stabil sind und oft verlässlich hohe Selektivitäten hervorrufen.

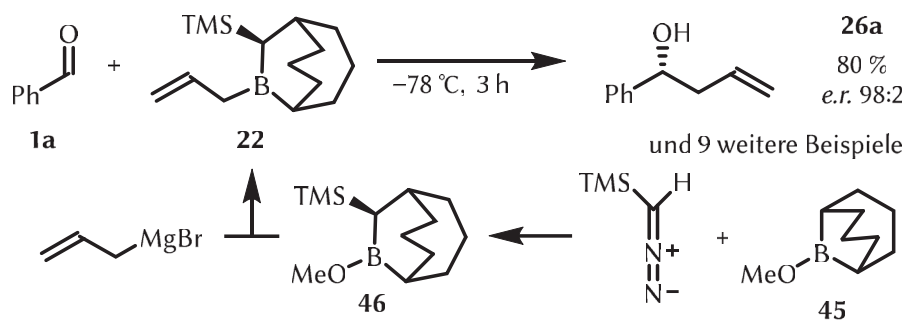
Die Gruppe um Masamune entwickelte die Schutzgruppe **43**, welche Homoallylalkohole **26** in sehr guten Ausbeuten und Enantioselectivitäten liefert (bis zu *e.r.* 98:2). Das cyclische Dialkylallylboran **17** wird durch Hydroborierung des Diens **44** erhalten.<sup>[53]</sup>



**Schema 17:** Enantioselective Synthese von Homoallylalkohol **26e** mit Dialkylallylboran **17**.

Den ursprünglichen Ansatz der Gruppe um Brown wurde 2005 von Soderquist und Mitarbeitern wieder aufgegriffen; sie derivatisierten 9-BBN (**45**) mit Trimethylsilyldiazomethan zu Verbindung **46**. Nach Racematspaltung konnte mit Allylmagnesiumbromid das cyclische Dialkylallylboran **22** erhalten werden. Bei der Allylborierung von Benzaldehyd (**1a**) wird der korrespondierende Alkohol **26a** in guten Ausbeuten und mit hervorragender Enantioselectivität isoliert.<sup>[54]</sup>





**Schema 18:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkohol **26a** mit Dialkylallylboran **22**.

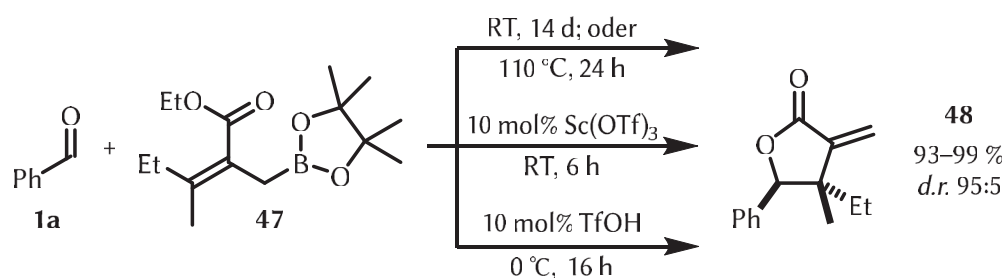
Durch Austausch der Trimethylsilylgruppe im Dialkylboran **22** gegen einen Phenylsubstituenten konnte die Reaktivität der Verbindung gesteigert werden, sodass auch die Transformation von Ketonen zu den tertiären Homoallylalkoholen möglich ist.<sup>[55, 56]</sup>

Aufgrund der – im Vergleich – geringeren Stabilität und Belastbarkeit der Dialkylallylborane wird im Folgenden wieder fokussiert auf Boronsäureester und deren Einsatz in der asymmetrischen Synthese eingegangen.

### 2.2.2. Katalytische Methoden mit achiralen Boronsäureestern

Andere Möglichkeiten, um Allylborierungen stereoselektiv zu führen, verzichteten auf den stöchiometrischen Einsatz von chiralen Reagenzien: es werden achirale Boronsäureester und katalytische Mengen eines chiralen Liganden verwendet, dessen Koordination an den Boronsäureester zu einem signifikanten Anstieg der Reaktivität und folglich auch Reaktionsgeschwindigkeit führt. Der so erhaltene chirale Komplex durchläuft die Reaktion nun stereoselektiv, wohingegen die Hintergrundreaktion – ohne Interaktion mit dem chiralen Liganden – unselektiv und langsamer verläuft.

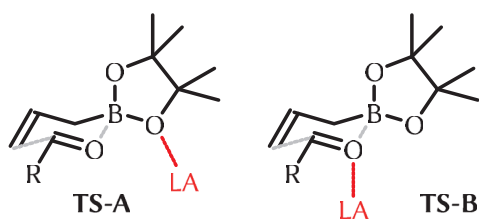
Den ersten Nachweis für die externe Aktivierbarkeit von Allylborierungen erbrachte 2002 die Gruppe um Hall mit dem Einsatz von Lewis-Säuren, wie Scandium(III)triflat oder Kupfer(II)triflat.<sup>[57]</sup> Später zeigten sie, dass auch Brønsted-Säuren Allylierungen mit Boronsäureestern beschleunigen.<sup>[58]</sup> Hierbei setzen sie 2-Alkoxycarbonylallylboronsäureester **47** mit Benzaldehyd (**1a**) zum  $\gamma$ -Lacton **48** um. Ein vollständiger Umsatz wird ohne Katalysator bei Raumtemperatur erst nach zwei Wochen erreicht (oder in refluxierendem Toluol nach 24 h), mit der Scandium(III)triflat bereits nach 6 Stunden und mit Trifluormethansulfonsäure bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  nach 16 Stunden (Schema 19); sowohl Lewis- als auch Brønsted-Säuren sind folglich in der Lage Allylborierungen zu katalysieren.



**Schema 19:** Einsatz von Lewis- und Brønsted-Säure in der Allylborierung im Vergleich mit der unkatalysierten Reaktion von Allylboronsäureester **47** zum  $\gamma$ -Lacton **48**.

Ausgehend vom cyclischen Zimmerman-Traxler-Übergangszustand, der bei Allylierungsreaktionen des Typs 1 durchlaufen wird, stellt sich die Frage, in welchem Maße und wie ein Katalysator an der Reaktion partizipieren und bei chiraler Gestalt deren stereochemischen Ausgang beeinflussen kann.

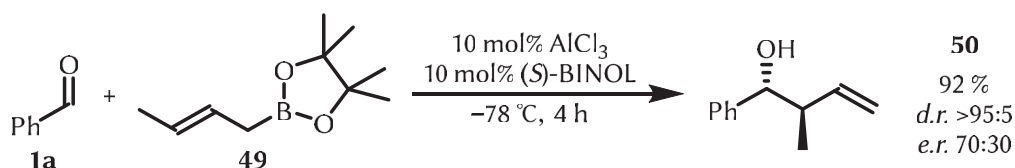
Untersuchungen von Hall und Mitarbeitern zeigen, dass es sich auch bei den Allylborierungen mit einem Katalysator um bimolekulare Prozesse handelt, die einer Kinetik der zweiten Ordnung folgen.<sup>[59]</sup> Die Koordination der Lewis-Säure erfolgt dabei an einem der beiden Boronsäureester-Sauerstoffe (Abbildung 4, **TS-A**); hierdurch wird die Elektrophilie des Boratoms erhöht, da die Wechselwirkung zwischen freiem Elektronenpaar des nun koordinierten Sauerstoffes und dem leeren  $p$ -Orbital des Bors verringert wird.<sup>[60]</sup> Dank der erhöhten Elektrophilie steigert sich die Reaktivität des Boronsäureesters, denn die Koordination der Carbonylverbindung, welche laut DFT-Berechnungen die Hauptursache für eine schnelle Reaktion ist,<sup>[61, 62]</sup> wird begünstigt.<sup>[37, 59, 60]</sup> Eine weitere Hypothese stellt die Aktivierung der Carbonylverbindung durch Koordination der Lewis-Säure in den Mittelpunkt (Abbildung 4, **TS-B**).



**Abbildung 4:** Mögliche Aktivierungsmodi in Lewis-saurer Katalyse von Allylborierungen.

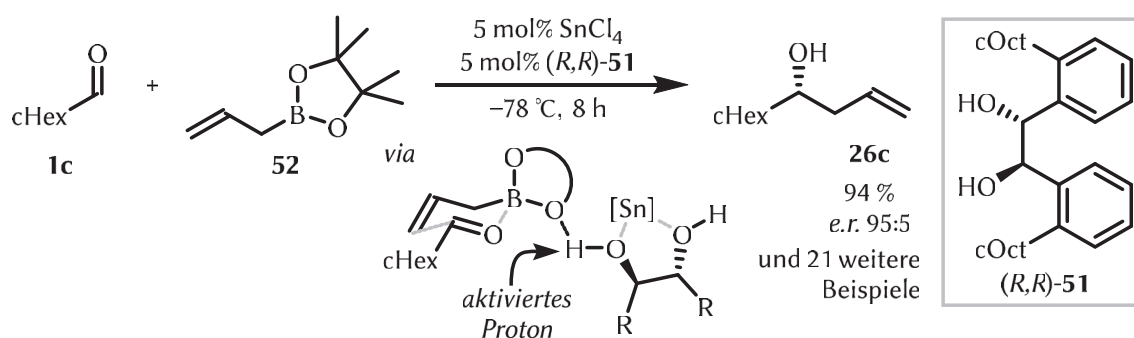
Die Ergebnisse der Gruppe um Hall illustrieren, dass externe Lewis- oder Brønsted-Säuren als Parameter dienen könnten, um eine Enantiomerenanreicherung in einer Allylborierung zu erzeugen. Ishiyama und Mitarbeiter konnten unter Verwendung von (*S*)-BINOL (**39**) und Aluminium(III)chlorid den Beweis liefern, dass die Kombination beider Spezies ebenfalls zum Erfolg führt:<sup>[63]</sup> Benzaldehyd (**1a**) und Crotylboronsäureester **49**

werden mit 10 mol% des Katalysatorsystems zum (*R,R*)-Homoallylalkohol **50** umgesetzt (Schema 20). Sowohl Ausbeute (92 %) als auch Diastereomerenverhältnis (*d.r.* >95:5) sind ausgezeichnet; ein Enantiomerenüberschuss ist ebenfalls zu beobachten (*e.r.* 70:30).



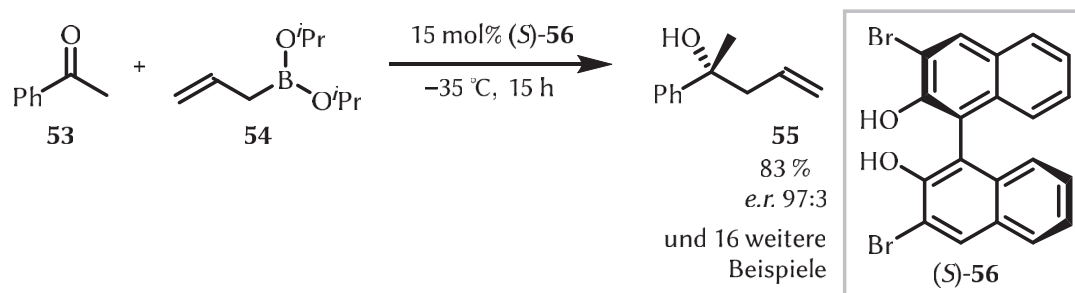
**Schema 20:** Erste katalytische, diastereo- und enantioselektive Methode zur Synthese von Homoallylalkohol **50** mit (*S*)-BINOL (**39**) und  $\text{AlCl}_3$ .

Eine zusätzliche Anwendung von Lewis-Säure unterstützter Brønsted-Säure-Katalyse zeigten ebenfalls Hall und Mitarbeiter, indem sie durch Komplexierung von Zinn(IV)chlorid die Acidität der sauren Protonen am chiralen Diol **51** erhöhten.<sup>[64]</sup> Der Homoallylalkohol **26c** wird in sehr guter Ausbeute und Enantioselektivität aus dem Aldehyd **1c** und Allylboronsäurepinakolester (**52**) erhalten (Schema 21). Mechanistische Untersuchungen zeigten, dass Diol **51** in der kombinierten Lewis- und Brønsted-Säure-Katalyse (99 %, *e.r.* 97:3) effektiver und selektiver funktioniert denn bei der Verwendung als chirale Schutzgruppe am Boronsäureester (74 %, *e.r.* 47:53); interessanterweise liefern beide Strategien bevorzugt die unterschiedlich konfigurierten Homoallylalkohole.<sup>[65]</sup>



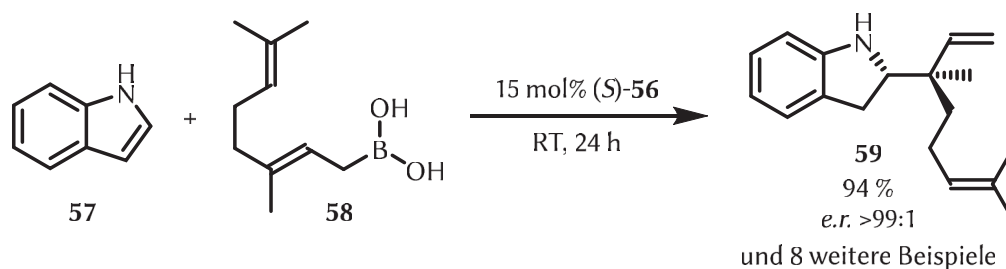
**Schema 21:** Kombinierte Lewis- und Brønsted-Säure-Katalyse in Allylborierungen.

Wie nur Brønsted-Säuren für die asymmetrische Allylborierung von Ketonen Anwendung finden können, zeigten 2006 Schaus und Mitarbeiter.<sup>[66]</sup> Acetophenon (**53**) wird mit dem Boronsäureester **54** zum tertiären Homoallylalkohol **55** umgesetzt (Schema 22). Zur Induktion von Chiralität kann die Brønsted-Säure **56** verwendet werden, die einen der beiden Alkoxy-Liganden am Allyldiisopropylboronsäureester (**54**) substituiert;<sup>[67]</sup> es können sehr gute Enantioselektivitäten beobachtet werden. Durch Optimierungsversuche wurde es möglich die Katalysatorbeladung von 10 mol% auf 2 mol% zu senken.<sup>[67]</sup>



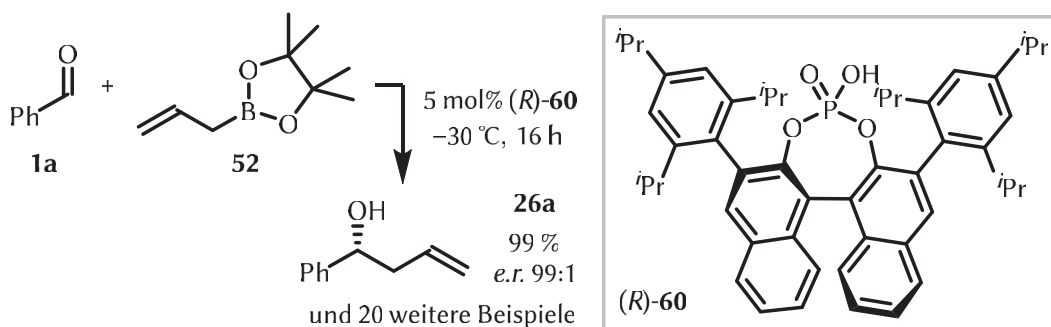
**Schema 22:** Asymmetrische Allylboration von Ketonen unter der Katalyse des BINOLs 56.

Die Umsetzung noch unreaktiverer Elektrophile, wie Indol (57), wurde von Szabó und Mitarbeitern bewerkstelligt.<sup>[68]</sup> Dabei werden die freie Geranylboronsäure (58) und Indol (57) mit katalytischen Mengen des BINOLs 56 zur Reaktion gebracht, sodass außerordentliche Ausbeuten und Selektivitäten (*e.r.* >99:1) erreicht werden können. Mechanistische Überlegungen führten zu dem Ergebnis, dass der Allylierung neben der Bildung des chiralen Boronsäureesters auch die Tautomerisierung des Enamins zum Imin vorgeschaltet sein muss.<sup>[69]</sup>



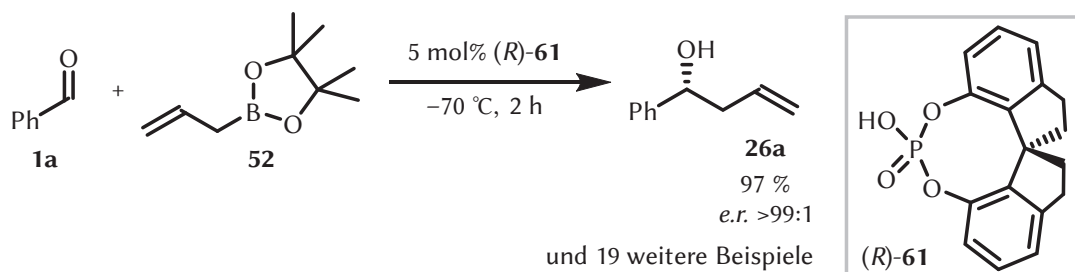
**Schema 23:** Asymmetrische Allylboration von Indolen unter der Katalyse des BINOLs 56.

Eine weitere potente Modifikation des BINOLs, das Triisopropylphenyl-Derivat 60, konnte die Gruppe um Antilla für Allylborationen erschließen. 5 mol% der Brønsted-Säure induzieren nahezu vollständige Enantioselectivität für die Allylierung von Benzaldehyd (1a) mit Pinakolboronsäureester 52 (Schema 24); es werden exzellente Ausbeuten und Selektivitäten beobachtet.<sup>[70]</sup> Über den exakten Aktivierungsmechanismus der Phosphorsäure herrscht Uneinigkeit.<sup>[71, 72]</sup>



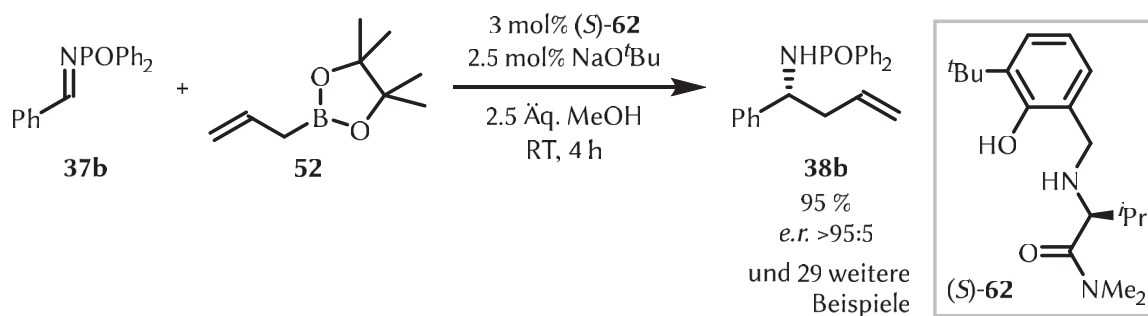
**Schema 24:** Asymmetrische Allylboration von Aldehyden mit (*R*)-TRIP (**60**).

Der letzte Iterationsschritt mit noch elaborierteren Katalysesystemen gelang 2012 der Gruppe um Hu, welche eine SPINOL-basierte Phosphorsäure **61** als Katalysator nutzten. Bei geringeren Temperaturen verliefen die Reaktionen schneller als bei dem von Antilla etablierten Protokoll. Es wurden vergleichbare Selektivitäten erzielt.<sup>[73]</sup>



**Schema 25:** Asymmetrische Allylboration von Aldehyden mit SPINOL-Derivat **61**.

Ein anderes Katalysatorsystem konnte ab 2013 von Hoveyda und Mitarbeitern etabliert werden.<sup>[74]</sup> Die Umsetzung von Allylboronsäureester **52** mit Imin **37b** liefert bei Raumtemperatur und Anwesenheit des Liganden (*S*)-**62** das korrespondierende Homoallylamin **38b** in sehr guter Ausbeute und Enantioselectivität. An diese initiale Studie schlossen sich Arbeiten für die Transformation weiterer Substratklassen und im Zuge dessen auch zur Optimierung des Katalysators an.<sup>[75-78]</sup> Mit dieser Methode können nicht nur aktivierte *N*-Phosphinoylimine **37b**, sondern auch Isatine und Ketone adressiert werden.



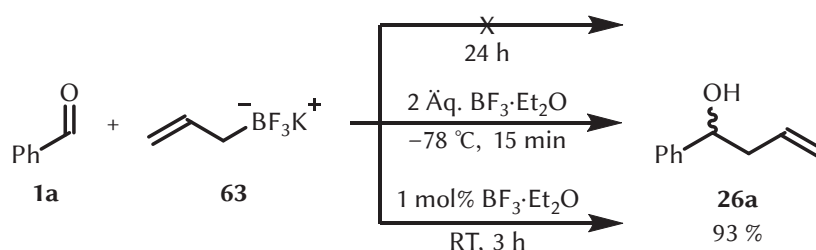
**Schema 26:** Asymmetrische Allylboration von Iminen mit Aminophenol **62**.

Die vorgestellten Protokolle zur asymmetrischen Allylborierung mit katalytischen Mengen eines chiralen Lewis- oder Brønsted-sauren Aktivators verdeutlichen, dass auch atomeffizient die stereoselektive Darstellung von Homoallylalkoholen und -aminen mit Hilfe von Boronsäureestern möglich ist.

### Exkurs: Katalytische Methoden mit Kaliumtrifluorboraten

Neben den Boronsäureestern besitzt die Klasse der Kaliumtrifluorborate eine interessante Palette an Eigenschaften: leicht handhabbar, luft- und feuchtigkeits- sowie lagerstabil, nach *in situ* Aktivierung durch Lewis-Säuren hochreaktiv in Allylborierungen.

Die Gruppe um Batey illustrierte 1999, dass Benzaldehyd (**1a**) mit Kaliumallyltrifluorboronat (**63**) nur dann zum korrespondierenden Homoallylalkohol **26a** umgesetzt wird, wenn eine Lewis-Säure anwesend ist.<sup>[79]</sup> Bereits Trimethylsilylchlorid katalysiert die Reaktion, überlegene Ergebnisse liefert jedoch der Einsatz (katalytischer Mengen) von Bortrifluorid (Schema 27).



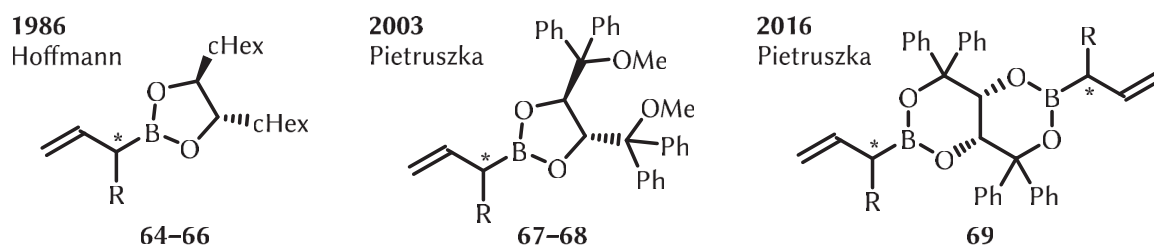
**Schema 27:** Aktivierung eines Kaliumtrifluorborates **63** unter Einsatz von  $\text{BF}_3$  im Vergleich mit der unkatalysierten Reaktion.

Anschließend konnte die gleiche Gruppe zeigen, dass auch die Transformation von Ketonen möglich ist. Neben Bortrifluorid evaluierten sie auch die Verwendung vom Kationenaustauscher Montmorillonit K10.<sup>[80]</sup> Weitere Ionenaustauscher konnten für die Allylborierung mit Kaliumtrifluorboraten Anwendung finden.<sup>[81]</sup>

Der Einsatz chiraler Festphasenreaktoren könnten Kaliumallyltrifluorboronate für die stereoselektive Synthese erschließen, sodass hier auch Anwendungen in Durchflussreaktoren möglich erscheinen.

### 2.2.3. Methoden mit $\alpha$ -substituierten Boronsäureestern

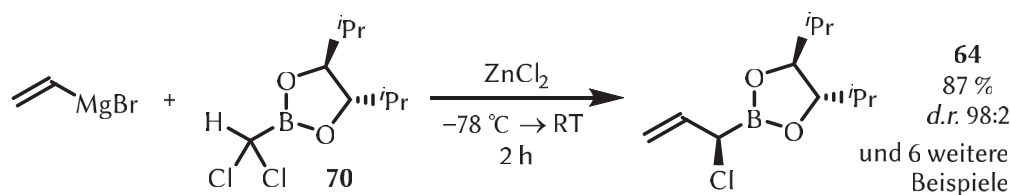
Neben den zuvor beschriebenen Strategien um Allylborierungen enantioselektiv zu führen, gibt es auch die Möglichkeit Stereoinduktion durch das zu übertragene Allylfragment hervorzurufen. Da der Substituent durch den beschrittenen Reaktionspfad auch im Produkt vorliegt, wird bei der Verwendung von  $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern nicht nur die Konfiguration des Homoallylalkohols, sondern auch jene der Doppelbindung beeinflusst. Der selektive Zugang zu den enantiomerenreinen  $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern ist hierbei oft entscheidend. Neben der  $\alpha$ -Chiralität kann das Bor auch eine chirale Schutzgruppe tragen; entweder wird so die inhärente – durch den  $\alpha$ -Substituenten bedingte – Selektivität der Reaktion verstärkt oder überschrieben. Häufig genutzte Allylboronsäureester **64–69** mit chiralen Schutzgruppen sind in Abbildung 5 dargestellt.



**Abbildung 5:** Übersicht der bekanntesten chiralen Schutzgruppen für Allylboronsäuren mit einem stereogenen Zentrum in  $\alpha$ -Position.

Auch bei der Umsetzung chiraler Allylboronsäureester, die einen Substituenten in  $\alpha$ -Position tragen, leistete die Gruppe um Hoffmann Pionierarbeit, wobei in diesem Fall eine wechselseitige Beeinflussung durch die Gruppe um Matteson zu einer rasanten Entwicklung in diesem Bereich führte.

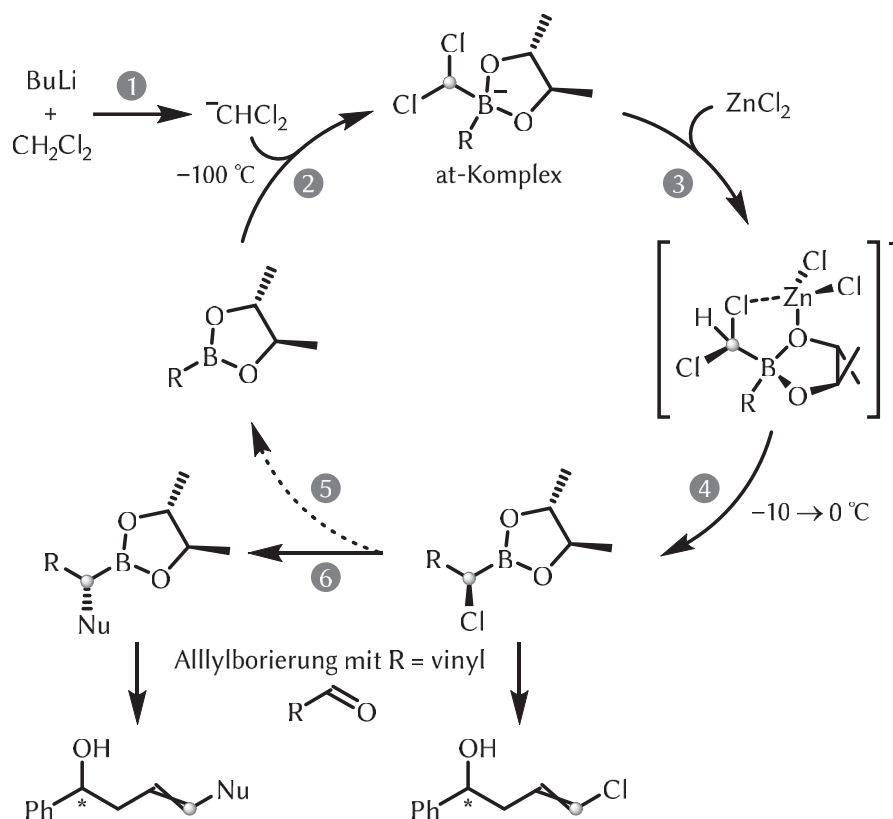
Zur Darstellung der  $\alpha$ -substituierten Boronsäureester etablierten Matteson und Mitarbeiter eine Homologisierungsmethode, die einen Pinakolvinylboronsäureester stereoselektiv zum korrespondierenden Allylboronsäureester mit einem Substituenten in  $\alpha$ -Position transformiert.<sup>[82-88]</sup> Die Verwendung von Zink(II)chlorid als zusätzliche Lewis-Säure hat dabei einen enormen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion (*e.r.* 87:13 ohne  $\text{ZnCl}_2$ , *e.r.* 98:2 mit  $\text{ZnCl}_2$ ).<sup>[87]</sup> Wird Dichlormethylboronsäureester **70** bei  $-78^\circ\text{C}$  mit katalytischen Mengen Zink(II)chlorid und Vinylmagnesiumbromid umgesetzt und der Ansatz dabei auf  $20^\circ\text{C}$  erwärmt, kann der (*R*)-konfigurierte  $\alpha$ -Chlorboronsäureester **64** in sehr guten Ausbeuten und hervorragenden Selektivitäten erhalten werden (Schema 28).<sup>[86]</sup>



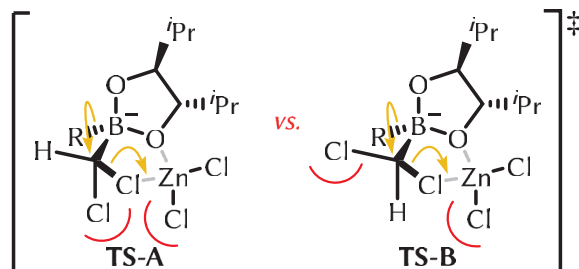
**Schema 28:** Enantioselective Synthese von des  $\alpha$ -Chlorboronsäureester **64** mittels der Matteson-Homologisierung.

Auch wenn der grundsätzliche Mechanismus bereits früh von Matteson postuliert worden war (Schema 29),<sup>[88]</sup> konnten erst 1997 die Überlegungen von Corey die außerordentliche Stereoselektivität der Matteson-Homologisierung durch die sterischen Wechselwirkung der verschiedenen Substituenten rationalisieren.<sup>[89]</sup> Hierbei erfolgt im ersten Schritt bei  $-100^\circ\text{C}$  die Lithiierung von Dichlormethan (①), wodurch ein Carbenoid erhalten wird. Das nukleophile Kohlenstoffatom des Carbenoids bindet am leeren  $p$ -Orbital des Bors (②), sodass sich ein  $\text{at}$ -Komplex bildet. Durch die Koordinierung von Zink(II)chlorid (③) werden beide Seiten des zuvor  $\text{C}_2$ -symmetrischen  $\text{at}$ -Komplexes unterscheidbar, denn die Lewis-Säure wird an jenem Sauerstoffatom koordiniert, das sterisch leichter zugänglich ist. Ausgehend von diesem Intermediat findet bei Erwärmung der Reaktion auf  $-10$  bis  $0^\circ\text{C}$  stereoselektiv eine [1,2]-sigmatrope Umlagerung statt (④),<sup>[89]</sup> bei welcher der antiperiplanar stehende Chlorsubstituent durch den ursprünglichen Rest verdrängt wird. Die Fixierung des Dichlormethylsubstituenten des Borates in einer fünfgliedrigen cyclischen Koordination ist für die Stereoselektivität ursächlich. Das  $\text{ZnCl}_2$  wird durch ein freies Elektronenpaar des Boratsauerstoffes koordiniert; ebenso wechselwirken die beiden Chloratome mit der Lewis-Säure. Der Übergangszustand, in dem die geringeren sterischen Abstoßungen zwischen den unterschiedlichen Gruppen auftreten, ist energetisch am günstigsten und wird bevorzugt durchlaufen (Abbildung 6, **TS-B**). Der erhaltene  $\alpha$ -chirale Boronsäureester kann nun erneut der Matteson-Sequenz (⑤) unterworfen, werden sodass wie Aggarwal und Mitarbeiter zeigten iterativ hochkomplexe Boronsäureester aufgebaut werden können.<sup>[90-92]</sup> Alternativ kann in einer Substitutionsreaktion der Chlorsubstituent gegen unterschiedliche Nukleophile ausgetauscht werden (⑥). Sollte es sich um Allylboronsäureester handeln, können sie beispielsweise in Allylborierungsreaktionen umgesetzt werden.





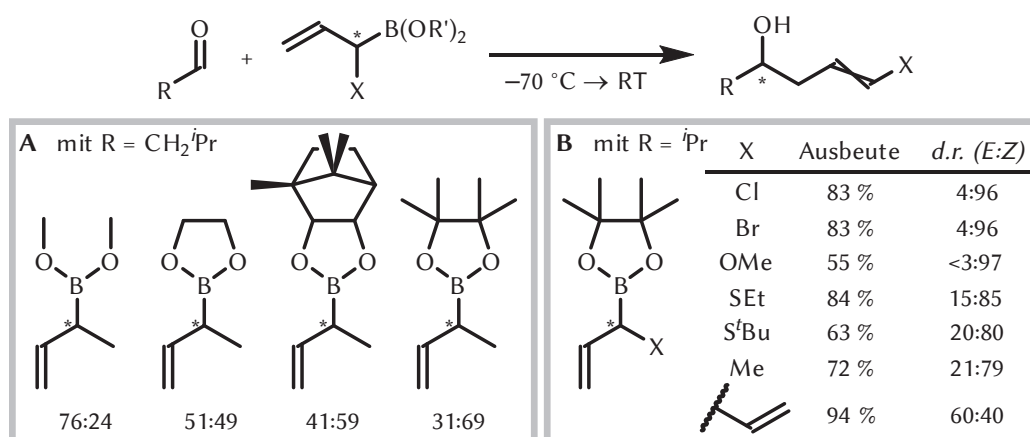
**Schema 29:** Allgemeiner Mechanismus der Matteson-Homologisierung nach Matteson:<sup>[93]</sup> ① Carbenoidsynthese, ② Addition des Carbenoids, ③ Koordinierung von  $\text{ZnCl}_2$ , ④ [1,2]-Umlagerung, ⑤ ggf. iterative Umsetzung des  $\alpha$ -chiralen Boronsäureesters in Matteson-Sequenz, ⑥ Substitution.



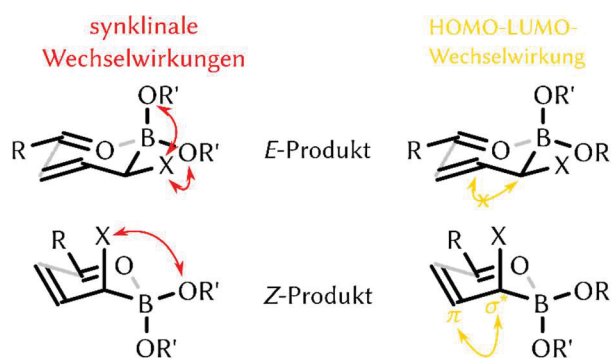
**Abbildung 6:** Die konkurrierenden Übergangszustände der Matteson-Homologisierung.<sup>[89]</sup>

Ab 1980 untersuchten Hoffmann und Mitarbeiter unterschiedliche Aspekte der  $\alpha$ -substituierten Boronsäureester; eine Übersicht wichtiger Ergebnisse fasst Schema 30 zusammen. 1980 zeigten sie, dass die Doppelbindungskonfiguration des Homoallylalkohols vom sterischen Anspruch der Schutzgruppe am Bor abhängig ist. Sowohl die von Pinakol als auch von (+)- $\alpha$ -Pinen abgeleiteten Reagenzien führen bei der Allylierungsreaktion von Isovaleraldehyd zu dem (Z)-Homoallylalkohol; wird hingegen zu einer kleineren Methoxy-Schutzgruppen gewechselt, bildet sich vornehmlich das (E)-konfigurierte Produkt (Schema 30A).<sup>[94]</sup> Bei Studien zu unterschiedlichen  $\alpha$ -Substituenten diskutierten sie den Einfluss verschiedener Faktoren auf den Ausgang der Allylierung von Isobutyraldehyd

(Schema 30B). Bei polaren C–R-Bindungen ist die Wechselwirkung zwischen dem  $\pi$ -Orbital und dem  $\sigma^*$ -Orbital aufgrund der geringeren energetischen Differenz stärker, denn bei unpolareren Substituenten, sodass ein Übergangszustand, der zum (Z)-Produkt führt und die Wechselwirkung der o.g. Orbitale erlaubt, bevorzugt durchlaufen wird (Abbildung 7). Die sterische Wechselwirkung zwischen der Schutzgruppe und dem Substituenten ist in dem Übergangszustand, der den (Z)-Homoallylalkohol liefert, ebenfalls geringer – nur eine synklinale Wechselwirkung versus zwei *gauche*-Interaktionen im konkurrierenden Übergangszustand (Abbildung 7).<sup>[95]</sup>



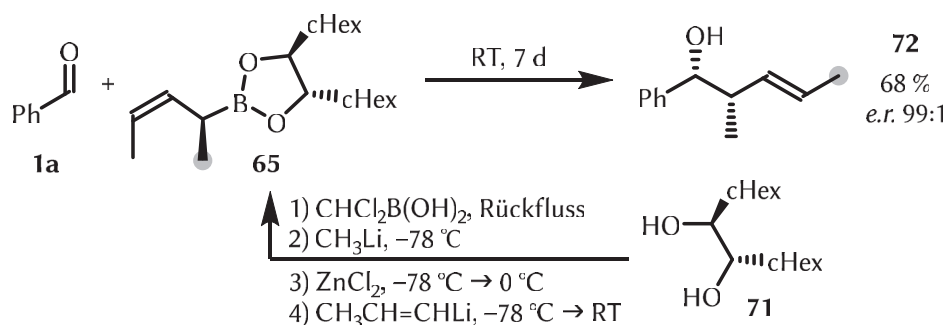
**Schema 30:** Selektivitätsuntersuchungen zur Allylierung mit  $\alpha$ -substituierten Boronsäureestern.



**Abbildung 7:** Sterische und stereoelektronische Wechselwirkungen in den Übergangszuständen begünstigen beide die Ausbildung des Z-konfigurierten, wie sie von Hoffmann und Mitarbeitern postuliert wurden.<sup>[94, 95]</sup>

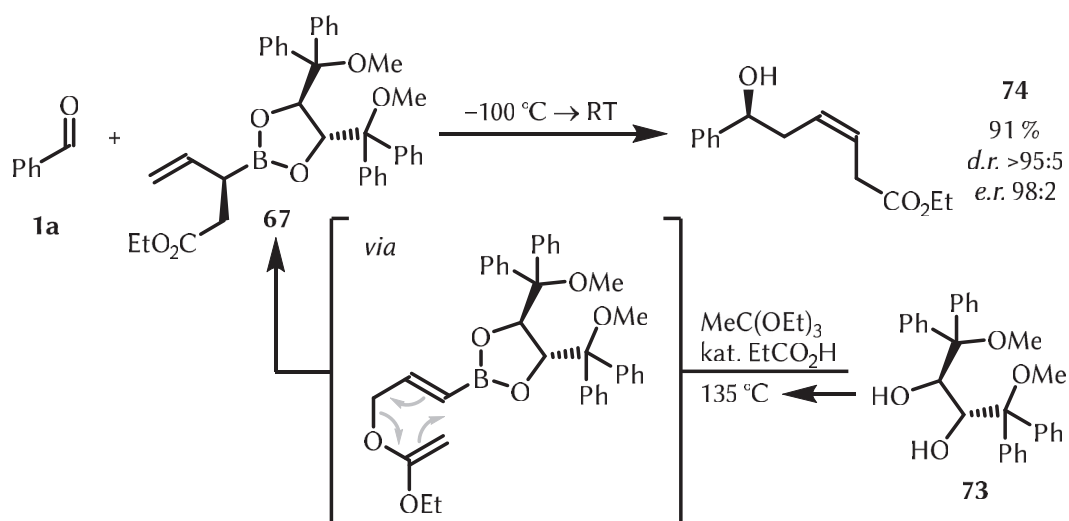
Der selektive Zugang zu  $\alpha$ -substituierten Boronsäureestern gelang Hoffmann und Mitarbeitern 1988 durch die Adaption der Matteson'schen Homologierungsmethode, welche bereits zu Beginn jenes Jahrzehnts publiziert wurde.<sup>[82-84]</sup> Die Verwendung von 1,2-Dicyclohexyl-1,2-ethandiol (**71**) als chirale Schutzgruppe für Reagenz **65** erlaubte ihnen den selektiven Zugang zu Homoallylalkohol **72a**. Die Reaktion verläuft dabei mit einer außerordentlich hohen Stereoinduktion (*e.r.* >99:1), die nahezu ausschließlich auf den  $\alpha$ -

Substituenten zurückzuführen ist – die Umsetzung eines Reagenzes, bei dem die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe durch ein Wasserstoffatom ersetzt ist, liefert ein Racemat.<sup>[96, 97]</sup>



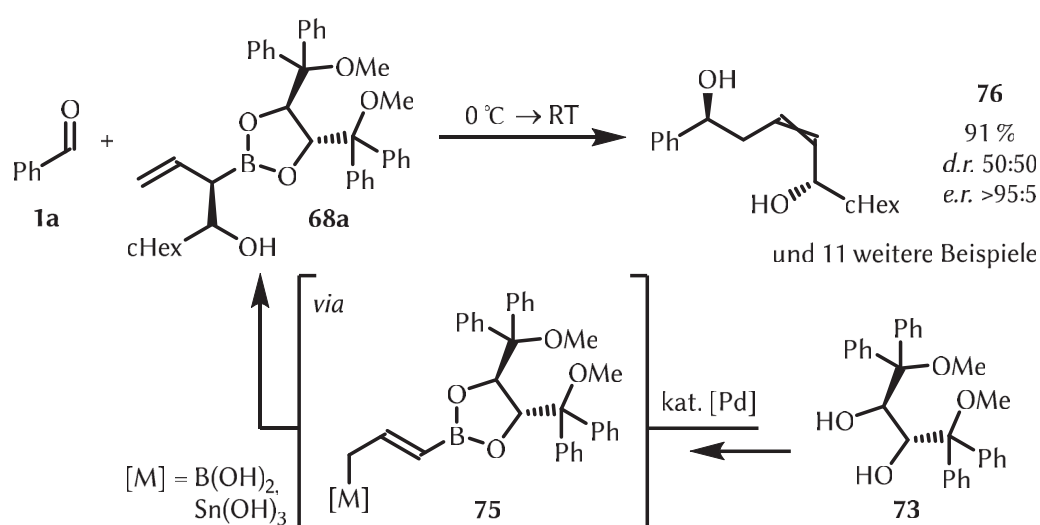
**Schema 31:** Enantioselektive Synthese von Homoallylalkohol **72a** mit vom Benzil (**31**) abgeleiteten Allylboronsäureester **65**.

In jüngerer Vergangenheit konnte die Gruppe um Pietruszka Allylierungsreagenzien mit einem  $\alpha$ -ständigen Substituenten zugänglich machen, die verwendete Schutzgruppe ist in der Literatur als *invers*-TADDOL **73** bekannt. Beispielsweise konnte die [3,3]-sigmatrope Johnson-Umlagerung 2003 für die Synthese von Allylboronsäureester **67** ausgenutzt werden.<sup>[98]</sup> Die Umlagerungsreaktion verläuft ohne präferierte Diastereoselektivität; eine Trennung der beiden Diastereomere von Verbindung **67** erfolgt mithilfe der MPLC. Die Umsetzung eines der beiden Diastereomere von **67** mit Benzaldehyd (**1a**) liefert den (*S,Z*)-Homoallylalkohol **74** in sehr guter Ausbeute und Selektivität.<sup>[99]</sup> Interessanterweise liefert die Umsetzung von *invers*-TADDOL **73** unter den Standardbedingungen der Eschenmoser-Umlagerung nicht das erwartete Amid-Derivat von Verbindung **67**, sondern das Produkt einer allylischen Substitution.<sup>[100, 101]</sup>



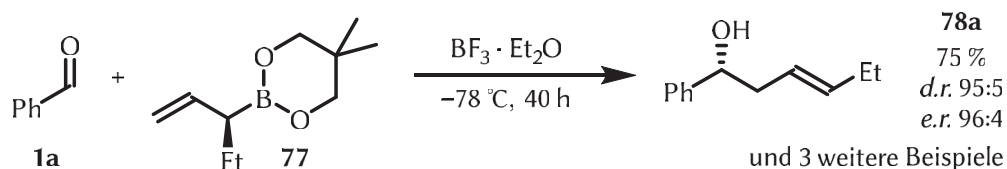
**Schema 32:** Enantioselektive Synthese von (*S,Z*)-Homoallylalkohol **74** mit vom *invers*-TADDOL **73** abgeleiteten Allylboronsäureester **67**.

Der Ansatz eine Derivatisierung von Boronsäureestern in  $\alpha$ -Position mithilfe von allylischen Substitutionen zu erreichen wurde von Pietruszka und Mitarbeitern weiterverfolgt. Durch die Adaption von Tsuji-Trost-Methoden konnte sie die Allylierungsreagenzien **75** erhalten, die dann mit einem Aldehyd der Wahl umgesetzt werden. Hieraus resultiert erneut ein Allylierungsreagenz **68**, welches diesmal ein  $\alpha$ -chirales Allylfragment und eine chirale Schutzgruppe am Bor trägt und dann in der asymmetrischen Synthese angewandt werden kann.<sup>[102, 103]</sup> So können bspw. Homoallylkohole der Struktur von **76** gewonnen werden. Die Enantioselektivität und Ausbeute sind dabei sehr gut; die Konfiguration der Doppelbindung im Produkt kann mit diesem Protokoll wiederum nur schlecht beeinflusst werden.<sup>[104]</sup>



**Schema 33:** Synthese von Homoallylalkohol **76** mit vom *invers*-TADDOL **73** abgeleiteten Allylboronsäureester **68**.

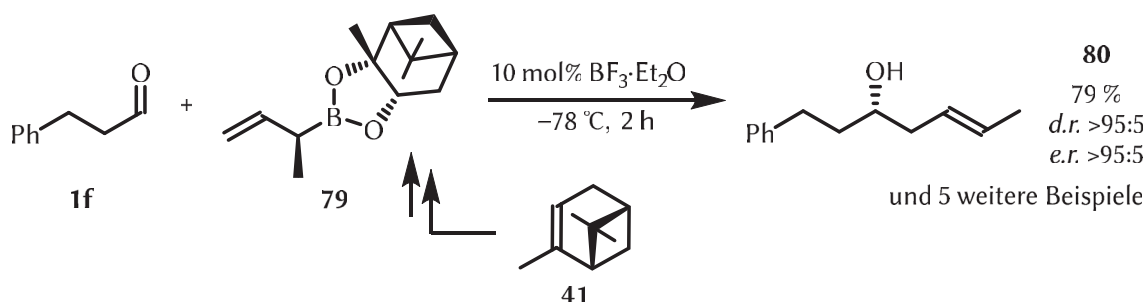
2007 zeigten Hall und Mitarbeiter eine Lewis-Säure assistierte Methode, zur enantioselektiven Allylborierung.<sup>[105]</sup> Die Umsetzung des enantiomerenreinen,  $\alpha$ -chiralen Boronsäureesters **77** mit Benzaldehyd (**1a**) und Bor(III)fluorid bei  $-78^{\circ}\text{C}$  liefert den Homoallylalkohol **78a** in guter Ausbeute, sehr hoher Diastereo- und Enantioselektivität. Der Boronsäureester **77** wird dabei *in situ* generiert, wobei die allylische Substitution auf bestimmte Alkylmagnesiumhalogenide beschränkt zu sein scheint; enantiomerenrein können nur unverzweigte Substituenten eingeführt werden.<sup>[106]</sup>



**Schema 34:** Asymmetrische Allylboration von Aldehyden durch den enantiomerenreinen Boronsäureester **77**.

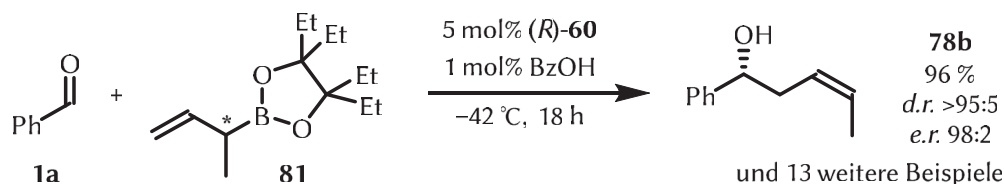
In 2010 konnten Roush *et al.* zeigen, dass die  $\alpha$ -chiralen Allylboronsäureester **79**, welche über das Matteson'sche Homologisierungskoll ausgehend von  $\alpha$ -Pinen (**41**) zugänglich sind, mit Aldehyden umgesetzt werden können (Schema 35).<sup>[107]</sup> Der Hydrozimtaldehyd (**1f**) wird dabei nur dann selektiv in den entsprechenden Homoallylalkohol **80** transformiert (*d.r.* >95:5, *e.r.* >95:5), wenn zusätzlich katalytische Mengen Bortrifluorid zugefügt werden; wird keine Lewis-saurer Katalysator angeboten, sinkt die Selektivität (*d.r.* 60:40).

Eine detailliertere Beschreibung des Einflusses von Lewis- und Brønsted-Säure-Katalyse auf Allylborationen erfolgt in Abschnitt 2.2.2, da diese im Besonderen bei der Verwendung von achiralen Boronsäureestern an Relevanz gewinnen.



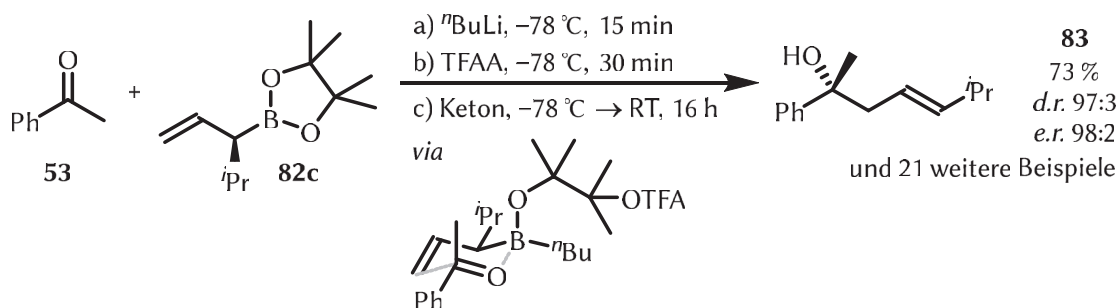
**Schema 35:** Enantioselektive Allylboration mit der Lewis-sauren  $\text{BF}_3$ -Katalyse.

Die Gruppe um Malkov konnte 2013 zeigen, dass racemisch  $\alpha$ -substituierte Boronsäureester unter den Bedingungen einer kinetischen Racematspaltung zu enantiomerenreinen Produkten umgesetzt werden können; sie rationalisierten ihre Ergebnisse mit DFT-Rechnungen.<sup>[108]</sup> Benzaldehyd (**1a**) wird selektiv in den (*R,Z*)-Homoallylalkohol **78b** transformiert, indem racemischer Allylboronsäureester **81** in Gegenwart von 5 mol% (*R*)-TRIP (**60**) zur Reaktion gebracht wird. Die neuartige achirale Schutzgruppe der Boronsäure erweist sich als potenter denn Pinakol (*d.r.* >95:5 vs. 80:20). Es werden sehr gute Ausbeuten und exzellente Stereoselektivitäten erhalten (Schema 36). 2018 konnte selbige Gruppe dieses Prinzip auf die Synthese von Homoallylaminen ausgehend von *in situ* gebildeten Iminen übertragen.<sup>[109]</sup>



**Schema 36:** Asymmetrische Allylborierung von Aldehyden mittels kinetischer Racematspaltung des racemischen  $\alpha$ -chiralen Boronsäureesters **81**.

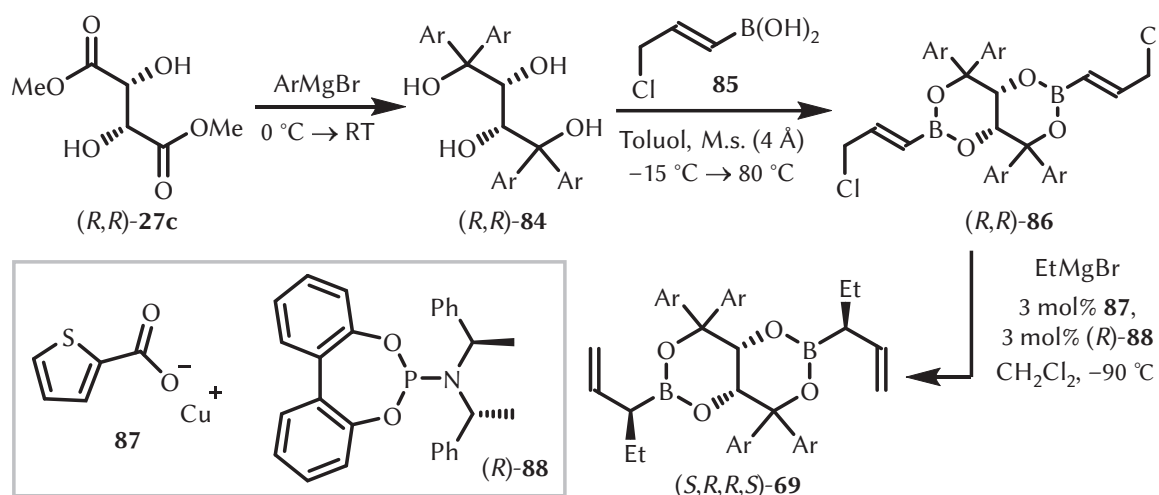
Die von Aggarwal *et al.* 2014 vorgestellte Methode zur Umsetzung von Ketonen, Iminen und Indolen benutzt  $\alpha$ -chirale Boronsäureester als Vorläufer der reaktiveren, aktiven Spezies, welche die Allylborierung durchführt.<sup>[110]</sup> Der pinakolgeschützte, enantiomerenreine Boronsäureester **82c** wird mit Butyllithium und Trifluoressigsäureanhydrid in den aktivierten Boronsäureester überführt; dieser addiert zügig bspw. an Acetophenon (**53**) und liefert Homoallylalkohol **83** in außerordentlichem Diastereo- und Enantiomereüberschuss (Schema 37), der lediglich aus der Konfiguration des  $\alpha$ -Kohlenstoffes des Boronsäureesters resultiert.



**Schema 37:** Allylborierung mithilfe eines *in situ* geformten Boronsäureesters.

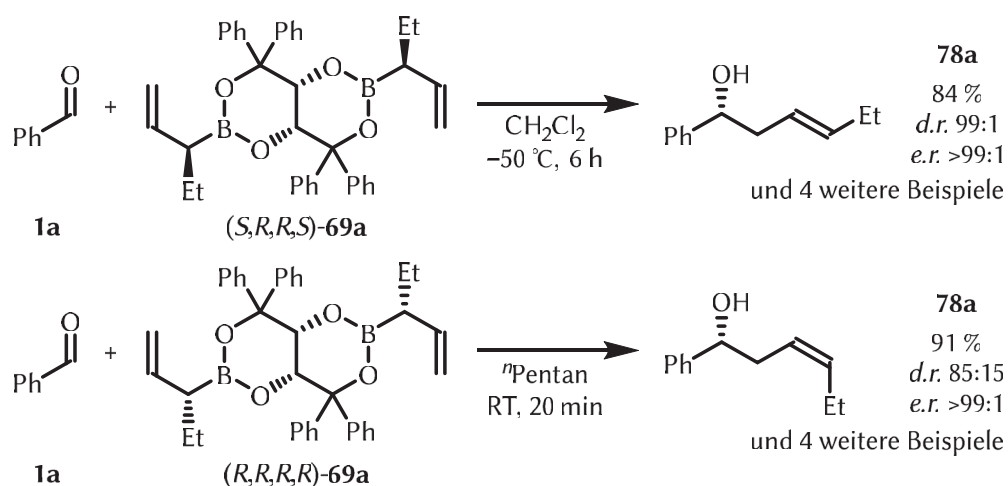
Eine neuartige Klasse an chiralen Schutzgruppen wurde 2016 von Pietruszka *et al.* entwickelt. Sie verwendeten das von Weinsäuredimethylester (**27c**) stammende doppelte Allylierungsreagenz **69**.<sup>a</sup> Durch Reduktion der Ester mit frisch präparierten Grignardreagenzien, kann das Tetraol **84** erhalten werden. Die Kondensation mit der Vinylboronsäure **85** liefert den Boronsäureester **86**, welcher im Schlüsselschritt der Sequenz in einer kupfervermittelten allylischen Substitutionsreaktion umgesetzt wird.<sup>[105, 111]</sup> In Abhängigkeit von der Konfiguration des verwendeten Phosphoramidit-Liganden **88** wird das Allylierungsreagenz **69** mit (*S*)- oder (*R*)-konfiguriertem  $\alpha$ -Stereozentrum gebildet.<sup>[112, 113]</sup> Eine Übersicht der Sequenz findet sich in Schema 38.

<sup>a</sup> Die Konfiguration dieser Allylborsäureester wird der Übersicht halber folgend immer so angegeben, dass die Konfigurationen im chiralen Rückgrat von jenen der  $\alpha$ -chiralen Kohlenstoffe eingefasst sind: Aus der IUPAC konformen Bezeichnung (4*R*,8*aR*,3',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 wird vereinfacht Verbindung (*S,R,R,S*)-**69a**. Diese ist eine der beiden *anti*-Boronsäureester **69a**; im Gegensatz zu der *syn*-Verbindung (*R,R,R,R*)-**69a**.

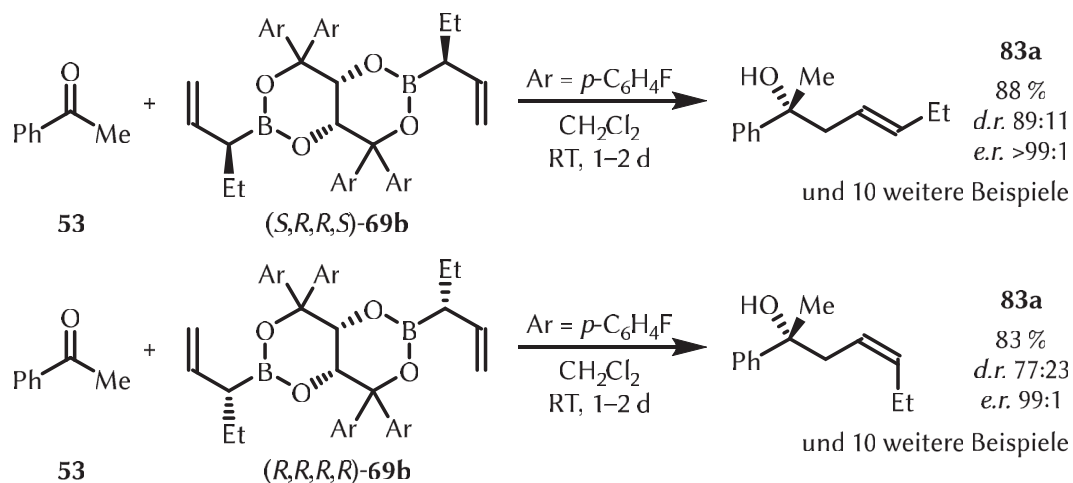


**Schema 38:** Dreistufige Route zu Verbindungen **69**.

Die unterschiedlich konfigurierten Allylboronsäureester **69a** liefern selektiv alle vier möglichen Stereoisomere des Homoallylalkohol **78** (Schema 39).<sup>[112, 113]</sup> Durch Feinjustierung der Elektronendichte in den aromatischen Systemen der Reagenzien **69a**, kann deren Reaktivität und Stabilität eingestellt werden. Aromaten mit einer elektronenschiebenden Substituenten (ERG: –Me, –OMe) führen zu einer verringerten Elektrophilie des Boronsäureesters; elektronenziehende Substituenten in *para*-Position (EWG: –F, –CF<sub>3</sub>) erhöhen die Reaktivität in einem solchen Maße, dass auch Ketone adressiert werden können (Schema 40).<sup>[114]</sup> Reagenz **69b** kann Acetophenon (**53**) in sehr guter Ausbeute und Selektivität in den korrespondierenden Homoallylalkohol **83** transformieren. Die *anti*-Boronsäureester (*S,R,R,S*)-**69** und (*R,S,S,R*)-**69** liefern jeweils die (*E*)-konfigurierten Homoallylalkohole **78a** und **83a**; die *syn*-Verbindungen (*R,R,R,R*)-**69** und (*S,S,S,S*)-**69** die (*Z*)-Produkte.



**Schema 39:** Selektive Allyladditionen von Aldehyden mit Allylboronsäureester **69a**.



**Schema 40:** Selektive Allyladditionen von Ketonen mit Allylboronsäureester **69b**.

Fußend auf diesen Erkenntnissen der Gruppe um Pietruszka stehen tetraolbasierte  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester und deren Anwendung in Allyladditionen unterschiedlicher Elektrophile im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit.



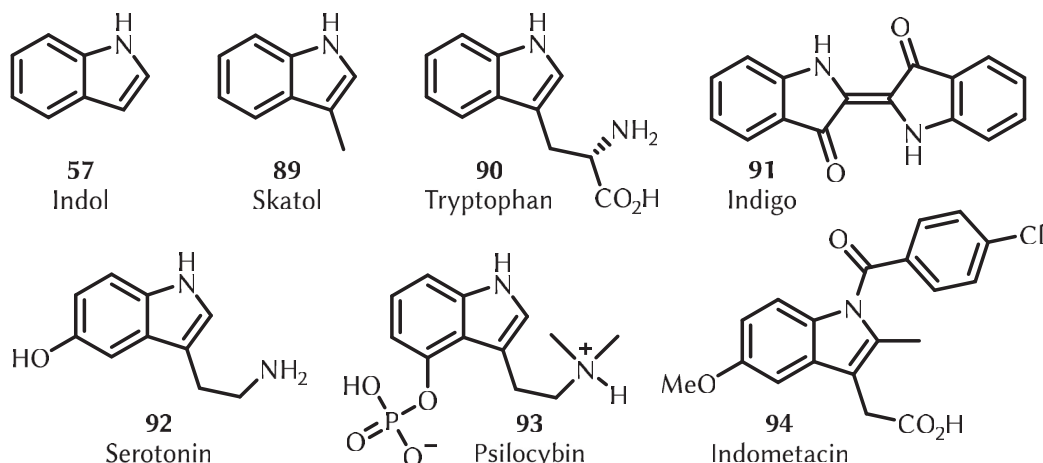
### 3. Indole in Allylborierungen

*Wählerisch ging er nicht vor.  
Zwischen dem, was landläufig als guter  
oder schlechter Geruch bezeichnet wurde,  
unterschied er nicht, noch nicht.*

Patrick Süskind  
aus dem Roman »Das Parfum«

#### 3.1. Kenntnisstand

Indol (57) ist ein heterocyclischer Aromat, der erstmals 1866 von Baeyer und Knop beschrieben wurde.<sup>[115]</sup> Es ist Bestandteil einer Vielzahl von Natur- und Wirkstoffen wie Skatol (89), Tryptophan (90), Indigo (91), Serotonin (92), Psilocybin (93) oder Indometacin (94), deren Strukturen in Abbildung 8 dargestellt sind.



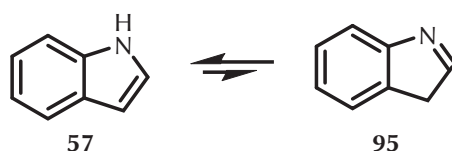
**Abbildung 8:** Indol und einige biologisch, chemisch oder technisch wichtige Derivate: die Geruchsstoffe Indol und Skatol, die proteinogene Aminosäure Tryptophan, der Jeansfarbstoff Indigo, das Hormon Serotonin, das Halluzinogen Psilocybin und das Schmerzmittel Indometacin.

Der Geruch von Indolen wird bei geringen Konzentrationen oft als blumig, bei erhöhten Konzentrationen als fäkalisch beschrieben; Indolderivate werden im großen Maßstab als Duftstoffe, Farbstoffe oder Pharmazeutika eingesetzt.<sup>[116, 117]</sup>

Aufgrund ihrer breiten Anwendung, haben Indole eine privilegierte Rolle unter den Heterocyclen inne.<sup>[117, 118]</sup> Viele ihrer Synthesen haben eine solche Signifikanz, dass sie mit den Namen ihrer Entwickler in Verbindung gebracht werden: Möhlau und Bischler (1881),<sup>[119, 120]</sup> Fischer (1883),<sup>[121]</sup> Reissert (1897),<sup>[122]</sup> Madelung (1912),<sup>[123]</sup> Nenitzescu

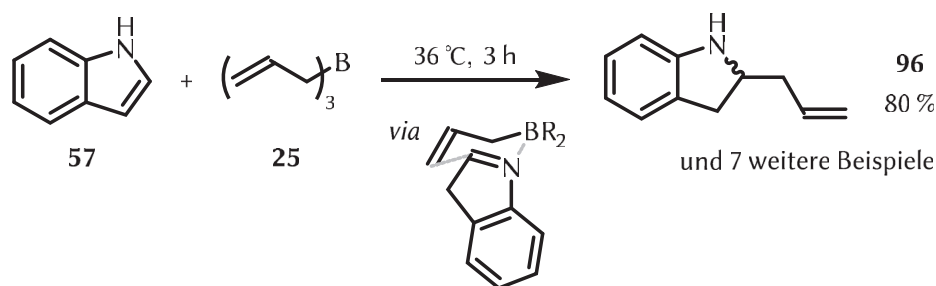
(1929),<sup>[124]</sup> Leimgruber und Batcho (1973),<sup>[125]</sup> Gassman (1973),<sup>[126]</sup> Grandberg (1974),<sup>[127]</sup> Bartoli (1989),<sup>[128]</sup> Fürstner (1991)<sup>[129]</sup> oder Fukuyama (1994)<sup>[130]</sup> etablierten Synthesen zu unterschiedlich derivatisierten Indolen. Bis heute werden viele dieser Methoden industriell und im Labormaßstab verwendet, um den Zugang zu Indol und gewünschten Derivaten zu gewährleisten; eine Großzahl an Indolen ist auch kommerziell erhältlich.

Für Reaktivitätsbetrachtung muss beachtet werden, dass Indol nahezu vollständig in seiner aromatischen Enaminform als 1*H*-Indol (**57**) vorliegt; das iminische 3*H*-Tautomer (**95**) ist in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung im Gleichgewicht nur zu 1–2 ppm vorhanden (Schema 41).<sup>[131]</sup> Nichtsdestotrotz finden viele Reaktion ausgehend von dieser reaktiveren Spezies **95** statt – so auch Allylborationen von Indolen.<sup>[132]</sup>



**Schema 41:** Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren von Indol.

Ein erstes Augenmerk auf die Allylierung von Indolen warfen 2000 Bubnov *et al.*, durch die Transformation von Indol (**57**) mit Triallylboran (**25**).<sup>[133]</sup> Die C–C-Bindungsknüpfung erfolgt in 2-Position des Indols, sodass die Reaktion nur ausgehend vom 3*H*-Tautomer des thermodynamisch favorisierten 1*H*-Indols ablaufen kann. Es wird der reguläre Reaktionspfad für Allylierungsreagenzien des Typs 1 durchlaufen. In siedendem Diethylether wird innerhalb von 3 Stunden Indol (**57**) zum entsprechenden racemischen Homoallylamin **96** umgesetzt (Schema 42).

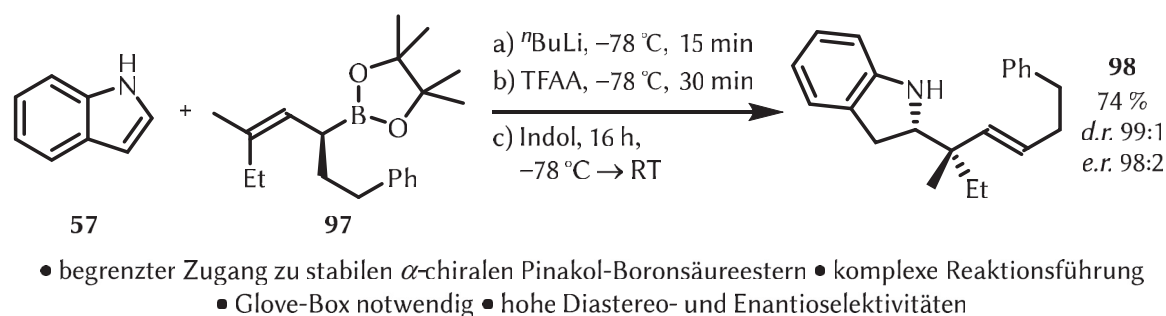


**Schema 42:** Erste Allylboration von Indol (**57**) mit Triallylboran (**25**) über sein Imintautomer.

Einige Gruppen untersuchten seitdem die Allylierung von Indol; hierbei kamen unter anderem durch Batey *et al.* Kaliumtrifluorborate oder durch Szabó und Mitarbeiter freie Boronsäuren zum Einsatz, die in beiden Fällen jedoch zu einem racemischen Produktgemisch führten.<sup>[134, 135]</sup>

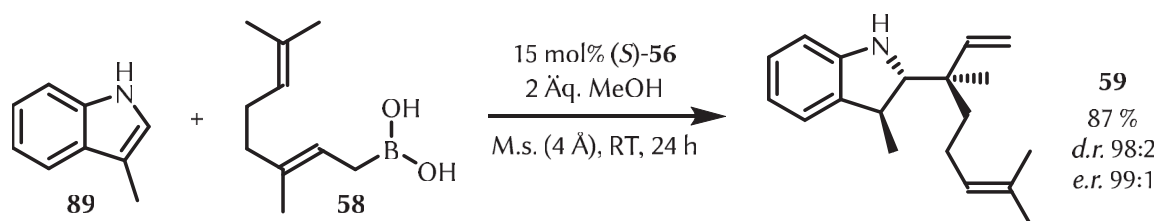
Die einzigen beiden bekannten Methoden, um die Synthese von Homoallylaminen ausgehend von Indolen stereoselektiv zu erreichen, wurden in den 2010er Jahren von den Gruppen um Aggarwal mithilfe von enantiomerenreinen  $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern und Szabó unter Verwendung eines chiralen Liganden entwickelt.

Aggarwal und Mitarbeiter zeigten, dass neben der in Schema 37 dargestellten Transformation von Ketonen, mit dem enantiomerenreinen  $\alpha$ -chiralen Allylboronsäureester auch die Umsetzung von Indolen möglich ist.<sup>[110]</sup> Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  kann der Boronsäureester **97** mit Butyllithium und Trifluoressigsäureanhydrid in den reaktiveren Borinsäureester überführt werden, der nach Tautomerisierung des Indols (**57**) und unter Erwärmen auf Raumtemperatur stereoselektiv das Homoallylamin **98** liefert. Der Gruppe um Aggarwal gelang so erstmals der enantioselektive Zugang zu einem Homoallylamin *via* Allylborierung, wobei dieses Protokoll jedoch durch die Zugänglichkeit und Stabilität der erforderlichen  $\alpha$ -chiralen Boronsäureester limitiert ist; zudem ist die Reaktionsführung komplex.



**Schema 43:** Allylborierung von Indol mithilfe eines *in situ* geformten Borinsäureesters.

Auch Szabó und Mitarbeiter gelang 2016 die stereoselektive BINOL-katalysierte Allylborierung von Indol (vgl. Schema 23); sie fokussierten sich im Besonderen auf die Transformation von Skatol (**89**) zum entsprechenden Homoallylamin **99**.<sup>[68]</sup> Hierbei werden mit einer Katalysatorbeladung mit BINOL **56** von 15 mol% und unter Anwesenheit von zwei Äquivalenten Methanol gute Ausbeuten und exzellente Diastereo- und Enantioselektivitäten beobachtet (Schema 44). Anschließend diskutierte die Gruppe auch den Mechanismus, welcher über einen  $\pi$ -Komplex verläuft, und untermauerten ihre Überlegungen mit DFT-Rechnungen, die einen Unterschied in der Aktivierungsenergie von mindestens  $5.8\text{ kcal mol}^{-1}$  zwischen dem günstigsten und den anderen Übergangszuständen ergaben.<sup>[69]</sup>



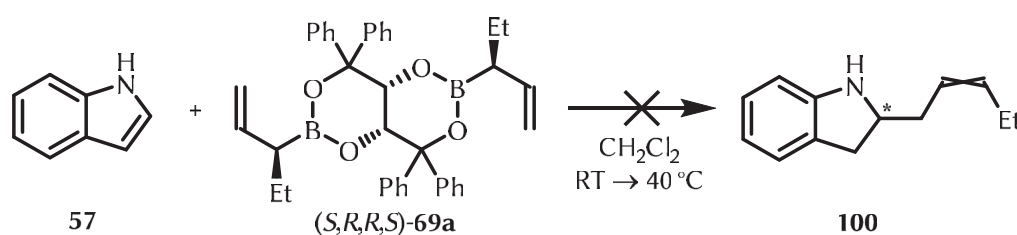
- katalytische, stereodivergente Allylborierung • Limitierung auf stabile Allylboronsäuren
- Glove-Box notwendig • Aufbau von drei benachbarten Stereozentren in einer Reaktion

**Schema 44:** Asymmetrische Allylborierung von Skatol (89) unter der Katalyse des BINOLs 56.

Initiale Experimente zur grundsätzlichen Reaktivität von Boronsäureestern des Typs **69** und deren Potential für die Allylierung von Indolen sind bereits im Zuge einer Masterarbeit eruiert worden.<sup>[136]</sup> Die Ergebnisse werden im kommenden Abschnitt mit einem Hinweis versehen und an passender Stelle zusammenfassend erwähnt.

## 3.2. Ergebnisse und Diskussion

Basierend auf den Vorarbeiten, die Brauns im Zuge seiner Dissertation geleistet hat,<sup>[113]</sup> wurde die Hypothese aufgestellt, dass dank der *per se* hohen Reaktivität der tetraolbasierten Allylboronsäureester **69** im Vergleich zu anderen Boronsäureestern (s. Abschnitt 2.2) die stereoselektive Umsetzung von Indolen möglich ist. In einem singulären Experiment konnte dies durch Mantel gezeigt werden.<sup>[137]</sup> Mit den bekannten, lagerstabilen Allylierungsreagenzien **69a** und **b** konnte Indol (**57**) nicht im beobachteten Zeitfenster von 14 Tagen in das korrespondierende Homoallylamin **100** überführt werden (Schema 45), sodass Modifikationen am Allylierungsreagenz notwendig wurden.



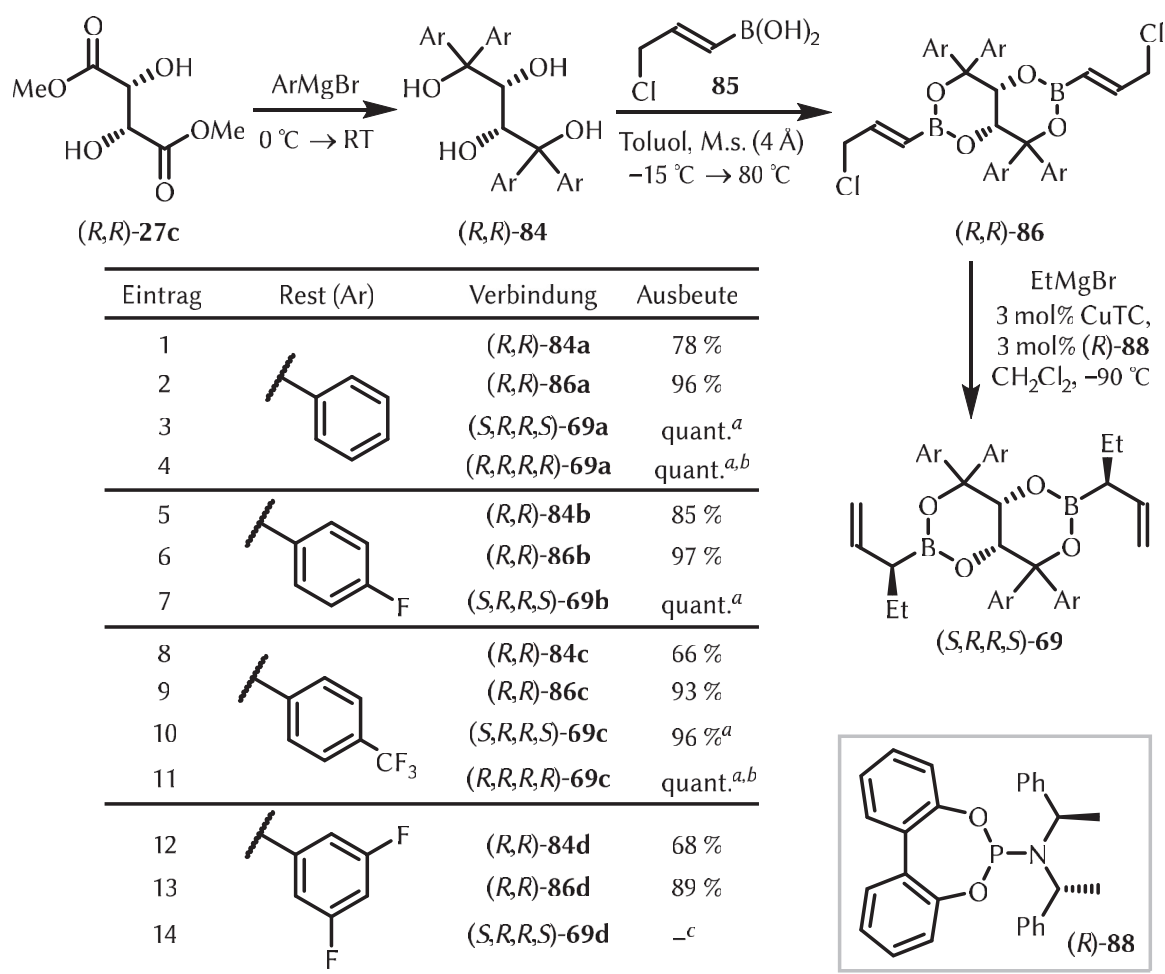
**Schema 45:** Allylborierung von Indol (**57**) mit dem tetraolbasierten Boronsäureester **69a**, der für die Allylborierung von Aldehyden Anwendung findet.

### 3.2.1. Synthese von reaktiven Allylboronsäureestern

In einem ersten Schritt erfolgte die literaturbekannte Synthese verschieden substituierter tetraolbasierter Allylboronsäureester, wie sie in Schema 38 dargestellt ist. Aufgrund der – oben beschriebenen – geringeren Reaktivität von Indolen verglichen mit Carbonylverbindungen wurden die reaktiveren Derivate von Verbindung **69** synthetisiert. Durch die

Einführung elektronenziehender Substituenten an den Aromaten der tetraolbasierten Boronsäureester **69** konnte schon für die Allylierung von Ketonen eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Die Ausweitung und Fortsetzung dieses Trends wurde durch die Darstellung des *para*-trifluormethylsubstituierten **69c** und des *m,m*-difluorsubstituierten Reagenzes **69d** bewerkstelligt (Schema 46).

Die Addition der jeweils frisch präparierten Grignardreagenzien an L-Weinsäuredimethylester (*R,R*)-**27c** zu den Tetraolen **84a–d** gelang stets in akzeptablen bis guten Ausbeuten, wobei im Besonderen auf die Kontrolle der Temperatur zu achten ist, um Homokupplungsprodukte zu vermeiden. Anstelle der zuvor üblichen chromatographischen Reinigung<sup>[113]</sup> wurden Methoden zur Umkristallisation etabliert, die Wasser:Ethanol-Gemische (30:70 oder 20:80) verwenden. Das Ausfällen der Tetraole **84a–d** aus ethanolischer Lösung ist bei Wasserzugabe ebenfalls möglich. Die Verbindungen **84a–d** können zwei Äquivalente der *trans*-2-Chlormethylvinylboronsäure (**85**) verestern, sodass die doppelten Kondensationsprodukte **86a–d** in sehr guten Ausbeuten isoliert werden können. Der finale Schritt in der Darstellung der Allylierungsreagenzien **69a–d** stellt die allylische Substitution dar, bei der die Stereoinduktion des chiralen Phosphoramidit-Liganden **88** die Konfiguration des erhaltenen Stereozentrums bestimmt, sodass entweder *anti*-Verbindungen – wie (*S,R,R,S*)-**69** – oder *syn*-Verbindungen – wie (*R,R,R,R*)-**69** – produziert werden können. Hierbei werden ebenfalls sehr gute bis exzellente Ausbeuten erzielt. Lediglich bei der Synthese der Verbindung **69d** schlug stets die Isolierung fehl, da es wahrscheinlich zu einer raschen Hydrolyse des reaktiven Allylboronsäureesters kommt. Die Konfiguration des erhaltenen Allylierungsreagenzes kann durch zweierlei Faktoren variiert werden: einerseits die Verwendung vom L- oder D-Weinsäureester und andererseits durch den (*R*)- oder (*S*)-konfigurierten Liganden in der stereoselektiven allylischen Substitution; es sind vier Stereoisomere des Allylierungsreagenzes zugänglich.<sup>[112–114]</sup>

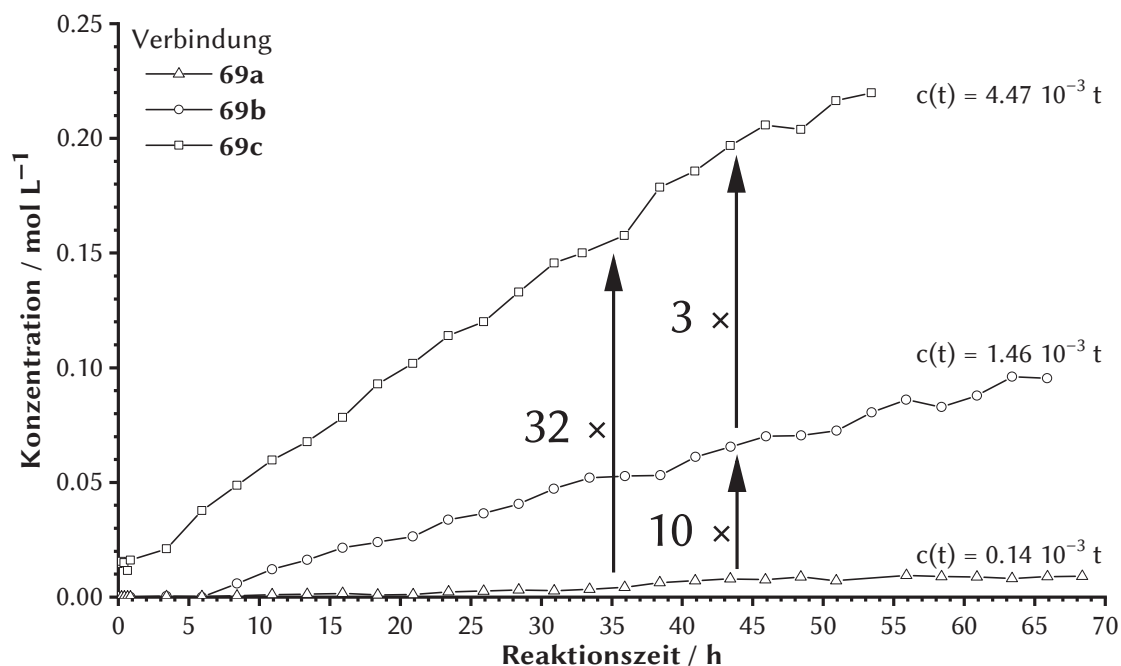


**Schema 46:** Synthese der Verbindungen **69a–d**. <sup>a</sup> nur ein Regio- und Diastereoisomer wurden mittels NMR nachgewiesen (*d.r.* >95:5). <sup>b</sup> anstatt (*R*)-**88** wurde das (*S*)-Enantiomer verwendet. <sup>c</sup> Reaktionskontrolle zeigte vollständigen Umsatz zum Produkt, Aufarbeitung und säulenchromatographische Aufreinigung schlugen jedoch fehl.

### 3.2.2. Reaktivitätsbetrachtungen und Kinetik der Allylborierung von Indol<sup>b</sup>

Nach erfolgreicher Synthese des Allylboronsäureesters **69c** konnte dessen Reaktivität gegenüber Indol – im Vergleich zu den mit elektronenreicheren Aromaten substituierten Reagenzien **69a** und **b** – in einer <sup>1</sup>H-NMR-Kinetik untersucht werden. Hierbei wurde die Bildung des Homoallylamins **100** über die Zeit verfolgt (Abbildung 9).

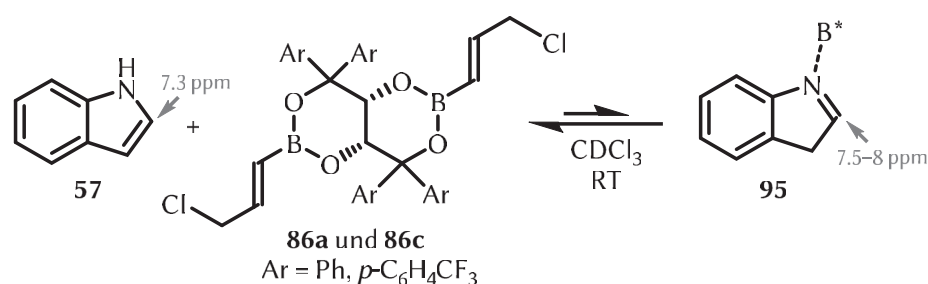
<sup>b</sup> Dieser Abschnitt gibt unter anderem Ergebnisse aus der Masterarbeit von Patrick Ullrich wieder, die an dieser Stelle eingefügt wurden, um den Gedankengang konsequent darzustellen.<sup>[136]</sup>



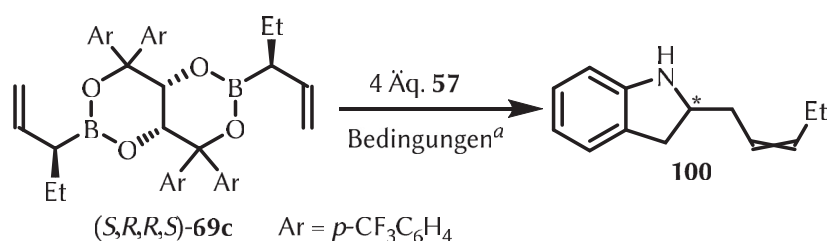
**Abbildung 9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Reaktionskinetik für die Allylierung von Indol **57** mit den unterschiedlichen Allylierungsreagenzien **69a–c** unter Verfolgung der Produktkonzentration  $c$  über die Zeit  $t$ . Werden Regressionsgeraden der Form  $c(t) = m \cdot t$  für die einzelnen Messreihen geplottet, ergeben sich die folgenden Steigungen: **69a** ( $\Delta$ ,  $m_a = 0.14 \cdot 10^{-3}$ ), **69b** ( $\circ$ ,  $m_b = 1.46 \cdot 10^{-3}$ ) und **69c** ( $\square$ ,  $m_c = 4.47 \cdot 10^{-3}$ ).

Es zeigt sich, dass die Reaktivität der Allylierungsreagenzien **69** mit abnehmender Elektronendichte der aromatischen Substituenten zunimmt; Verbindung **69c** bildet das Homoallylamin zweiunddreißigmal schneller als Verbindung **69a** und dreimal schneller als Verbindung **69b**. Die Tautomerisierung des Indols von seiner Enamin- **57** in seine Iminform **95** scheint der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Umsetzung zu sein, da eine Kinetik pseudo-erster-Ordnung vorzuliegen scheint (vgl. Schema 41).

Eine direkte Verfolgung der Einstellung des Imin–Enamin-Gleichgewichtes bei Anwesenheit der unterschiedlich Lewis-sauren Boronsäureester **86a** und **86c** wurde mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie angestrebt (Schema 47). Leider konnte in keinem der beiden Fälle die direkte Iminbildung beobachtet werden; es waren auch nach drei Tagen nur die Signale des 1*H*-Indols (**57**) detektierbar. Als Ursache ist wahrscheinlich die *per se* geringe – 1–2 ppm<sup>[131]</sup> – Konzentration des 3*H*-Indols (**95**) anzusehen, welche auch bei einer Ver-tausendfachung durch die Anwesenheit der Lewis-Säuren im Grundrauschen einer  $^1\text{H}$ -NMR-Messung untergehen würde.



**Schema 47:** Gleichgewicht zwischen den beiden Tautomeren von Indol unter Lewis-Säure-Katalyse. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.1 mmol Boronsäureester **86**, 0.2 mmol Indol (**57**) in 0.55 mL CDCl<sub>3</sub> über 3 d hinweg regelmäßig <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aufgenommen.



| Eintrag        | T / °C | Lösungs-<br>mittel              | Additiv                        | t / d | Ausbeute                  | <i>d.r.</i> <sup>b</sup><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> <sup>c</sup> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|--------|---------------------------------|--------------------------------|-------|---------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|
|                |        |                                 |                                |       |                           |                                                     | von <i>E</i>                                     | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | HCl in Et <sub>2</sub> O       | 5     | 32 %                      | 49:51                                               | n.b.                                             | n.b.         |
| 2 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | AlCl <sub>3</sub>              | 5     | 31 %                      | 61:39                                               | n.b.                                             | n.b.         |
| 3 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Sc(OTf) <sub>3</sub>           | 5     | 15 %                      | 48:52                                               | n.b.                                             | n.b.         |
| 4 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Ti( <i>i</i> PrO) <sub>4</sub> | 2     | Zersetzung von <b>69c</b> |                                                     |                                                  |              |
| 5 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | ZnCl <sub>2</sub>              | 2     | Zersetzung von <b>69c</b> |                                                     |                                                  |              |
| 6 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | Cu(OTf) <sub>2</sub>           | 5     | 36 %                      | 59:41                                               | n.b.                                             | n.b.         |
| 7 <sup>d</sup> | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | I <sub>2</sub>                 | 5     | 23 %                      | 50:50                                               | n.b.                                             | n.b.         |
| 8              | 24     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | –                              | 5     | 62 %                      | 63:37                                               | 2:98                                             | 97:3         |
| 9              | 30     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | –                              | 4     | 42 %                      | 56:44                                               | 2:98                                             | 99:1         |
| 10             | 40     | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | –                              | 2     | 80 %                      | 48:52                                               | 1:99                                             | 98:2         |
| 11             | 40     | <sup>n</sup> Pentan             | –                              | 4     | 38 %                      | 48:52                                               | 6:94                                             | 97:3         |
| 12             | 40     | Toluol                          | –                              | 4     | 30 %                      | 43:57                                               | 6:94                                             | 97:3         |
| 13             | 40     | THF                             | –                              | 3     | 11 %                      | 41:59                                               | 11:89                                            | 91:9         |
| 14             | 40     | EtOAc                           | –                              | 3     | 12 %                      | 40:60                                               | 14:86                                            | 89:11        |
| 15             | 40     | CHCl <sub>3</sub>               | –                              | 3     | 42 %                      | 47:53                                               | 3:97                                             | 98:2         |
| 16             | 40     | DCE                             | –                              | 4     | 35 %                      | 43:57                                               | 6:94                                             | 97:3         |
| 17             | 40     | <sup>t</sup> BuOH               | –                              | 3     | 29 %                      | 44:56                                               | 10:90                                            | 93:7         |
| 18             | 40     | CH <sub>3</sub> CN              | –                              | 3     | 41 %                      | 45:55                                               | 4:96                                             | 97:3         |
| 19             | 40     | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> | –                              | 4     | 46 %                      | 43:57                                               | 6:94                                             | 96:4         |
| 20             | 40     | HFIP                            | –                              | 3     | 51 %                      | 54:46                                               | 6:94                                             | 97:3         |

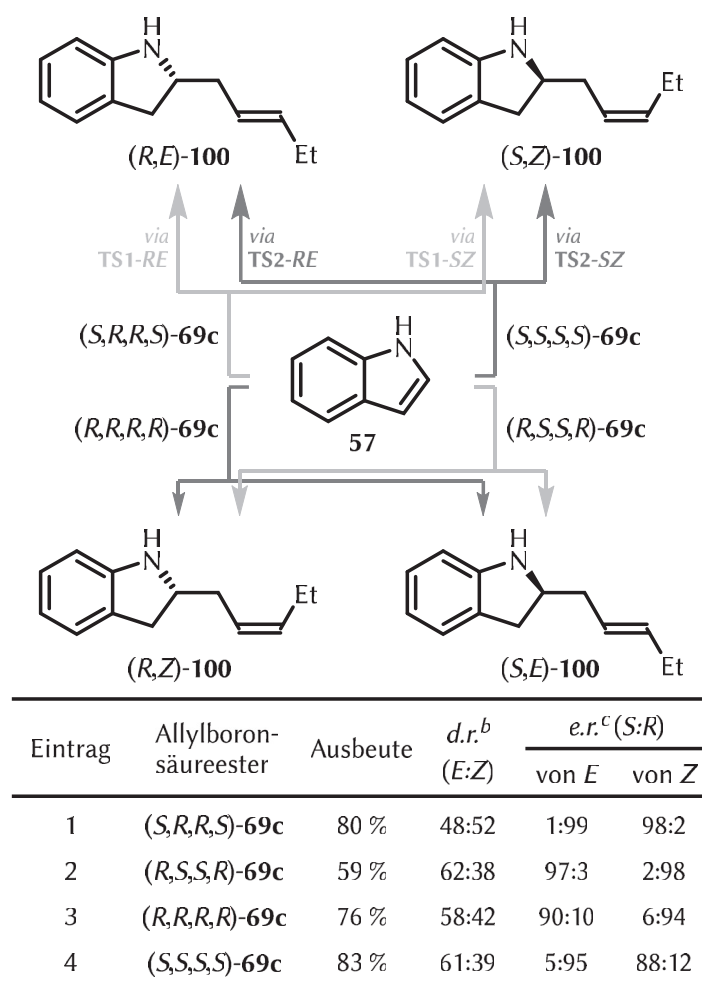
**Schema 48:** Ergebnisse der Testreaktionen mit Additiven, in verschiedenen Lösungsmitteln und bei unterschiedlichen Temperaturen. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol **69c** und 0.60 mmol **57** bis zum vollständigen Umsatz<sup>b</sup> von **69c** unter den beschriebenen Bedingungen gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC. <sup>d</sup> 0.1 mol% des Additivs verwendet.



Der Versuch die Tautomerisierung des Indols und infolgedessen auch die Allylborierung zu beschleunigen wurde durch den Zusatz unterschiedlicher Lewis-Säuren angegangen. Es wurden sowohl solche Lewis-Säuren ausprobiert, deren positiver Einfluss auf Allylborierungen literaturbekannt ist,<sup>[57, 58, 60, 63, 138]</sup> als auch die Verwendung von Iod als Halogenbrückendonor.<sup>[139, 140]</sup> Keiner der beiden Ansätze resultierte in verbesserten Ausbeuten oder Selektivitäten.<sup>[136]</sup> Die Variation von Lösungsmittel und Temperatur lieferten die besten Ergebnisse mit Dichlormethan bei 40 °C (Schema 48, Eintrag 10), wobei der Temperatureinfluss im betrachteten Bereich recht klein scheint. Alle nicht- oder schwach koordinierenden Lösungsmittel rufen ähnliche Selektivitäten (*d.r.*  $\approx$  50:50, *e.r.* >95:5) bei der betrachteten Allylborierung hervor.

### 3.2.3. Stereochemischer Ausgang der Allylborierung von Indol

Wird das Augenmerk nun von der Reaktivität auf die Selektivität gelenkt, fällt auf, dass die außerordentlich hohe Stereoiduktion bei der Carbonylallylierung (vgl. Schema 39) nicht auf Indol übertragen werden kann. Die Verwendung eines jeden der vier zugänglichen Allylboronsäureester **69c** resultiert immer in einem etwa 1:1-Verhältnisse der beiden Doppelbindungsdiastereomere mit einer herausragenden Enantioselectivität. Beispielsweise liefern Allylborierungen mit (*S,R,R,S*)-**69c** oder (*S,S,S,S*)-**69c** die Diastereomere (*R,E*)-**100** und (*S,Z*)-**100** paritätisch; die enantiomeren Allylboronsäureester führen zur Bildung der enantiomeren Produkte mit ebenfalls vernachlässigbaren Diastereo- und ausgezeichneten Enantioselectivitäten. Die *anti*-Verbindungen von **69c** (Eintrag 1 und 2) produzieren die Enantiomere dabei in größerer optischer Reinheit als die *syn*-Verbindungen (Eintrag 3 und 4). Dieser Sachverhalt wird in Schema 49 dargestellt.



**Schema 49:** Stereochemischer Ausgang der Allylierung von Indol **57** mit dem Allylboronsäureester **69c**. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol **69c** und 0.60 mmol **57** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 40 h bei 40 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC.

### 3.2.3.1. Quantenmechanische Untersuchungen der Allylborierung von Indol<sup>c</sup>

Diese im Vergleich zur Allylierung von Aldehyden und Ketonen überraschende Stereoselektivität bei der Umsetzung von Boronsäureestern **69c** wurde mithilfe von DFT-Kalkulationen untersucht; Basissatz: M06-2X-D3/def2-TZVPP/IEFPCM(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)/M06-L-D3/6-31+G(d,p). In einem ersten Schritt wurde festgestellt, dass in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen der <sup>1</sup>H-NMR-Kinetik (Abschnitt 3.2.2) das Gleichgewicht zwischen dem 1*H*- und dem 3*H*-Tautomer von Indol fast vollständig auf der Seite der aromatischen Verbindung liegt ( $\Delta G = +48 \text{ kJ mol}^{-1}$ , s. Schema 41). Wie auch Gut *et al.* zeigen konnten,<sup>[131]</sup> liegen in Lösung nur sehr geringe Quantitäten des reaktiven 3*H*-Tautomers **95** vor. Da Tautomerisierungen in der Regel jedoch sehr effizient ablaufen,

<sup>c</sup> Dieser Abschnitt gibt Ergebnisse der Kooperationspartner der Universität zu Köln – Julie Schmauck und PD Dr. Martin Breugst – wieder, um den Gedankengang konsequent darzustellen.

genügen nach dem Curtin-Hammett-Prinzip schon kleine Mengen der reaktiven Spezies um in der Allylierungsreaktion zum Homoallylaminen umgesetzt zu werden.

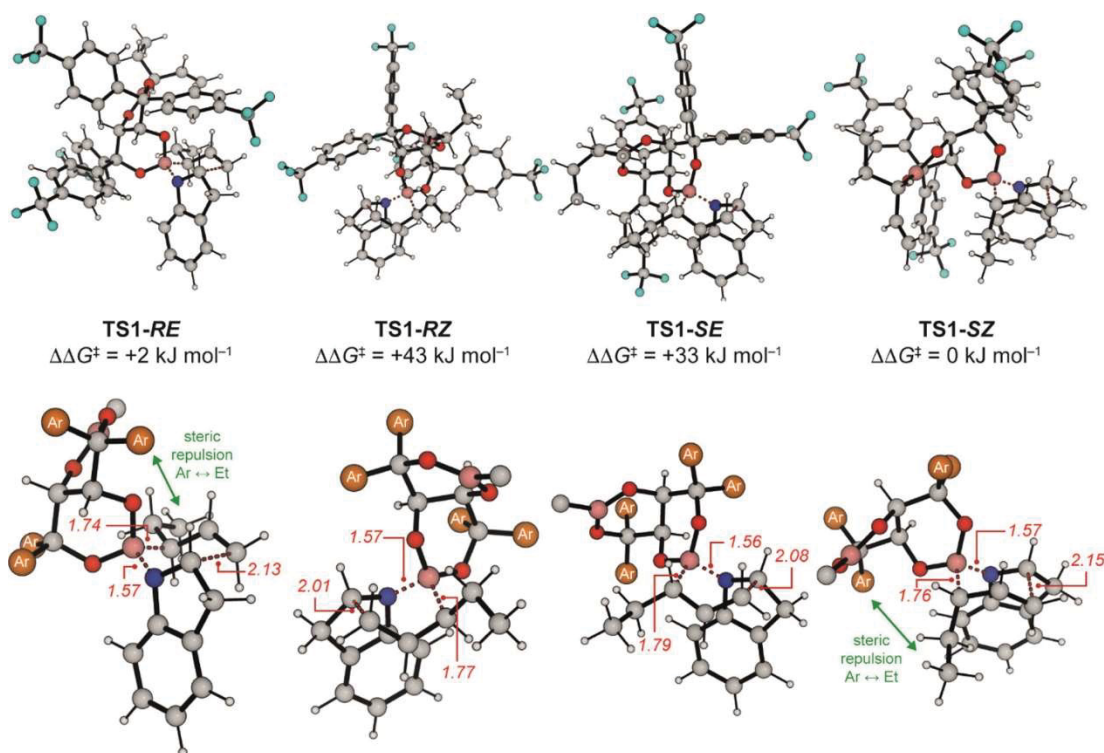
Für die Allylborierungen mit (*S,R,R,S*)-**69c** respektive (*S,S,S,S*)-**69c** wurden die Aktivierungsenergien und Geometrien der Übergangszustände zu den jeweiligen Homoallylaminen berechnet (Tabelle 1). Vergleicht man diese freien Aktivierungsenergien mit jenen für die Allylierung von Benzaldehyd (**1a**) oder Acetophenon (**53**) mit den unterschiedlich substituierten Boronsäureestern **69a** und **69b**,<sup>[112-114]</sup> fällt auf, dass die Reaktion selbst mit dem reaktiveren *para*-trifluormethylsubstituierten Boronsäureester **69c** mit Indol thermodynamisch weniger günstig ist. Dies spiegelt sich experimentell in den langen Reaktionszeiten und erhöhten -temperaturen wider. Der Unterschied in den Aktivierungsenergien zu den vier möglichen Stereoisomeren ist dabei erheblich größer ( $+85 < \Delta G^\ddagger < +140 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) als bei den zuvor betrachteten Carbonylnukleophilen ( $+13.8 < \Delta G^\ddagger < +23.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  und  $+70.7 < \Delta G^\ddagger < +101 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[112, 114]</sup>

**Tabelle 1:** Berechnete freie Aktivierungsenergien  $\Delta G^\ddagger$  bei der Reaktion mit 3*H*-Indol (**95**) und der Literaturvergleich. <sup>a</sup> entnommen aus Brauns *et al.*<sup>[112]</sup> <sup>b</sup> entnommen aus Brauns *et al.*<sup>[114]</sup>

| Eintrag        | Boronsäure-<br>ester           | Nukleophil | $\Delta G^\ddagger(R,E)$<br>/kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta G^\ddagger(R,Z)$<br>/kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta G^\ddagger(S,E)$<br>/kJ mol <sup>-1</sup> | $\Delta G^\ddagger(S,Z)$<br>/kJ mol <sup>-1</sup> |
|----------------|--------------------------------|------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 1 <sup>a</sup> | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | <b>1a</b>  | +13.8                                             | +23.2                                             | +20.3                                             | +15.1                                             |
| 2 <sup>a</sup> | ( <i>S,S,S,S</i> )- <b>69a</b> | <b>1a</b>  | +15.8                                             | +20.6                                             | +19.7                                             | +15.3                                             |
| 3 <sup>b</sup> | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69b</b> | <b>53</b>  | +70.7                                             | +101                                              | +82.8                                             | +83.3                                             |
| 4 <sup>b</sup> | ( <i>S,S,S,S</i> )- <b>69b</b> | <b>53</b>  | +80.8                                             | +95.4                                             | +94.6                                             | +79.9                                             |
| 5              | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | <b>95</b>  | +99                                               | +140                                              | +130                                              | +97                                               |
| 6              | ( <i>S,S,S,S</i> )- <b>69c</b> | <b>95</b>  | +95                                               | +119                                              | +113                                              | +85                                               |

Die Umsetzung von Indol (**57**) mit (*S,R,R,S*)-**69c** hat nach den DFT-Rechnungen die geringsten Aktivierungsbarrieren zu den Homoallylaminen (*R,E*)-**100** und (*S,Z*)-**100** über die entsprechenden Übergangszustände (Abbildung 10); diese nehmen eine sesselförmige Konformation ein. Für die nicht beobachteten Produkte (*R,E*)-**100** und (*S,Z*)-**100** werden hingegen energetisch höher liegende Boot-Konformationen als präferierte Übergangszustände festgestellt; aufgrund der festen Imingeometrie können hier keine sesselförmigen Übergangszustände gebildet werden. Bei den beiden energetisch günstigen Übergangszuständen sind die Aktivierungsenergien nahezu gleich (+99 vs. +97 kJ mol<sup>-1</sup>), wodurch die experimentell beobachtete mangelnde Diastereoselektivität (*d.r.* 48:52) gut rationalisiert wird. In einem Fall steht die Ethylgruppe im Übergangszustand äquatorial (**TS1-RE** in Abbildung 10) und im anderen Fall axial (**TS1-SZ** in Abbildung 10). Die auftretende *syn*-Pentan-Wechselwirkung bei einem Substituenten in axialer Position scheint durch

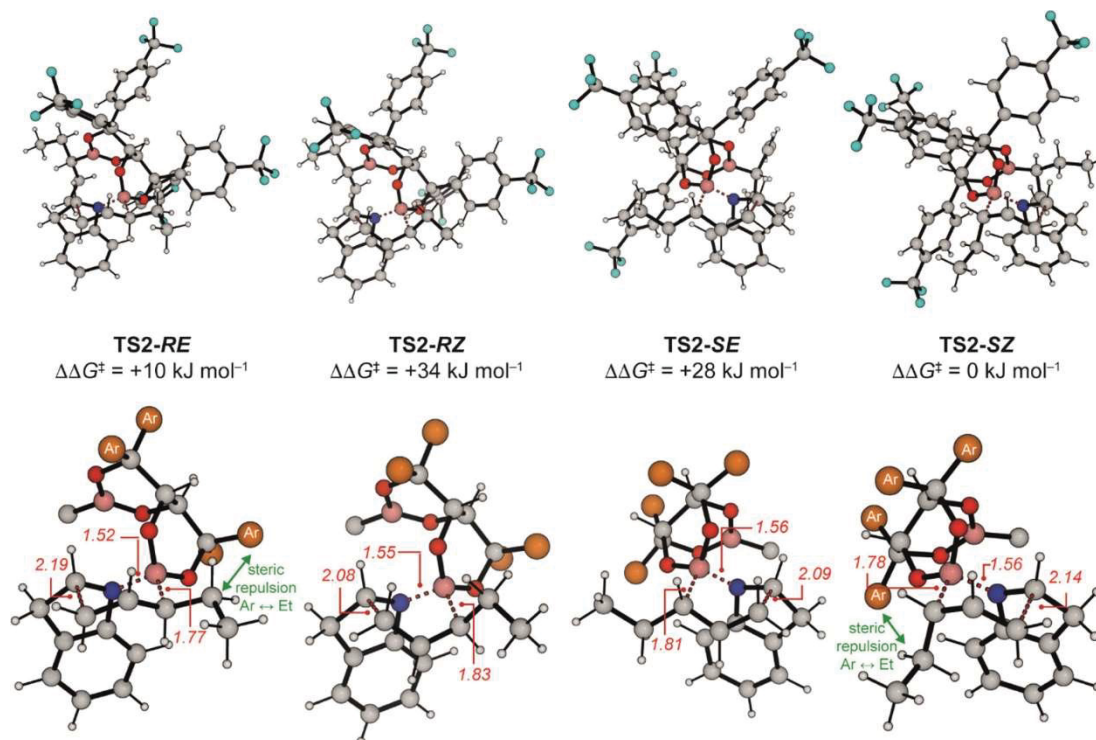
eine größere sterische Interaktion zwischen den Arylsubstituenten des Boronsäureesters und dem äquatorialen Substituenten im konkurrierenden Übergangszustand ausgeglichen. Die jeweils hohen Enantioselektivitäten spiegeln sich auch in den unterschiedlichen Aktivierungsenergien wieder; diese stimmen auch gut mit den experimentellen Bedingungen (40 h bei 40 °C) überein.



**Abbildung 10:** Berechnete Übergangszustände für die Reaktion von 3H-Indol **95** mit Allylboronsäureester (*S,R,R,S*)-**69c**: vollständige Strukturen mit den Unterschieden in den Aktivierungsenergien (oben) und vereinfachte Strukturen mit Hervorhebung ausgewählter Bindungslängen (in Å) und sterischen Wechselwirkungen (unten). Die Grafik wurde mit freundlicher Genehmigung des Verlags aus Ullrich *et al.* entnommen.<sup>[1]</sup>

Für die *syn*-Verbindung (*S,S,S,S*)-**69c** haben die Berechnungen ebenfalls die bevorzugte Bildung der (*R,E*)-**100** und (*S,Z*)-**100** Homoallylamine vorhergesagt (Abbildung 11), was sich auch in den experimentellen Beobachtungen widerspiegelt. Erneut sind die energetisch niedrigst liegenden Übergangszustände zu diesen Produkten sesselförmig; zu den anderen beiden möglichen Homoallylaminen werden erneut Boot-Konformationen in den Übergangszuständen durchlaufen. Im Einklang mit den zuvor diskutierten Faktoren, werden auch hier die axiale Orientierung der Ethylgruppe und der *syn*-Pentan-Wechselwirkung in dem einen Übergangszustand **TS2-SZ** mit der größeren sterischen Abstoßung des äquatorialen Ethylsubstituenten und den arylischen Substituenten der Schutzgruppe im anderen Übergangszustand **TS2-RE** aufgewogen (Abbildung 11). Während sich die

beobachtete hohe Enantioselektivität der beiden Diastereomerenpaare gut in den berechneten Aktivierungsenergien widerspiegelt, versagen die Berechnungen bei der Vorhersage des bevorzugten Diastereoisomers: experimentell ist das *E*-Produkt dominierend (*d.r.* 61:39), rechnerisch das *Z*-Produkt ( $\Delta\Delta G^\ddagger = +10 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).



**Abbildung 11:** Berechnete Übergangszustände für die Reaktion von 3*H*-Indol 95 mit Allylboronsäureester (S,S,S,S)-69c: vollständige Strukturen mit den Unterschieden in den Aktivierungsenergien (oben) und vereinfachte Strukturen mit Hervorhebung ausgewählter Bindungslängen (in Å) und sterischen Wechselwirkungen (unten). Die Grafik wurde mit freundlicher Genehmigung des Verlags aus Ullrich *et al.* entnommen.<sup>[1]</sup>

Neben den zuvor betrachteten geschlossenen Übergangszuständen wurden in weiteren DFT-Rechnungen auch offene Übergangszustände mit einbezogen, bei denen es zu keiner direkten Wechselwirkung zwischen dem Stickstoffatom des Indols und dem Bor des Allylierungsreagenzes kommt. Auch wurden weitere andere Dichtefunktionen (bspw. B3LYP-D3BJ, M06-L, TPSS-D3BJ oder  $\omega$ B97X-D) getestet. In beiden Fällen sind keine günstigeren Konformationen für die Übergangszustände gefunden worden.

Die berechneten Unterschiede in den Aktivierungsenergien der jeweils beiden günstigsten Übergangszustände ( $\Delta\Delta G^\ddagger$ ) sind relativ klein und könnten durch schwer modellierbare systemspezifische Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Eine vollständige Übereinstimmung der DFT-Kalkulationen mit den experimentellen Ergebnissen, die bspw. in den Testreaktionen auch immer zwischen *d.r.* 50:50 und 40:60 changieren (vgl.

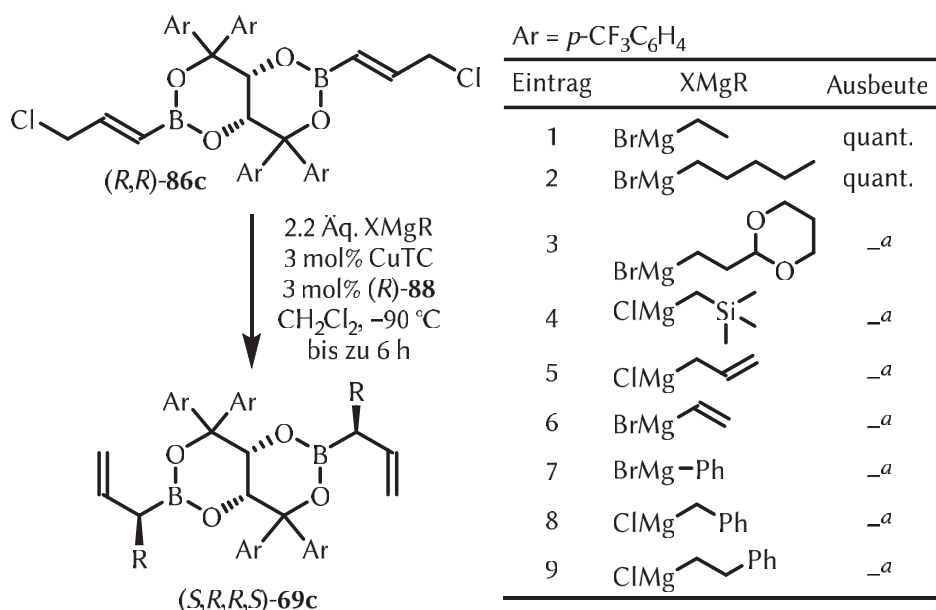
Schema 48), gelingt nicht. Für die Diskriminierung zweier Produkte und die jeweils hohen Enantioselektivitäten liefern die Rechnungen aussagekräftige Erklärungen durch die erhaltenen Strukturen und Aktivierungsenergien der Übergangszustände.

### 3.2.4. Anwendbarkeit der Methode

Nachdem durch die DFT-Rechnungen ein Verständnis für die hohe Enantioselectivität aber vernachlässigbare Diastereoselectivität der Allylierung von Indol **57** mit dem Reagenz **69c** geschaffen wurde, folgten experimentelle Studien, die eine breitere Anwendbarkeit der Methode ermöglichen sollen: sowohl auf Seiten des Nukleophils als auch auf Seiten des Indolelektrophils.

#### 3.2.4.1. Untersuchungen zur Variation des $\alpha$ -Substituenten

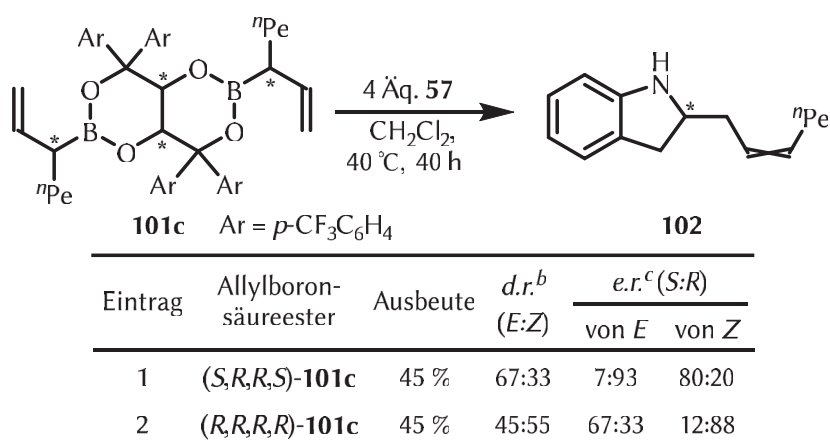
Um ein breiteres Substituentenspektrum bei den  $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern und entsprechend konsekutiv auch an der Doppelbindung in den Homoallylaminen zu adressieren, wurden bei der bereits in Schema 46 beschriebenen kupferkatalysierten allylischen Substitution unterschiedliche Grignardreagenzien eingesetzt (Schema 50). Die verwendete Methode eignet sich – wie unter anderem bereits durch Hall und Mitarbeiter gezeigt – hervorragend um Alkylsubstituenten einzuführen, versagt jedoch bei der Umsetzung von sterisch oder elektronisch anspruchsvolleren Resten.<sup>[105]</sup> Auch kleinere und  $sp^2$ -hybridisierte Grignardreagenzien wie beispielsweise Vinylmagnesiumbromid (Eintrag 6 in Schema 50) führen nicht zur Bildung des gewünschten Produktes.



**Schema 50:** Kupferkatalysierte  $S_N2^{\text{S}}$  an Allylchlorid **86c** mit verschiedenen kommerziell erhältlichen Grignardreagenzien. <sup>a</sup> keine Umsetzung des Eduktes mittels <sup>1</sup>H-NMR in 6 h beobachtet.



Es konnte lediglich der *n*-pentylsubstituierte Allylboronsäureester **101c** erhalten werden, welcher bei Umsetzung mit Indol (**57**) die Homoallylamine **102** liefert (Schema 51). Sowohl Diastereo- als auch Enantioselektivität dieses Allylierungsreagenzes scheinen weniger stark ausgeprägt zu sein denn bei dem ethylsubstituierten Reagenz **69c**; das dominierende Doppelbindungsisomer wird stark enantiomerenangereichert erhalten als das unterlegene. Auf die Konfiguration der erhaltenen Produkte wurde in Analogie zur Stereoselektivität der Allylierungen von Indol (**57**) mit den ethylsubstituierten Allylboronsäureestern **69c** geschlossen.



**Schema 51:** Allylierung von Indol (**57**) mit dem *n*-pentylsubstituierten Boronsäureester **101c**. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol (*S,R,R,S*)- oder (*S,R,R,S*)-**101c** und 0.60 mmol **57** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 40 h bei 40 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC.

### 3.2.4.2. Untersuchungen zur Variation des Indols

Der Einfluss des Elektrophils auf die Reaktion wurde durch die Verwendung von unterschiedlichen 5-substituierten Indolen **103a–f** untersucht (Schema 52). Dabei wurde angenommen, dass eine Substitution in 5-Position den größten elektronischen Einfluss auf die Nukleophilie des Stickstoffes und infolgedessen auf die Reaktivität mit dem Lewis-sauren Boronsäureester hat.<sup>[141]</sup> Die Produkte **104a–d** konnten nach der zuvor etablierten Methode bei Umsetzung mit Boronsäureester (*S,R,R,S*)-**69c** in moderaten Ausbeuten (43–53 %) mit guter bis exzellenter Enantioselektivität (*e.r.* 96:4–99:1) und nahezu ohne Diastereodiskriminierung (*d.r.* ≈50:50) erhalten werden. Die Edukte **103e–f** konnten nicht in die entsprechenden Homoallylamine überführt werden, was sich möglicherweise auf den starken elektronenziehenden Charakter der beiden Substituenten zurückführen lässt.

Reaction scheme showing the allylation of indoles with chiral boronates.

Starting material: **(*S,R,R,S*)-69c** (left) or **(*R,R,R,R*)-69c** (right).

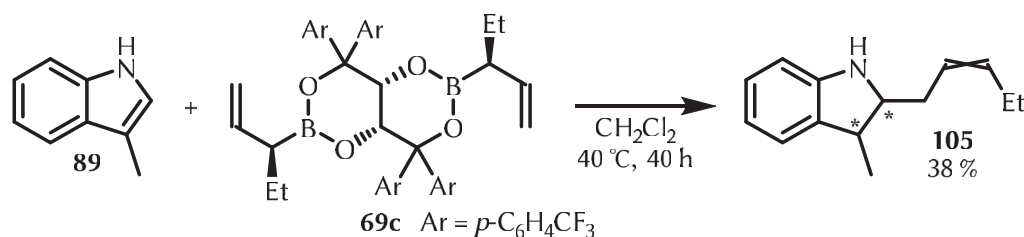
Reagents: 4 Äq. **57** oder **103a-f**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 40 h.

Product: **100** oder **104a-f** (indole derivative).

| Eintrag | Verbindung  | Ausbeute           | <i>d.r.</i> <sup>b</sup><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> <sup>c</sup> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              | Eintrag | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> <sup>c</sup> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |       |
|---------|-------------|--------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|---------|----------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|-------|
|         |             |                    |                                                     | von <i>E</i>                                     | von <i>Z</i> |         |          |                                                     | von <i>E</i>                                     | von <i>Z</i> |       |
| 1       | <b>57</b>   | H                  | 80 %                                                | 48:52                                            | 1:99         | 98:2    | 8        | 76 %                                                | 58:42                                            | 90:10        | 6:94  |
| 2       | <b>103a</b> | Me                 | 40 %                                                | 47:53 <sup>c</sup>                               | 3:97         | 96:4    | 9        | 43 %                                                | 36:64 <sup>c</sup>                               | 91:9         | 8:92  |
| 3       | <b>103b</b> | OMe                | 53 %                                                | 46:54                                            | 3:97         | 96:4    | 10       | 30 %                                                | 34:66                                            | 92:8         | 7:93  |
| 4       | <b>103c</b> | F                  | 46 %                                                | 48:52                                            | 1:99         | 96:4    | 11       | 47 %                                                | 44:56                                            | 83:17        | 8:92  |
| 5       | <b>103d</b> | Br                 | 43 %                                                | 49:51                                            | 2:98         | 98:2    | 12       | 35 %                                                | 46:54                                            | 92:8         | 9:91  |
| 6       | <b>103e</b> | CO <sub>2</sub> Me | Spuren                                              | 49:51                                            | 2:98         | 98:2    | 13       | Spuren                                              | 50:50                                            | 89:11        | 14:86 |
| 7       | <b>103f</b> | NO <sub>2</sub>    | kein Umsatz nach 12 d                               |                                                  |              |         |          |                                                     |                                                  |              |       |

**Schema 52:** Allylierung von unterschiedlich substituierten Indolen. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol (*S,R,R,S*)- oder (*S,R,R,S*)-**69c** und 0.60 mmol **57** oder **103a–f** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 40 h bei 40 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC.

Werden diese Ergebnisse mit jenen der Allylierung mit dem *syn*-Reagenz (*R,R,R,R*)-**69c** verglichen, können schlechtere Ausbeuten und Enantioselektivitäten beobachtet werden. Nichtsdestotrotz können mit dieser Methode alle vier möglichen Produkte von Indolen mit diverser elektronischer Charakter durch den Einsatz der *anti*-Verbindung (*S,R,R,S*)-**69c** oder seinem Enantiomer adressiert werden; Diastereomergemische können chromatographisch getrennt und enantiomerenreine Homoallylamine isoliert werden. Die Umsetzung von **69c** mit 3-substituierten Indolen wie dem Naturstoff Skatol (**89**) liefert aufgrund der vernachlässigbaren Diastereoselektivität der gezeigten Methode ein komplexes Produktgemisch **105** von chromatographisch nicht-trennbaren Stereoisomeren in einer durchschnittlichen Ausbeute von 38 % (Schema 53); die Bildung von 8 Stereoisomeren wäre maximal möglich.



**Schema 53:** Allylborierung von Skatol (**89**) mit dem tetraolbasierten Boronsäureester **69c**.



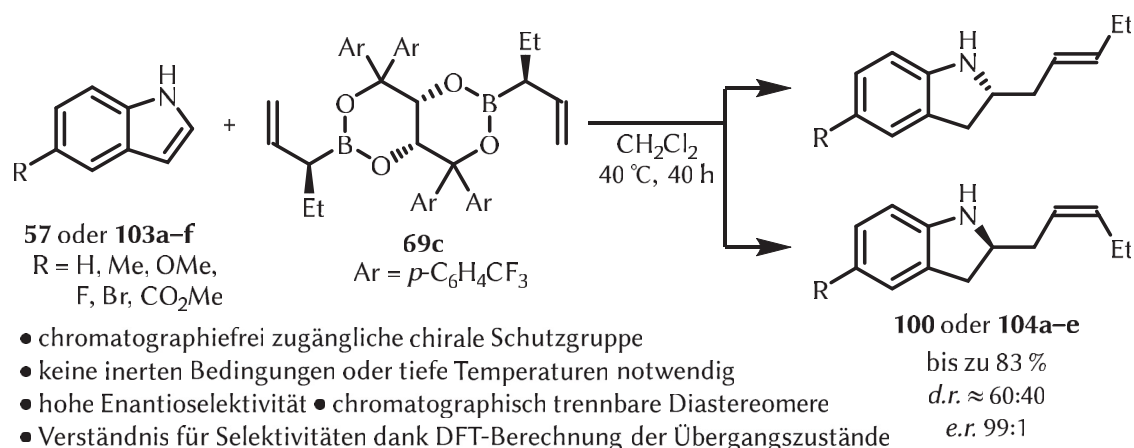
### 3.3. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt der Arbeit konnte eine direkte Methode zur Allylierung von Indolen mit dem lagerstabilen Boronsäureester **69c** etabliert werden. Obwohl die Umsetzung von unterschiedlich substituierten Indolen nur mit vernachlässigbarer Diastereoselektivität verläuft, werden exzellente Enantioselektivitäten (bis zu *e.r.* 99:1) für alle vier möglichen Homoallylamine bei der jeweiligen Verwendung der beiden *anti*-Allylboronsäureester *anti*-**69c** beobachtet. Die Diastereomerengemische können dabei chromatographisch (MLPC oder HPLC) getrennt werden.

Die überraschende Stereoselektivität konnte mit DFT-Berechnungen der Strukturen und relativen freien Aktivierungsenergien der relevanten Übergangszustände rationalisiert werden. Während die Diastereoselektivität für das *syn*-Reagenz (*S,S,S,S*)-**69c** wahrscheinlich aufgrund spezifischer Lösungsmittel-Reagenz-Wechselwirkungen schwer modellierbar ist, konnten die Selektivitäten des *anti*-Allylboronsäureesters (*S,R,R,S*)-**69c** gut durch sesselförmige Übergangszustände dargestellt werden. Die berechneten relativen Aktivierungsenergien  $\Delta\Delta G^\ddagger$  stimmen gut mit den experimentellen Beobachtungen überein.

Basierend auf der relativ breiten Toleranz von verschiedenen funktionellen Gruppen, könnte eine Anwendung des beschriebenen Allylierungsprotokolls in der Naturstofftotal-synthese ins Auge gefasst werden; aufgrund der mangelnden Diastereoselektivität muss hier jedoch eine Zielstruktur im Fokus liegen, bei der beide (oder alle vier) Stereoisomere von Interesse sind.

## Synopsis: Allylierung von Indolen



- Es wurden die literaturbekannten Allylboronsäureester **69a–c** im Multi-Gramm-Maßstab synthetisiert, wobei für den ersten Schritt eine Möglichkeit zur Reinigung mittels Umkristallisation entwickelt wurde; die Schutzgruppe ist entsprechend chromatographiefrei zugänglich.
- Die Reaktivität der Allylierungsreagenzien gegenüber Indol wurde mithilfe von  $^1\text{H}$ -NMR-Kinetiken charakterisiert und die Reaktionsbedingungen auf eine hohe Selektivität hin optimiert.
- Die Stereoselektivität der Reaktion wurde durch Verwendung der vier möglichen Allylboronsäureester **69c** untersucht und die überraschende, vernachlässigbare Diastereoselektivität durch Berechnung der Übergangszustände und deren Aktivierungsenergien rationalisiert.
- Versuche zur Einführung von anderen  $\alpha$ -Substituenten neben Alkylresten für Allylboronsäureester der Form **69c** misslangen.
- Die Umsetzung von 5-substituierten Indolen zeigen die gleichen Ergebnisse wie Indol (**57**): keine Diastereo- aber hohe Enantioselektivität.

## 4. Imine in Allylborierungen

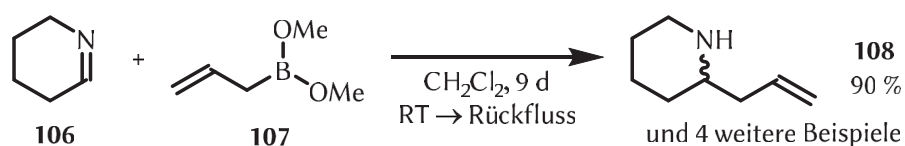
*Sometimes it's easy to forget  
that we spend most of our time  
stumbling around in the dark.*

Josh Singer, Tom McCarthy  
aus dem Spielfilm »Spotlight«

### 4.1. Kenntnisstand

Die Allylborierung von Iminen hat im Gegensatz zu jenen von Aldehyden und Ketonen weitaus weniger Aufmerksamkeit genossen, obwohl die korrespondierenden enantiomerenreinen Homoallylamine ebenfalls wichtige Zwischenprodukte in der Synthese von Natur- und Wirkstoffen darstellen.<sup>[142-144]</sup> Imine dienten aufgrund ihrer – im Vergleich zu ihren Sauerstoff-Analoga – erhöhten Reaktivität schon früh als Substrate für Allyladitionen; rein borbasierte Methoden sind jedoch nur einige bekannt und diese synthetische Lücke wurden in den letzten zwei Dekaden durch die Übergangsmetallkatalyse geschlossen.

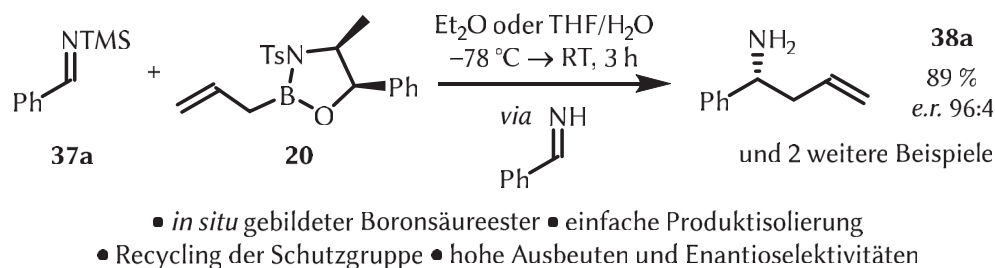
Die erste Allylborierung von Iminen wurde 1983 durch Hoffmann und Mitarbeiter beschrieben. Sie verwendeten den achiralen Boronsäureester **107** und konnten  $\Delta^1$ -Piperidein (**106**) unter harschen Bedingungen in sehr guter Ausbeute zum korrespondierenden Homoallylamin **108** umsetzen.<sup>[145]</sup>



**Schema 54:** Allylborierung von  $\Delta^1$ -Piperidein **106** mit dem Boronsäureester **107**.

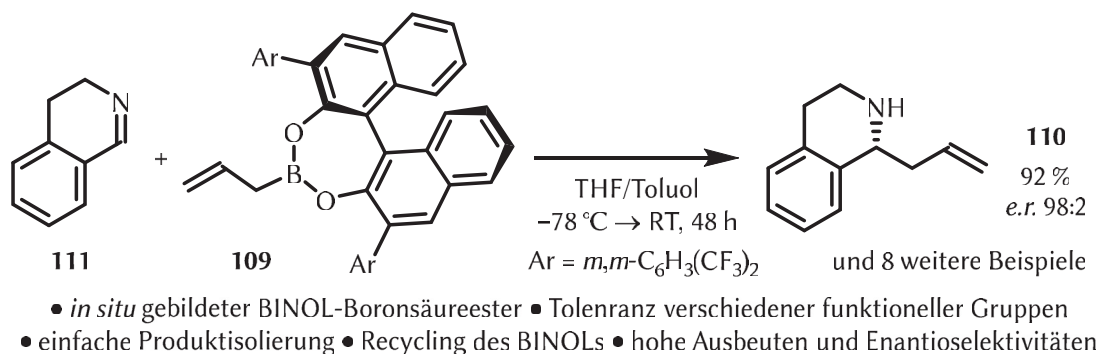
Wird der Fokus auf enantioselective Zugänge zu Homoallylaminen gelegt, die sich keiner Transmetallierung vom Allylboronsäureester-Präkursor auf reaktivere Spezies mit Kupfer,<sup>[146]</sup> Zink,<sup>[147-149]</sup> Indium<sup>[150]</sup> oder Lewis-Säure-unterstützten Protokollen mit Natrium- oder Zinkalkoholaten<sup>[74-76]</sup> bedienen, fällt auf, dass nur eine Handvoll Methoden zur Allylierungen von Iminen mit Boronsäureestern dokumentiert sind.

Im Jahre 1997 zeigte die Gruppe um Itsuno die erste enantioselective Allylboration acyclischer Imine mit einem von (–)-Norephedrin (**35**) abgeleiteten Boronsäureester **20**.<sup>[48]</sup> Brown und Mitarbeiter konnten später zeigen, dass jedoch nicht die direkte Allylierung des TMS-geschützten Imines **37a** erfolgt, sondern erst nach Hydrolyse das *in situ* geformte unsubstituierte Imin umgesetzt wird.<sup>[151]</sup> Beide Gruppen beobachteten die gleiche hohe Ausbeuten (89 %) und Enantioselectivität (*e.r.* 96:4) in ihren Experimenten (Schema 55).



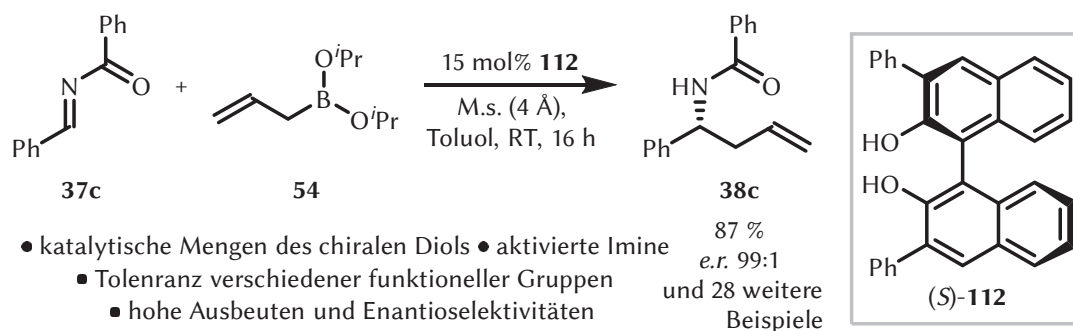
**Schema 55:** Enantioselective Synthese von Homoallylamin **38** mit vom (–)-Norephedrin (**35**) abgeleiteten Allylborsäureester **20**.

Ein selektiver Zugang zu Homoallylaminen cyclischer Imine wurde 2006 von Chong und Mitarbeitern etabliert, in dem sie ebenfalls einen *in situ* dargestellten Boronsäureester **109** verwendeten (Schema 56). Hierbei ist die Substitution des BINOL-Gerüsts in 3,3'-Position von besonderer Bedeutung um eine hohe Stereoinduktion der Schutzgruppe zu befördern; dies zeigten sie auch bereits bei der Anwendung für Ketone, welche eine umgekehrte Stereoinduktion erfährt (vgl. Schema 14).<sup>[50]</sup> Nach einer einfachen Säure-Base-Extraktion konnten sie sowohl das Produkt **110** als auch die BINOL-Schutzgruppe isolieren, die somit für eine neuerliche Umsetzung zur Verfügung steht. Die Ausbeute und Selektivität des Protokolls sind bei der Verwendung von 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) hervorragend. Aufgrund der Toleranz unterschiedlicher funktioneller Gruppen war ihnen auch die Anwendung der Methode in der Totalsynthese einiger Alkaloide möglich.<sup>[152]</sup>



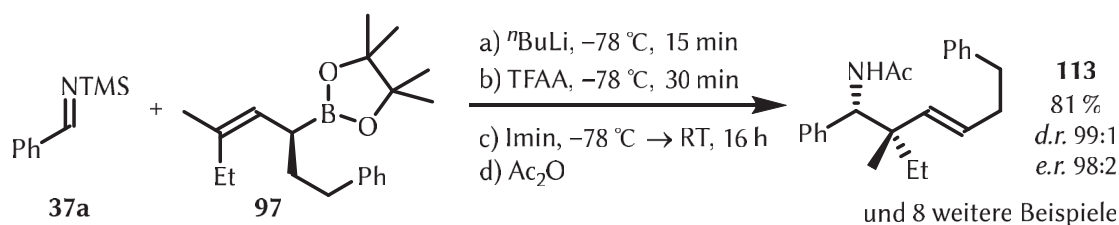
**Schema 56:** Allylierung cyclischer Imine mit vom (*S*)-BINOL abgeleiteten Boronsäureester **109**.

Bei der Verwendung aktivierter Acylimine gelang der Gruppe um Schaus 2007 die erste katalytische enantioselective Allylborierung (Schema 57). Zum Einsatz kommt die von BINOL abgeleitete chirale Schutzgruppe **112** in 15 mol%. Die Methode kann für unterschiedlich substituierte – sowohl elektronenreiche als auch elektronendefizitäre Aryl- und Alkylsubstituenten mit diversem sterischen Anspruch werden akzeptiert – Aldimine verwendet werden und liefert stets gute Ausbeuten (81–91 %) und hervorragende Enantioselectivitäten (*e.r.* 95:5–99.5:0.5).<sup>[153]</sup>



**Schema 57:** Katalytische asymmetrische Allylborierung von Acyliminen wie Verbindung **37c** mit dem BINOL-Derivat **112**.

Konträr hierzu entwickelte die Gruppe um Aggarwal eine Methodik, bei der die Reaktivität des Allyldonors gesteigert wird, indem dieser *in situ* in einen Borinsäureester überführt wird – wie bereits für Ketone (Schema 37) und Indol (Schema 43) illustriert. Es können dabei ausgewählte komplexe Allylfragmente auf unterschiedliche Aldimine, Ketimine und cyclische Imine übertragen werden; es werden moderate bis gute Ausbeuten (48–91 %) bei hervorragenden Stereoselektivitäten (*e.r.* >97:3) beobachtet.<sup>[110]</sup> Die Limitationen wie der begrenzte Zugang zu den stabilen  $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern und der komplexen Reaktionsführung verhinderten bisher eine breite Anwendung in der Natur- und Wirkstoffsynthese.

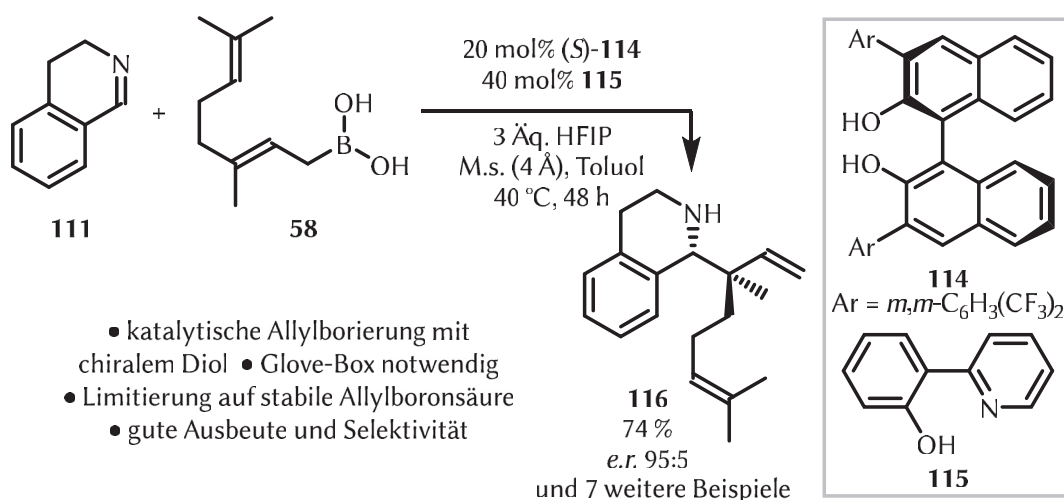


- begrenzter Zugang zu stabilen  $\alpha$ -chiralen Pinakol-Boronsäureestern • komplexe Reaktionsführung
- Glove-Box notwendig • große Substratbreite • hohe Diastereo- und Enantioselectivitäten

**Schema 58:** Allylborierung von Iminen mithilfe eines *in situ* geformten Borinsäureesters.

Auch Szabó und Mitarbeiter beschäftigten sich 2016 neben der Allylborierung von Indol (Schema 23 und Schema 44) auch mit jener von verschiedenen 3,4-Dihydroisochinolin.

Dabei mussten im Vergleich elaboriertere Reaktionsbedingungen gefunden werden: es kommt ein anderes BINOL-Derivat **114** statt **56** als Katalysator, Hexafluorisopropanol statt Methanol als Additiv sowie 2-(2-Pyridyl)phenol (**115**) als Cokatalysator zum Einsatz. Für den Cokatalysator wurde zuvor eine Interaktion mit den Lewis-sauren Boratomen festgestellt,<sup>[154]</sup> die hier wahrscheinlich den katalytischen Turnover erhöht, indem er das chirale Diol **114** nach der Reaktion vom Homoallylamin **116** verdrängt. Die Ausbeuten sind stets mindestens moderat (42–97 %) und die Selektivitäten gut bis hervorragend (*e.r.* 91:9–98:2).<sup>[68]</sup>



**Schema 59:** Asymmetrische Allylborierung von cyclischen Iminen unter der Katalyse des BINOLs **114** mit 2-(2-Pyridyl)phenol (**115**) und HFIP.

## 4.2. Ergebnisse und Diskussion

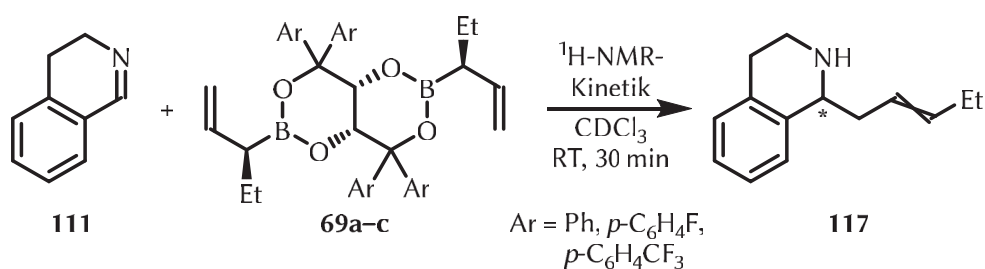
Ausgehend von den Erkenntnissen der Allylborierungen von Indolen (s. Abschnitt 3.2) wurde die Etablierung einer Methode zur Transformation von Iminen in ihre korrespondierenden Homoallylamine als nächstes ins Auge gefasst. Bestärkt durch die erfolgreiche Adaption der Methodik von Aldehyden und Ketonen auf Indole könnte auch die Anwendung in der direkten Iminallylierung realisierbar sein;<sup>[1, 112-114]</sup> hierfür wurden die tetraolbasierten Allylierungsreagenzien in Betracht gezogen, deren Synthese bereits zuvor beschrieben wurde (s. Abschnitt 3.2.1).

### 4.2.1. Allylborierungen von cyclischen Iminen

Zunächst wurde die Reaktivität der unterschiedlichen Allylboronsäureester **69a–c** hinsichtlich der Umsetzung mit dem cyclischen Imin 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) unter-

sucht. Die Wahl fiel auf dieses Testsubstrat **111**, da es aufgrund der fixen Z-Konfiguration des Imins gut in einem Zimmerman-Traxler-Modell mit dem Allylierungsreagenz umgesetzt werden könnte und auch in der Literaturanalyse prominent vertreten ist.

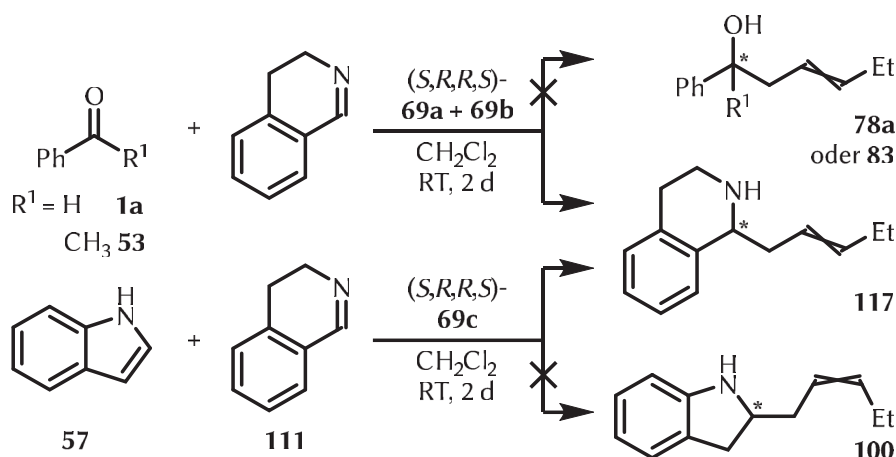
Im Zuge einer Bachelorarbeit<sup>d</sup> wurden diese Reaktivitätsuntersuchungen durchgeführt und zeigten, dass in Kohärenz mit den allgemeinen Nukleophiliebetrachtungen Imine reaktiver sind als ihre Sauerstoffpendants. Folglich genügt für die Umsetzung des cyclischen Aldimines **111** der phenylsubstituierte Allylboronsäureester **69a**.<sup>[3]</sup>



**Schema 60:** Modellreaktion für einen Vergleich der Reaktivitäten der Boronsäureester **69a–c**.

<sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.11 mmol **69a–c** und 0.44 mmol **111** in 1 mL CDCl<sub>3</sub> gelöst, DMF als internen Standard verwendet und Umsatz mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

Auch bei Anwesenheit von mehreren Allyladditionselektrophilen – cyclischem Imin **111** und Carbonylverbindungen **1a** oder **53**– wird stets ausschließlich das Homoallylamin **117** gebildet (Schema 61). Auch im Vergleich zwischen Indol (**57**) und dem cyclischen Aldimin **111** wird nur das vom Imin abgeleitete Produkt **117** beobachtet. Imine sind wie zu erwarten reaktiver in Allyladditionen als Aldehyde, Ketone sowie Indole.

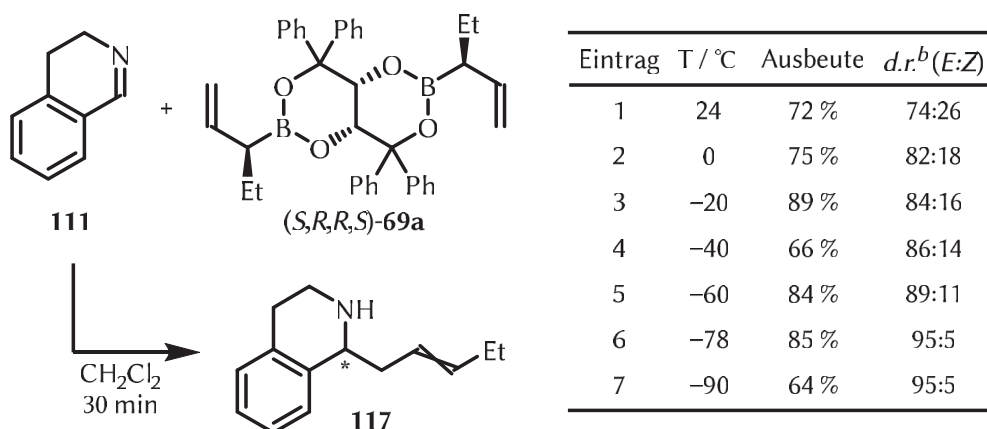


**Schema 61:** Vergleich der Reaktivität unterschiedlicher Allyladditionselektrophile bei der Umsetzung mit den Allylierungsreagenzien **69a–c**.

<sup>d</sup> Die Bachelorarbeit wurde unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation, Patrick Ullrich, von Ching-Yi Choi im Institut für Bioorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.<sup>[3]</sup>

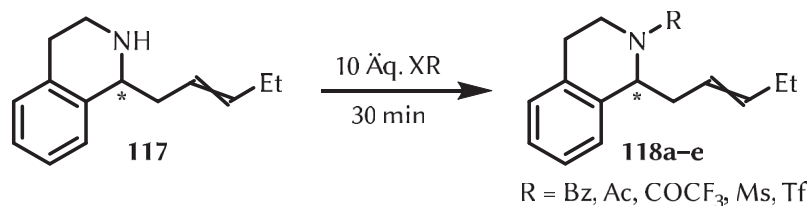
#### 4.2.1.1. Stereochemischer Ausgang der Allylborierung von cyclischen Iminen

Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Temperaturscreening für die Allylborierung von 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) mit dem Allylboronsäureester **69a** durchgeführt (Schema 62), wodurch die Diastereoselektivität der Reaktion von einer mäßigen zu einer hervorragenden (*d.r.* 95:5) gesteigert werden konnte; die Ausbeute ist ebenfalls sehr gut. Als Optimum wurde eine Reaktionstemperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  festgestellt.



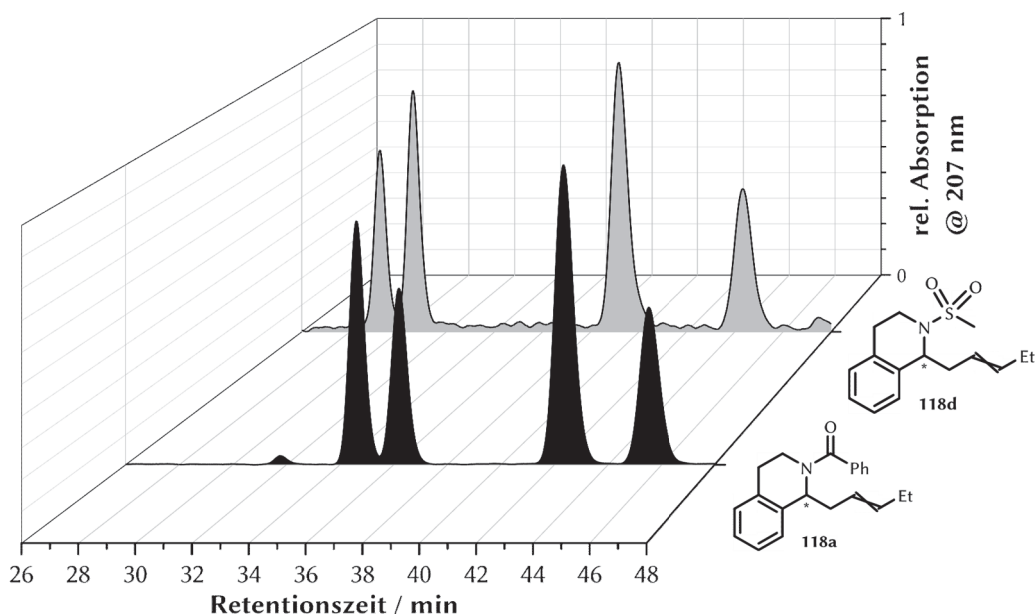
**Schema 62:** Ergebnisse der Testreaktion bei verschiedenen Temperaturen. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol (*S,R,R,S*)-**69a** und 0.60 mmol **111** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  für 30 min bei der angegebenen Temperatur gerührt; vorher erfolgte die Temperierung der Edukte. <sup>b</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$ .

Der Enantiomerenüberschuss der Reaktion sollte mittels Gas- oder Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit chiralen stationären Phasen bestimmt werden. Leider konnte für das Homoallylamin **117** keine passende Methode etabliert werden, sodass eine Derivatisierung des Produktes erforderlich wurde. Das Homoallylamin wurde dabei jeweils für 30 min mit dem entsprechenden Säurechlorid oder -anhydrid umgesetzt (Schema 63) und die Produkte **118a–d** mittels Extraktion isoliert. Sowohl für das benzylierte als auch mesylierte Homoallylamin **118a** und **118d** konnten Trennmethode auf der HPLC erarbeitet werden, deren Chromatogramme in Abbildung 12 dargestellt sind; das benzylierte Produkt **118a** kann beim Absorptionsmaximum von 207 nm mit einem geringeren Basislinienrauschen getrennt werden.



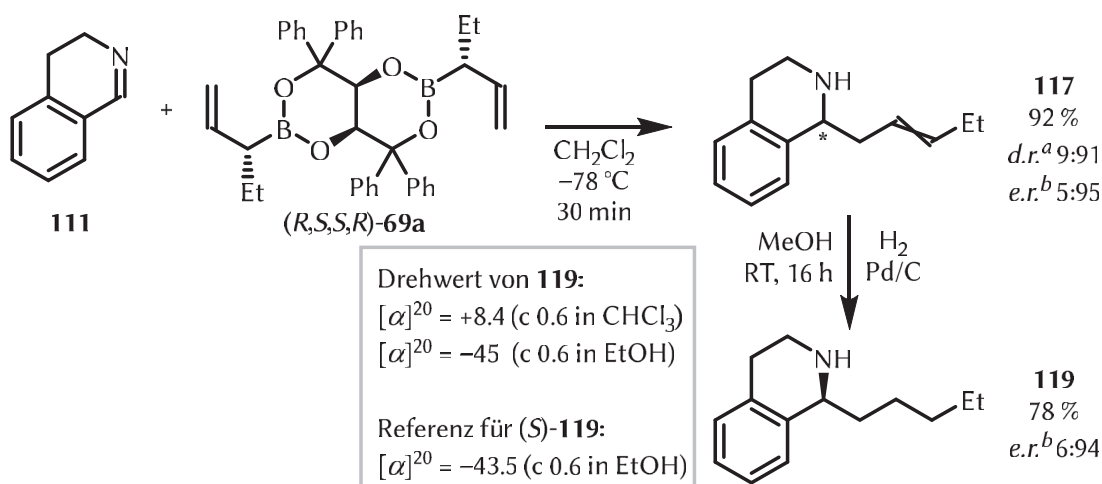
**Schema 63:** Derivatisierung des Homoallylamins **117** mit Säurechloriden oder -anhydriden. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.20 mmol **117** und 10 Äq. Derivatisierungsreagenz für 30 min geschüttelt und mit  $n$ -Heptan extrahiert.





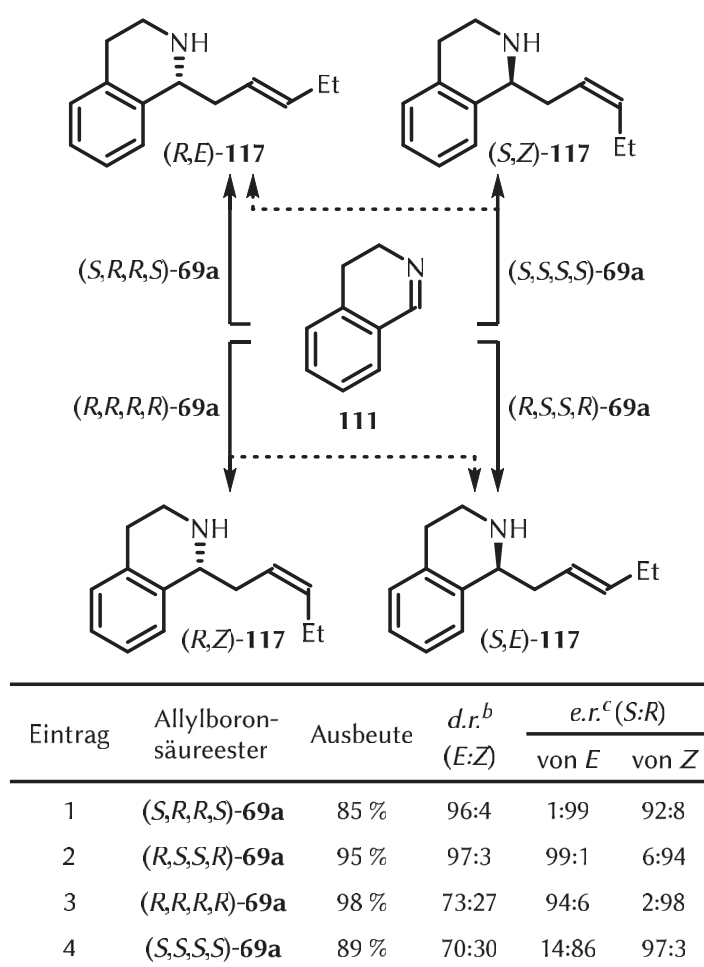
**Abbildung 12:** Chromatogramme des benzoylierten **118a** (schwarz) und mesylierten Produktes **118d** (grau).

Es erfolgte auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration des erhaltenen Homoallylamins **117** durch Reduktion der isolierten Doppelbindung mit Palladium auf Kohle (Schema 64). Durch den Vergleich des Drehwertes des Amins **119** mit literaturbekannten Referenzen zeigte sich, dass – in Übereinstimmung zur Allylierung von Aldehyden,<sup>[112]</sup> Ketonen<sup>[114]</sup> und Indolen<sup>[1]</sup> – die Umsetzung des (*R,S,S,R*)-Reagenzes **69a** bevorzugt das (*S*)-konfigurierte Allylierungsprodukt liefert.<sup>[155]</sup> Interessanterweise kommt es bei der Verwendung eines anderen Lösungsmittels bei der Messung der optischen Rotation zu einem Vorzeichenwechsel ( $-45^\circ$  in Ethanol vs.  $+8.4^\circ$  in Chloroform).

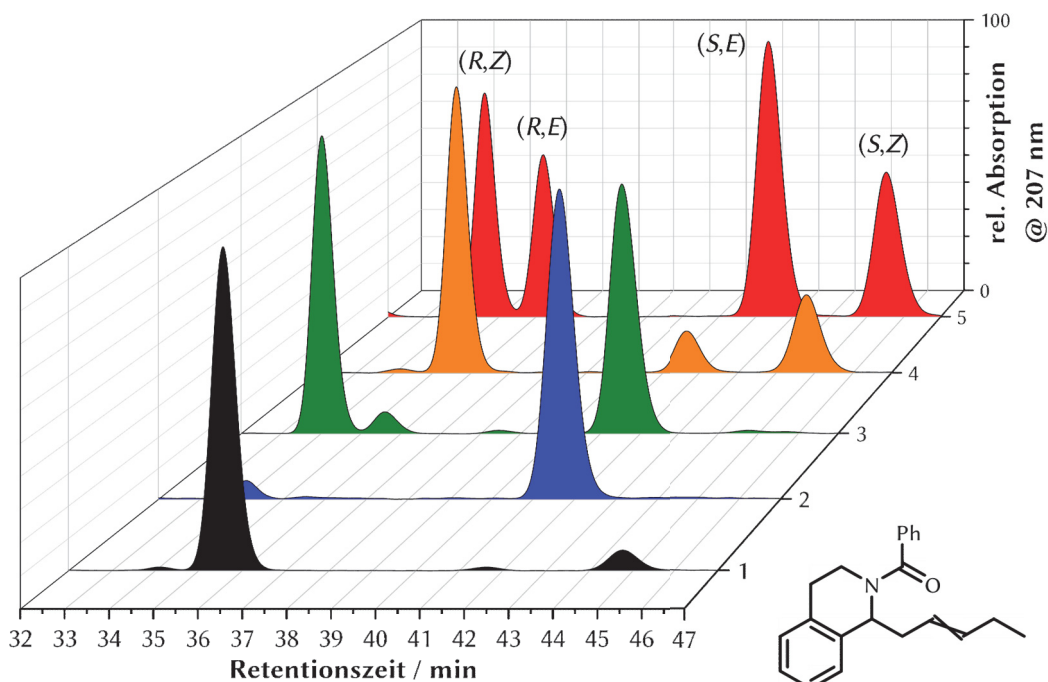


**Schema 64:** Hydrierung des Homoallylamins **117** mit Pd/C, Bestimmung der optischen Rotation des reduzierten Amins **119** in Chloroform und Ethanol sowie Vergleich mit den Ergebnissen.<sup>[155]</sup> <sup>a</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -NMR. <sup>b</sup> bestimmt mittels HPLC.

Werden – analog zum Vorgehen bei den Indolen – nun alle vier zugänglichen stereoisomeren Allylierungsreagenzien **69a** mit dem cyclischen Imin **111** bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (Schema 65), zeigt sich, dass im Besonderen die *anti*-Reagenzien (*S,R,R,S*)- und (*R,S,S,R*)-**69a** die gewünschten Homoallylamine in hohen Ausbeuten und hohen Dia- und Enantioselektivitäten (*d.r.* >95:5, *e.r.* 99:1) liefern. Den Umsetzungen der *syn*-Allylboronsäureester bleiben diese hervorragenden Selektivitäten versagt; es wird – entgegen der Erwartung aus den Allylborationen von Aldehyden – die bevorzugte Bildung der *E*-Homoallylamine mit jenen beobachtet. In Abbildung 13 finden sich die chromatographischen Auftrennungen der benzylierten Produkte **118a**; sowohl der Standard mit allen vier Stereoisomeren als auch die stereospezifischen Transformationsprodukte sind dargestellt.

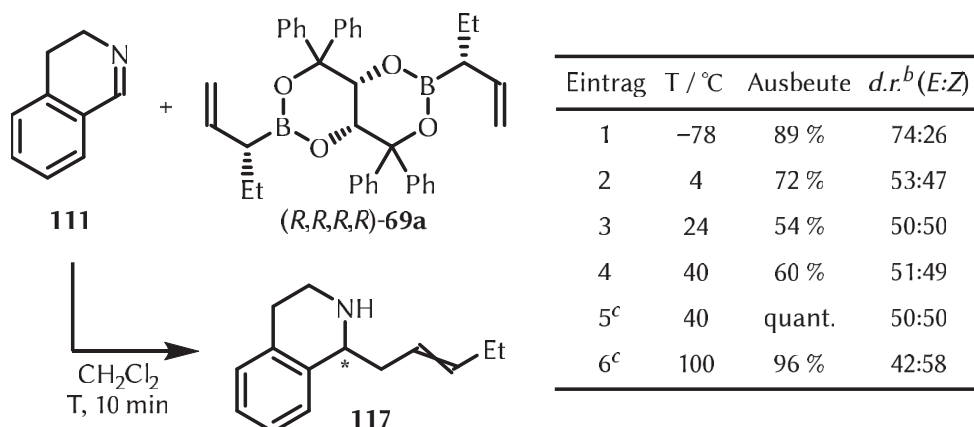


**Schema 65:** Stereochemischer Ausgang der Allylierung von 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) mit dem Allylboronsäureester **69a**. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol **69a** und 0.60 mmol **111** wurden in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  nach vorheriger Temperierung für 10 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H-NMR}$ . <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC nach Derivatisierung mit Benzoylchlorid.



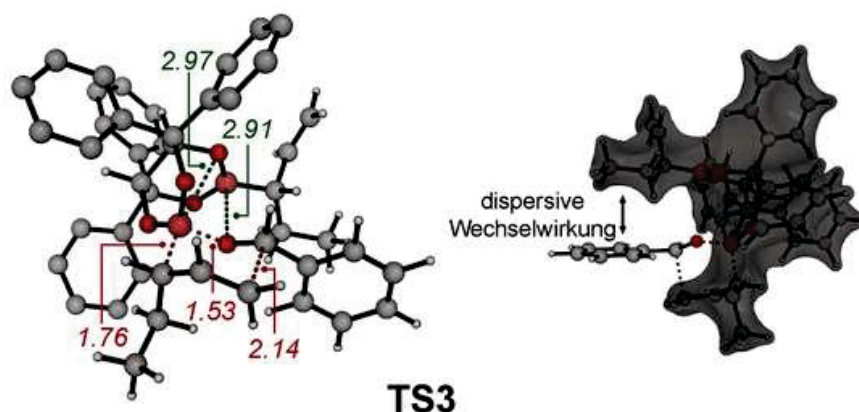
**Abbildung 13:** Chromatogramme der benzylierten Produkte **118a** aus den Allylierungsreaktionen mit den vier unterschiedlich konfigurierten Reagenzien **69a** (vgl. Schema 65): Standard (rot), Produkte der Umsetzung mit (*S,R,R,S*)-**69a** in schwarz, (*R,S,S,R*)-**69a** in blau, (*R,R,R,R*)-**69a** in grün und (*S,S,S,S*)-**69a** in orange.

Die Hypothese, dass sich durch eine Temperaturerhöhung die Population eines anderen Übergangszustandes herbeiführen lässt, wurde experimentell untersucht (Schema 66). Die Einträge 1–4 illustrieren, dass sich mit Steigerung der Temperatur eine Gleichverteilung der beiden möglichen Diastereoisomere einstellt. Wird zu einem unpolaren Lösungsmittel gewechselt (Eintrag 5–6), zeigt sich eine Verschiebung des Diastereomerenverhältnisses auf die Seite der gewünschten (*Z*)-Homoallylamine.



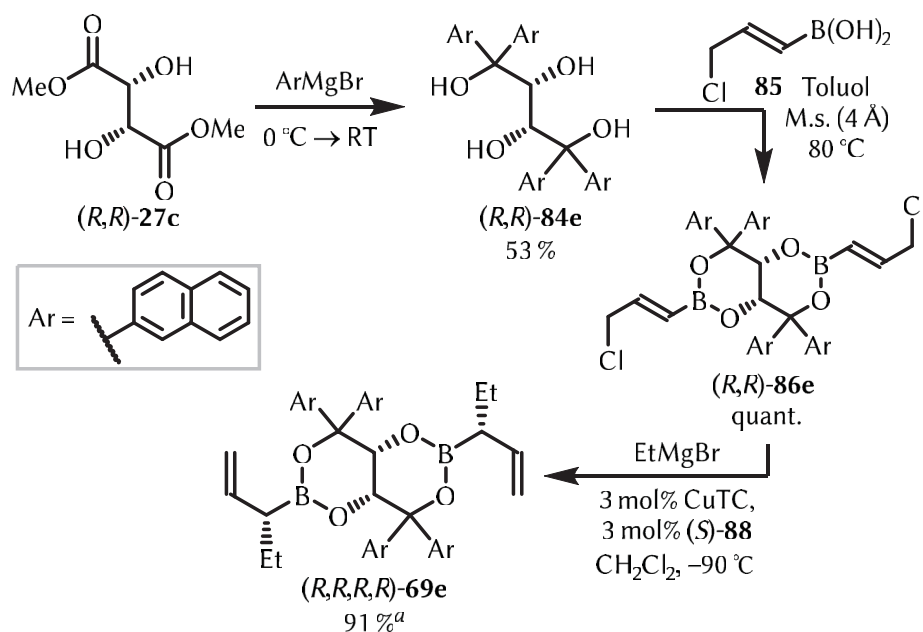
**Schema 66:** Ergebnisse der Testreaktion bei verschiedenen Temperaturen. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol (*R,R,R,R*)-**69a** und 0.60 mmol **111** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach vorheriger Temperierung für 10 min bei der angegebenen Temperatur gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> statt CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet.

Als weiterer Untersuchungsaspekt sollte die für die Allylierung von Aldehyden postulierte dispersive Wechselwirkung, wie sie in Abbildung 14 durch Brauns *et al.* beschrieben wurde,<sup>[112]</sup> durch die Einführung von Naphthylsubstituenten gesteigert und deren Effekt auf den stereochemischen Ausgang der Reaktion ermittelt werden.



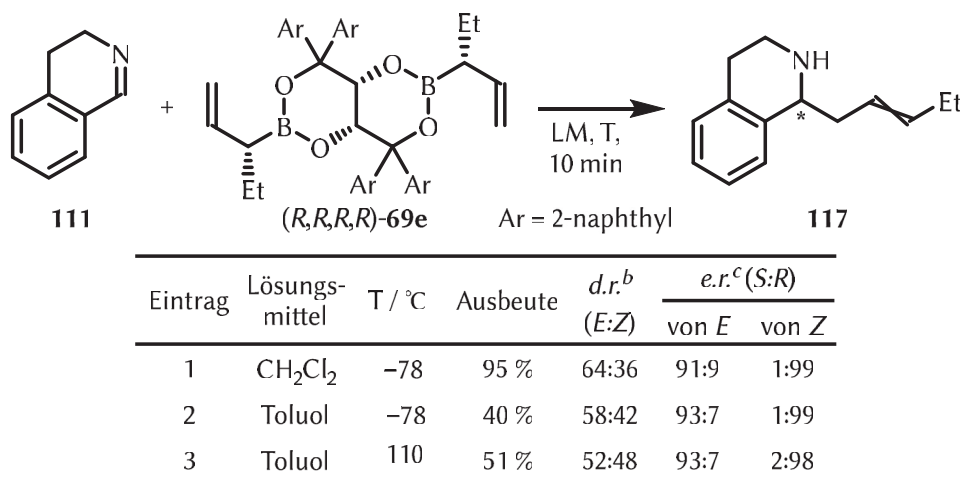
**Abbildung 14:** Berechneter Übergangszustand TS3 (mit *syn*-Allylboronsäureester 69a) mit ausgewählten Bindungslängen (in Å) sowie eine perspektivische Darstellung zur besseren Visualisierung der dispersiven Stabilisierung für TS3. Die Grafik wurde mit freundlicher Genehmigung des Verlags aus Brauns *et al.* entnommen.<sup>[112]</sup>

Es erfolgte die Synthese des entsprechenden Allylierungsreagenzes 69e nach der etablierten Sequenz (Schema 67). Für alle Schritte konnten auch für die naphthylsubstituierten Reagenzien vergleichbare Ausbeuten zu jenen der anders substituierten Verbindungen 69a–c beobachtet werden (vgl. Schema 46).



**Schema 67:** Synthese der Verbindungen 69e (entspricht der Sequenz in Abschnitt 3.2.1). <sup>a</sup> nur ein Regio- und Diastereoisomer wurden mittels NMR nachgewiesen (*d.r.* >95:5).

In der Allylborierung führt die gesteigerte Elektronendichte der aromatischen Substituenten in *syn*-Verbindung **69e** nicht zum gewünschten Effekt einer signifikanten Bildung des (*Z*)-Homoallylamins **117** (Schema 68); es konnte jedoch eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses erzielt werden. Auch eine Temperaturerhöhung resultiert nur in einer Nivellierung der Diastereoselektivität für die Allylborierung des 3,4-Dihydroisochinolins (**111**) mit dem naphthylsubstituierten Boronsäureester **69e** (*d.r.* 52:48) – im Gegensatz zum phenylsubstituierten Reagenz **69a** (*d.r.* 42:58, Eintrag 6 in Schema 66).



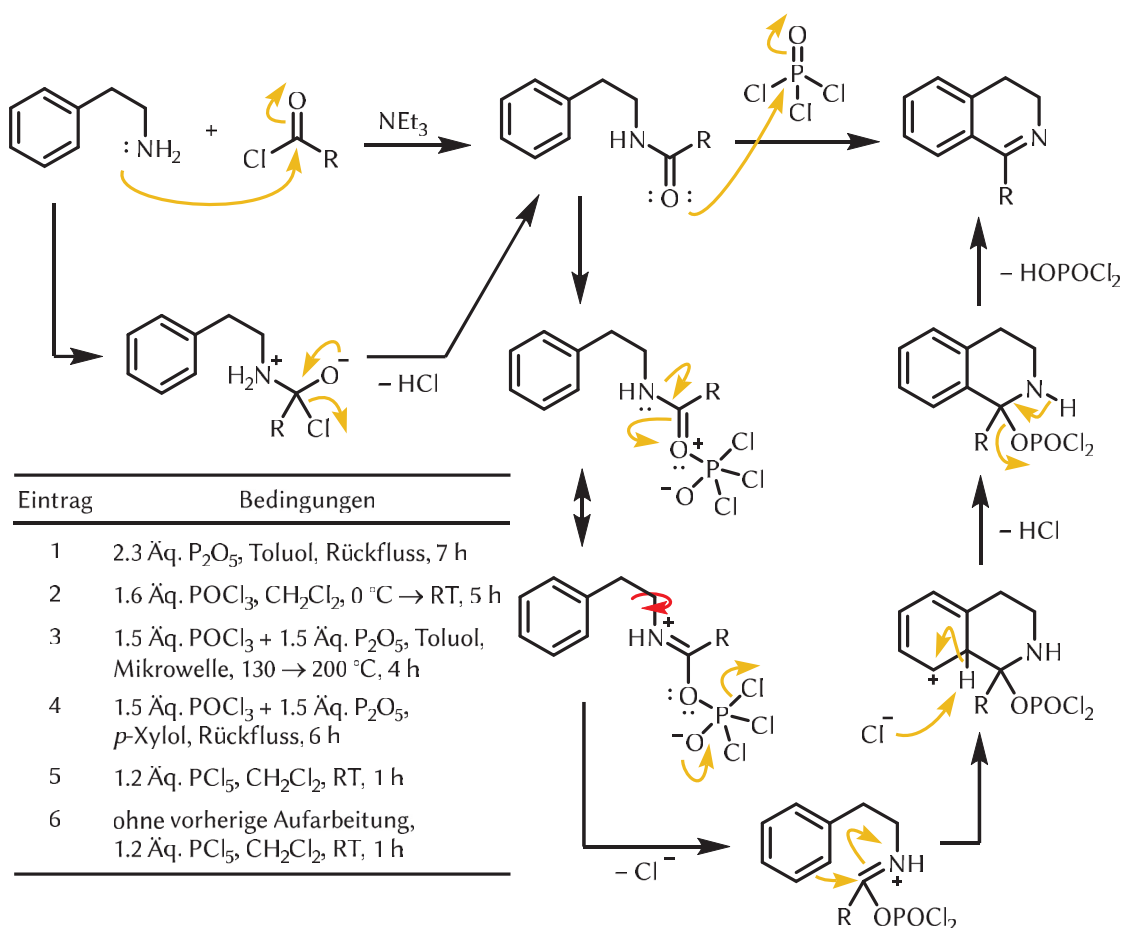
**Schema 68:** Ergebnisse der Testreaktion bei verschiedenen Temperaturen. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol (*R,R,R,R*)-**69e** und 0.60 mmol **111** im angegebenen Lösungsmittel für 10 min bei der angegebenen Temperatur gerührt; vorher erfolgte die Temperierung der Edukte. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC nach Derivatisierung mit Benzoylchlorid.

Es lässt sich für die Allylborierung des cyclischen Imins **111** festhalten, dass mit den *anti*-Boronsäureestern (*S,R,R,S*)- und (*R,S,S,R*)-**69a** bei -78 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> selektiv das (*R,E*)- beziehungsweise (*S,E*)-Homoallylamin **117** in sehr guten Ausbeuten liefert (≥85 %, *d.r.* ≥96:4, *e.r.* 99:1). Die Selektivität der *syn*-Boronsäureester **69a** liegt ebenfalls auf der Seite des jeweiligen (*E*)-Homoallylmins **117**; sowohl sie Ausbeuten wie Selektivitäten sind jedoch durchweg schlechter als jene der *anti*-Verbindungen.

#### 4.2.1.2. Anwendungsbreite auf verschiedene cyclische Imine

Basierend auf den vorangegangenen beschriebenen Erkenntnissen wurde die etablierte Methode auf unterschiedliche cyclische Imine – sowohl Aldimine mit dem Reagenz **69a** als auch Ketimine mit **69b** – angewandt. In einem ersten Abschnitt werden die verschiedenen Synthesemethoden für cyclische Imine vorgestellt; anschließend wird deren Umsetzung mit den Allylboronsäureestern **69a** und **69b** nach der zuvor etablierten Methode gezeigt.

Die Synthese der zu untersuchenden Isochinoline gelang über die Bischler-Napieralski-Sequenz (Schema 69),<sup>[156]</sup> wobei nach der Acylierung des Phenylethylamins **120** mit Phosphorylchlorid die Bildung eines Iminiumions stattfindet. Der anschließende nukleophile Angriff des aromatischen  $\pi$ -Systems unter Cyclisierung wird gefolgt von der Rearomatisierung und Dehydratisierung zu den gewünschten cyclischen Iminen.

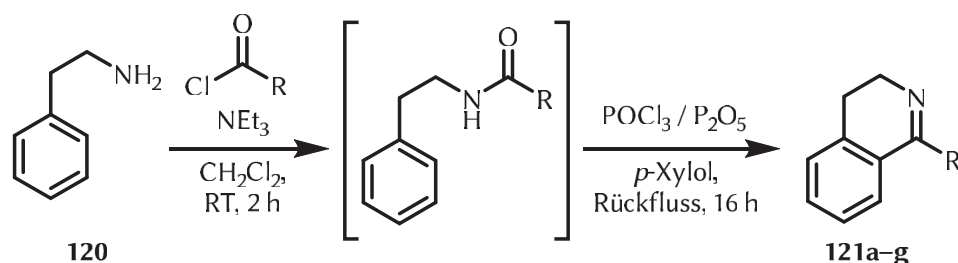


**Schema 69:** Mechanismus der Bischler-Napieralski-Synthese von 3,4-Dihydroisochinolinen und Screening der passenden Reaktionsbedingungen.

Im Zuge dessen wurden auch unterschiedliche literaturbekannte Reaktionsbedingungen für die Reaktion untersucht.<sup>[157-160]</sup> Es zeigte sich, dass Eintrag 4 das beste Resultat liefert: dabei erfolgt erst die Synthese des Amids, anschließend die Cyclisierung mittels eines Gemischs aus Polyphosphorsäure und Phosphorylchlorid und die Produktisolierung durch eine einfache Säure-Base-Extraktion. Die Durchführung in einem Ein-Topf-Verfahren war nicht erfolgreich.

Die Ergebnisse der Bischler-Napieralski-Reaktionen (nach den in Eintrag 4 beschriebenen Reaktionsbedingungen) sind für die unterschiedlich substituierten 3,4-Dihydroiso-

chinoline **121a–g** in Schema 70 dargestellt, es können sowohl alkyl- als auch arylsubstituierte Produkte erhalten werden. Bei der Darstellung von Ketimin **121g** wurde Oxalsäuremethylesterchlorid eingesetzt, der Methylester hydrolysierte unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen, sodass ein Produkt mit der freien Säuregruppe erhalten werden konnte.

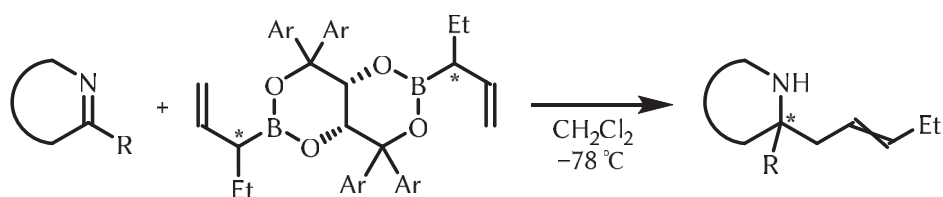


| Eintrag | Verbindung                    | Ausbeute |
|---------|-------------------------------|----------|
| 1       | <b>121a</b> Me                | 74 %     |
| 2       | <b>121b</b> Et                | 96 %     |
| 3       | <b>121c</b> <i>i</i> Pr       | 33 %     |
| 4       | <b>121d</b> <i>t</i> Bu       | 43 %     |
| 5       | <b>121e</b> Ph                | 69 %     |
| 6       | <b>121f</b> 2-furyl           | 98 %     |
| 7       | <b>121g</b> CO <sub>2</sub> H | 22 %     |

**Schema 70:** Synthese unterschiedlich 1-substituierter 3,4-Dihydroisochinoline über die Bischler-Napieralski-Reaktion. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 5 mmol **120** und 6 mmol des Säurechlorids mit 6 mmol Triethylamin in 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, Ansatz durch Wasserzugabe gequencht und Zwischenprodukt extrahiert; Intermediat in 20 mL *p*-Xylol mit 10 mmol POCl<sub>3</sub> und etwa 10 mmol Polyphosphorsäure über Nacht bei 138 °C gerührt; die Produktisolierung erfolgte meist mittels Säure-Base-Extraktion. Die Synthesen wurden unter Anleitung des Autors durch den Auszubildenden Max Schlamkow durchgeführt.

Sowohl die auf dieser Route dargestellten cyclischen Ketimine **121a–g** als auch 3,3-Dimethylindolenin (**122**) wurden der zuvor etablierten Methode zur Allylborierung cyclischer Imine unterworfen. In einem ersten Schritt erfolgte die Darstellung der racemischen Standards der diastereomeren Homoallylamine mittels eines 1:1:1:1-Gemisches der vier zugänglichen Allylboronsäureester. In Analogie zur Umsetzung von Aldehyden und Ketonen konnte das Reagenz **69a** für cyclische Aldimine und Boronsäureester **69b** für Ketimine angewandt werden.<sup>[112–114]</sup> Oft war die Derivatisierung der erhaltenen Homoallylamine mit Benzoylchlorid nötig, um eine passende Trennmethode auf einer HPLC mit chiralem Säulenmaterial zu erreichen. Im Anschluss wurden die verschiedenen cyclischen Imine nach einer 30minütigen Temperierung bei –78 °C stereoselektiv mit den enantiomerenreinen Allylboronsäureestern **69a** oder **b** umgesetzt (Schema 71).





| Eintrag | Imin        | Struktur / R      | Allylierungs-<br>reagenz       | Reaktions-<br>dauer | Produkt                     | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup> | <i>e.r.</i> <sup>c</sup> |
|---------|-------------|-------------------|--------------------------------|---------------------|-----------------------------|----------|--------------------------|--------------------------|
| 1       | <b>122</b>  |                   | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | 5 min               | ( <i>S,Z</i> )- <b>123</b>  | 95 %     | 38:62                    | 99:1                     |
| 2       | <b>122</b>  |                   | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | 5 min               | ( <i>S,E</i> )- <b>123</b>  | 74 %     | 69:31                    | 97:3                     |
| 3       | <b>121a</b> |                   | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 4       | <b>121a</b> |                   | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69b</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 5       | <b>121a</b> |                   | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 5 d                 | ( <i>R,E</i> )- <b>124a</b> | 80 %     | 90:10                    | <1:99                    |
| 6       | <b>121a</b> | Me                | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69c</b> | 5 d                 | ( <i>S,E</i> )- <b>124a</b> | 67 %     | 70:30                    | >99:1                    |
| 7       | <b>121b</b> | Et                | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 5 d                 | ( <i>R,E</i> )- <b>124b</b> | 91 %     | 90:10                    | 15:85                    |
| 8       | <b>121b</b> | Et                | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69c</b> | 5 d                 | ( <i>S,E</i> )- <b>124b</b> | 88 %     | 92:8                     | 93:7                     |
| 9       | <b>121c</b> | <i>i</i> Pr       | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 10      | <b>121d</b> | <i>t</i> Bu       | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 11      | <b>121e</b> | Ph                | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69b</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 12      | <b>121e</b> | Ph                | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 13      | <b>121f</b> | 2-furyl           | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |
| 14      | <b>121g</b> | CO <sub>2</sub> H | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | 10 d                | kein Umsatz beobachtet      |          |                          |                          |

**Schema 71:** Stereochemischer Ausgang der Allylierung verschiedener cyclischer Imine. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.10 mmol **69** und 0.22 mmol Imin in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nach vorheriger Temperierung für 30 min bei –78 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> des Hauptdiastereomers, bestimmt mittels HPLC nach Derivatisierung mit Benzoylchlorid.

Neben 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) konnte auch das cyclischen Aldimine **122** innerhalb weniger Minuten in die korrespondierenden Homoallylamine überführt werden (Eintrag 1–2). Bei Umsetzung von 3,3-Dimethylindolenin (**122**) mit (*S,R,R,S*)-**69a** lässt sich interessanterweise eine andere Diastereoselektivität – die schwach ausgeprägte Bevorzugung des (*Z*)- gegenüber des (*E*)-konfigurierten Homoallylamins **123** – beobachten (Eintrag 3). Im Vergleich zur Indolallylierung (Abschnitt 3.2.3.1), bei der dieselben Übergangszustände nur ohne die beiden  $\alpha$ -ständigen Methylsubstituenten am Imin durchlaufen werden, ist auffällig, dass hier ebenfalls nur marginale Diastereomeren- und hervorragende Enantiomerenüberschüsse erreicht werden. Wahrscheinlich lässt sich dies auf die direkte Nachbarschaft des aromatischen  $\pi$ -Systems an dem Stickstoffatom zurückführen; bei dem 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) sind der Aromat und das Imin hingegen über eine (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Brücke verknüpft. Neben dem Einfluss dieses *Spacers* könnten auch die bei-



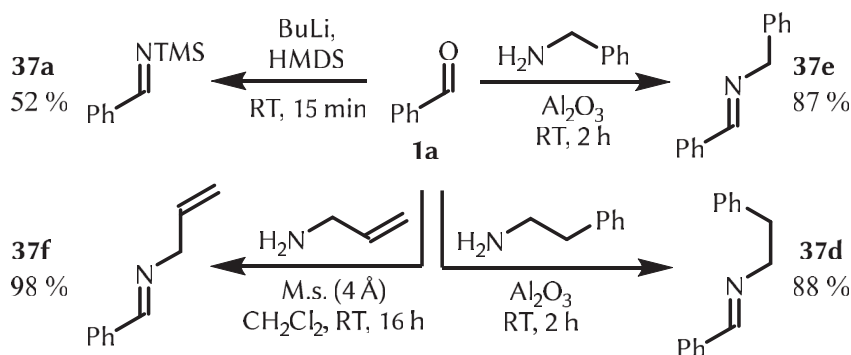
den Methylgruppen des Aldimins **122** ihren sterischen Bedarf im Übergangszustand entfalten. Von allen zuvor dargestellten unterschiedlich substituierten Ketiminen **121a–g** lassen sich nach der beschriebenen Methode nur jene mit Methyl- und Ethylsubstituenten mit dem hochreaktiven *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-Boronsäureesters **69c** in die korrespondierenden Homoallylamine transformieren (Eintrag 5–14). Beim Einsatz der Allylierungsreagenzien **69a** und **69b** konnte keine Transformation der Verbindung **121a** in die gewünschten Homoallylamine **124a** beobachtet werden. Die beiden Homoallylamine **124a** und **124b** können hingegen in guten Ausbeuten und mit zum Modells substrat **111** vergleichbaren Selektivitäten erhalten werden (Eintrag 5–8). Die Methode scheint entsprechend auf solche Ketimine limitiert, die nur einen sterisch anspruchsvollen Substituenten besitzen.

#### 4.2.2. Allylborierungen von acyclischen Iminen

Neben cyclischen Iminen ist auch die Umsetzung von acyclischen Iminen von großem Interesse, da so die Anwendungsbreite der dargestellten tetraolbasierten Allylborierung erweitert und ein umfangreicheres Portfolio an Motiven adressiert werden kann. Als Testsubstrat sollten Benzylimine **37a–f** etabliert werden, die sich von Benzaldehyd (**1a**) ableiten.

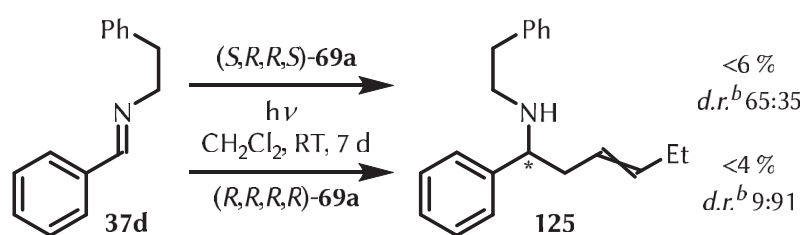
##### 4.2.2.1. Allylborierungen von geschützten acyclischen Iminen

Initial wurden verschiedene geschützten Benzaldimine **37a,d–f** hergestellt, um diese nach Isolation in der stereoselektiven Allylborierung umsetzen zu können. Hierfür wurden unterschiedliche Amine mit Benzaldehyd kondensiert (Schema 72).<sup>[161–163]</sup> Die geschützten Imine **37a,d–f** wurden oft ohne chromatographische Aufreinigung in guten Ausbeuten (87–98 %) oder destillativ (52 %) isoliert.



**Schema 72:** Kondensationsreaktionen von Benzaldehyd (**1a**) mit unterschiedlichen Aminen zu den Benzaldiminen **37a,d–f**.

Die Umsetzung der dargestellten Benzalimine **37a,d-f** mit Allylboronsäureester **69a** unter den zuvor beschriebenen Bedingungen (vgl. cyclische Imine) gelang auch bei einer bis zu zweiwöchigen Reaktionsdauer nicht; es war weder eine Produktbildung noch eine (relative) Eduktabnahme zu beobachten. Unter der Annahme, dass die Geometrie der umzusetzenden Imine ursächlich für die mangelnde Reaktivität ist, wurden die Ansätze mit Licht der Wellenlänge 365 nm und 254 nm bestrahlt, wodurch eine *E/Z*-Isomerisierung der C=N-Bindung auftreten sollte. Auch diese Ansätze führten nur zu einer sehr geringen Produktbildung im gewählten Zeitrahmen von 1 Woche; so konnte bspw. das Benzalimin **37d** zum entsprechenden Homoallylamin **125d** umgesetzt werden (Schema 73). Die Isolierung eines reinen Produktes schlug fehl.



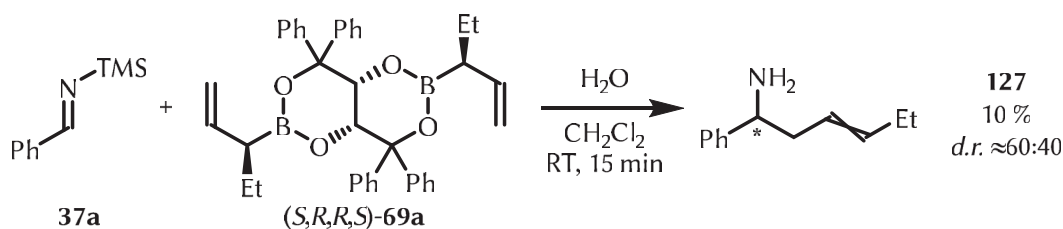
**Schema 73:** Allylierung von Aldimin **37d** mit dem Allylboronsäureester **69a** unter photochemischer Bestrahlung bei 365 nm. <sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol **69a** und 0.30 mmol **37d** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> für 7 d bei rt mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR.

Einen alternativen Ansatz stellt die Verwendung von *in situ* erzeugten Iminen dar, denn diese sind zumeist so reaktiv, dass sie keiner photochemischen *E/Z*-Isomerisierung bedürfen.

#### 4.2.2.2. Allylborationen von *in situ* erzeugten acyclischen Iminen

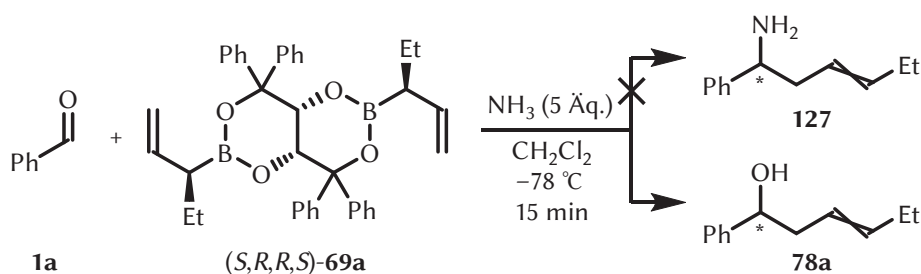
Da der sterische Anspruch der unterschiedlichen *N*-Schutzgruppen scheinbar die Transformation eines Imins zum Homoallylamin behindert, wurden anschließend Experimente zu *in situ* erzeugten Iminen durchgeführt; diese tragen einen Wasserstoffs substituenten am Stickstoff, sodass es sich um die sterisch ungehindertste Form eines Imins handelt.

Das bereits zuvor untersuchte TMS-geschützte Imin **37a** wurde dafür erneut mit dem Boronsäureester **69a** umgesetzt, wobei diesmal 1.1 Äq. Wasser hinzugegeben wurden, um eine Entschützung des Imins herbeizuführen. Dieser Kniff wurde von Brown *et al.* 1999 betont und bspw. auch von der Gruppe um Morken in Allylierungsreaktionen angewandt.<sup>[151, 164]</sup> Das Resultat dieses *in situ* freigesetzten ungeschützten Imins ist in Schema 74 dargestellt. Das Homoallylamin **127** wird in mangelhafter Ausbeute Diastereomergemisch erhalten.



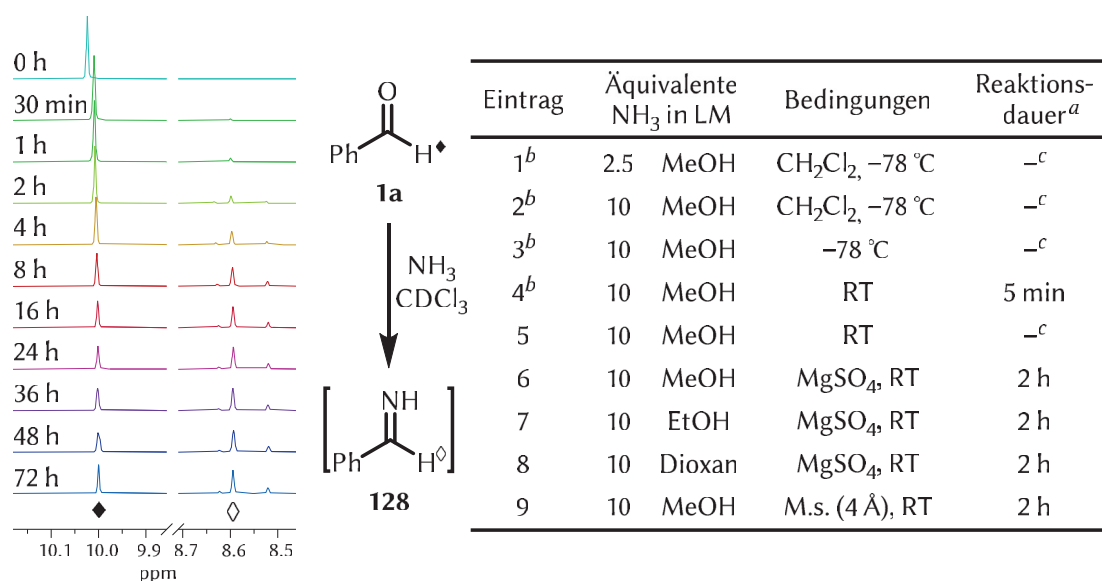
**Schema 74:** Allylboration des TMS-geschützten Imins **37a**.

Ein weiterer Ansatz ergibt sich durch die Bildung des Imins aus dem Aldehyd und Ammoniak, wie sie bspw. von Thadani und Mitarbeitern für die diastereoselektive Allylierung präsentiert wurde.<sup>[165]</sup> Da unter den Standardbedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ) die Allylierung des Aldehyds schnell abläuft (Schema 75), besteht die Notwendigkeit die Reaktionssequenz konsekutiv zu führen; d.h. in einem ersten Schritt erfolgt die Mischung von Benzaldehyd (**1a**) und Ammoniak und erst nach (vollständiger) Bildung des Aldimins die Zugabe des reaktiven Allylierungsreagenzes **69a**.



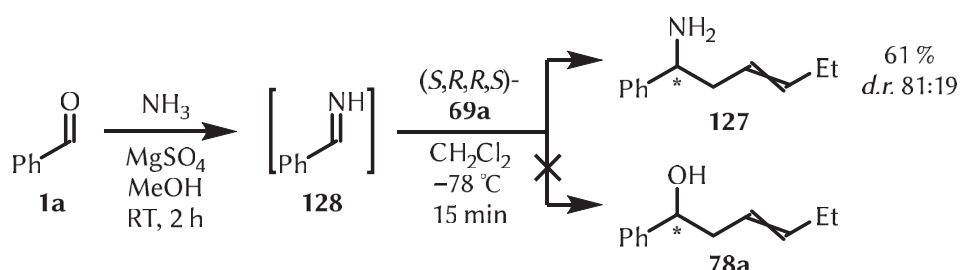
**Schema 75:** Allylboration von Benzaldehyd (**1a**) in Anwesenheit von Ammoniak.

Entgegen der grundsätzlichen Erwartung, dass die Iminbildung spontan erfolgt und das Gleichgewicht der Reaktion auf Seiten des Imins liegt, verläuft die Substitution unter den beschriebenen Reaktionsparametern nicht zügig (Schema 76). Um die prinzipiell ablaufende Reaktion zu beschleunigen, wurden unterschiedliche wasserbindende Trocknungsmittel den Ansätzen zugefügt und auf zusätzliche Lösungsmittel verzichtet. Bei der Verwendung der verschiedenen Trocknungsmittel hat zusätzlich auch deren Lewis-Acidität einen katalytischen Effekt auf die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Aldehyd und Aldimin (Eintrag 4–6, 9). Es zeigte sich, dass nur bei Anwesenheit eines Lewis-sauren Trocknungsmittels –  $\text{MgSO}_4$  oder Molekularsieb ( $4 \text{ \AA}$ ) – die Iminbildung abläuft. Die Rolle des Lösungsmittels, in dem das kommerziell erhältliche Ammoniak zugegeben wird, hat nicht den großen von Malkov und Mitarbeitern beschriebenen Effekt;<sup>[109]</sup> sowohl Lösungen in Methanol, Ethanol als auch Dioxan konnten verwendet werden (Eintrag 6–8).



**Schema 76:** Iminbildung unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. <sup>a</sup> vollständiger Umsatz bestimmt <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, <sup>b</sup> Verwendung eines Benzaldehyd:Benzoessäure-Gemisches, <sup>c</sup> kein Umsatz innerhalb von 2 h.

Unter den in Eintrag 6 von Schema 76 dargestellten Bedingungen kann bei konsekutiver Reaktionsführung das Homoallylamin **127** als ausschließliches Produkt in akzeptabler Ausbeute und Diastereoselektivität erhalten werden (Schema 77).



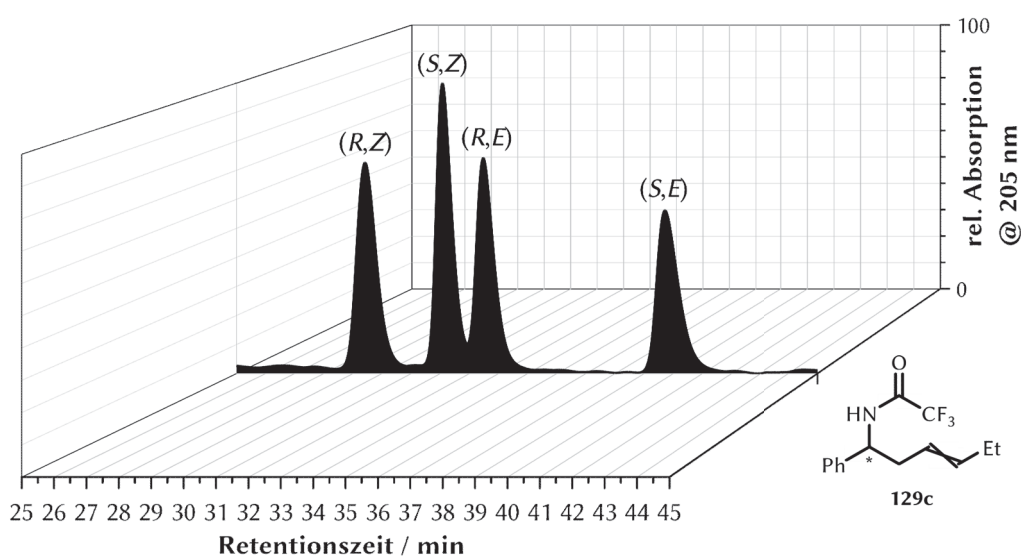
**Schema 77:** Allylboration von *in situ* gebildetem Benzaldimin **128**.

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des erhaltenen Allylierungsproduktes ist – wie bei den cyclischen Iminen (Abschnitt 4.2.1.1) – die Derivatisierung notwendig (Schema 78). Die Stereoisomere des mit Perfluoressigsäureanhydrid modifizierten Amins **129c** sind auf der HPLC mit chiraler stationärer Phase trennbar (Abbildung 15). Eine Zuordnung der Peaks zu den jeweiligen Stereoisomeren konnte durch den Vergleich mit Literaturergebnissen über die stereoselektiven Umsetzungen mit den verschiedenen konfigurierten Allylboronsäureestern **69a** erfolgen (Schema 79); bereits durch Brauns *et al.* wurde beispielsweise aus Benzaldehyd (**1a**) mit dem Reagenz (*S,R,R,S*)-**69a** der (*R,E*)-konfigurierte Homoallylalkohol **78a** erhalten.<sup>[112, 113]</sup> Diese Selektivität wurde auch bei Ketonen<sup>[113, 114]</sup> und – wie vorangegangen in Abschnitt 4.2.1.1 beschrieben – bei cyclischen

Iminen beobachtet. Da sich mit jedem der vier Reagenzien **69a** ein Stereoisomer des Homoallylamins **127** bevorzugt formt, wird dem jeweiligen Produkt dieselbe Konfiguration zugeordnet, welche bei der Darstellung der Homoallylalkohole **78a** erhalten wurde.

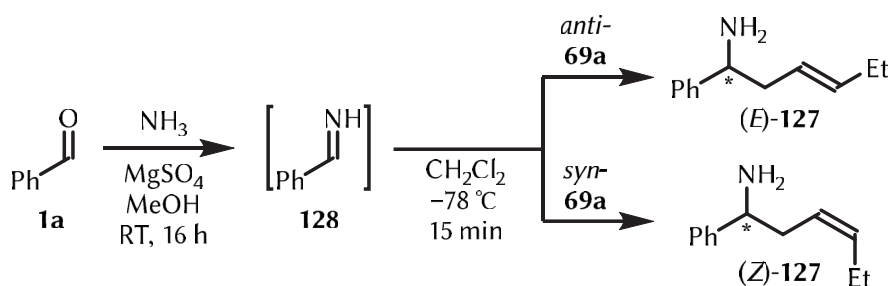


**Schema 78:** Derivatisierung des Homoallylamins **127** mit verschiedenen Säurechloriden oder -anhydriden. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.20 mmol **127** und 10 Äq. Derivatisierungsreagenz für 30 min geschüttelt und mit <sup>n</sup>Heptan extrahiert.



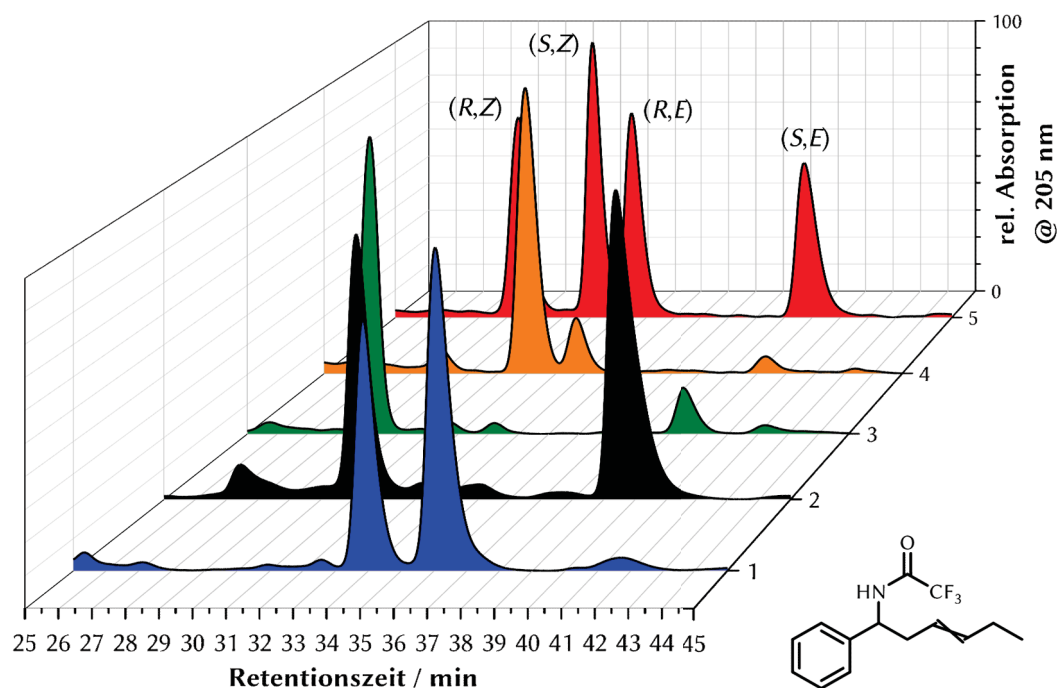
**Abbildung 15:** Chromatogramm der trifluoracetylierten Produktes **129c**.

Bei der Allylborierung des *in situ* gebildeten Benzaldimins **128** mit Reagenz (*S,R,R,S*)-**69a** werden ausgezeichnete Enantiomerenüberschüsse (bis zu *e.r.* 1:99) beobachtet (Schema 79, Abbildung 16). Wird die Modellverbindung **128** mit den unterschiedlichen Stereoisomeren des Allylboronsäureesters **69a** zur Reaktion gebracht, ergeben sich die in Schema 79 dargestellten Selektivitäten. Die beiden *anti*-Reagenzien **69a** liefern das (*E*)-konfigurierte Homoallylamin **127** in gleicher Ausbeute jedoch – wie erwartet – mit einer konträren Konfiguration des Stereozentrums; die Enantiomerenüberschüsse sind für beide zugänglichen Diastereomere hervorragend (Eintrag 1–2). Für die *syn*-Boronsäureester **69a** wird primär die Bildung des (*Z*)-Produktes **127** beobachtet; das Hauptprodukt wird dabei nahe zu enantiomerenrein (*e.r.*  $\geq 95:5$ ) dargestellt (Eintrag 3–4). Diese Ergebnisse sind kohärent mit jenen von Brauns *et al.*, die statt Iminen die Allylborierung von Benzaldehyd (**1a**) untersuchten.<sup>[112, 113]</sup>



| Eintrag | Allylboron-<br>säureester                                 | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> <sup>c</sup> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|---------|-----------------------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|
|         |                                                           |          |                                                     | von <i>E</i>                                     | von <i>Z</i> |
| 1       | ( <i>S</i> , <i>R</i> , <i>R</i> , <i>S</i> )- <b>69a</b> | 61 %     | 81:19                                               | 5:95                                             | 99:1         |
| 2       | ( <i>R</i> , <i>S</i> , <i>S</i> , <i>R</i> )- <b>69a</b> | 60 %     | 76:24                                               | 98:2                                             | 15:85        |
| 3       | ( <i>R</i> , <i>R</i> , <i>R</i> , <i>R</i> )- <b>69a</b> | 88 %     | 19:81                                               | 84:16                                            | 2:98         |
| 4       | ( <i>S</i> , <i>S</i> , <i>S</i> , <i>S</i> )- <b>69a</b> | 81 %     | 22:78                                               | 27:73                                            | 95:5         |

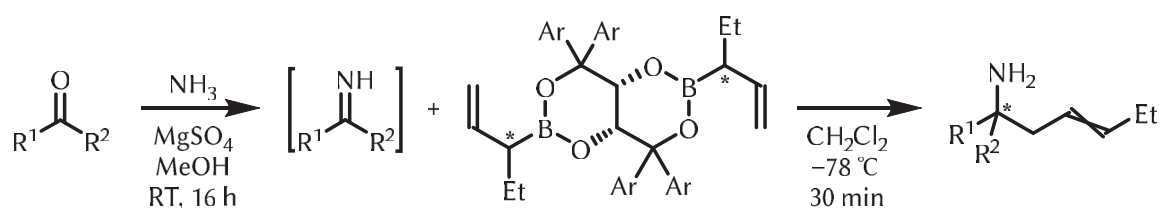
**Schema 79:** Stereochemischer Ausgang der Allylierung von *in situ* erzeugtem Benzaldimin **128** mit dem Allylboronsäureester **69a**. <sup>a</sup> Reaktionsbedingungen: 0.15 mmol **69a** und 0.32 mmol **1a** wurden in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nach vorheriger Temperierung für 15 min bei -78 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC nach Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid.



**Abbildung 16:** Chromatogramme der trifluoracetylierten Produktes **129c** aus den Allylierungsreaktionen mit den vier unterschiedlich konfigurierten Reagenzien **69a** (vgl. Schema 79): Standard (rot), Produkte der Umsetzung mit (*S*,*R*,*R*,*S*)-**69a** in blau, (*R*,*S*,*S*,*R*)-**69a** in schwarz, (*R*,*R*,*R*,*R*)-**69a** in grün und (*S*,*S*,*S*,*S*)-**69a** in orange.

Mit Vorliegen dieser Ergebnisse wurden unterschiedlich substituierte Aldehyde und Ketone den zuvor etablierten Reaktionsparametern unterworfen, um die entsprechenden Homoallylamine stereoselektiv mithilfe der Allylboronsäureester **69a** und **b** zu synthetisieren (Schema 80). Sowohl der brom- wie auch methoxysubstituierte Benzaldehyd **1g** und **1h** können in guten Diastereoselektivitäten von bis zu 91:9 selektiv in ihre Homoallylamine überführt werden (Eintrag 3–6); der *anti*-Allylboronsäureester (*S,R,R,S*)-**69a** liefert dabei bevorzugt das (*E*)-Diastereomere, wohingegen die *syn*-Verbindung (*R,R,R,R*)-**69a** die Homoallylamine mit der (*Z*)-konfigurierten Doppelbindung präferiert. Dies ist in Einklang mit den Ergebnissen für die Allylborierungen von Aldehyden und Ketonen mit den tetraolbasierten Reagenzien **69**.<sup>[112-114]</sup> Eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ist leider nicht möglich, da weder das ungeschützte Homoallylamin noch das mit Perfluoressigsäureanhydrid umgesetzte Derivat auf der HPLC mit chiraler stationärer Phase in die vier erhaltenen Stereoisomere getrennt werden konnte. Von den *para*-substituierten Benzaldehyden **1g–1i** wurde nur für jenes mit einem stark elektronenziehenden Nitrosubstituenten **1i** keine Transformation zum korrespondierenden Homoallylamin beobachtet (Eintrag 7–8). Die Aldehyde mit einem elektronenreichen Heteroarylsubstituenten konnten ebenfalls einer Allylborierung unter den beschriebenen Reaktionsparametern unterworfen werden (Eintrag 9–12). Die Ausbeuten variieren hierbei stark: der Thiophen-2-carbaldehyd (**1j**) kann in guten Ausbeuten allyliert werden, mit Furfural (**1k**) wird die Produktbildung nur in einem geringen Maße beobachtet. Die Diastereomerenverhältnisse der erhaltenen Homoallylamine sind mit jenen der Allylborierung von Benzaldehyd (Eintrag 1–2) vergleichbar. Für das thiophenabgeleitete Homoallylamin **130j** konnten auch ähnlich hohe Enantiomerenüberschüsse festgestellt werden. Weder der Glyoxalsäureester **131** noch der lineare aliphatische Aldehyd **1l** scheinen in dieser konsekutiven Reaktion produktiv in ihre Homoallylamine überführt werden zu können (Eintrag 13–14). Für alle untersuchten Ketone **53** und **132–134a** wurde mit dem Allylboronsäureester **69b** ebenfalls kein Umsatz beobachtet; auch der Einsatz des reaktiveren *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-Derivates **69c** führte nicht zu Produktbildung (Eintrag 15–18).





| Eintrag | Carbonyl-<br>verbindung                                                            | Allylierungs-<br>reagenz       | Produkt                     | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup><br>( <i>E:Z</i> ) | <i>e.r.</i> <sup>c</sup><br>( <i>S:R</i> ) |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1       | <b>1a</b> R <sup>1</sup> = Ph                                                      | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | ( <i>R,E</i> )- <b>127</b>  | 61 %     | 81:19                                      | 5:95                                       |
| 2       | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | ( <i>R,Z</i> )- <b>127</b>  | 88 %     | 19:81                                      | 2:98                                       |
| 3       | <b>1g</b> R <sup>1</sup> = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Br              | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | ( <i>Z</i> )- <b>130g</b>   | 50 %     | 47:53                                      | — <sup>d</sup>                             |
| 4       | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | ( <i>Z</i> )- <b>130g</b>   | 48 %     | 26:74                                      | — <sup>d</sup>                             |
| 5       | <b>1h</b> R <sup>1</sup> = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe             | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | ( <i>E</i> )- <b>130h</b>   | 23 %     | 91:9                                       | — <sup>d</sup>                             |
| 6       | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | ( <i>Z</i> )- <b>130h</b>   | 31 %     | 46:54                                      | — <sup>d</sup>                             |
| 7       | <b>1i</b> R <sup>1</sup> = <i>p</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 8       | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 9       | <b>1j</b> R <sup>1</sup> = 2-thiophenyl                                            | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | ( <i>R,E</i> )- <b>130j</b> | 85 %     | 51:49                                      | <1:99                                      |
| 10      | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | ( <i>R,Z</i> )- <b>130j</b> | 49 %     | 18:82                                      | 4:96                                       |
| 11      | <b>1k</b> R <sup>1</sup> = 2-furyl                                                 | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | ( <i>E</i> )- <b>130k</b>   | 9 %      | 52:48                                      | — <sup>d</sup>                             |
| 12      | R <sup>2</sup> = H                                                                 | ( <i>R,R,R,R</i> )- <b>69a</b> | ( <i>Z</i> )- <b>130k</b>   | 5 %      | 18:82                                      | — <sup>d</sup>                             |
| 13      | <b>131</b> R <sup>1</sup> = CO <sub>2</sub> Et, R <sup>2</sup> = H                 | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 14      | <b>11</b> R <sup>1</sup> = <i>n</i> Hex, R <sup>2</sup> = H                        | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69a</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 15      | <b>53</b> R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = Me                                 | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 16      | <b>132</b> R <sup>1</sup> = Ph, R <sup>2</sup> = CH <sub>2</sub> Br                | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 17      | <b>133</b> R <sup>1</sup> = allyl, R <sup>2</sup> = Et                             | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |
| 18      | <b>134a</b> R <sup>1</sup> = CO <sub>2</sub> Me, R <sup>2</sup> = Me               | ( <i>S,R,R,S</i> )- <b>69c</b> | kein Umsatz beobachtet      |          |                                            |                                            |

**Schema 80:** Stereochemischer Ausgang der Allylierung verschiedener *in situ* gebildeter acyclischer Iminen. <sup>a</sup>Reaktionsbedingungen: 0.22 mmol Imin in Methanol und 0.10 mmol **69** in trockenem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden nach vorheriger Temperierung für 30 min bei –78 °C gerührt. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> des Hauptdiastereomers, bestimmt mittels HPLC nach Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid. <sup>d</sup> keine Trennmethode für das derivatisierte Homoallylamin auf HPLC verfügbar.

Die beschriebene Methode scheint entsprechend auf solche Substrate limitiert, die über elektronenreiche aromatische Systeme verfügen und von Aldehyden abstammen.



### 4.3. Zusammenfassung und Ausblick

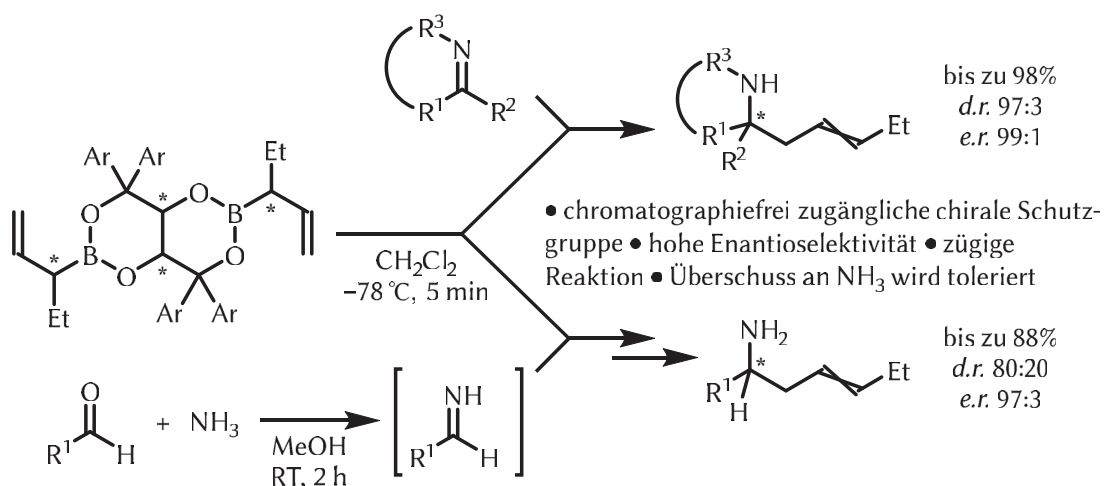
Die in diesem Abschnitt der Arbeit beschriebenen Experimente und Resultate zeigen, dass tetraolbasierte Allylboronsäureester neben Aldehyden<sup>[112]</sup> und Ketonen<sup>[114]</sup> sowie Indolen<sup>[1]</sup> auch dazu geeignet sind Imine umzusetzen.

Cyclische Imine konnten mit den *anti*-Reagenzien **69a** in hohen Ausbeuten bei niedrigen Temperaturen zügig und selektiv in die (*E*)-Homoallylamine überführt werden (bis zu 95 %, *d.r.* 97:3, *e.r.* 99:1); die *syn*-Allylboronsäureester konnten die exzellente Enantioselektivität aufrechterhalten. Sie lieferten jedoch auch die (*E*)-konfigurierten Produkte in schlechteren Diastereomerenüberschüssen als die *anti*-Verbindungen. Auch die Synthese des naphthylsubstituierten Allylierungsreagenzes **69e** führte nicht im gewünschten Maße zur adressierten Bevorzugung des (*Z*)-Homoallylamins. Nichtsdestotrotz konnte die Methode auf unterschiedliche cyclische Aldimine und Ketimine angewandt werden; versagt jedoch auch beim Einsatz reaktiverer Allylierungsreagenzien bei Ketimen mit mehreren sterisch anspruchsvollen Substituenten.

Eine Übertragung der Allyladdition auf *N*-substituierte acyclische Imine war nicht erfolgreich. Die Durchführung als konsekutive Ein-Topf-Reaktion, in der es in einem ersten Schritt zur Kondensation von Ammoniak und Aldehyd zum *N*-unsubstituierten Imin und anschließender Allylboration kommt, hat sich als potente Methode zur Darstellung acyclischer Homoallylamine präsentiert. Die Ausbeuten und Selektivitäten sind mit bis zu 88 %, *d.r.* 81:19 und *e.r.* 99:1 zufriedenstellend. Interessanterweise wurde bei den acyclischen Iminen auch wieder die Komplementarität der *anti*- und *syn*-Allylboronsäureester **69a** beobachtet, die bei der Umsetzung cyclischer Imine nicht festzustellen war. Es erfolgte eine Anwendung der Methode auf unterschiedliche acyclische Aldimine; Ketimine konnten auch mit den reaktiveren Allylierungsreagenzien **69b** und **69c** nicht zu Homoallylaminen transformiert werden.

Da selbst in Reaktionsgemischen in Methanol mit einem Überschuss an Ammoniak die Allylboration stereoselektiv abläuft, könnten Untersuchungen zur Anwendung der Reagenzien im wässrigen Milieu das Potenzial von tetraolbasierten Allylierungsreagenzien weiter unterstreichen.

**Synopsis: Allylierung von cyclischen und *in situ* gebildeten acyclischen Iminen**



- i. Die Synthese *N*-substituierter cyclischer und acyclischer Imine wurde erfolgreich durchgeführt und deren Verhalten bei der Umsetzung mit den Allylboronsäureestern **69a–c** untersucht.
- ii. Die Reaktionsbedingungen wurden auf eine hohe Diastereomeren- und Enantioselectivität hin optimiert.
- iii. Die Verwendung des neuartig substituierten, tetraolbasierten Allylierungsreagenzes **69e** lieferte nicht die gewünschte Stereoselektivitätssteigerung.
- iv. Wegen mangelnder Reaktivität *N*-substituierter acyclischer Imine wurden Versuche zur Photoisomerisierung und *in situ* Bildung Iminen durchgeführt.
- v. In einem konsekutiven Ein-Topf-Verfahren konnten auch ausgewählte acyclische Homoallylamine über das Intermediat des *N*-unsubstituierten Imins dargestellt werden.

## 5. Allylborierungen im wässrigen Medium

*Wer für den Strick geboren ist, wird im Wasser nicht umkommen.*

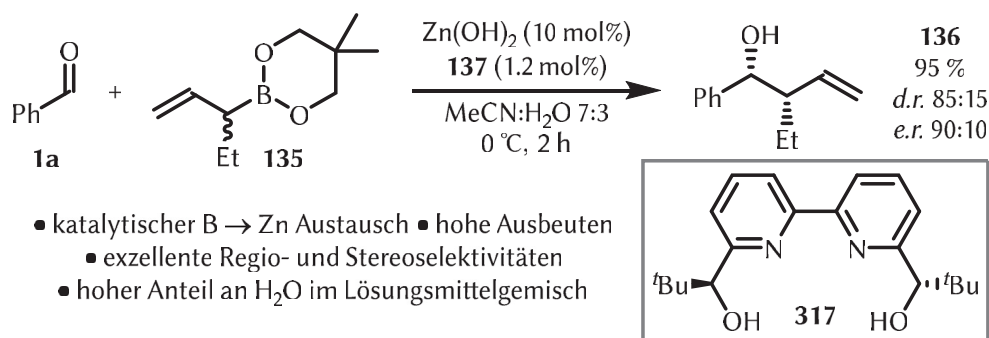
Theodor Fontane  
aus dem Roman »Effi Briest«

### 5.1. Kenntnisstand

Der Großteil industriell angewandter chemischer Reaktionen finden in organischen Medien statt und nicht in dem üblichen Medium, in dem alle biochemische Prozesse der Natur ablaufen – Wasser. Dies lässt sich auf drei wesentliche Aspekte zurückführen: einerseits verfügen viele (in organischen Medien) reaktive und selektive Reagenzien nicht über eine ausreichende Stabilität im wässrigen, zudem verlieren einige ihre Aktivität; ein weiterer Aspekt ist die mangelnde Löslichkeit vieler Substrate, Katalysatoren und Reagenzien in Wasser. Die borbasierten Allylierungsreagenzien (siehe Abschnitt 2.2) weisen die gleichen Schwächen auf wie das Großorganischer Reagenzien. Im Gegensatz zu klassischen organischen Reaktionen sind enzymatische Umsetzungen häufig nur in Wasser möglich, da sie in ihrer ursprünglichen wässrigen Umgebung besonders selektiv und reaktiv sind.

In der Literatur sind keine Beispiele bekannt, bei denen von reinen Allylborierungen in Wasser berichtet wurde. Es gibt einige Methoden wasserbeinhaltenden Lösungsmittelgemischen, bei denen Allylboronsäureester als Donoren dienen, die das Allylfragment **135** beispielsweise auf Zink transmetalliert. Die Zinkallylspezies führt konsekutiv die Allylierung der Carbonylverbindungen durch. Die Gruppe um Kobayashi konnte eine solche Methode mit Zinkhydroxid etablieren (Schema 81).<sup>[149, 166, 167]</sup> Es werden bei geringfügiger Katalysatormenge (5–10 mol%) ausgezeichnete Ausbeuten und Selektivitäten beobachtet. Die Gruppe um Hoveyda zeigte, dass eine ähnliche Reaktionsführung, die sich die Transmetallierung auf Natrium zu Nutze macht, in protischen Lösungsmitteln wie Methanol möglich ist (Schema 26, Abschnitt 2.2.2).<sup>[74-78]</sup>

Untersuchungen, welche mit chiralen Boronsäureestern direkte Allylborierungen im wässrigen Medium ermöglichen könnten, sind besonders reizvoll, da so nicht  $\alpha$ -Additionsprodukte wie **136**, sondern  $\gamma$ -Produkte wie **78a** in Wasser zugänglich wären.

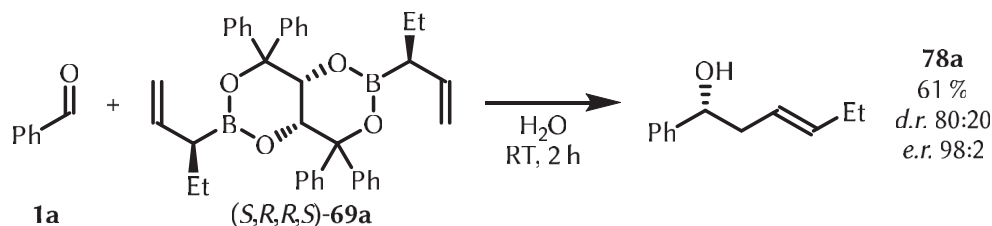


**Schema 81:** Zn(OH)<sub>2</sub>-katalysierte Allylierung von Aldehyden mit Allylboronsäureestern im wässrigen Medium.

## 5.2. Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der zuvor erläuterten Instabilität von Allylboronsäureestern in wässrigen Umgebungen wurde eine Untersuchung der als äußerst beständig beschriebenen Verbindungen **69a–c** angestrebt; da bereits aus den vorangegangenen Experimenten zu *in situ* gebildeten Iminen (Abschnitt 4.2.2.2) bereits eine Stabilität bei Zugabe geringer Mengen Wasser sowie in methanolischen Ammoniaklösungen bekannt gewesen ist.

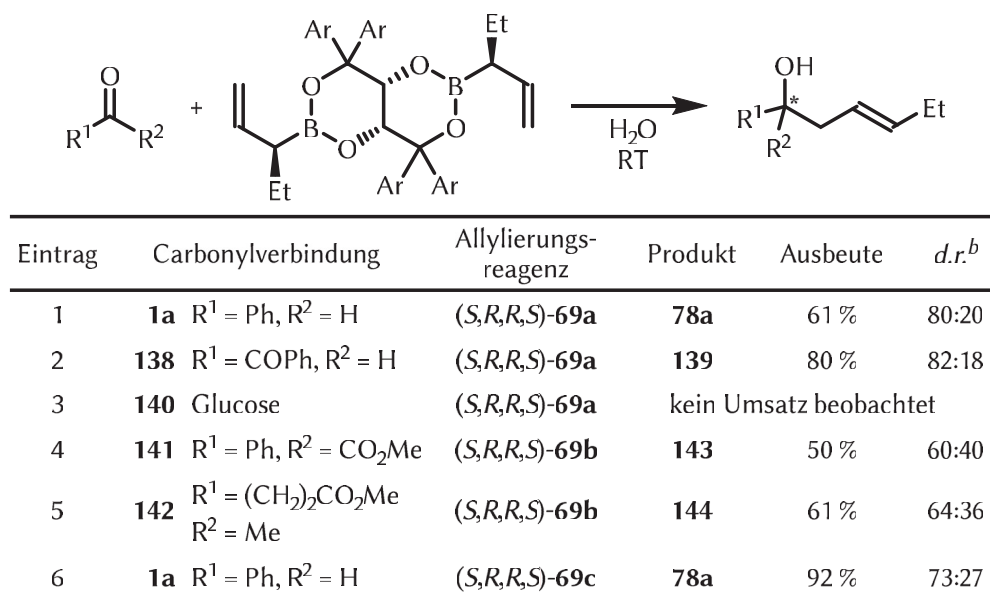
Initial erfolgte die Umsetzung von Benzaldehyd (**1a**) mit dem phenylsubstituierten (*S,R,R,S*)-Boronsäureester **69a** in Wasser unter den Standardscreeningbedingungen (Schema 82). Dabei kam es zu einer Aggregation des Allylierungsreagenzes **69a**. Die Allylborierungsreaktion lief nichtsdestotrotz reibungslos ab, sodass kein stärkeres Rühren oder Schütteln des Ansatzes notwendig wurden. Der resultierende Homoallylkalkohol **78a** konnte in vergleichbarer Selektivität (61 %, *d.r.* 80:20, *e.r.* 98:2) zur Umsetzung in Dichlormethan (82 %, *d.r.* 83:17, *e.r.* >99:1)<sup>[113]</sup> erhalten werden.



**Schema 82:** Allylborierung von Benzaldehyd (**1a**) mit Allylboronsäureester **69a** in Wasser.

Auch der Zusatz von Salzen, wie beispielsweise in einem TEA-Puffer (0.1 M Triethanolamin in H<sub>2</sub>O, pH 7.0), resultierte in derselben Selektivität (90 %, *d.r.* 81:19).

Wurden komplexere Carbonylverbindungen in Wasser zur Reaktion mit Boronsäureester **69a–c** gebracht, konnten ebenfalls Produktbildungen beobachtet werden (Schema 83). Mit dem phenylsubstituierten Allylboronsäureester **69a** kann neben dem bekannten Homoallylalkohol **78a** auch das vom Phenylglyoxal (**138**) abgeleitete Allylierungsprodukt **139** in guter Ausbeute und vergleichbarer Selektivität erhalten werden; von den beiden C=O-Funktionalitäten in **138** wird nur der Aldehyd umgesetzt, das Keton bleibt unberührt (Eintrag 2). Eine Transformation der im wässrigen Medium nicht nur als cyclisches Halbacetal vorliegenden Glucose (**140**) ist bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Tagen nicht zu beobachten, obwohl im Gleichgewicht immer ein Anteil der Hexose als offenkettiger Aldehyd vorhanden ist (Eintrag 3). Ketone, wie Methyl-2-oxo-2-phenylacetat (**141**) oder Methyl-4-oxopentanoat (**142**), können in die korrespondierenden Homoallylalkohole transformiert werden (Eintrag 4–5); im Vergleich zu Einträgen 1–2 lieferte der reaktivere Allylboronsäureester **69b** durchweg schlechtere Ausbeuten und Diastereomenüberschüsse. Auch das hochreaktive *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>-substituierte Allylierungsreagenz **69c** kann produktiv im wässrigen Medium eingesetzt werden (Eintrag 6), wobei neben einer sehr guten Ausbeute auch ein annehmbarer Diastereomenüberschuss beobachtet wird. Es werden bei den Transformationen der unterschiedlichen Carbonylverbindungen mit den (*S,R,R,S*)-konfigurierten Reagenzien **69a–c** stets bevorzugt die Homoallylalkohole mit *E*-Doppelbindung gebildet.



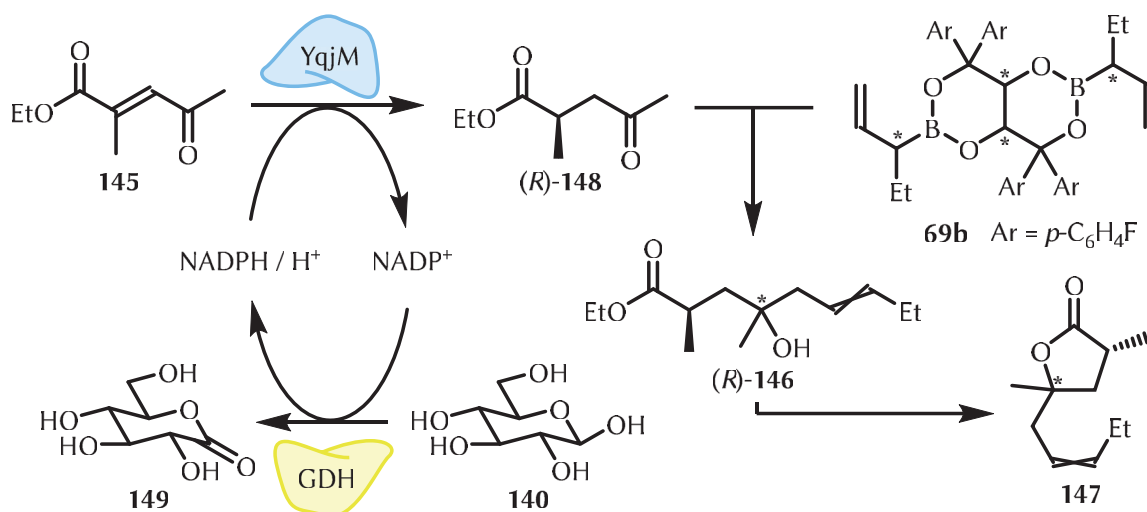
**Schema 83:** Allylboration von unterschiedlichen Aldehyden und Ketonen in Wasser. <sup>b</sup> bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR. <sup>c</sup> keine Produktbildung nach 2 d beobachtet.

### 5.2.1. Chemoenzymatische Versuche

Da sich gezeigt hat, dass selbst eine Reaktionsführung in wässriger Umgebung die stereoselektive Synthese von Homoallylalkoholen ermöglicht, wurden folgend Versuche zur Anwendung dieser einzigartigen Eigenschaft der Allylboronsäureester **69a–c** in chemoenzymatischen Kaskaden angestrebt.

#### 5.2.1.1. Ein-Topf-Reaktionen zu $\gamma$ -Butyrolactonen

Basierend auf diesen Ergebnissen konnte die Reaktivität des tetraolbasierten Allylboronsäureesters **69b** in Kombination mit einer Enoreduktase (YqjM) untersucht werden; es konnten Waldemar Klaus in seiner Bachelorarbeit und Dorothea Koßmann im Zuge eines Forschungspraktikums Ergebnisse zu diesem Projekt beisteuern. Hierbei wurde mithilfe der YqjM aus *Bacillus subtilis* die C=C-Doppelbindung des 2-Methyl-4-oxo-2-pentensäureethylesters (**145**) stereoselektiv reduziert und anschließend im selben Reaktionsgefäß die Allylborierung mit Boronsäureester **69b** angestrebt. Der erhaltene Homoallylalkohol **146** sollte spontan zum  $\gamma$ -Butyrolacton **147** cyclisieren (Schema 84). Für den enzymatischen Schritt der Kaskade wird der Cofaktor NADPH dank einer Glucosedehydrogenase (GDH) regeneriert, wobei Glucose (**140**) zum Gluconolacton (**149**) oxidiert wird.

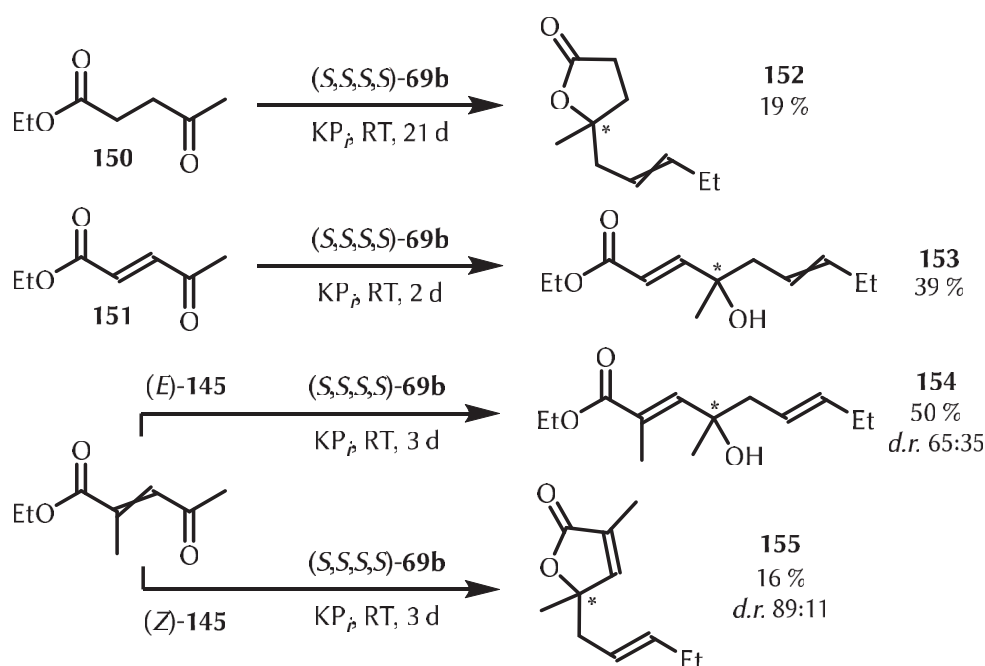


**Schema 84:** Chemoenzymatische Umsetzung des Esters **145** zum  $\gamma$ -Butyrolacton **147** unter enzymatischer Doppelbindungs- und chemischer Allylborierung mit Carbonylreduktion.

Initiale Experimente wurden in einer Bachelorarbeit<sup>e</sup> durchgeführt: es wurde unter anderem gezeigt, dass sich  $\alpha,\beta$ -gesättigte und ungesättigte Ketone **150**, **151**, (*E*)-**145** und

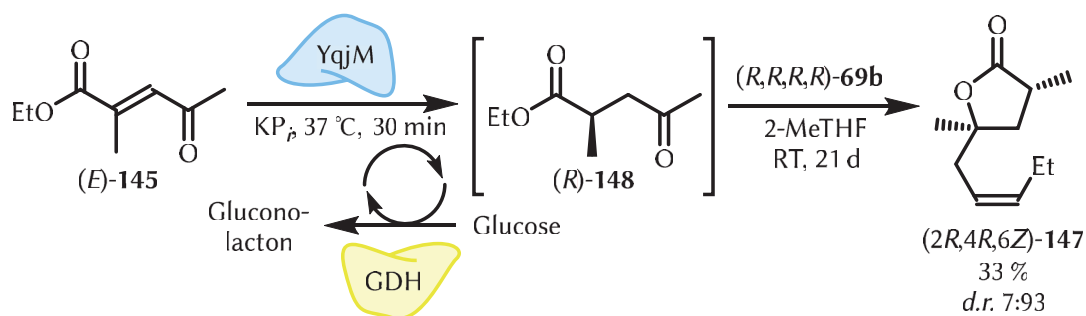
<sup>e</sup> Die Bachelorarbeit wurde unter Anleitung des Verfassers dieser Dissertation, Patrick Ullrich, von Waldemar Klaus im Institut für Bioorganische Chemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf angefertigt.<sup>[4]</sup>

(*Z*)-**145** im wässrigen Medium mit dem Allylierungsreagenz **69b** umsetzen lassen (Schema 85). Die beiden Edukte **150** und (*Z*)-**145** führten zur Bildung des cyclischen Lactons, wohingegen Verbindung **151** und (*E*)-**145** die offenkettigen Ester lieferten. Auch die – bereits literaturbekannte – Reduktion von Verbindung **145** mittels lyophilisierter YqjM gelang;<sup>[168]</sup> eine Kombination beider Methoden in einem Ein-Topf-Verfahren war jedoch nicht erfolgreich.



**Schema 85:** Allylboration von unterschiedlichen  $\gamma$ -Carbonylestern mit (*S,S,S,S*)-**69b** in  $KP_{\text{Puffer}}$  (0.1 M, pH 7.0) bei Raumtemperatur.

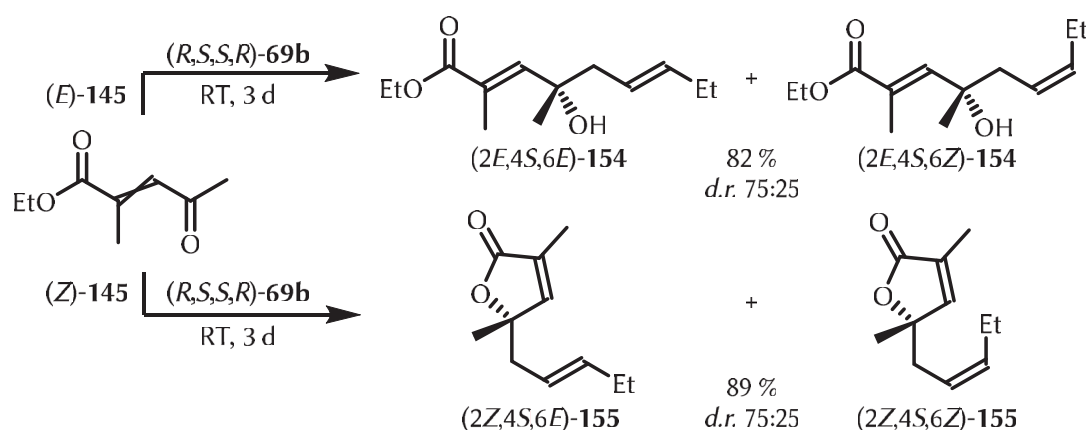
An diese Ergebnisse anschließend konnte eine Wiederholung der Reaktionskaskade, wobei diesmal der Allylboronsäureester **69b** in 2-Methyltetrahydrofuran gelöst und dann dem enzymatischen Ansatz zugefügt wurde, zum gewünschten Produkt führen. Unter der Annahme, dass sich die Selektivitäten der Einzelschritte durch die Kaskade nicht ändern, wurde das Lacton (2*R*,4*R*,6*Z*)-**147** innerhalb von 21 Tagen zu 33 % gebildet (Schema 86).



**Schema 86:** Chemoenzymatische Kaskade zum  $\gamma$ -Butyrolacton **147** mit (*R,R,R,R*)-**69b**.

Um die Reaktionszeit zu verkürzen wurden zwei verschiedene Methoden untersucht: einerseits die Schrittumkehrung der Kaskade und andererseits die Verwendung des reaktiveren Allylierungsreagenzes **69c**.

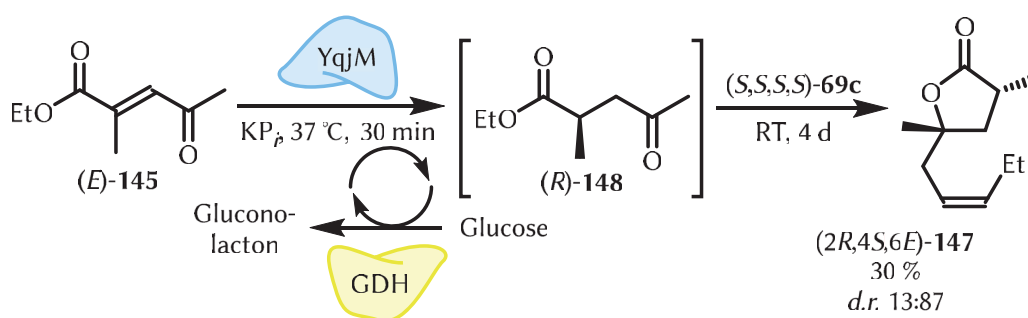
Eine Umkehrung der Kaskade, sodass erst die Allylboration und daran anschließend die enzymatische C=C-Doppelbindungsreduktion stattfindet, schien eine Möglichkeit darzustellen, da die Reaktionszeiten für die Allyladditionen von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen erheblich kürzer sind (vgl. Schema 85) und die Enreduktase sowohl Ketone als auch Ester im aktiven Zentrum binden kann – die Stereokontrolle sollte entsprechend immer noch durch die chirale Tasche des Enzyms gegeben sein.<sup>[168]</sup> Die Transformation der beiden Diastereomere von Verbindung **145** mit Boronsäureester **69b** verlief ohne Lösungsmittel signifikant schneller mit guten Ausbeuten (82–89 %) jedoch relativ schlechten Diastereomenüberschüssen (Schema 87). Bemerkenswert erscheint noch die Tatsache, dass das (*Z*)-Substrat **145** das Allylierungsprodukt (2*Z*,4*S*,6*E*)-**147** nach spontaner Lactonisierung liefert, wohingegen das Produkt seines Diastereomers (*E*)-**145** als linearer Ester (2*Z*,4*S*,6*E*)-**146** vorliegt. Auf eine konsekutive Umsetzung in der YqjM-katalysierten Reduktion wurde wegen des schlechten Diastereomenverhältnisses verzichtet, da so eine komplexe Produktmischung entstanden wäre. Die Diastereomenverhältnisse wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt – wie durch Brauns gezeigt wurde, liefern die (*R,S,S,R*)-konfigurierten Reagenzien **69** die beiden unterschiedlichen Doppelbindungsisomere mit gleicher Konfiguration am quartanären Stereozentrum –,<sup>[113]</sup> sodass diese Selektivität auch hier angenommen wird.



**Schema 87:** Allylboration der Diastereomere **145** mit (*R,S,S,R*)-**69b**. Auf die absolute Konfiguration des Stereozentrums wurde in Analogie zur Allylierung anderer Aldehyde und Ketone geschlossen;<sup>[113]</sup> die Bestimmung des Diastereomenverhältnisses erfolgte mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie.



Als weitere gangbare Alternative stellt sich die Verwendung des reaktiveren *para*-trifluormethylsubstituierten Allylierungsreagenzes **69c** dar, um die Reaktionsgeschwindigkeit des zweiten Schrittes der Kaskade zu erhöhen. Das Produkt der enzymatischen Reduktion (*R*)-**148** wurde isoliert und in  $\text{KP}_\text{p}$ -Puffer mit dem Boronsäureester **69c** umgesetzt. Nach vier Tagen war ein vollständiger Umsatz des Allylierungsreagenzes zu beobachten, sodass eine Durchführung als Ein-Topf-Variante attraktiver wurde. Unter den zuvor etablierten Reaktionsbedingungen konnte das Lacton **147** nach vier Tagen mit einem Diastereomerenverhältnis von (6*E*):(6*Z*) 13:87 und einer Ausbeute von 30 % isoliert werden (Schema 88).



**Schema 88:** Chemoenzymatische Kaskade zum  $\gamma$ -Butyrolacton **147** mit (*S,S,S,S*)-**69c**.

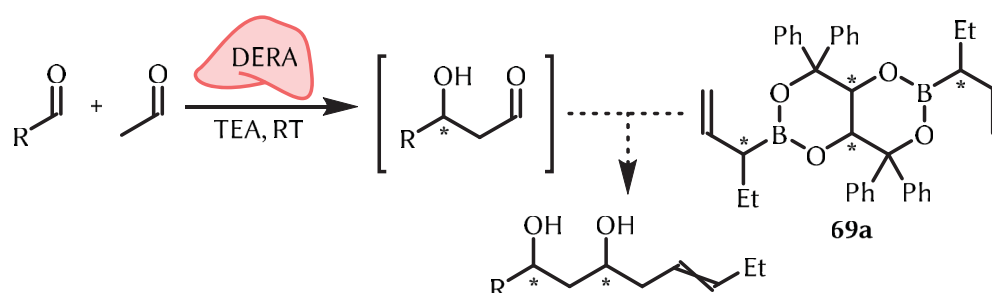
Aufgrund der in keinem der beschriebenen Fälle vielversprechenden Ergebnisse – entweder wurden lange Reaktionszeiten ( $\leq 21$  d), geringe Ausbeuten ( $\approx 30\%$ ) oder schlechte Diastereomerenverhältnisse (*d.r.* 1:3) beobachtet – wurden keine weiterführenden Experimente für dieses Projekt durchgeführt.

### 5.3. Zusammenfassung und Ausblick

Einen Einblick in die Reaktivität und Stabilität der tetraolbasierten Allylierungsreagenzien konnte in diesem Abschnitt der vorliegenden Arbeit gewonnen werden. Einerseits konnte gezeigt werden, dass Benzaldehyd in Wasser (und Pufferlösungen) mit den unlöslichen Reagenzien **69a–c** zum korrespondierenden Homoallylalkohol transformiert werden kann; gleichzeitig konnten weitere gut in wasserlösliche Substrate (bspw. Carbonsäureester) umgesetzt werden. Eine Allyladdition an Glucose war nicht zu erreichen; Untersuchungen zur Reaktivität der tetraolbasierten, hydrolysestabilen Allylboronsäureester gegenüber weiteren wasserlöslichen Substraten könnte die Potenz dieser Gruppe an Allylierungsreagenzien untermauern.

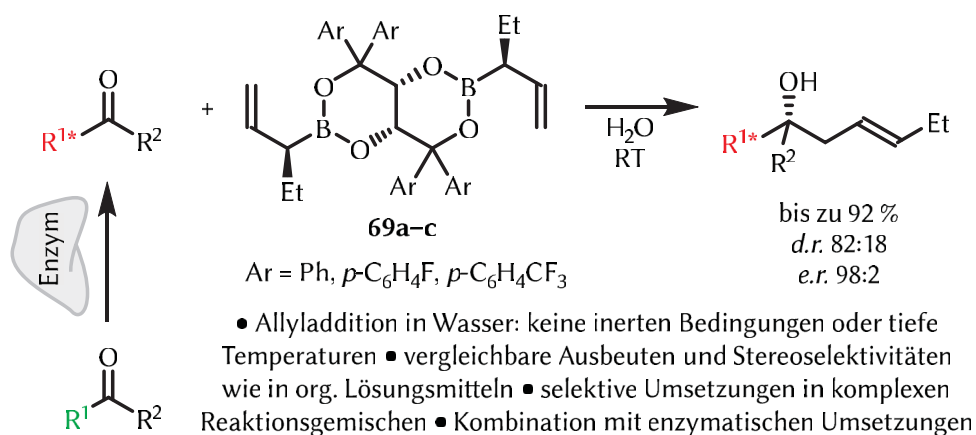
Die prinzipielle Kombinationsmöglichkeit zwischen der chemischen Allylierung und enzymatischen Reaktionen konnte durch die Verquickung mit einer Enreduktase gezeigt werden. Zwar sind bei dieser Kaskade entweder lange Reaktionszeiten, geringe Ausbeuten oder mäßige Diastereoselektivitäten beobachtet worden, der Aufbau jenes komplexen Strukturmotivs in einer erfolgreichen Kopplung von Enzymreaktion und Allylboration stellt jedoch per se einen Fortschritt dar: die Kombination der tetraolbasierten Allylierung mit weiteren enzymatischen Reaktionen, die entweder eine Hydroxyfunktionalität im Edukt benötigen oder eine Carbonylgruppe produzieren, kann ins Auge gefasst werden. Hierbei muss stets die Stereoselektivität im Fokus liegen, um mit den biochemischen Prozessen einer Alkoholdehydrogenase (ADH) mithalten zu können.

Ein Beispiel ist in Schema 89 illustriert, wo das Monoaldolprodukt einer 2-Deoxy-D-ribose-5-phosphat Aldolase (DERA) mithilfe des tetraolbasierten Allylierungsreagenzes **69a** abgefangen werden könnte, sodass es nicht zur anderweitig auftretenden Bildung der Doppelaldolprodukte kommt.<sup>[169]</sup>



**Schema 89:** Chemoenzymatische Kaskade aus DERA-katalysierter Aldolreaktion und anschließender Allylboration zum Abfangen des Monoaldolproduktes.

## Synopsis: Allylborationen im wässrigen Medium



- i. Die Reaktivität der Allylierungsreagenzien **69a–c** konnte in Wasser anhand der Umsetzung mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen untersucht werden.
- ii. Allylborierung und enzymatische Enreduktase-Reaktion wurden erfolgreich miteinander kombiniert; eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses hat nicht stattgefunden.



## 6. Neuartige $\alpha$ -chirale tetraolbasierte Boronsäureester

*Er ist durch all diese Zeit nicht mehr von mir gewichen,  
dieser Schatten, er überhing jeden meiner Gedanken [...].  
Aber jeder Schatten ist im letzten doch auch Kind des Lichts [...].*

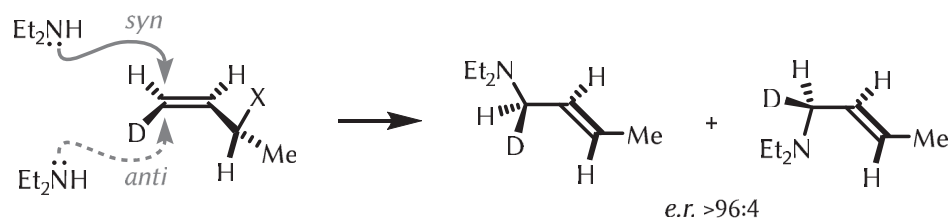
Stefan Zweig  
aus der Autobiographie »Die Welt von gestern«

### 6.1. Ergebnisse und Diskussion

Bisher wurden im Zuge dieser Arbeit ausschließlich tetraolbasierte Allylboronsäureester mit einem linearen Alkylsubstituenten ( $\neq$  Me) in  $\alpha$ -Position verwendet, da ein stereoselektiver Zugang nur zu solchen tetraolbasierten Boronsäureestern bekannt ist.

#### 6.1.1. Nukleophile allylische Substitutionsreaktion

Die nukleophile allylische Substitution ist die vinyloge Variante einer  $S_N2$ -Reaktion, bei der nicht an dem Kohlenstoffatom mit der Fluchtgruppe, sondern an einem hierzu konjugierten  $\gamma$ -Kohlenstoffatom der nukleophile Angriff stattfindet. Welcher der beiden Reaktionspfade eingeschlagen wird, hängt von vielen Reaktionsparametern aber primär vom angreifenden Nukleophil ab. In Bezug auf die Stereoselektivität wurden sowohl Substitutionen *syn* als auch *anti* zur Fluchtgruppe X beobachtet,<sup>[170-172]</sup> wobei in unsubstituierten Systemen sehr selektiv der Angriff des Nukleophils auf jener Seite der Doppelbindung, auf der die Fluchtgruppe steht, – also *syn* – stattfindet (Schema 90).<sup>[173-175]</sup>

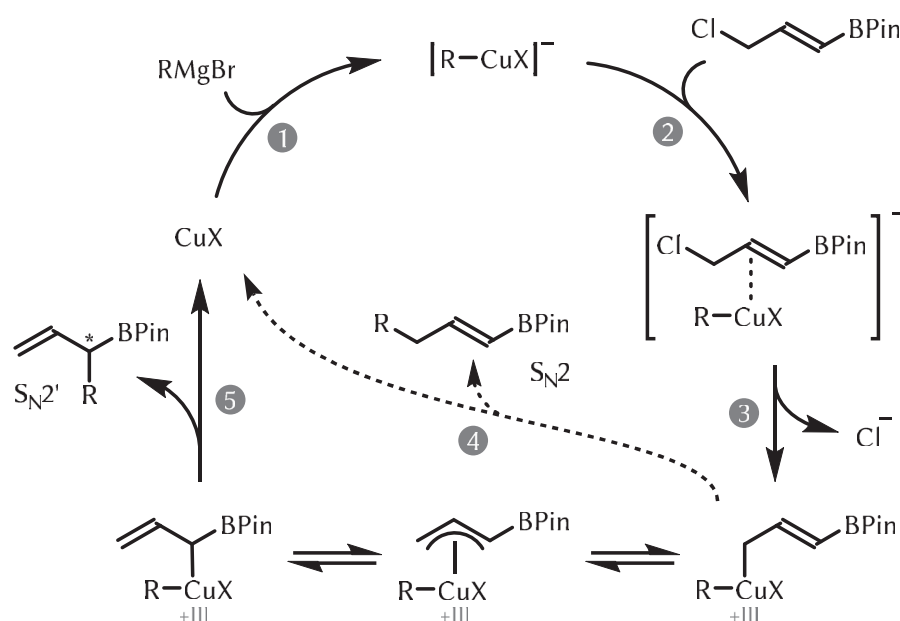


**Schema 90:** Allgemeiner Mechanismus der allylischen Substitution.

Um in komplexeren Substraten eine Stereokontrolle zu erreichen, werden oft Übergangsmetalle und chirale Liganden eingesetzt – hierbei sind besonders Pd- und Cu-basierte Anwendungen prominent vertreten.

## 6.1.1.1. Kupfervermittelte allylische Substitutionen

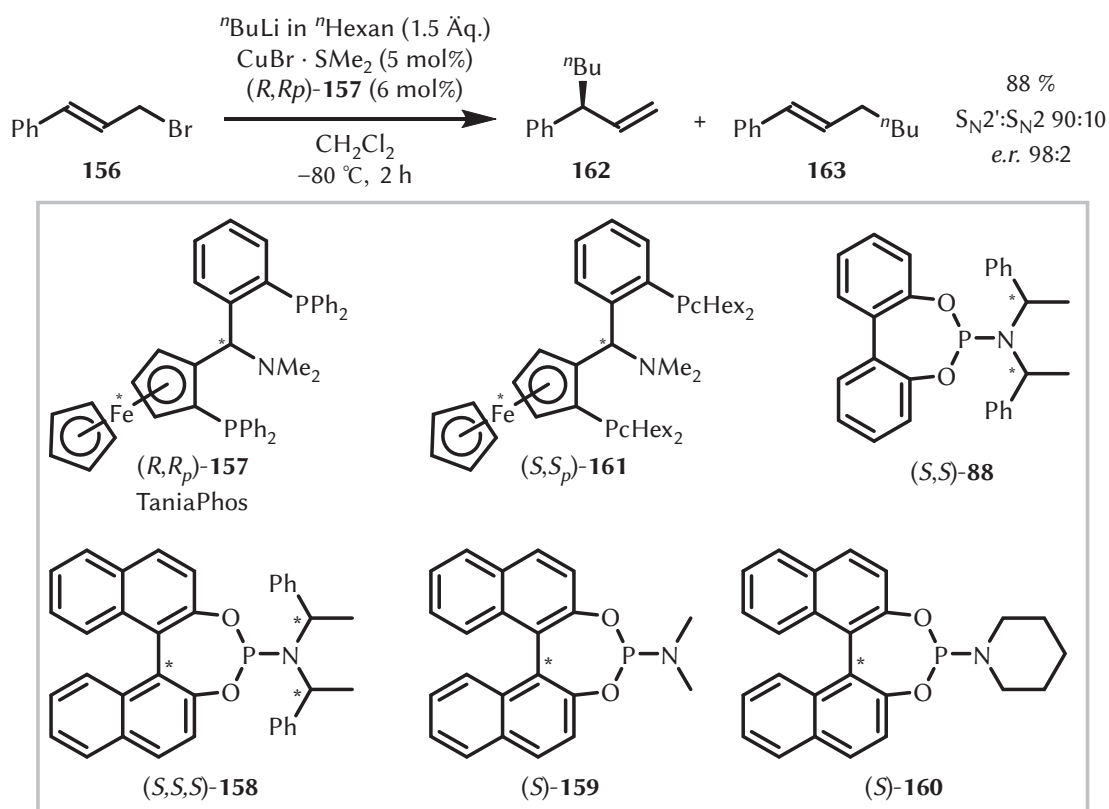
Übergangsmetallvermittelte allylische Substitutionen verlaufen nach einem anderen Prinzip als jene ohne Katalysatoren, da im Schlüsselschritt ein  $\eta^3$ -Allylkomplex durchlaufen wird (Schema 91).<sup>[176-179]</sup> Im ersten Schritt erfolgt die Transmetallierung des zu übertragenden Restes auf die Kupferspezies (❶), es schließt sich die Koordination des Allylhalogenids an (❷). Nach der oxidativen Addition (❸) wird der Cu-Allylkomplex erhalten, welcher in einem Gleichgewicht zwischen den drei dargestellten Formen vorliegt. Das Kupferatom ist dabei entweder  $\eta^1$  an C-3 – hier war zuvor die Fluchtgruppe –, über eine  $\eta^3$ -Bindung am delokalisierten allylischen  $\pi$ -System oder  $\eta^1$  an C-1 gebunden. Ausgehend von den unterschiedlichen Komplexstrukturen werden durch eine reduktive Eliminierung entweder das  $S_N2'$ - oder das  $S_N2$ -Produkt gewonnen (❹ und ❺). Wenn an dem Kupferatom ein chiraler Ligand gebunden ist ( $X = L^*$ ), kann ein Chiralitätstransfer auf das  $S_N2'$ -Produkt stattfinden: so werden enantiomerenangereicherte  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester erhalten.



**Schema 91:** Allgemeiner Mechanismus der kupfervermittelten allylischen Substitution: ❶ Transmetallierung, ❷ Koordination, ❸ oxidative Addition, ❹ reduktive Eliminierung zum  $S_N2$ -Produkt, ❺ reduktive Eliminierung zum  $S_N2'$ -Produkt.

Wie bereits in Abschnitt 3.2.4.1 (Schema 50) beschrieben, können mit der etablierten, von Hall und Mitarbeitern publizierten, kupferkatalysierten Methode lediglich Alkylsubstituenten eingeführt werden.<sup>[105]</sup> Dieser Diversitätsmangel konnte auch für die tetraolbasierten Allylchloride **86** sowohl durch Brauns als auch in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden.<sup>[113]</sup> Eine Alternative, welche die (selektive) Einführung von aliphatischen und

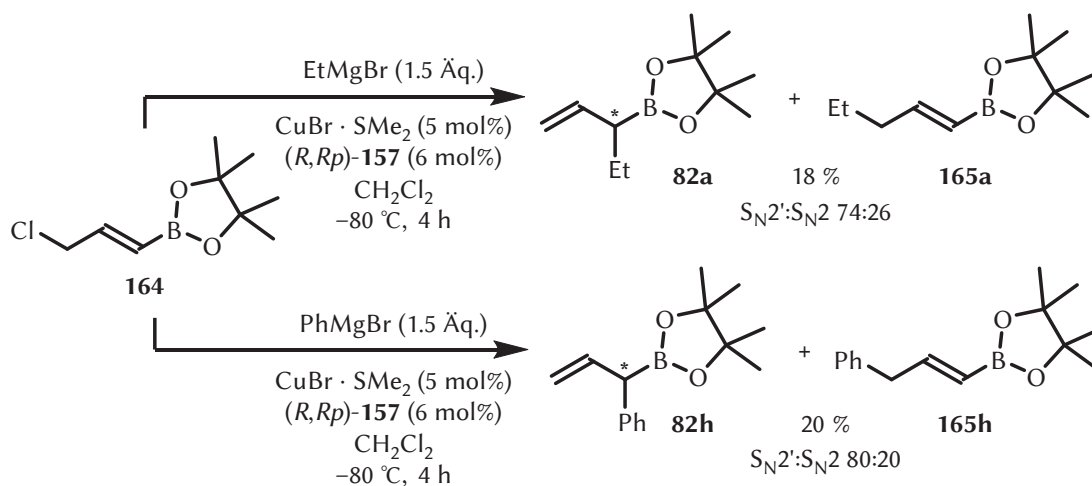
auch aromatischen  $\alpha$ -Substituenten erlaubt, präsentierte die Gruppe um Feringa (Schema 92).<sup>[180]</sup> Hierbei wurden Allylbromide wie Cinnamylbromid **156** mit unterschiedlichen Lithiumorganylen einer kupferkatalysierten  $S_N2'$ -Reaktion unterworfen; entscheidend für die Regio- und Stereoselektivität der Methode sind der verwendete Ligand (**88**, **157–161**), der Kupferkatalysator und das Cosolvenz des Lithiumorganyls. Die Verwendung von TaniaPhos **157** mit Kupfer(I)-bromid-Dimethylsulfid-Komplex lieferte unter den dargestellten Reaktionsbedingungen eine hohe Ausbeute des Isomerengemisches aus **162** und **163** mit 88 %; die Regioselektivität liegt stark auf der Seite des allylischen Substitutionsproduktes **162**, welches auch in ausgezeichneter Enantioselektivität erhalten wurde. Die privilegierte Stellung der Phosphoramidit-Liganden in kupferkatalysierten allylischen Substitutionsreaktionen konnte von Teichert und Feringa hervorgehoben werden.<sup>[181]</sup>



**Schema 92:** Asymmetrische allylische Substitution mit verschiedenen Phosphoramidit-Liganden.

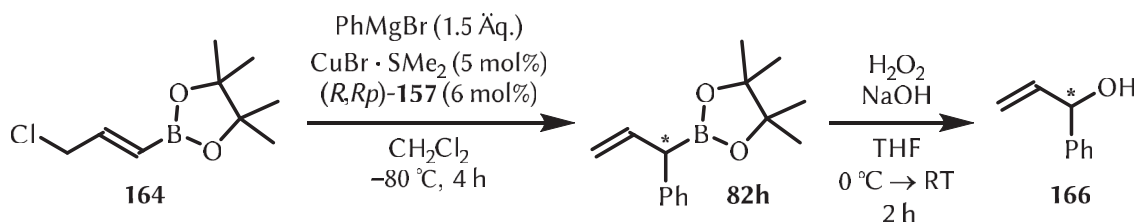
Unter Bezugnahme auf diese Ergebnisse stellten sich mehrere Fragen: Kann die Methode auf die nukleophile allylische Substitution an Vinylboronsäureestern übertragen werden? Ist die Umsetzung mit weniger reaktiven Grignard-Reagenzien möglich, die in koordinierenden Lösungsmitteln kommerziell verfügbar sind? Wie verändern sich die Regio- und Stereoselektivität?

Im Zuge eines Forschungspraktikums wurden hierfür von Gowshiga Sivalingam initiale Experimente mit der pinakolgeschützten Vinylboronsäure **164** durchgeführt. Bei der Umsetzung von Allylchlorid **164** mit Ethyl- und Phenylmagnesiumbromidreagenzien unter den durch Feringa und Mitarbeiter etablierten Reaktionsbedingungen konnte innerhalb von 4 h der Umsatz zu Substitutionsprodukten beobachtet werden (Schema 93); in beiden Fällen wurde bevorzugt das  $S_N2'$ -Produkt **82a** respektive **82h** als Hauptprodukt identifiziert.



**Schema 93:** Asymmetrische allylische Substitution an Vinylboronsäureester **164**.

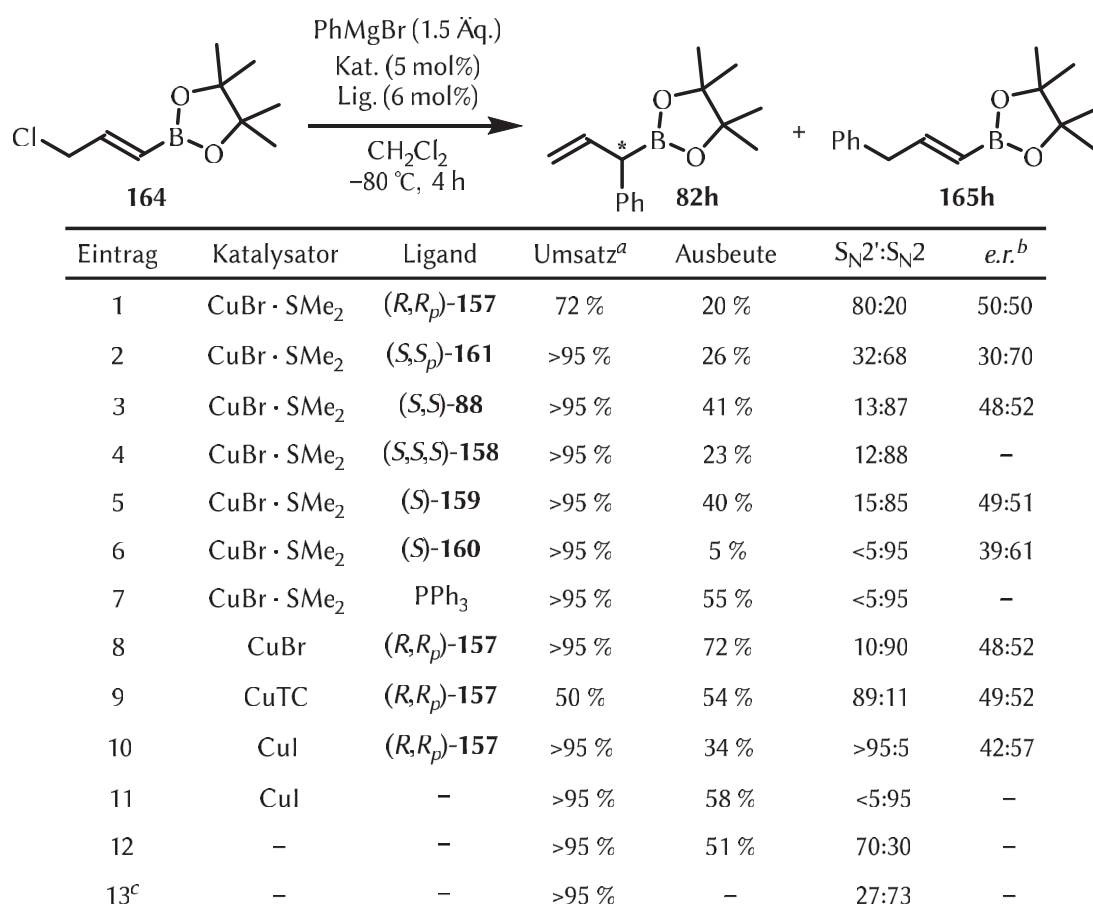
Die Isolierung der erhaltenen Allylboronsäureester **82a** und **82h** stellte sich jedoch als herausfordernd dar, sodass im weiteren Verlauf der Versuchsreihe eine direkte Oxidation an die (allylische) Substitution angeschlossen wurde, durch welche Allylalkohole synthetisiert werden (Schema 94). Da im Zuge dieser Reaktion eine Retention der Konfiguration stattfindet,<sup>[182, 183]</sup> konnte die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse des dargestellten  $\alpha$ -phenylsubstituierten Allylboronsäureesters **82h** über den korrespondierenden Alkohol **166** unkompliziert mittels HPLC erfolgen.



**Schema 94:** Oxidationsreaktion von Boronsäureestern zu den korrespondierenden Alkoholen.



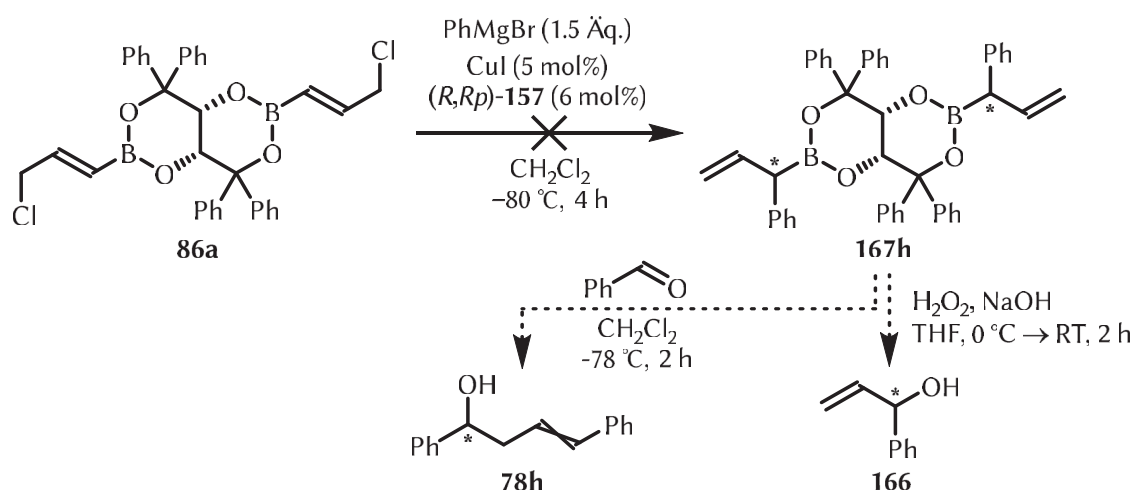
Eine Optimierung der Regioselektivität wurde angestrebt, wobei unterschiedliche Liganden (**88**, **157–161** und  $\text{PPh}_3$ ) und Kupfer(I)-Katalysatoren untersucht wurden (Schema 95). Von den verwendeten Liganden liefert TaniaPhos **157** das beste  $\text{S}_{\text{N}}2':\text{S}_{\text{N}}2$ -Produktverhältnis (Eintrag 1–7); es wird jedoch keine Enantioselektivität der Reaktion beobachtet. Werden verschiedene Katalysatoren eingesetzt (Eintrag 1, 8–10), liefert die Verwendung von Kupfer(I)iodid die beste Regioselektivität. Verzichtet man auf den Einsatz eines Liganden (und Katalysators) wird überraschenderweise ebenfalls das allylische Substitutionsprodukt bevorzugt gebildet (Eintrag 12).



**Schema 95:** Testreaktionen der asymmetrischen allylischen Substitution. <sup>a</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, <sup>b</sup> bestimmt mittels HPLC nach Oxidation der  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Produkte zu den korrespondierenden Alkoholen, <sup>c</sup> keine kontinuierliche, sondern eine direkte Zugabe des Grignardreagenzes.

Eine Anwendung der in Eintrag 10 (Schema 95) beschriebenen Reaktionsbedingungen auf die Transformation des tetraolbasierten Allylchlorids **86a** war nicht erfolgreich (Schema 96); es konnte entsprechend auch keine Allylborierung oder Oxidation abgeschlossen werden. Ursächlich ist hier wahrscheinlich, die größere sterische Abschirmung

des Allylchlorids durch die Arylsubstituenten der chirale Schutzgruppe. Diese Abschirmung ist in der Röntgenkristallstruktur von **86a** durch Brauns *et al.* eindrücklich dargestellt.<sup>[112]</sup> Gleichzeitig hat der in der  $S_N2'$ -Reaktion einzuführende Phenylsubstituent einen größeren sterischen Bedarf als die sonst mittels Kupferkatalyse dargestellten  $\alpha$ -alkylierten Allylboronsäureester.

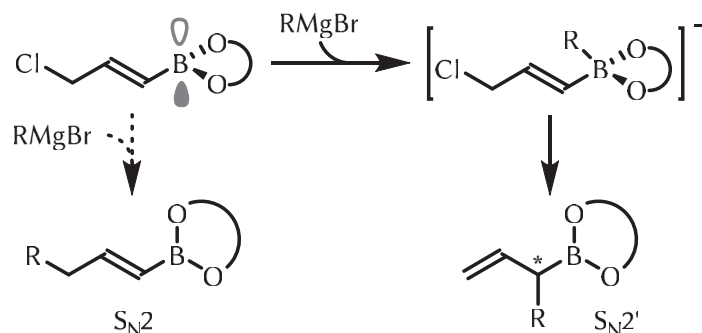


**Schema 96:** Asymmetrische allylische Substitution am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** mit anschließender Oxidation und Allylbrierung.

Folglich scheint diese Methode nützlich um neuartige pinakolgeschützte  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester racemisch zugänglich zu machen, versagt jedoch bei den raumgreifenden tetraolbasierten Reagenzien, deren Synthese im Fokus dieser Arbeit liegt.

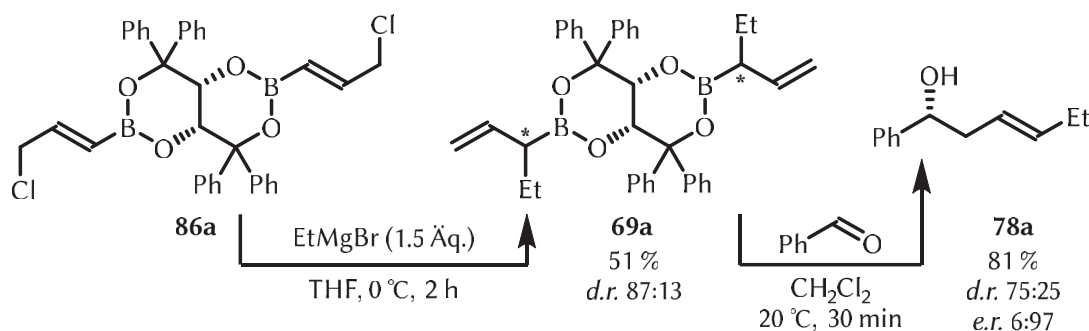
#### 6.1.1.2. Unmittelbare allylische Substitutionen

Wie aus Eintrag 12 in Schema 95 zu entnehmen ist, finden an dem pinakolgeschützten Boronsäureester **164** auch dann bevorzugt allylische Substitutionen statt, wenn kein Übergangsmetallkatalysator anwesend ist. Vorstellbar ist, dass dabei der zu übertragende Rest erst am elektronenarmen Boratom koordiniert und in einem zweiten Schritt die allylische Substitution als [1,2]-Migration zum  $\alpha$ -substituierten Allylboronsäureester **82h** stattfindet (Schema 97).<sup>[92, 183-185]</sup> Die Notwendigkeit der kontinuierlichen Zugabe des Phenylmagnesiumbromids ist ein Hinweis darauf, dass die Umlagerung des Borates zum  $S_N2'$ -Produkt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in dieser Reaktionskaskade darstellt. Basierend auf diesen Ergebnissen und der Veröffentlichung von Matteson und Mitarbeitern<sup>[88, 184]</sup> wurde folgend überprüft, ob aus dem chiralen Rückgrat im Allylchlorid **86a** eine Stereodiskriminierung für die übergangsmetallfreie allylische Substitution resultiert.



**Schema 97:** Allgemeiner Mechanismus der 1,2-Migration unter allylischer Substitution.

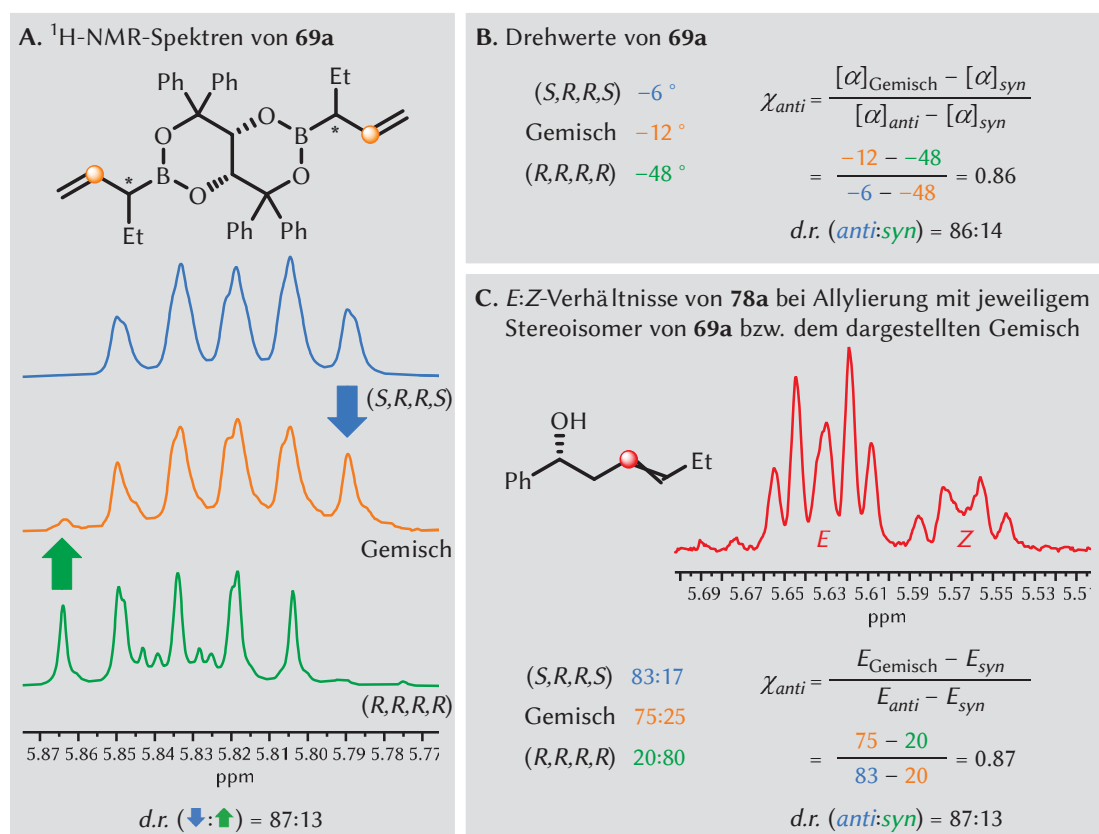
Bedingt durch die Kenntnisse über  $\alpha$ -ethylsubstituierten Allylboronsäureester **69a** wurde anhand derer initial die Selektivität der Reaktion bestimmt (Schema 98). Die Umsetzung des Allylchlorids **86a** in THF resultiert in 51%iger Ausbeute in dem  $S_N2'$ -Produkt **69a**.



**Schema 98:** Allylische Substitution am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** und Allylborierung von Benzaldehyd zur Bestimmung der Selektivität (s. Abbildung 17).

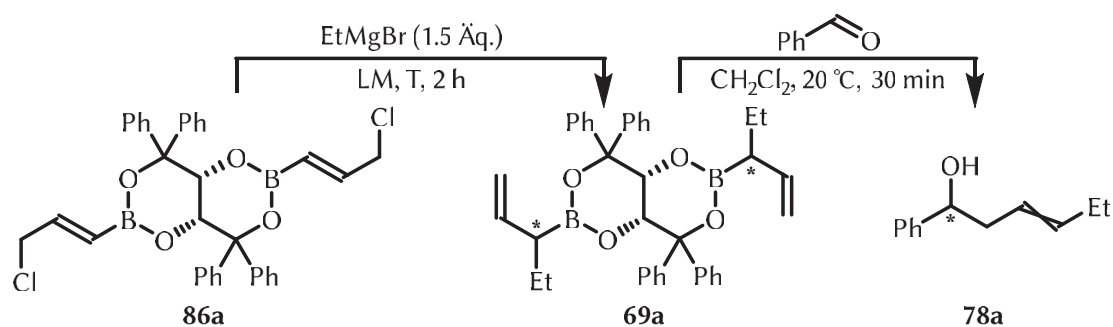
Die Diastereoselektivität kann – unter der Annahme, dass nur der *syn*- und *anti*-Allylboronsäureester **69a** entstanden sind, wie es das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der dargestellten Verbindung nahelegt – über verschiedene Methoden bestimmt werden, da die Resultate für die Reinsubstanzen (*S,R,R,S*)- und (*R,R,R,R*)-**69a** jeweils bekannt sind (Abbildung 17).<sup>[112, 113]</sup> Die schnellste Möglichkeit stellt ein Vergleich des gemessenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums mit jenen der Reinsubstanz dar; da beide ddd-Signale der Reinsubstanzen jedoch nahezu vollständig überlagern, kann nur ein Teil des Signals zur Auswertung herangezogen werden (etwa  $\frac{1}{8}$  des Gesamtintegrals), wodurch diese Methode recht ungenau erscheint. Auch mithilfe der Drehwertmessung des dargestellten Allylboronsäureesters **69a** kann durch Vergleich mit den Reinsubstanzen auf das Verhältnis der beiden *syn*- und *anti*-Reagenzien **69a** geschlossen werden. Alternativ kann die erhaltene Verbindung **69a** – wie in Schema 98 beschrieben – unter den Standardbedingungen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C)

mit Benzaldehyd umgesetzt werden und aus dem *E:Z*-Verhältnis des gewonnen Homoallylkohols **78a** das Diastereomerenverhältnis des eingesetzten Allylierungsreagenzes **69a** ermittelt werden. Mit allen drei Methoden konnte das *anti:syn*-Verhältnis des unter übergangsmetallfreien Bedingungen dargestellten Allylboronsäureesters zu etwa *d.r.* 87:13 bestimmt werden.



**Abbildung 17:** Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses über drei verschiedene Methoden: **A** mithilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) vom dargestellten Produkt **69a**, **B** mithilfe der Drehwerte von **69a**, **C** mithilfe der Diastereomerenverhältnisse der Allyladditionsprodukte **78a** von Benzaldehyd (**1a**).

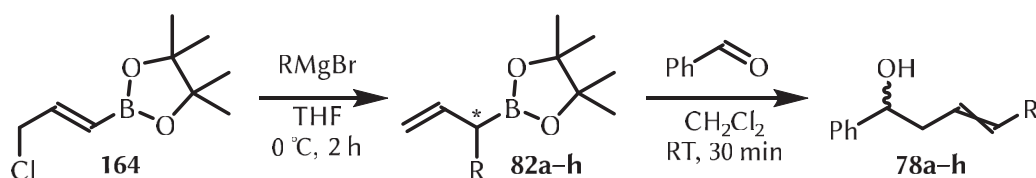
Die Variation von Lösungsmittel und Temperatur (Schema 99) verdeutlichte, dass die Reaktion ausschließlich in THF ab etwa  $-10^\circ\text{C}$  abläuft (Eintrag 1–7). In allen anderen beschriebenen Fällen konnte lediglich das Startmaterial reisoliert werden; selbst in dem – im Vergleich zu Tetrahydrofuran nur schwach geringer – koordinierenden Diethylether wurde das Allylchlorid **86a** nicht umgesetzt (Eintrag 5). Aufgrund der besseren Diastereoselektivität wurden diese Reaktionen folgend bei  $0^\circ\text{C}$  durchgeführt (Eintrag 1). Auch die allylische Substitution des enantiomeren Eduktes (*S,S*)-**86a** liefert eine vergleichbare Diastereoselektivität, in der Allylborierung jedoch die konträren Enantiomere des Homoallylkohols **78a** (Eintrag 1 und 8).



| Eintrag        | allylische Substitution  |         |          |                                                 | Allylboration von Benzaldehyd |          |                          |                                          |                                          |
|----------------|--------------------------|---------|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                | Lösungs-<br>mittel       | T / °C  | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>a</sup><br>( <i>anti:syn</i> ) | Haupt-<br>produkt             | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup> | <i>e.r.</i> <sup>c</sup><br>von <i>E</i> | <i>e.r.</i> <sup>c</sup><br>von <i>Z</i> |
| 1              | THF                      | 0       | 51 %     | 87:13                                           | ( <i>R,E</i> )                | 81 %     | 75:25                    | 6:94                                     | 42:58                                    |
| 2              | THF                      | −40     | –        |                                                 |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 3 <sup>d</sup> | THF                      | −40     | –        |                                                 |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 4 <sup>e</sup> | THF                      | −20 → 0 | 66 %     | 79:21                                           | ( <i>R,E</i> )                | 65 %     | 70:30                    | 5:95                                     | 43:57                                    |
| 5              | $\text{Et}_2\text{O}$    | 0       | –        |                                                 |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 6              | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | 0       | –        |                                                 |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 7              | PhMe                     | 0       | –        |                                                 |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 8 <sup>f</sup> | THF                      | 0       | 53 %     | 84:16                                           | ( <i>S,E</i> )                | –        | 73:27                    | 94:6                                     | 59:41                                    |

**Schema 99:** Allylische Substitution am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** und Allylboration von Benzaldehyd (**1a**) zur Bestimmung der Stereoselektivität der allylischen Substitution unter verschiedenen Reaktionsbedingungen. <sup>a</sup> bestimmt mittels Methode C aus Abbildung 17, <sup>b</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, <sup>c</sup> bestimmt mittels HPLC, <sup>d</sup> langsame Zugabe über 4 h, <sup>e</sup> Zugabe innerhalb 1 h und langsames Erwärmen innerhalb von 2 h, <sup>f</sup> Verwendung des (*S,S*)-konfigurierten Enantiomers von **86a**.

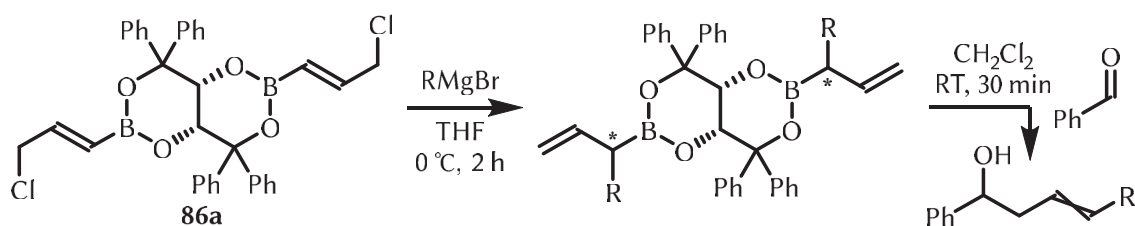
Obwohl die Diastereoselektivität der Reaktion nicht hervorragend ist, lässt sich diese Methode für die racemische Darstellung verschiedener  $\alpha$ -chiraler pinakolgeschützter Boronsäureester **82a–h** anwenden (Schema 100). So konnten beispielsweise auch die bisher literaturunbekannten pinakolgeschützten Reagenzien mit *t*-Butyl- **82d** und Allylsubstituenten **82f** isoliert werden (Eintrag 4 und 8). Von besonderem Interesse ist zudem der Zugang zu  $\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Phenyl- und  $\alpha$ -Vinylsubstituenten (Eintrag 1, 5 und 6), da diese über die allylische Substitutionsmethode nach Hall und Mitarbeitern nicht darstellbar sind. Die Ausbeuten bewegen sich in einem akzeptablen bis guten Bereich (58–75 %).



| Eintrag | R                                                                                     | allylische Substitution |                        | Allylboration von Benzaldehyd |          |                          |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|
|         |                                                                                       | Verbindung              | Ausbeute               | Verbindung                    | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>a</sup> |
| 1       | Me                                                                                    | <b>82b</b>              | 58 %                   | <b>78b</b>                    | 79 %     | 30:70                    |
| 2       | Et                                                                                    | <b>82a</b>              | 70 %                   | <b>78a</b>                    | 51 %     | 31:69                    |
| 3       | <i>i</i> Pr                                                                           | <b>82c</b>              | 48 %                   | <b>78c</b>                    | 58 %     | 43:57                    |
| 4       | <i>t</i> Bu                                                                           | <b>82d</b>              | 11 % <sup>b</sup>      | <b>78d</b>                    | 86 %     | 22:78                    |
| 5       | Ph                                                                                    | <b>82h</b>              | 59 %                   | <b>78h</b>                    | 63 %     | –                        |
| 6       | Vinyl                                                                                 | <b>82e</b>              | 75 %                   | <b>78e</b>                    | 88 %     | 40:60                    |
| 7       | Ethynyl                                                                               | <b>82i</b>              | kein Umsatz beobachtet |                               |          |                          |
| 8       | Allyl                                                                                 | <b>82f</b>              | 91 %                   | <b>78f</b>                    | 16 %     | 65:35                    |
| 9       |  TMS | <b>82g</b>              | 44 %                   | <b>78g</b>                    | 16 %     | 67:33                    |

**Schema 100:** Allylische Substitution von unterschiedlichen kommerziell erhältlichen Grignardreagenzien am pinakolgeschützten Allylchlorid **164** mit konsekutiver Allylboration. <sup>a</sup> bestimmt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie, <sup>b</sup> zusätzlich 85 % des Eduktes reisoliert.

Ob diese Reaktion für ausgewählte Substituenten am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** stereoselektiver verläuft denn bei der Übertragung der Ethylgruppe, wurde im Folgenden untersucht (Schema 101). Sowohl bei der Einführung eines  $\alpha$ -Methyl- als auch  $\alpha$ -Phenylsubstituenten werden scheinbar auch keine höheren Diastereoselektivitäten erreicht, da die resultierenden Homoallylalkohole nicht diastereo- und enantiomerenrein erhalten werden (Eintrag 1 und 4). Bei der Darstellung des methylsubstituierten Reagenzes **167b** kann die Selektivität durch Betrachtung der  $\text{CH}_3$ -Protonen bestimmt werden – das Dublett des *syn*-konfigurierten Reagenz liegt mit 1.19 ppm weiter im Tieffeld als jenes des *anti*-konfigurierten mit 1.15 ppm. Bei der Umsetzung von Allylchlorid **86a** mit einem Vinylgrignardreagenz wird *per se* kein  $\alpha$ -Stereozentrum an Verbindung **167e** aufgebaut. Der stereochemische Ausgang der konsekutiven Allylboration wird folglich ausschließlich durch das chirale Rückgrat der Tetraolschutzgruppe bestimmt (Eintrag 5 und 6); sowohl das Diastereomeren- als auch Enantiomerenverhältnisse der dargestellten Homoallylalkohole **78e** sind gut (bis zu 49%, *d.r.* 86:14, *e.r.* 90:10) – streuen jedoch sowohl bei Verwendung der enantiomeren Verbindungen **167e** als auch bei wiederholter Reaktionsführung stark in der beobachteten Selektivität.



| Eintrag        | R     | allylische Substitution |          |                                                 | Allylboration von Benzaldehyd |          |                          |                                          |                                          |
|----------------|-------|-------------------------|----------|-------------------------------------------------|-------------------------------|----------|--------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                |       | Verbindung              | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>a</sup><br>( <i>anti:syn</i> ) | Verbindung                    | Ausbeute | <i>d.r.</i> <sup>b</sup> | <i>e.r.</i> <sup>c</sup><br>von <i>E</i> | <i>e.r.</i> <sup>c</sup><br>von <i>Z</i> |
| 1              | Me    | <b>167b</b>             | 50 %     | 80:20                                           | ( <i>R,E</i> )- <b>78b</b>    | 64 %     | 70:30                    | 12:88                                    | 24:76                                    |
| 2              | Et    | <b>69a</b>              | 51 %     | 87:13                                           | ( <i>R,E</i> )- <b>78a</b>    | 81 %     | 75:25                    | 6:94                                     | 42:58                                    |
| 3 <sup>d</sup> | Et    | <b>69a</b>              | 53 %     | 84:16                                           | ( <i>S,E</i> )- <b>78a</b>    | –        | 73:27                    | 94:6                                     | 59:41                                    |
| 4              | Ph    | <b>167h</b>             | 24 %     | <i>n.b.</i>                                     |                               |          |                          |                                          |                                          |
| 5              | Vinyl | <b>167e</b>             | quant.   | –                                               | ( <i>R,E</i> )- <b>78e</b>    | 47 %     | 67:33                    | 27:73                                    | 27:73                                    |
| 6 <sup>d</sup> | Vinyl | <b>167e</b>             | quant.   | –                                               | ( <i>S,E</i> )- <b>78e</b>    | 49 %     | 86:14                    | 90:10                                    | 83:17                                    |

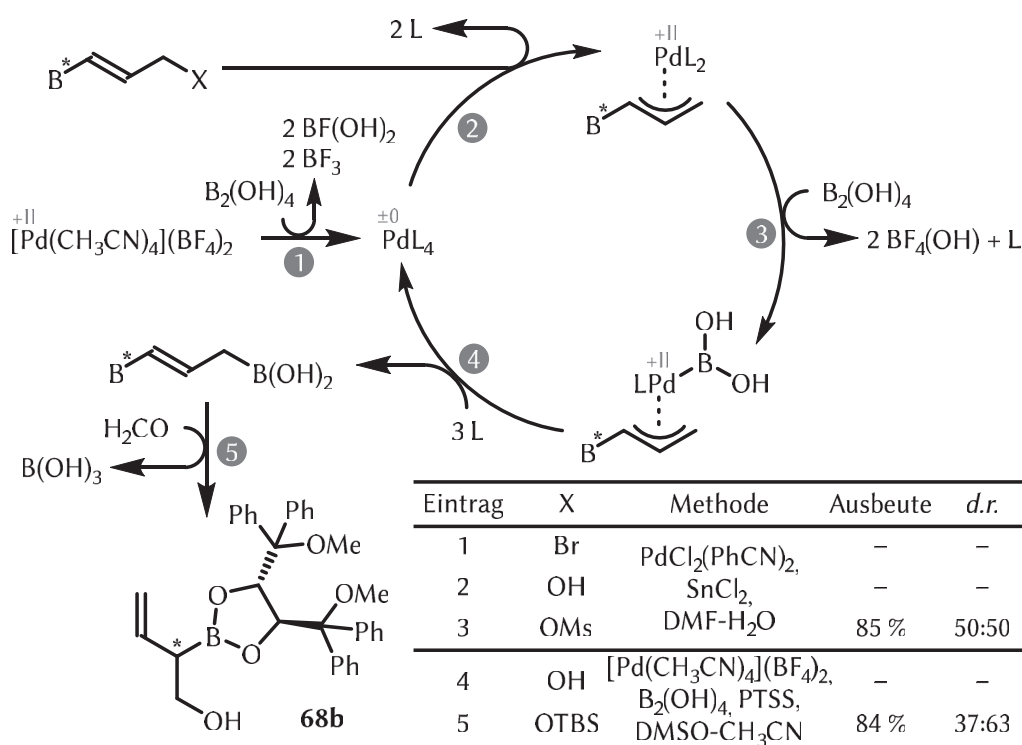
**Schema 101:** Unterschiedliche allylische Substitutionen am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** und Allylboration von Benzaldehyd (**1a**) zur Bestimmung der Stereoselektivität der allylischen Substitution. <sup>a</sup> *anti:syn*-Verhältnis bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, <sup>b</sup> *E:Z*-Verhältnis bestimmt mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, <sup>c</sup> *S:R*-Verhältnis bestimmt mittels HPLC, <sup>d</sup> Verwendung des (*S,S*)-konfigurierten Enantiomers von **86a**.

Somit konnte erstmals eine Methode erprobt werden, die es ermöglicht vinyllische Homoallylamine **78e** mit guter Stereoselektivität darzustellen. Diese tetraolbasierten  $\alpha$ -divinylsubstituierten Allylboronsäureester **167e** könnten bspw. verwendet werden, um verschiedene Naturstoffe wie Hotirenol oder solche mit einem gesättigtem Steroidgerüst zu adressieren.<sup>[186-188]</sup>

### 6.1.2. Carboallylierung

Basierend auf den Erkenntnissen, die im Arbeitskreis Pietruszka zur stereoselektiven Derivatisierung von *invers*-TADDOL **73** mittels Palladiumkatalyse in  $\alpha$ -Position gewonnen worden sind (Schema 33),<sup>[102-104]</sup> wurde zu Beginn versucht diese Methodik für tetraolbasierte Boronsäureester zu adaptieren. In Schema 102 ist der Mechanismus dieser Carboallylierung dargestellt: hierbei erfolgt im ersten Schritt die Aktivierung des Präkatalysators (❶) durch Reduktion. Die oxidative Addition (❷) des Palladiums mit der Oxidationsstufe 0 an die Doppelbindung unter Austritt der Fluchtgruppe schließt sich an eine gegebenenfalls notwendige (hier nicht dargestellte) Aktivierung der Austrittsgruppe X an. Im wahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmenden Schritt findet die Transmetallierung (❸) eines Bors der Diboronsäure auf die Palladiumspezies statt; es folgt die reduktive Eliminierung (❹) unter Freisetzung der freien Allylboronsäure und Rückbildung der

katalytisch aktiven Palladiumspezies mit der Oxidationsstufe 0. Diese freie Allylboronsäure kann nun eine Allylborierung (5) mit einem beliebigen Aldehyd (hier Formaldehyd) durchlaufen und so den  $\alpha$ -chiralen Allylboronsäureester **68b** liefern. Die Stereochemie der Allyladdition wird dabei durch die Schutzgruppe vorgegeben.



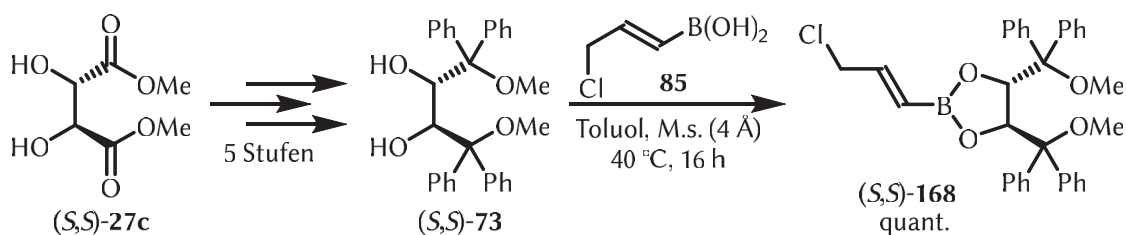
**Schema 102:** Vorgestellter Mechanismus der Pd-katalysierten Carboallylierung nach Böse und Fernández mit folgenden Schritten:<sup>[189, 190]</sup> ① Aktivierung des Katalysators, ② oxidative Addition, ③ Transmetallierung, ④ reduktive Eliminierung, ⑤ Allyladdition.

Hieraus ergeben sich die Forschungsfragen, ob einerseits der Chlorsubstituent eine geeignete Fluchtgruppe in dieser Reaktion darstellt, und ob andererseits eine Übertragung der Methode auf tetraolbasierte chirale Boronsäureester möglich ist.

Um diese Fragen zu beantworten wurde die Synthese des Allylchlorids **168** notwendig. Ausgehend von *invers*-TADDOL<sup>f</sup> **73** konnte unter denselben Reaktionsbedingungen wie bei den Tetraolen **69** das Produkt quantitativ isoliert werden (Schema 103).

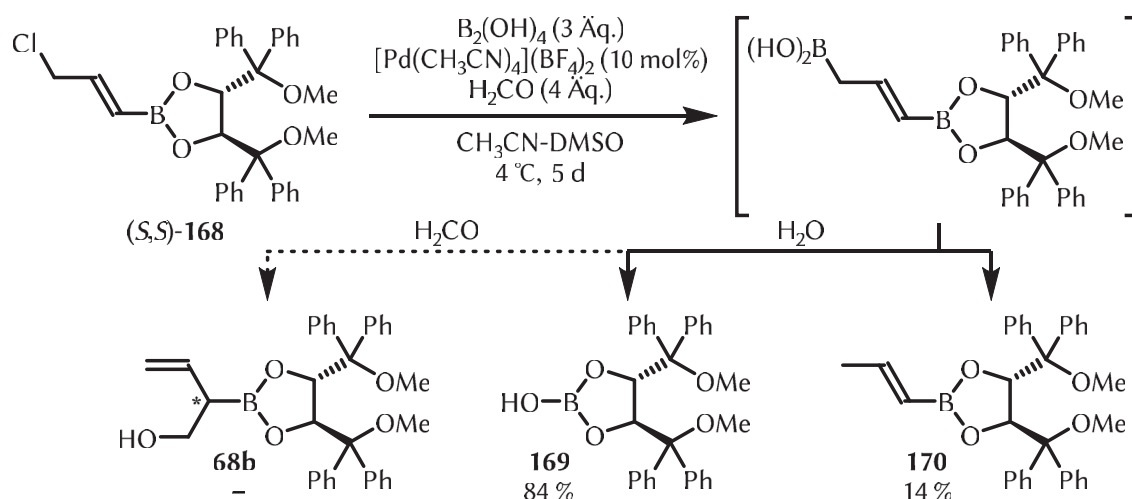
<sup>f</sup> Die verwendete Charge *invers*-TADDOL wurde von Vera Ophoven synthetisiert und bereitgestellt.





**Schema 103:** Die fünfstufige Synthese des Diols **73** ausgehend vom D-Weinsäuredimethylester **27c** ist literaturbekannt<sup>[191-193]</sup> und die anschließende Kondensation zum Allylchlorid **168**.

Wird versucht das diolbasierte Allylchlorid **168** in der palladiumkatalysierten Carboallylierung umgesetzt (Schema 104), ist nach 16 h kein Umsatz des Eduktes mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zu beobachten; erst nach 5 Tagen ist das Allylchlorid **168** vollständig transformiert. Es wurde jedoch nicht der erwartete Allylboronsäureester **68b** gebildet, sondern die Protodeborierungsprodukte **169** (84 %) und **170** (14 %) isoliert. Ursächlich kann hier einerseits die lange Reaktionsdauer oder die Abstinenz von *p*-Toluolsulfonsäure sein, welche klassisch zur Aktivierung der Austrittsgruppe nötig ist jedoch auch als Trocknungsmittel verwendet werden kann.

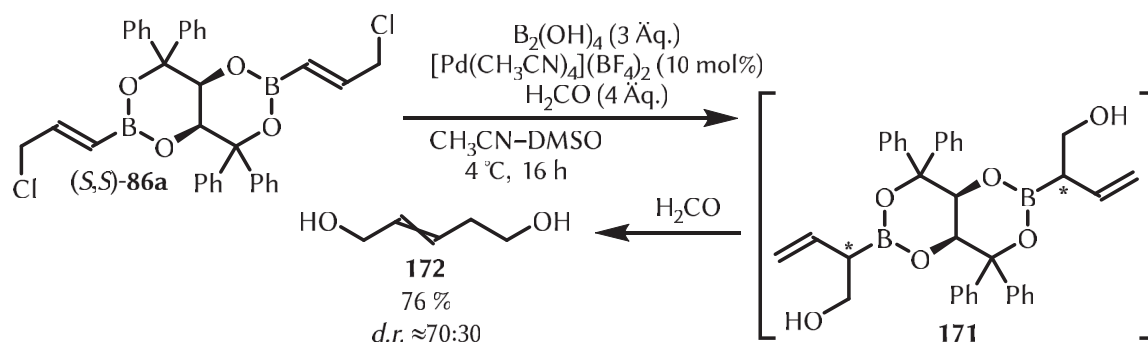


**Schema 104:** Carboallylierung des diolbasierten Allylchlorids **168**.

Da diese Protodeborierungsprodukte **169** und **170** jedoch nur aus dem Produkt der Tsuji-Trost-Reaktion heraus gebildet werden sein können, ist festzustellen, dass der Chlorsubstituent eine passende Abgangsgruppe darstellt; entsprechend wurde die Umsetzung des tetraolbasierten Allylchlorids **86a** unter diesen Reaktionsbedingungen angestrebt.

Wird diese Reaktion durchgeführt (Schema 105), kann wiederum auch nicht der gewünschte Allylboronsäureester **171** erhalten werden; stattdessen wird bereits nach 16 h die Bildung von Pent-2-en-1,5-diol (**172**) in 76%iger Ausbeute (*d.r.* *E:Z*  $\approx$  70:30) beobachtet. Die einzige Möglichkeit, wie es zur Bildung dieses Homoallylalkohols **172** kommen kann,

ist eine zügige Reaktion des intermediär gebildeten Allylboronsäureesters **171** mit dem noch verfügbaren Formaldehyd. Die Bildung des gewünschten Produktes konnte entsprechend indirekt nachgewiesen werden. Da der erhaltene Homoallylalkohol achiral ist, konnten keine Rückschlüsse auf die Selektivität der Pd-katalysierten Carboallylierung gezogen werden.

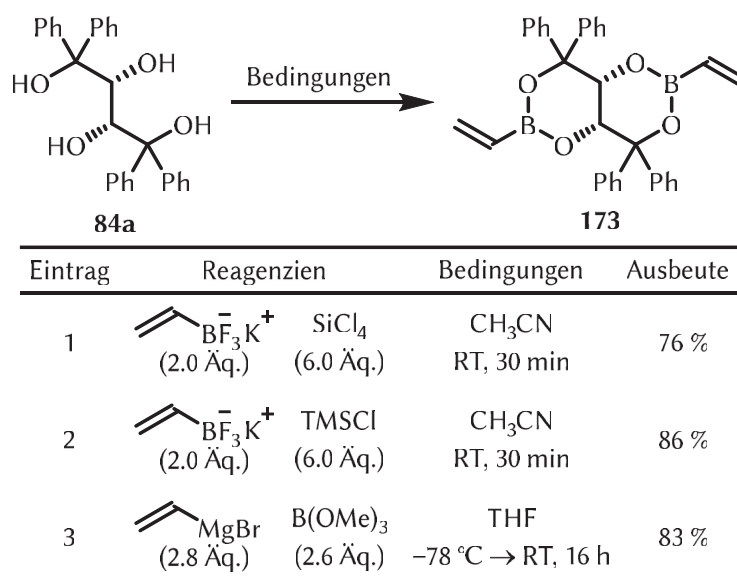


**Schema 105:** Carboallylierung des tetraolbasierten Allylchlorids **86a**.

Das intermediär gebildete Allylierungsreagenz **171** scheint so reaktiv zu sein, dass es mit dem überschüssigen Formaldehyd zum Homoallylalkohol **172** umgesetzt wird. Die Verwendung stöchiometrischer Mengen an Aldehyd oder sehr elektronenreicher aromatischer Substituenten am Allylchlorid könnte hier ein gangbarer Weg sein, um neuartige  $\alpha$ -chirale Allylierungsreagenzien zu isolieren.

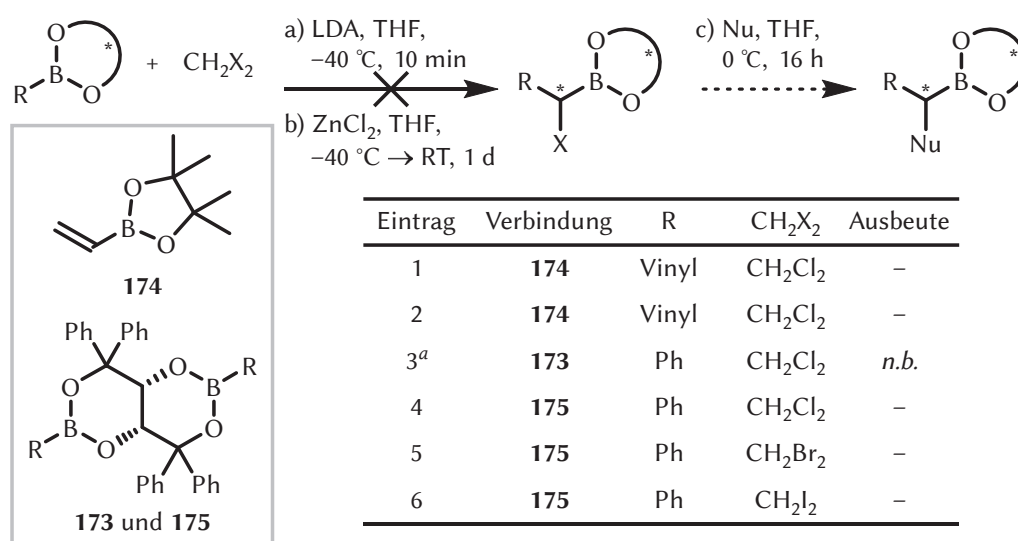
### 6.1.3. Matteson-Homologisierung

Die Matteson-Homologisierung stellt eine interessante Methode dar, mit der wertvolle  $\alpha$ -chirale Intermediate für Allylborierungen zugänglich sein könnten. Es wird stereospezifisch ein  $\alpha$ -Chlorsubstituent eingeführt; dieses Produkt kann entweder direkt mit Elektrophilen in Allylierungen umgesetzt oder mit Nukleophilen in einer Substitutionsreaktion in komplexere  $\alpha$ -substituierte Boronsäureester transformiert werden.<sup>[82, 93, 194]</sup> Für die Synthese von Allylboronsäureestern *via* Matteson-Homologisierung ist im ersten Schritt die Synthese des tetraolbasierten Vinylboronsäureesters **173** notwendig; dies kann über unterschiedliche Methoden erfolgen (Schema 106), die Kondensationsbedingungen sind für andere Boronsäureester bereits bekannt.<sup>[189, 195-197]</sup> Die besten Ergebnisse konnten mit der Aktivierung von Kaliumvinyltrifluorborat durch Trimethylsilylchlorid innerhalb von 5 Minuten beobachtet werden (86 %), wie sie von Kim *et al.* publiziert wurden (Eintrag 2).<sup>[195]</sup>



**Schema 106:** Kondensationsreaktionen zum tetraolbasierten Vinylboronsäureester **173**.

Die Durchführung der klassischer Matteson-Homologisierungsmethoden verlief nicht produktiv (Schema 107); weder mit dem pinakolbasierten Derivat **174**, seinem tetraolbasierten Vinylboronsäureester **173** noch dem Phenylboronsäureester **175** konnten Umsätze des Boronsäureesters beobachtet werden. Auch ein Erwärmen der Reaktionsansätze auf Raumtemperatur nach  $\text{ZnCl}_2$ -Zugabe führte nicht zur Zwischenproduktbildung. Dies ist insofern überraschend, da im Zuge einer Bachelorarbeit in der Gruppe um Hirschhäuser die Homologisierungsreaktion am Phenylboronsäureester **175** gelang (Eintrag 3).<sup>[198]</sup> Selbst der Einsatz reaktiverer  $\text{C}_1$ -Dihalogenide führte laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nicht zur Zwischenproduktbildung.



**Schema 107:** Versuche zur Matteson-Homologisierung von Vinylboronsäureestern **173** und **174** sowie von der Phenylboronsäureester **175** nach Kazmaier und Mitarbeitern.<sup>[199]</sup> <sup>a</sup> Ergebnis aus Bachelorarbeit von Kathrin Kostka: Umsatz beobachtet, jedoch keine Isolierung des Produktes.<sup>[198]</sup>

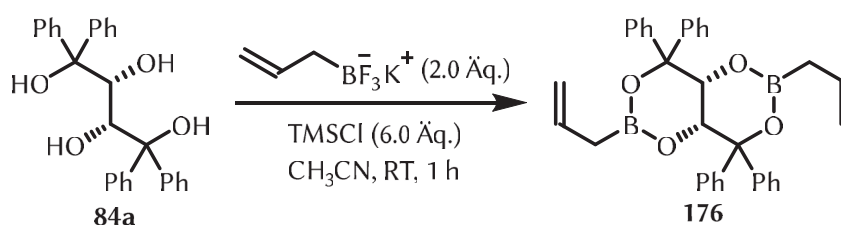
#### 6.1.4. Weitere Versuche zu modifizierten tetraolbasierten Reagenzien

Nachfolgend werden einzelne Experimente beschrieben, bei denen die Synthese neuartiger tetraolbasierter Allylboronsäureester ohne  $\alpha$ -Substituent im Fokus stand.

##### 6.1.4.1. Allylboronsäureester

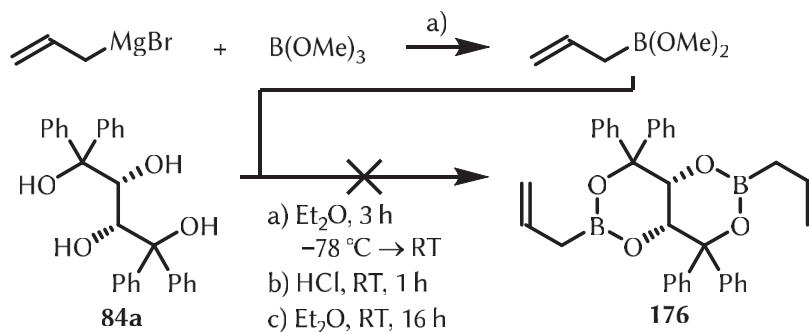
Der Zugang zu unsubstituierten Allylboronsäureestern kann über verschiedene Methoden erreicht werden.<sup>[35, 36]</sup> Der pinakolbasierte Allylboronsäureester **52** wird dabei stets destillativ isoliert. Die bisherigen Erkenntnisse über tetraolbasierte Boronsäureester von Brauns *et al.* legen nahe, dass bei gleichbleibender – oder sogar gesteigerter – Reaktivität ein lagerstabiles Allylierungsreagenz **176** erhalten werden könnte.<sup>[112-114]</sup>

Wird unter den Bedingungen von Matteson und Mitarbeitern Kaliumallyltrifluorborat mit Tetraol **84a** zur Reaktion gebracht (Schema 108),<sup>[195]</sup> kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie zwar ein Umsatz der Edukte beobachtet werden; jedoch schlug die chromatographische Isolierung mehrmals fehl.



**Schema 108:** Kondensationsreaktion zum tetraolbasierten Allylboronsäureester **176**.

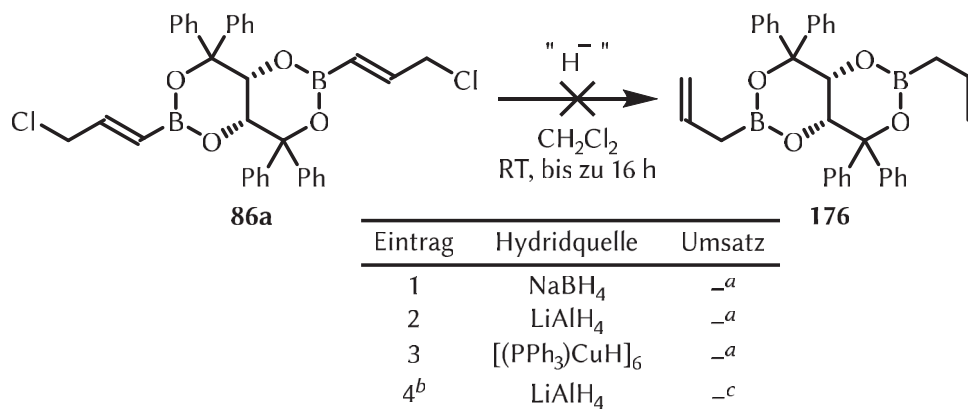
Auch die Darstellung mithilfe einer Methode,<sup>[200]</sup> bei der *in situ* die freie Allylboronsäure **28** erzeugt und direkt in das Tetraol **84a** kondensiert wird (Schema 109), konnte nicht zu einem isolierbaren Produkt **176** führen.



**Schema 109:** Kondensationsreaktion zum tetraolbasierten Allylboronsäureester **176**.

Um den unsubstituierten Allylboronsäureester **176** doch zugänglich zu machen, wurde eine allylische Substitutionsmethode mit verschiedenen Hydridquellen evaluiert

(Schema 110); weder der Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid noch des kupferbasierten Stryker'schen Reagenzes lieferten das gewünschte Produkt **176**. Eine Alternative wurde von Kusabayshi und Mitarbeitern publiziert. Sie zeigten, dass ausschließlich über Allyltriphenylphosphoniumsalze mit Lithiumaluminiumhydrid das  $S_N2'$ -Produkt gebildet wird; andere Substituenten wie Chlor- oder Bromatome produzierten das  $S_N2$ -Produkt.<sup>[201]</sup> Auch diese Methode scheint jedoch ungeeignet, um das tetraolbasierte Allylchlorid **86a** zum Allylboronsäureester **176** umzusetzen.

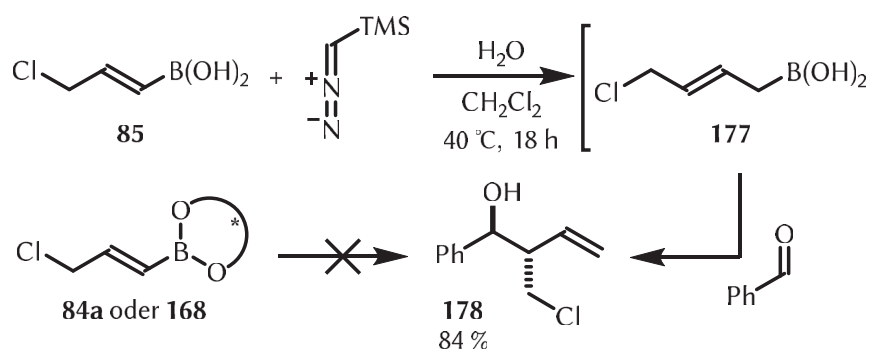


**Schema 110:** Allylische Substitution am tetraolbasierten Allylchlorid **86a** mit unterschiedlichen Hydridquellen. <sup>a</sup> kein Umsatz des Eduktes mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie beobachtet, <sup>b</sup> als Edukt wurde das Triphenylphosphoniumsalz von **86a** verwendet, <sup>c</sup> es wurde lediglich das  $S_N2$ -Produkt nachgewiesen.

#### 6.1.4.2. Crotylboronsäureester

Ein weiteres wichtiges Motiv sind Crotylverbindungen, welche in Allylborationen zu zwei benachbarten Stereozentren führen (vgl. Abschnitt 2.1.1). Tetraolbasierte Crotylboronsäureester sind bis *dato* unbekannt, sodass deren Synthese auch eine Möglichkeit darstellt, um das Portfolio an synthetisch interessanten Allylierungsreagenzien zu erweitern.

Einen möglichen Pfad präsentierte die Gruppe um Ley, über eine mithilfe von (Trimethylsilyl)diazomethan *in situ* erzeugte Allylboronsäure gelang ihnen die diastereoselektive Allylierung von Indolen.<sup>[132]</sup> Diese Methode kann für Vinylboronsäure **85** adaptiert werden; ohne Isolierung von Allylboronsäureester **177** kann nach Umsetzung mit Benzaldehyd (**1a**) das *anti*-Crotylierungsprodukt **178** in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden (Schema 111). Die Umsetzung der tetraolbasierten Vinylboronsäureester **86a** sowie dem *invers*-TADDOL-basierten Ester **168** war hingegen nicht produktiv.



**Schema 111:** *In situ* erzeugtes Allylierungsreagenz und das Produkt der Crotylierung.

## 6.2. Zusammenfassung und Ausblick

Die in diesem Abschnitt vorgebrachten Ergebnisse können das Fundament bilden, um Methoden zu neuartigen, tetraolbasierten Allylboronsäureestern zu entwickeln. Einige Experimente lieferten vielversprechende Ergebnisse, die besonders hervorzuheben sind.

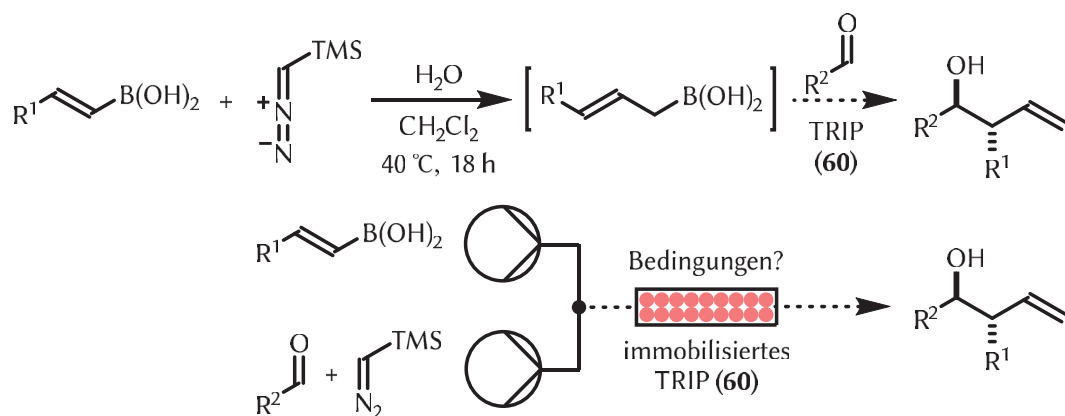
Bei den Untersuchungen zu kupfervermittelten allylischen Substitutionen wurde regio-selektiv zwar der  $\alpha$ -phenylsubstituierte Pinakolallylboronsäureester **82h** zugänglich, trotz des Einsatzes eines chiralen Liganden jedoch ohne einen nennenswerten Enantio-merenüberschuss beobachten zu können. Die Methode versagte bei Adaption auf tetra-olbasierte Reagenzien, die durch ihr chirales Rückgrat zwar theoretisch zu einer Stereoinduktion bei der allylischen Substitutionsreaktion führen sollten aber gleichzeitig das Allylchlorid **86a** abschirmen. Die Ergebnisse der Testreaktionen am pinakolgeschützten Allylchlorid **164** zeigten, dass der Einsatz von Kupferkatalysatoren nicht notwendig ist, um die Bildung des  $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Produktes gegenüber dem  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Produkt zu bevorzugen. Unter den passenden Reaktionsbedingungen (THF,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h) können Grignardreagenzien mit diversen funktionellen Gruppen wahrscheinlich über einen schrittweisen Mechanismus – erst Boratbildung, dann 1,2-Migration – als  $\alpha$ -Substituenten an Allylierungsreagenzien eingeführt werden. Diese Methode ist neben pinakolgeschützten Boronsäureestern auch auf tetraolbasierte Reagenzien anwendbar; die durch das chirale Rückgrat induzierte Diastereoselektivität der Reaktion mit Ethylmagnesiumbromid ist akzeptabel (*d.r.* 87:13). Der Einsatz von sterisch anspruchsvolleren Grignardreagenzien oder einer raumgreifenderen Schutzgruppe an der Boronsäure könnten hier zu einer gesteigerten Selektivität im Aufbau des  $\alpha$ -Stereozen-trums führen. Für  $\alpha$ -vinylsubstituierte Reagenzien stellt sich diese Frage nicht, da im Zuge der Reaktion kein Stereozentrum aufgebaut wird. Ihre Darstel-

lung gelang in dieser Arbeit erstmals und könnte nützlich sein, um eine bisher synthetisch unerschlossene Gruppe an Naturstoffen mittels Allyladditionen zugänglich zu machen.

Die Adaption einer – von mit *invers*-TADDOL geschützten Boronsäureestern bekannten – Derivatisierungsmethode *via* Umpolung und anschließender Carboallylierung scheint auch mit dem Allylchlorid **86a** erfolgreich abzulaufen; die Isolierung des resultierenden Allylboronsäureesters war nicht erfolgreich. Es konnte hingegen das Produkt einer Allyladdition erhalten werden, welches unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur über den intermediär gebildeten reaktiven Allylboronsäureester darstellbar ist.

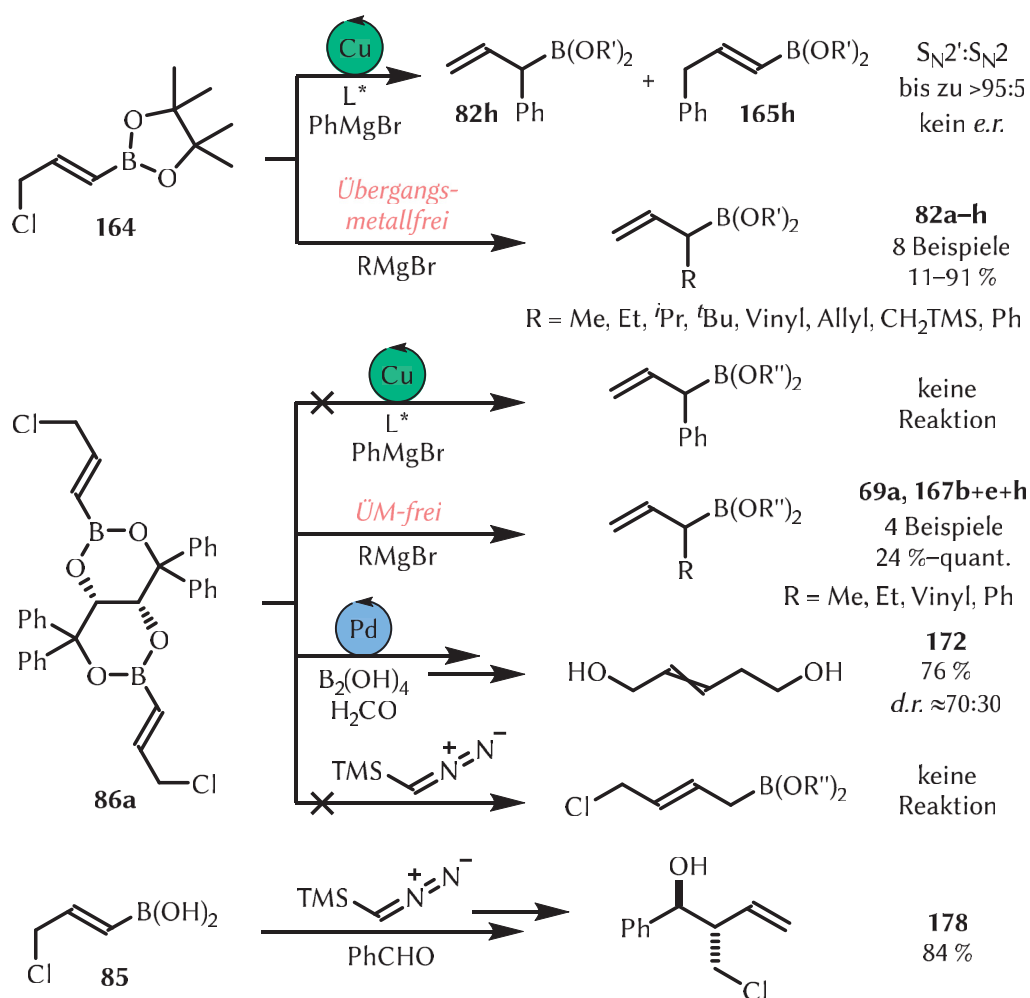
Die durch Kostka<sup>[198]</sup> postulierte erfolgreiche Anwendung des Matteson'schen Homologisierungsmethode auf den tetraolbasierten Phenylboronsäureester **175** konnte nicht reproduziert werden; auch die Transformation des Vinylboronsäureesters **174** misslang.

Für Boronsäureester ohne  $\alpha$ -Substituenten konnten keine Zugänge zu tetraolbasierten Allylierungs- oder Crotylierungsreagenzien erschlossen werden. Die Anwendung der Methode von Ley auf eine – bis *dato* noch nicht verwendete – freie Boronsäure mit anschließender Allylborierung ist gelungen.<sup>[132]</sup> Um diese Methode, bei der der *anti*-konfigurierte Homoallylalkohol **178** entstanden ist, enantioselektiv durchzuführen, könnte man sich chiraler Brønsted-Säuren bedienen (Schema 112). In einer solchen asymmetrischen Gegenionen-vermittelte Katalyse (ACDC) wird bspw. die entstandene freie Allylboronsäure durch eine chirale Phosphorsäure – bspw. 3,3'-Bis(2,4,6-triisopropylphenyl)-1,1'-binaphthyl-2,2'-diylhydrogenphosphat (**60**) – koordinieren;<sup>[202]</sup> es wird eines der beiden *anti*-konfigurierten Homoallylalkohole in der Allyladdition bevorzugt gebildet.<sup>[72, 109]</sup> Die Stabilität von Vinylboronsäuren ist jener der Allylderivate überlegen, sodass sie auch in ihrer freien – ungeschützten – Form leicht zugänglich sind. Die Allylboronsäuren sind hiervon ausgehend entweder im *batch* oder in Durchflussreaktoren zugänglich;<sup>[132, 203]</sup> ist in diesen Durchflussreaktoren eine chirale Phosphorsäure immobilisiert, könnten eine stereoselektive Crotylierung im *flow* durchgeführt werden.



**Schema 112:** *In situ* erzeugtes Crotylierungsreagenz und dessen potentielle Umsetzung mit Aldehyden unter TRIP-vermittelter Stereoinduktion durch Kombination der Methoden der Gruppen um Ley und Malkov.<sup>[108, 109, 132, 203]</sup>

### Synopsis: Zugänge zu neuartigen $\alpha$ -chiralen Boronsäureestern





- i. Es wurden acht racemische Pinakolboronsäureester in einer mit einer Methode zugänglich gemacht, die auf die Verwendung von Übergangsmetallen verzichtet.
- ii. Diese Methode wurde auch tetraolgeschützte Derivate übertragen, wobei eine mangelhafte Stereoinduktion durch die chirale Schutzgruppe beobachtet werden konnte. Für solche in  $\alpha$ -Position achiralen Allylboronsäureester wurde ein einfacher Zugang gefunden.
- iii. Mithilfe der Palladium-katalysierten Umpolung-Carboallylierungskaskade dargestellte tetraolbasierte Allylboronsäureester sind hochreaktiv und waren nicht isolierbar.
- iv. Ergebnisse der Matteson-Homologisierung konnten nicht reproduziert werden.
- v. Tetraolbasierte Crotylierungsreagenzien waren durch mit Trimethylsilyldiazomethan nicht zugänglich; *in situ* erzeugte freie Crotylboronsäuren konnten hingegen in einer Allyladdition erfolgreich umgesetzt werden.



## 7. Experimententeil

*Sometimes science is more art  
than science, Morty.  
Lot of people don't get that.*

Dan Harmon, Justin Roiland  
aus der Serie »Rick and Morty« (S1E6)

### 7.1. Material

Falls nicht anders beschrieben, wurden alle verwendeten Reagenzien kommerziell erworben. Die Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , THF und Toluol wurden mit einem Lösungsmittel-trocknungssystem der Firma *M. Braun* getrocknet. Außerdem wurden alle Reaktionen unter inerten Bedingungen ( $\text{N}_2$ - oder Ar-Atmosphäre) mithilfe üblicher Schlenk- und Kanülentechnik durchgeführt.

#### Präparative Säulenchromatographie

Die Isolierung der meisten Produkte erfolgte durch den Einsatz von Säulenchromatographie. Als stationäre Phase diente Kieselgel von *Merck* (0.040 mm bis 0.063 mm). Die mobile Phase wurde abhängig vom zu isolierenden Produkt gewählt, wobei für gewöhnlich PE:EE- sowie  $n$ -Pentan: $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemische verwendet wurden.

Zur Trennung von diastereomeren Homoallylaminen wurde sich der MPLC-Säulenroboter *Biotage Isolera One* benutzt, welcher mit Säulen unterschiedlicher Trennleistung bestückt wurde.

#### Dünnschichtchromatographie (DC)

Als stationäre Phase für die analytische Dünnschichtchromatographie wurden die DC-Folien Polygram SilG/UV<sub>254</sub> von *Macherey-Nagel* genutzt. Zur Identifizierung der Banden wurden verschiedene Methoden angewandt: Fluoreszenzindikation durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm, Färbung der DC-Folie mit Kaliumpermanganat-Lösung (1.5 g  $\text{KMnO}_4$ , 10 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1.25 mL 10%iger NaOH, 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), Molybdän-Lösung (2.5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 1 g  $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), Anisaldehyd-Lösung (4 mL *p*-Anisaldehyd, 5 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 mL HOAc, 150 mL EtOH), Ninhydrin-Lösung (0.1 g Ninhydrin, 0.5 mL HOAc, 100 mL Aceton) oder in einer Iodkammer

(0.1 g I<sub>2</sub>, 50 g Kieselgel). Um die Entwicklung der DC-Folien zu beschleunigen erfolgte die Entfernung des Lösungsmittels mithilfe eines Heißluftföns.

### High-Performance-Liquid-Chromatography (HPLC)

Die Enantiomerenverhältnisse (*e.r.*) mancher Homoallylamine und -alkohole wurden mithilfe des HPLC-Systems *Dionex UltiMate 3000 Column Comportment* von *Thermo Fisher Scientific* bestimmt. Sowohl die verwendeten <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol-Gemische als auch die benutzten Säulen, die experimentellen Parameter und die Retentionszeiten sind bei den jeweiligen Produkten in den folgenden Abschnitten genannt. Als Hinterkolben-spülung (HK) wurde – wenn nicht anders angegeben – das Eluentengemisch verwendet.

### Gaschromatographie (GC)

Die Enantiomerenverhältnisse (*e.r.*) einiger Homoallylamine wurden mithilfe des GC-Systems *TraceGC* von *Thermo Scientific* bestimmt. Die unterschiedlichen experimentellen Parameter sowie chiralen Trennsäulen und die Retentionszeiten sind bei den jeweiligen Produkten gelistet.

### Schmelzpunktbestimmung

Zur Bestimmung der Schmelzpunkte wurde sich des *Büchi Melting Point B-540* bedient.

### Bestimmung des spezifischen Drehwertes

Mithilfe eines *KRÜSS P8000-TF* Polarimeters wurden die Drehwerte der optisch aktiven, enantiomerenreinen Substanzen bestimmt. Der Drehwinkel wurde bei einer Proben-temperatur von 20 °C in einer 1 dm oder 0.5 dm langen Küvette bei einer Wellenlänge von 589 nm (Na-D-Linie) jeweils mindestens dreimal gemessen. Aus diesem gemessenen Drehwinkel konnte der spezifische Drehwert  $[\alpha]_D^{20}$  über  $[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha}{c \cdot d}$  bestimmt werden, wobei  $\alpha$  der gemessene Drehwinkel,  $c$  die Konzentration der Lösung in g/100 mL und  $d$  die Länge der Küvette in dm darstellt.

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Avance DRX 600* aufgenommen. Als Solventia für die Proben dienten deuterierte Lösungsmittel, wobei hier besonders CDCl<sub>3</sub> und DMSO-*d*<sub>6</sub> Verwendung fanden. Die chemische Verschiebung wurde ent-

weder mit dem verwendeten Lösungsmittel oder Tetramethylsilan als Referenz bestimmt. Die Aufnahme von DEPT135-, COSY-, HSQC- oder HMBC-Spektren dienten unterstützend bei der Zuordnung der einzelnen Peaks; sollte trotzdem keine eindeutige Signalzuordnung möglich sein, sind die Peaks mit \* markiert. Die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren wurden mit einem *Bruker Acance 300* in  $\text{CDCl}_3$  und einem externen Standard aufgenommen.

### Infrarotspektroskopie

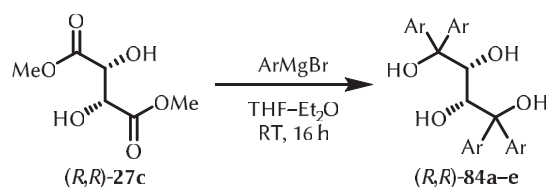
Die dokumentierten Schwingungsbanden wurden mit einem *PerkinElmer SpektrumTwo* Infrarotspektrometer mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR, *attenuated total reflection*) ermittelt.

### Hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS)

Die hochauflösende Massenspektrometrie erfolgte am Analytik-Zentrum der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (HHUCeMSA); dabei kamen entweder das Gerät *UHR-QTOF maXis 4G* von *Bruker Daltonics* oder das Ion-Trap-API-Massenspektrometer *Finnigan LCQ Deca* von *Thermo Quest* mit Elektronensprayionisation (ESI) zum Einsatz. Durchgeführt wurden die Untersuchungen von Dr. P. Tommes.

## 7.2. Methoden

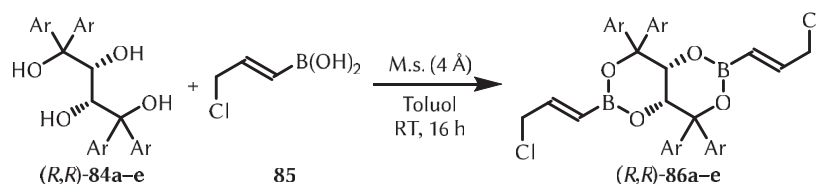
### AAV 1: Tetraolsynthese



In einem sekurierten Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden vakuumgetrocknete Magnesiumspäne (1.7 g, 70 mmol, 7.0 Äq.) mit 50 mL trockenem Diethylether überschichtet. Eine Lösung des Arylbromids (70 mmol, 7.0 Äq.) in 50 mL trockenem THF wurde innerhalb von 2 h zugetropft; nach Beginn der Grignardreaktion wurde der Ansatz mittels Eis-Wasser-Bad bei Raumtemperatur belassen. Nach vollständigem Umsatz der Magnesiumspäne wurde eine Lösung von (*R,R*)-Weinsäuredimethylester (**27c**) (1.8 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) in 50 mL trockenem THF innerhalb von 30 min dem gebildeten Phenylmagnesiumbromid zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen mit 100 mL gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde solange 1 M HCl vorsichtig zugetropft, bis sich der Niederschlag vollständig auflöst. Es

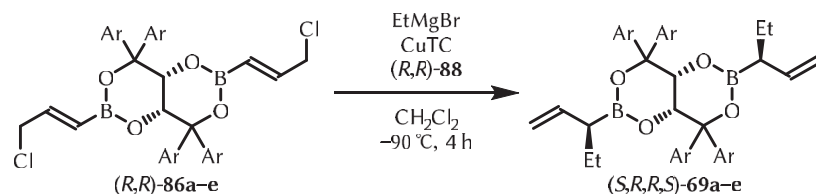
erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 100 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

## AAV 2: Kondensation von Boronsäuren



In einem 100 mL-Einhalskolben wurde das Tetraol **84a-e** (2.5 mmol, 1.0 Äq.) und 1.5 g gemörseretes, im Trockenschrank über 24 h bei 110 °C aktiviertes 4 Å-Molekularsieb in 50 mL trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe der *trans*-2-Chlormethylvinylboronsäure (**85**) (0.63 mg, 5.3 mmol, 2.1 Äq.) wurde der Ansatz mit Argon überschichtet und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde direkt am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch ( $n$ Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10) getrennt.

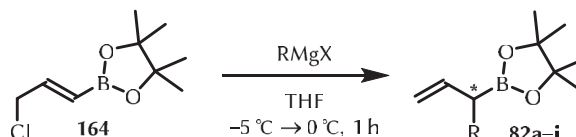
## AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Vinylboronsäureester **86a-e** (1.2 mmol, 1.0 Äq.), das Kupfer(I)thiophencarboxylat **87** (7.6 mg, 40  $\mu\text{mol}$ , 3 mol%) und der Phosphoramidit-Ligand  $(R,R)$ -**88** (22 mg, 50  $\mu\text{mol}$ , 4 mol%) in 20 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Der Ansatz wurde auf  $-90^\circ\text{C}$  temperiert und innerhalb von 2 h eine verdünnte Pentylmagnesiumbromid-Lösung (1.0 mL einer 3 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 6.0 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3.0 mmol, 2.5 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei  $-90^\circ\text{C}$  gerührt, wobei er sich langsam von intensiv gelb zu kupferbraun verfärbte. Nach dem Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

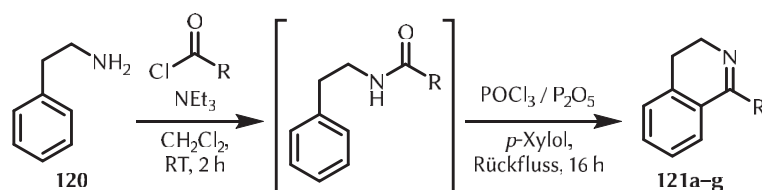
Der (*R,R*)-Ligand **88** liefert stets das (*S*)-konfigurierte  $\alpha$ -Stereozentrum; (*S,S*)-**88** hingegen das (*R*)-konfigurierte  $\alpha$ -Allylboronsäureester **69a–e**.

#### AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Allylchlorid **164** (205 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Innerhalb von 30 min wurde Grignard-Reagenz (1 M Lösung in THF verdünnt, 1.0 mmol, 1.1 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft und der Ansatz anschließend für weitere 30 min bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  belassen. Nach dem Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

#### AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese

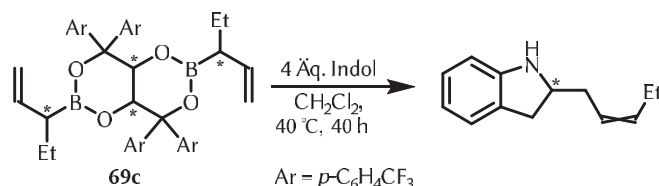


Das Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und Triethylamin (0.84 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Die aktivierte Carbonsäure – Säureanhydrid oder Säurechlorid – (6.0 mmol, 1.2 Äq.) wurden langsam zugetropft und das Gemisch für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. An das Quenchen der aktivierten Carbonsäure mit 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und Phasentrennung schloss sich die dreimalige Extraktion der wässrigen Phase mit 10 mL Dichlormethan an. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde in 20 mL *p*-Xylol gelöst und Polyphosphorsäure (ca. 105%ig, 2.0 g) sowie Phosphorylchlorid (0.9 mL, 9.7 mmol, 2.0 Äq.) hinzugegeben. Der Ansatz wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Quenchen mit etwas Eis wurde mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung auf einen pH-Wert von 12 eingestellt. Es wurden 20 mL Essigsäureethylester hinzugefügt und die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde

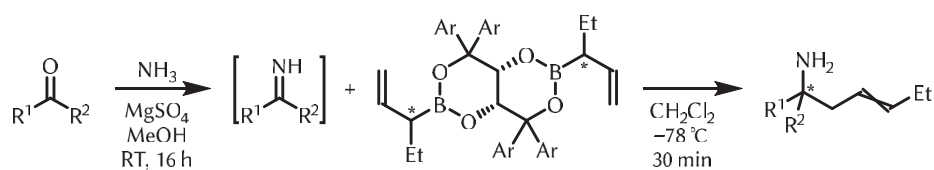
dreimal mit 1 M Salzsäure extrahiert; die sauer wässrigen Phasen wurden vereint und mit KOH-Plättchen basisch gestellt. An die dreimalige Extraktion mit Essigsäureethylester schloss sich das Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und das Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck an.

## AAV 6: Allylierungen von Indolen



In einem Schraubdeckelgefäß wurde der Allylboronsäureester (0.2 mmol, 1 Äq.) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe der des Indols (0.8 mmol, 4 Äq.) wurde der Ansatz für 40 h bei 40 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Allylierungsreagenzes wurde die Reaktion mit gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gequencht. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, die Lösung filtriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt; als Färbereagenz diente  $\text{KMnO}_4$ -Lösung. Um jeweils eine vollständige Analytik der Diastereomere zu erhalten, wurden Diastereomerengemische mithilfe von präparativer HPLC getrennt.

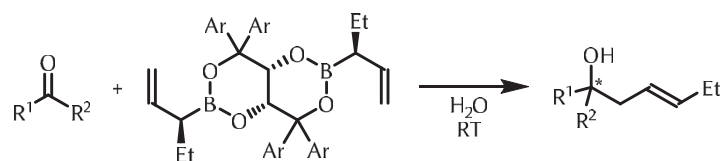
## AAV 7: Allylborationen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen



In einem Schraubdeckelgefäß wurde der Aldehyd (0.21 mmol, 2.1 Äq.) in 0.3 mL einer 7 M Ammoniaklösung in Methanol (2 mmol, 20 Äq.) gelöst und mit 100 mg Magnesiumsulfat für 2 h geschüttelt. Sowohl diese Lösung wie auch eine Lösung des Allylierungsreagenzes **69** (0.1 mmol, 1 Äq.) in 0.3 mL Dichlormethan wurden für 30 min auf –78 °C temperiert. Anschließend wurde die Lösung mit dem *in situ* gebildeten Imin zügig mit einer Spritze in das Reaktionsgefäß mit dem Allylierungsreagenz überführt. Der Ansatz wurde bei –78 °C für 15 min gerührt. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Aufarbeitungsschritte säulenchromatographisch gereinigt.

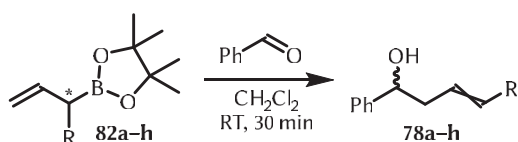


## AAV 8: Allylborierungen im wässrigen Medium



In einem Schraubdeckelgefäß wurde der Allylboronsäureester (0.2 mmol, 1 Äq.) in 0.6 mL Wasser suspendiert. Nach der Zugabe der Carbonylverbindung (0.42 mmol, 2.1 Äq.) wurde der Ansatz für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte die säulenchromatographische Isolierung (PE:EE 90:10).

## AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien



In einem Schraubdeckelgefäß wurde der Allylboronsäureester **82** (0.2 mmol, 1 Äq.) in 0.5 mL Dichlormethan gelöst. Nach der Zugabe der Carbonylverbindung (0.21 mmol, 1.1 Äq.) wurde der Ansatz für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Es erfolgte die säulenchromatographische Isolierung (PE:EE 90:10).

## 7.3. Synthesen und Analytik

### 7.3.1. Synthese der Tetraole

#### 7.3.1.1. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol (84a)

Phenylbromid (19 mL, 18 mmol, 7.0 Äq.) wurde der »AAV 1: Tetraolsynthese« folgend umgesetzt. Das Produkt konnte entweder säulenchromatographisch oder mittels Umkristallisation aus EtOH:H<sub>2</sub>O 80:20 als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 426.18 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 8.32 g, 19.0 mmol, 78 %

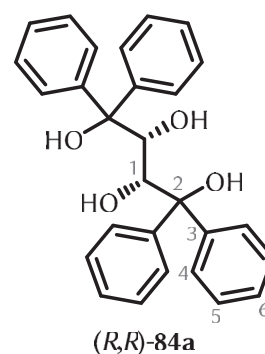
Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0799

CAS-Nummer: 117780-08-2

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 80:20): 0.03. **Schmelzpunkt:** 147.7–149.2 °C. **Drehwert:**

$[\alpha]_D^{20} = +157$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.77 (d, *J* = 4.4 Hz, 2 H, 1-OH), 4.43 (d, *J* = 3.5 Hz, 2 H, 1-H), 4.63 (s, 2 H, 2-OH), 7.13–7.37 (m, 20 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 72.1 (C-1), 81.7 (C-2), 124.9, 126.0, 127.2, 127.3, 128.4, 128.6, 143.8 (C-3a), 144.1 (C-3b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3391, 1493, 1449, 1061, 905, 733, 698, 603 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

#### 7.3.1.2. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (84b)

1-Brom-4-fluorbenzol (3.9 mL, 36 mmol, 7.0 Äq.) wurde der »AAV 1: Tetraolsynthese« folgend umgesetzt. Das Produkt konnte entweder säulenchromatographisch oder mittels Umkristallisation aus EtOH:H<sub>2</sub>O 80:20 als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 498.47 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 2.11 g, 4.23 mmol, 85 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

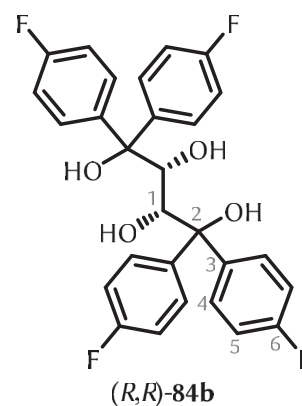
Experimentalnummer: PUL0559

(NMR-Probe mit EE verunreinigt)

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 80:20): 0.25. **Schmelzpunkt:** 128.1–132.2 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +128$  (c 1.1, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.95 (d, *J* = 4.1 Hz, 2 H, 1-OH), 4.30 (d, *J* = 3.9 Hz, 2 H, 1-H), 4.56 (s, 2 H, 2-OH), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H, 5a-H), 7.04 (d, *J* = 8.7 Hz, 4 H, 5b-H), 7.19 (dd, *J* = 5.1, 8.5 Hz, 4 H, 4a-H), 7.25 (dd, *J* = 4.9, 8.5 Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR**

(151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 72.0 (C-1), 81.2 (C-2), 115.3 (d,  $J$  = 21.4 Hz, C-5a), 115.6 (d,  $J$  = 21.4 Hz, C-5b), 126.7 (d,  $J$  = 8.0 Hz, C-4a), 128.0 (d,  $J$  = 8.0 Hz, C-4b), 139.3 (d,  $J$  = 3.3 Hz, C-3a), 139.6 (d,  $J$  = 3.2 Hz, C-3b), 161.9 (d,  $J$  = 247.2 Hz, C-6) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3411, 1602, 1506, 1415, 1226, 1160, 1073, 1015, 986, 907, 831, 730, 650, 601, 590, 561, 590 cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[114]</sup>



### 7.3.1.3. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra[4-(trifluoromethyl)phenyl]butan-1,2,3,4-tetraol (84c)

1-Brom-4-trifluormethyl-benzol (13 mL, 91 mmol, 7.0 Äq.) wurde der »AAV 1: Tetraolsynthese« folgend umgesetzt.

Summenformel: C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 698.51 g mol<sup>-1</sup>

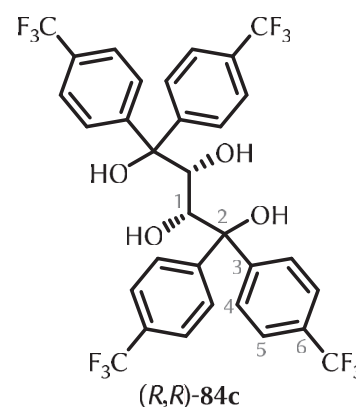
Ausbeute: 6.20 g, 8.88 mmol, 66 %

Erscheinungsbild: blassgelber Feststoff

Experimentalnummer: PUL0516

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 80:20): 0.22. **Schmelzpunkt**: 104.6 °C. **Drehwert**:

$[\alpha]_D^{20}$  = +83 ( $c$  1.1, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.86 (d,  $J$  = 4.4 Hz, 2 H, 1-OH), 4.45 (d,  $J$  = 4.3 Hz, 2 H, 1-H), 4.65 (s, 2 H, 2-OH), 7.37–7.45 (m, 8 H, 4-H), 7.54 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 4 H, 5a-H), 7.65 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 4 H, 5b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 72.0 (C-1), 81.6 (C-2), 123.9 (d,  $J$  = 272.2 Hz, C-7), 125.5 (C-4a), 125.8 (q,  $J$  = 3.5 Hz, C-5a), 126.1



(q,  $J$  = 3.4 Hz, C-5b), 126.6 (C-4a), 130.3 (p,  $J$  = 32.8 Hz, C-6), 146.6 (C-3a), 146.8 (C-3b) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -63.11, -63.21 ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3417, 1618, 1415, 1321, 1164, 1119, 1067, 1017, 989, 909, 834, 773, 734, 710, 678, 630, 610 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M - H]<sup>+</sup> ber. 697.1248 für C<sub>32</sub>H<sub>21</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>; gef. 697.1234.

### 7.3.1.4. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(3,5-difluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (84d)

1-Brom-3,5-difluorbenzol (8.1 mL, 70 mmol, 7.0 Äq.) wurde der »AAV 1: Tetraolsynthese« folgend umgesetzt.

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 570.44 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 3.24 g, 5.68 mmol, 58 %

Erscheinungsbild: blassgelber Feststoff

Experimentalnummer: PUL0112

*R<sub>f</sub>*(PE:EE 80:20): 0.16. **Schmelzpunkt:** 133.2 °C. **Drehwert:**

$[\alpha]_D^{20} = +152$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$

= 3.58 (d, *J* = 5.0 Hz, 2 H, 1-OH), 4.32 (d, *J* = 4.9 Hz, 2 H, 1-H),

4.62 (s, 2 H, 2-OH), 6.62–6.90 (m, 12 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-**

**NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 71.7 (C-1), 80.8 (C-2), 103.6 (t,

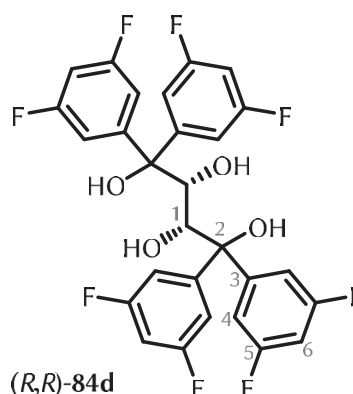
*J* = 25.3 Hz, C-6a), 104.0 (t, *J* = 25.1 Hz, C-6b), 108.2 (d, *J* =

26.5 Hz, C-4a), 109.0–109.5 (m, C-4b), 146.2–146.4 (m, C-3), 163.1 (dd, *J* = 12.6, 249.5 Hz,

C-5a), 163.4 (dd, *J* = 12.7, 251.2 Hz, C-5b) ppm. **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –106.51,

–107.97 ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3412, 1620, 1597, 1438, 1304, 1118, 980, 909, 850, 788, 768, 734,

705, 512 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [M – H]<sup>+</sup> ber. 569.0999 für C<sub>28</sub>H<sub>17</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; gef. 569.0992.



### 7.3.1.5. (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(naphthalin-1-yl)butan-1,2,3,4-tetraol (84e)

1-Brom-naphthalin (9.79 mL, 70 mmol, 7.0 Äq.) wurde der »AAV 1: Tetraolsynthese« folgend umgesetzt.

Summenformel: C<sub>44</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 626.74 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 3.31 g, 5.29 mmol, 53 %

Erscheinungsbild: blassgelber Feststoff

Experimentalnummer: PUL0780

(NMR mit EE und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verunreinigt)

*R<sub>f</sub>* (PE:EE 50:50): 0.65. **Schmelzpunkt:** 152.8–153.6 °C.

**Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +164$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.86 (s, 2 H, 1-H), 7.27–8.03 (m,

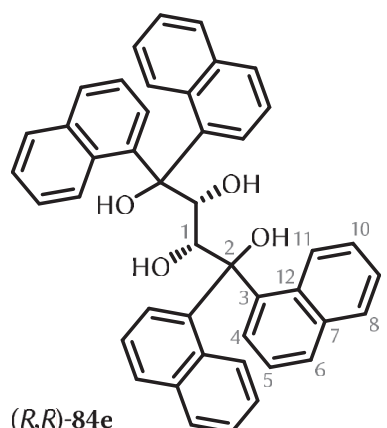
28 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =

72.3 (C-1), 82.3 (C-2), 123.7, 124.0, 124.6, 124.8, 126.2,

126.3, 126.5, 126.6, 127.5, 127.8, 128.4, 128.5, 128.6, 128.6,

132.5, 132.7, 133.0, 133.4, 141.1 (C-3a), 141.3 (C-3b) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3401, 3056, 1599, 1506, 1412, 1363, 1273,



1242, 1215, 1161, 1121, 1215, 1161, 1121, 1072, 895, 858, 817, 799, 747, 475  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS:**  $m/z$   $[M + \text{NH}_4]^+$  ber. 644.2795 für  $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{NO}_4$ ; gef. 644.2796.

### 7.3.2. Synthese der tetraolbasierten Allylchloride

#### 7.3.2.1. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (86a)

Tetraol (*R,R*)-**84a** (2.1 g, 5.0 mmol) wurde der »AAV 2: Kondensation von Boronsäuren« folgend umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{O}_4$

Molekulargewicht: 595.130  $\text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.9 g, 4.9 mmol, 96 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0557

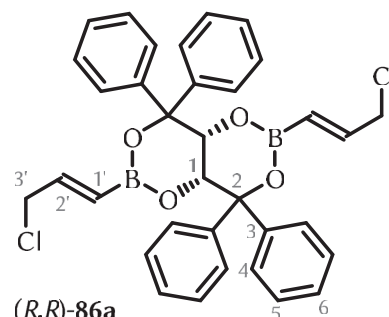
***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.30. **Schmelzpunkt:** 164.3–

168.0 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +28$  (*c* 1.2,  $\text{CHCl}_3$ ). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.08 (d, *J* = 5.9 Hz, 4 H, 3'-H), 4.82

(s, 2 H, 1-H), 5.77 (dt, *J* = 1.7 Hz, 17.6 Hz, 2 H, 1'-H), 6.63

(dt, *J* = 5.9 Hz, 17.4 Hz, 2 H, 2'-H), 7.15–7.44 (m, 21 H,



(*R,R*)-**86a** arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 46.3 (C-3'), 69.2 (C-1), 80.9 (C-2), 125.0, 126.3 (C-1'), 127.3, 128.0, 128.1, 129.1, 142.2 (C-3a), 143.5 (C-3b), 145.7 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3063, 3021, 1958, 1711, 1640, 1493, 1450, 1386, 1328, 1266, 1219, 993, 822, 749, 697, 624  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 7.3.2.2. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra(4-fluorophenyl)tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (86b)

Tetraol (*R,R*)-**84b** (1.5 g, 3.0 mmol) wurde der »AAV 2: Kondensation von Boronsäuren« folgend umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_4\text{O}_4$

Molekulargewicht: 667.092  $\text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.0 g, 3.0 mmol, 97 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0376

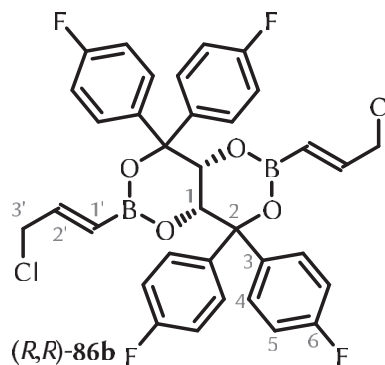
***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.36. **Schmelzpunkt:** 99.7–102.3 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +38$  (*c*

1.0,  $\text{CHCl}_3$ ). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 4.11 (dd, *J* = 1.5 Hz, 5.9 Hz, 4 H, 3'-H), 4.71

(s, 2 H, 1-H), 5.78 (d, *J* = 17.5 Hz, 2 H, 1'-H), 6.63 (dt, *J* = 5.9 Hz, 17.5 Hz, 2 H, 2'-H), 6.98 (d,

$J = 8.7$  Hz, 4 H, 5a-H), 7.08 (d,  $J = 8.5$  Hz, 4 H, 5b-H), 7.19–7.24 (m, 4 H, 4a-H), 7.34–7.40 (m, 4 H, 4b-H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.1$  (C-3'), 69.0 (C-1), 80.4 (C-2), 115.1 (d,  $J = 21.5$  Hz, C-5a), 116.3 (d,  $J = 21.5$  Hz, C-5b), 125.0 (C-1'), 126.7 (d,  $J = 8.1$  Hz, C-4a), 128.1 (d,  $J = 7.9$  Hz, C-4b), 137.6 (d,  $J = 3.2$  Hz, C-3a), 139.0 (d,  $J = 3.3$  Hz, C-3b), 146.3 (C-2'), 162.1 (d,  $J = 246.7$  Hz, C-6a), 162.4 (d,  $J = 248.6$  Hz, C-6b) ppm.  **$^{19}\text{F}$ -NMR** (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -113.35, -115.03$  ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1713, 1640, 1603, 1506, 1363, 1328, 1266, 1219, 1160, 992, 832, 739, 702, 585, 567$   $\text{cm}^{-1}$ .



### 7.3.2.3. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chloroprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra[4-(trifluoromethyl)phenyl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]-dioxaborinin (**86c**)

Tetraol (*R,R*)-**84c** (1.9 g, 2.7 mmol) wurde der »AAV 2: Kondensation von Boronsäuren« folgend umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{O}_4$

Molekulargewicht: 867.123  $\text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 2.2 g, 2.5 mmol, 93 %

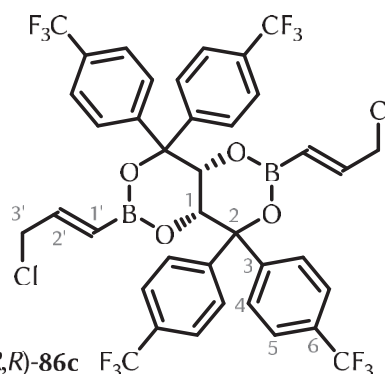
Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0129

**$R_f$**  ( $^n\text{Pentan:Et}_2\text{O}$  90:10): 0.26. **Schmelzpunkt:** 108.1–

109.5 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +48$  ( $c$  1.1,  $\text{CHCl}_3$ ).

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.12$  (dd,  $J = 1.4$  Hz, 5.9 Hz, 4 H, 3'-H), 4.87 (s, 2 H, 1-H), 5.79 (dt,  $J = 1.5$  Hz, 17.5 Hz, 2 H, 1'-H), 6.64 (dt,  $J = 5.8$  Hz, 17.5 Hz, 2 H, 2'-H), 7.43 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4 H, 4a-H), 7.53–7.60 (m, 8 H,



5-H), 7.70 (d,  $J = 8.3$  Hz, 4 H, 4b-H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.8$  (C-3'), 68.7 (C-1), 80.4 (C-2), 124.1 (C-3), 125.2 (C-4a), 125.3 (d,  $J = 3.6$  Hz, C-5a), 126.4 (C-4b), 126.5 (d,  $J = 3.6$  Hz, C-5b), 127.7 (C-1'), 130.0 (q,  $J = 32.6$  Hz, C-6a), 131.0 (q,  $J = 33.0$  Hz, C-6b), 145.4 (d,  $J = 206.1$  Hz, C-7), 146.8 (C-2') ppm.  **$^{19}\text{F}$ -NMR** (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -62.66, -62.71$  ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1641, 1616, 1461, 1321, 1220, 1209, 1166, 1122, 1069, 1017, 992, 908, 851, 821, 773, 733, 649, 597$   $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  ber. 884.1541 für  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{B}_2\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{NO}_4$ ; gef. 884.1537.

**7.3.2.4. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra(3,5-difluor-phenyl)tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (86d)**

Tetraol (*R,R*)-**84d** (0.63 g, 1.1 mmol) wurde der »AAV 2: Kondensation von Boronsäuren« folgend umgesetzt.

Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>8</sub>O<sub>4</sub>

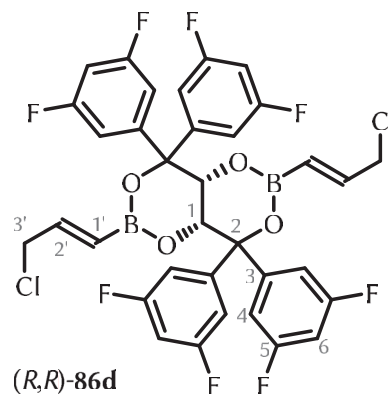
Molekulargewicht: 739.053 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.33 g, 0.45 mmol, 43 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0124

***R<sub>f</sub>*** (<sup>n</sup>Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.29. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +15$  (c 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.13 (dd, *J* = 1.5 Hz, 5.8 Hz, 4 H, 3'-H), 4.69 (s, 2 H, 1-H), 5.77 (dt, *J* = 1.5 Hz, 17.5 Hz, 2 H, 1'-H), 6.63 (dt, *J* = 5.8 Hz, 17.5 Hz, 2 H, 2'-H), 6.73 (tt, *J* = 2.4 Hz, 8.6 Hz, 2 H, 6a-H), 6.82 (dd, *J* = 2.2 Hz, 8.3 Hz, 4 H, 4a-H), 6.87 (tt, *J* = 2.3 Hz, 8.4 Hz, 2 H, 6b-H), 6.95 (dd, *J* = 2.2 Hz, 8.3 Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 45.8 (C-3'), 68.6 (C-1), 79.8 (C-2), 103.49 (t, *J* = 25.2 Hz, C-6a), 104.7 (t, *J* = 25.1 Hz, C-6b), 108.1 (dd, *J* = 5.2 Hz, 27.6 Hz, C-4a), 109.1 (dd, *J* = 5.8 Hz, 27.0 Hz, C-4b), 144.4 (t, *J* = 8.9 Hz, C-3a), 145.8 (t, *J* = 7.6 Hz, C-3b), 147.3 (C-2'), 162.9 (dd, *J* = 12.8 Hz, 248.8 Hz, C-5a), 163.6 (dd, *J* = 12.6 Hz, 252.2 Hz, C-5b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 681, 716, 774, 807, 862, 885, 989, 1070, 1146, 1173, 1221, 1251, 1266, 1327, 1358, 1381, 1446, 1487, 1588, 1611, 1641 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [M - C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>BCl]<sup>+</sup> ber. 653.0943 für C<sub>31</sub>H<sub>19</sub>BClF<sub>8</sub>O<sub>4</sub>; gef. 653.0943.



**7.3.2.5. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra(naphthalen-1-yl)tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (86e)**

Tetraol (*R,R*)-**86e** (1.6 g, 2.5 mmol) wurde der »AAV 2: Kondensation von Boronsäuren« folgend umgesetzt.

Summenformel: C<sub>50</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 795.36 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 2.03 g, 2.55 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0802



***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.26. **Schmelzpunkt:** 146.3 °C.

**Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = -2$  (*c* 1.2, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

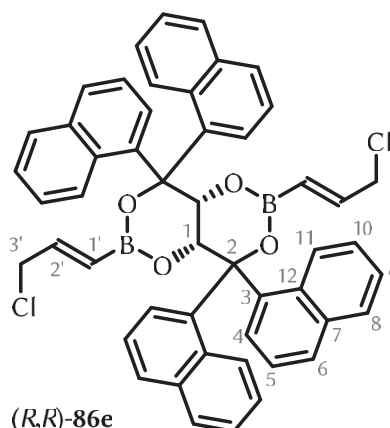
(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.14 (dd, *J* = 1.7 Hz, 6.0 Hz, 4 H, 3'-H), 5.29 (s, 2 H, 1-H), 5.90 (dt, *J* = 1.4 Hz, 17.5 Hz, 2 H, 1'-H), 6.74 (dt, *J* = 5.9 Hz, 17.4 Hz, 2 H, 2'-H), 7.39–7.97

(m, 28 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.3 (C-3'), 69.4 (C-1), 81.4 (C-2), 123.5, 123.8, 124.7,

125.3 (C-1'), 125.4, 125.6, 126.1, 126.2, 126.9, 126.9, 127.6, (R,R)-86e

127.8, 127.9, 128.4, 128.5, 128.6, 129.2, 132.6, 132.9, 133.0, 133.3, 139.4 (C-3a), 141.0 (C-3b), 145.9 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 1721, 1639, 1508, 1387, 1326, 1268, 1215, 1126, 993,

899, 858, 817, 747, 699, 667, 476 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 812.2672 für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>B<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>; gef. 812.2678.



### 7.3.3. Synthese der tetraolbasierten Allylboronsäureester

#### 7.3.3.1. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (69a)

Vinylboronsäureester (*R,R*)-86a (1.0 g, 1.7 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*R,R*)-88 umgesetzt.

Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 582.354 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.98 g, 1.7 mmol, quant.

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0565

***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.68. **Schmelzpunkt:** 158.3–

159.4 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +13$  (*c* 0.9, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, 5'-H), 1.42 (ddq, *J* = 7.5 Hz, 14.9 Hz, 2 H, 4'-Ha), 1.61 (ddq, *J* = 7.0 Hz,

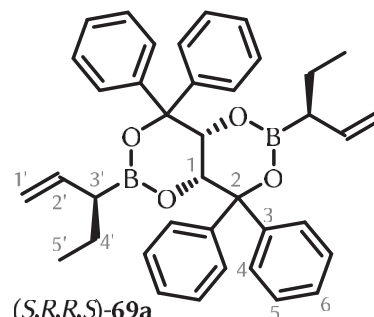
14.0 Hz, 2 H, 4'-Hb), 1.79 (ddd, *J* = 7.9 Hz, 2 H, 3'-H), 4.76

(s, 2 H, 1-H), 4.91–5.00 (m, 4 H, 1'-H), 5.82 (ddd, *J* = 9.5 Hz, 17.4 Hz, 2 H, 2'-H), 7.11–7.40

(m, 22 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.8 (C-5'), 23.1 (C-4'), 35.7 (C-3'), 69.1 (C-1), 80.5 (C-2), 113.4 (C-1'), 125.2, 126.4, 127.0, 127.8, 127.9, 129.0, 140.4 (C-2'),

142.4 (C-3a), 143.8 (C-3b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 624, 651, 694, 747, 838, 901, 1002, 1034, 1185,

1280, 1386, 1493, 2958 cm<sup>-1</sup>.





Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

**7.3.3.2. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (69a)**

Vinylboronsäureester (*R,R*)-**86a** (0.59 g, 1.0 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*S,S*)-**88** umgesetzt.

Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 582.354 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.61 g, 1.0 mmol, quant.

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0550

*R<sub>f</sub>* (<sup>n</sup>Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.65. **Schmelzpunkt:** 143.0–

144.6 °C. **Drehwert:** [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -42 (c 1.1, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, 5'-H), 1.41

(ddq, *J* = 7.5 Hz, 14.9 Hz, 2 H, 4'-Ha), 1.57 (ddq, *J* = 7.2 Hz,

14.3 Hz, 2 H, 4'-Hb), 1.78 (ddd, *J* = 7.6 Hz, 15.4 Hz, 2 H,

3'-H), 4.63 (s, 2 H, 1-H), 4.93–5.00 (m, 4 H, 1'-H), 5.78 (ddd, *J* = 9.5 Hz, 17.1 Hz, 2 H, 2'-H),

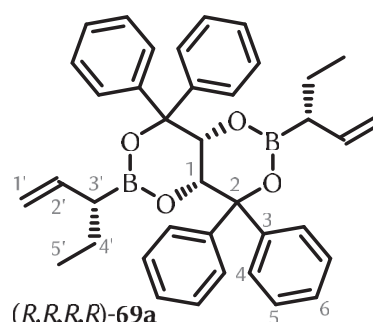
6.88–7.41 (m, 20 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.8 (C-5'), 23.0

(C-4'), 35.5 (C-3'), 68.9 (C-1), 79.9 (C-2), 113.8 (C-1'), 114.7, 114.8, 115.1, 115.3, 116.1, 116.2,

116.3, 116.4, 126.5, 126.6, 126.8, 126.9, 127.8, 127.9, 128.2, 128.2, 137.9 (C-8a), 139.3 (C-8b),

140.0 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 624, 659, 720, 748, 820, 1033, 1200, 1288, 1309, 1407, 1450,

1493, 2930, 2962, 3395 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

**7.3.3.3. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (69b)**

Vinylboronsäureester (*R,R*)-**86b** (0.80 g, 1.2 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*R,R*)-**88** umgesetzt.

Summenformel: C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

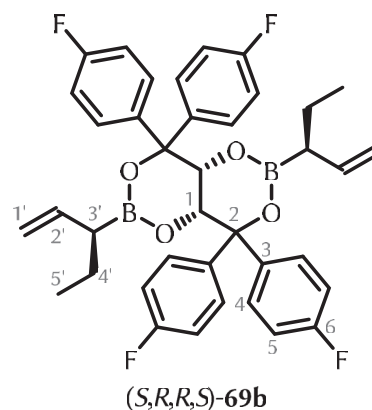
Molekulargewicht: 654.316 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.80 g, 1.2 mmol, quant.

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0165

***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.79. **Schmelzpunkt:** 150.8–155.3 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +12$  (*c* 0.8, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, 5'-H), 1.36–1.46 (m, 2 H, 4'-Ha), 1.53–1.63 (m, 2 H, 4'-Hb), 1.75–1.83 (m, 2 H, 3'-H), 4.64 (s, 2 H, 1-H), 4.92–5.01 (m, 4 H, 1'-H), 5.78 (ddd, *J* = 8.8 Hz, 10.3 Hz, 17.1 Hz, 2 H, 2'-H), 6.94 (dd, *J* = 8.7 Hz, 4 H, 5a-H), 7.07 (dd, *J* = 8.6 Hz, 4 H, 5b-H), 7.23 (dd, *J* = 5.2 Hz, 8.8 Hz, 4 H, 4a-H), 7.32 (dd, *J* = 5.3 Hz, 8.9 Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.6 (C-5'), 22.9 (C-4'), 35.4 (C-3'), 68.6 (C-1), 68.8, 79.8 (C-2), 113.7 (C-1'), 114.6 (d, *J* = 21.5 Hz, C-5a), 116.0 (d, *J* = 21.5 Hz, C-5b), 126.7 (d, *J* = 8.0 Hz, C-4a), 128.1 (d, *J* = 7.9 Hz, C-4b), 137.7 (d, *J* = 3.3 Hz, C-3a), 139.1 (d, *J* = 3.3 Hz, C-3b), 139.9 (C-2'), 161.9 (d, *J* = 246.1 Hz, C-6a), 162.2 (d, *J* = 248.3 Hz, C-6b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 568, 587, 675, 739, 765, 831, 903, 999, 1015, 1160, 1197, 1229, 1279, 1385, 1507, 1604, 2959 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[114]</sup>

#### 7.3.3.4. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (69c)

Vinylboronsäureester (*R,R*)-86c (1.1 g, 1.2 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*R,R*)-88 umgesetzt.

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

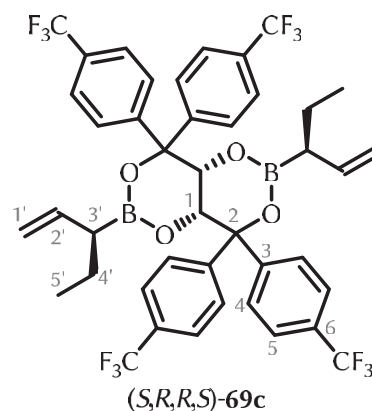
Molekulargewicht: 854.347 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 1.0 g, 1.2 mmol, 96 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0684

***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.90. **Schmelzpunkt:** 167.2–170.8 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +6$  (*c* 1.2, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.86 (t, *J* = 7.4 Hz, 6 H, 5'-H), 1.40 (ddq, *J* = 6.8 Hz, 13.6 Hz, 2 H, 4'-Ha), 1.52–1.60 (m, 2 H, 4'-Hb), 1.81 (ddd, *J* = 7.7 Hz, 2 H, 3'-H), 4.78 (s, 2 H, 1-H), 4.97 (s, 1'-Ha), 4.99 (dd, *J* = 8.4 Hz, 2 H, 1'-Hb), 5.75 (dt, *J* = 9.6 Hz, 17.0 Hz, 2 H, 2'-H), 7.43 (dd, *J* = 8.1 Hz, 4 H, 5a-H), 7.49–7.56 (m, 8 H, 4a-H + 5b-H), 7.69 (d, *J* = 8.2 Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.7 (C-5'), 23.0 (C-4'), 35.4 (C-3'), 68.6 (C-1), 80.2 (C-2), 114.2 (C-1'), 122.9 (C-3), 125.2 (d, *J* = 3.3 Hz, C-5a),



125.5 (C-4), 126.5 (m, C-5b), 130.0 (d,  $J = 32.7$  Hz, C-6a), 131.1 (d,  $J = 32.6$  Hz, C-6b), 139.5 (C-2'), 145.8 (d,  $J = 210.4$  Hz, C-7) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 720, 768, 841, 906, 1018, 1071, 1127, 1168, 1284, 1324, 1387, 1417, 1619, 2962$  cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 872.2946 für C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>; gef. 872.2948.

**7.3.3.5. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (69c)**

Vinylboronsäureester (*R,R*)-**86c** (0.70 g, 0.80 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*S,S*)-**88** umgesetzt.

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 854.347 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.68 g, 0.8 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0683

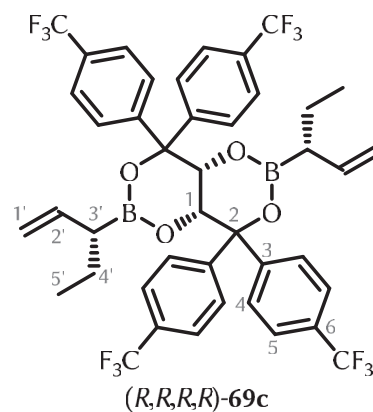
**R<sub>f</sub>** (<sup>*n*</sup>Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.84. **Schmelzpunkt:** 189.2–

191.3 °C. **Drehwert:** [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –32 (c 0.9, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.86$  (t,  $J = 7.3$  Hz, 6 H, 5'-H), 1.44 (ddq,  $J = 7.3$  Hz, 14.4 Hz, 2 H, 4'-Ha), 1.59 (ddq,  $J = 7.1$  Hz, 14.0 Hz, 2 H, 4'-Hb), 1.79 (ddd,  $J = 7.8$  Hz, 2 H, 3'-H), 4.77 (s, 2 H, 1-H), 4.96 (dd,  $J = 4.6$  Hz, 2 H, 1'-Ha), 4.98 (dd,  $J =$

4.5 Hz, 2 H, 1'-Hb), 5.78 (ddd,  $J = 9.1$  Hz, 18.1 Hz, 2 H, 2'-H), 7.41 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4 H, 5a-H), 7.49–7.57 (m, 8 H, 4a-H + 5b-H), 7.69 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.8$  (C-5'), 23.0 (C-4'), 27.1 (C-3'), 68.6 (C-1), 80.2 (C-2), 114.1 (C-1'), 123.8 (C-3), 125.2 (d,  $J = 3.83$  Hz, C-5a), 125.4 (C-4), 126.5 (d,  $J = 3.83$  Hz, C-5b), 129.8 (d,  $J = 32.5$  Hz, C-6a), 130.9 (d,  $J = 32.8$  Hz, C-6b), 139.5 (C-2'), 145.7 (d,  $J = 205.6$  Hz, C-7) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 850, 906, 1018, 1071, 1128, 1169, 1284, 1324, 1417, 1619, 2961$  cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 872.2946 für C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>; gef. 872.2946.



**7.3.3.6. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*S*)-oct-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (101c)**

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Vinylboronsäureester **86c** (263 mg, 0.30 mmol, 1 Äq.), das Kupfer(I)thiophencarboxylat **87** (2.6 mg, 12  $\mu$ mol, 3 mol%) und der Phosphoramidit-Ligand (*R,R*)-**88** (8.9 mg, 15  $\mu$ mol, 4 mol%) in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Der Ansatz wurde auf –90 °C temperiert und innerhalb von 2 h eine verdünnte Pentylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 mL einer 2 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit

1.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.65 mmol, 2.2 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei –90 °C gerührt, wobei er sich langsam von intensiv gelb zu kupferbraun verfärbte. Nach Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **101c** wurde mittels Säulenchromatographie (<sup>n</sup>Pentan:Et<sub>2</sub>O 95:5) als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute gewonnen.

Summenformel: C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 938.495 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 0.28 g, 0.3 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Schaum

Experimentalnummer: PUL0739

**R<sub>f</sub>** (<sup>n</sup>Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.89. **Schmelzpunkt**: 182.2–

186.1 °C. **Drehwert**: [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +32 (c 1.1, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.86 (t, *J* = 7.2 Hz, 6 H, 8'-H), 1.12–

1.52 (m, 12 H, 4'-H + 5'-H + 6'-H + 7'-H), 1.91 (ddd, *J* =

7.8 Hz, 2 H, 3'-H), 4.79 (s, 2 H, 1-H), 4.94–5.04 (m, 8 H, 1'-H

+ 2'-H), 5.79 (ddd, *J* = 9.5 Hz, 16.9 Hz, 2 H, 2'-H), 7.44 (d, *J*

= 8.0 Hz, 4 H, 5a-H), 7.49–7.58 (m, 8 H, 4a-H + 5b-H), 7.70

(d, *J* = 8.2 Hz, 4 H, 4b-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.1 (C-8'), 22.6 (C-7'),

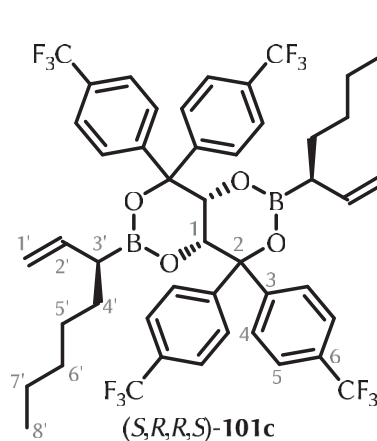
28.7 (C-6'), 29.7 (C-5'), 32.0 (C-3'), 68.4 (C-1), 80.0 (C-2), 113.8 (C-1'), 125.1 (d, *J* = 3.74 Hz,

C-5a), 125.3 (C-3), 126.4 (m, C-5b), 126.4 (C-4), 129.8 (d, *J* = 32.5 Hz, C-6a), 130.9 (d, *J* =

32.9 Hz, C-6b), 139.7 (C-2'), 145.7 (d, *J* = 199.6 Hz, C-7) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 762, 840, 1017,

1071, 1129, 1170, 1289, 1325, 1420, 2854, 2923, 2857 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

ber. 956.3885 für C<sub>48</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>F<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>; gef. 956.3888.



### 7.3.3.7. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*R*)-oct-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (**101c**)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Vinylboronsäureester **86c** (263 mg, 0.30 mmol, 1 Äq.), das Kupfer(I)thiophencarboxylat **87** (2.7 mg, 12 μmol, 3 mol%) und der Phosphoramidit-Ligand (*S,S*)-**88** (8.5 mg, 15 μmol, 4 mol%) in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Der Ansatz wurde auf –90 °C temperiert und innerhalb von 2 h eine verdünnte Pentylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 mL einer 2 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 1.5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.65 mmol, 2.2 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter

Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt, wobei er sich langsam von intensiv gelb zu kupferbraun verfärbte. Nach Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **101c** wurde mittels Säulenchromatographie ( $n\text{Pentan}:\text{Et}_2\text{O}$  95:5) als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute gewonnen.

Summenformel:  $\text{C}_{48}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{O}_4$

Molekulargewicht:  $938.495\text{ g mol}^{-1}$

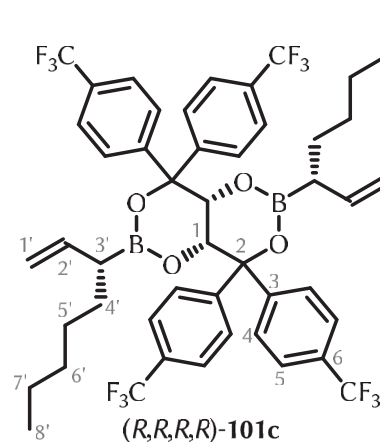
Ausbeute: 0.28 g, 0.3 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Schaum

Experimentalnummer: PUL0738

**R<sub>f</sub>** ( $n\text{Pentan}:\text{Et}_2\text{O}$  90:10): 0.88. **Schmelzpunkt**:  $195.0\text{--}196.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ . **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20} = -81$  ( $c$  1.5,  $\text{CHCl}_3$ ). **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.84$  (t,  $J = 7.0\text{ Hz}$ , 6 H,  $8'\text{-H}$ ), 1.13–1.32 (m, 8 H,  $6'\text{-H} + 7'\text{-H}$ ), 1.34–1.43 (m, 2 H,  $5'\text{-H}$ ), 1.45–1.52 (m, 2 H,  $4'\text{-H}$ ), 1.87 (ddd,  $J = 7.8\text{ Hz}$ , 2 H,  $3'\text{-H}$ ), 4.77 (dd,  $J = 4.7\text{ Hz}$ , 2 H,  $1'\text{-Ha}$ ), 4.95 (s, 2 H, 1-H), 4.98 (dd,  $J = 6.5\text{ Hz}$ , 2 H,  $1'\text{-Hb}$ ), 5.78 (ddd,  $J = 10.9\text{ Hz}$ ,  $16.9\text{ Hz}$ , 2 H,  $2'\text{-H}$ ), 7.42 (d,  $J = 8.3\text{ Hz}$ , 4 H,  $5a\text{-H}$ ), 7.49–7.57 (m, 8 H,  $4a\text{-H} + 5b\text{-H}$ ), 7.67–7.72 (m, 4 H,  $4b\text{-H}$ ) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.1$  (C- $8'$ ), 22.5 (C- $7'$ ), 28.8 (C- $6'$ ), 29.7 (C- $5'$ ), 31.9 (C- $3'$ ), 68.4 (C-1), 80.0 (C-2), 113.8 (C- $1'$ ), 124.5 (C-3), 125.1 (d,  $J = 3.29\text{ Hz}$ , C- $5a$ ), 125.3 (d,  $J = 3.30\text{ Hz}$ , C- $5b$ ), 126.4 (C-4), 129.8 (d,  $J = 32.6\text{ Hz}$ , C- $6a$ ), 130.9 (d,  $J = 33.3\text{ Hz}$ , C- $6b$ ), 139.6 (C- $2'$ ), 145.7 (d,  $J = 199.6\text{ Hz}$ , C-7) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 648, 849, 1018, 1071, 1128, 1169, 1284, 1325, 1414, 2854, 2929, 2957\text{ cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M + \text{NH}_4$ ] $^{+}$  ber. 956.3885 für  $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{B}_2\text{F}_{12}\text{NO}_4$ ; gef. 956.3909.



### 7.3.3.8. (4*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra(naphthalen-1-yl)-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**69e**)

Vinylboronsäureester (*R,R*)-**86e** (0.40 g, 0.50 mmol) wurde der »AAV 3: kupferkatalysierte allylische Substitution« folgend unter Beteiligung des Liganden (*S,S*)-**88** umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{B}_2\text{O}_4$

Molekulargewicht:  $782.58\text{ g mol}^{-1}$

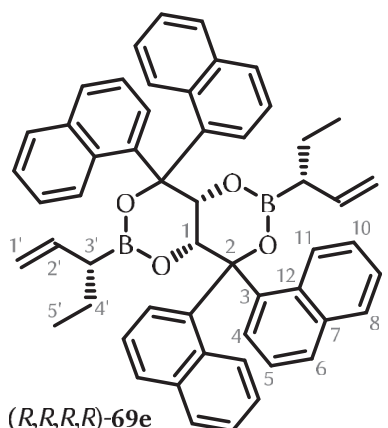
Ausbeute: 241 mg, 0.31 mmol, 62 %

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0810

***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.42. **Schmelzpunkt:** 278.2–280.4 °C. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = -13$  (*c* 0.6, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 6 H, 5'-H), 1.47–1.57 (m, 5 H, 4-Ha + H<sub>2</sub>O), 1.72 (ddq, *J* = 7.2 Hz, 14.5 Hz, 2 H, 4-Hb), 1.87 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 2 H, 3'-H), 4.97–5.06 (m, 4 H, 1'-H), 5.14 (s, 2 H, 1-H), 5.92 (ddd, *J* = 8.6 Hz, 10.3 Hz, 17.2 Hz, 2 H, 2'-H), 7.37–7.92 (m, 28 H, arom. H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.9 (C-5'), 23.2 (C-4'), 35.7 (C-3'), 69.1 (C-1), 80.9 (C-2), 113.4 (C-1'), 123.7, 124.0, 125.0, 125.5, 125.9, 126.0, 126.8, 126.8, 127.5, 127.5, 127.8, 128.5, 128.6, 129.0, 132.5, 132.9, 133.0, 133.3, 139.6 (C-3a), 140.6 (C-2'), 141.2 (C-3b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3386, 2960, 1633, 1411, 1389, 1318, 1280, 1188, 858, 751, 476 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* ber. 724.3036 für C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>; gef. 724.3047.



### 7.3.4. Synthese der pinakolbasierten Boronsäureester

Eine Isolierung von nicht umgesetztem Edukt ist aufgrund der Instabilität nicht gelungen, sodass oft nur verunreinigte <sup>1</sup>H-NMR- und keine <sup>13</sup>C-NMR-Spektren vorhanden sind.

#### 7.3.4.1. (*E*)-2-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (164)

In einem 100 mL-Einhalskolben wurde Pinakol (1.25 g, 10.5 mmol, 1.10 Äq.) und 1.5 g gemörserteres, aktiviertes 4 Å-Molekularsieb in 50 mL trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe der *trans*-2-Chlormethylvinylboronsäure (**85**) (1.20 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde der Ansatz für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde direkt am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 95:5) getrennt. Das Produkt **164** konnte in quantitativer Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>BClO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 202.49 g mol<sup>-1</sup>

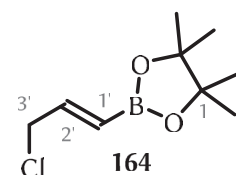
Ausbeute: 2.03 g, 10.0 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0939

CAS-Nummer: 153724-93-7

***R<sub>f</sub>*** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 95:5): 0.3. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.27 (s, 12 H, 2-H), 4.10 (dd, *J* = 1.4 Hz, 6.1 Hz, 2 H, 3'-H), 5.74 (dt, *J* = 1.4 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 1'-H), 6.64 (dt, *J* = 6.1 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 2'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-**

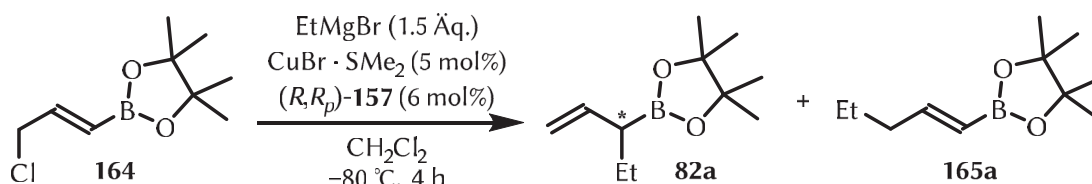




**NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.9 (C-2), 46.2 (C-3'), 83.7 (C-1), 123.3 (C-3'), 146.8 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2980, 2936, 1642, 1357, 1329, 1225, 1144, 992, 971, 849, 711, 675 cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[204]</sup>

#### 7.3.4.2. 2-(Pent-1-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**82a**) und 2-(Pent-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**165a**)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid-Komplex (2.1 mg, 10  $\mu$ mol, 5 mol%) und (*R,R*)-Taniaphos (**157**) (8.9 mg, 13  $\mu$ mol, 6 mol%) in 3 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde auf -80 °C gekühlt und Allylchlorid **164** (41.8 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde eine verdünnte Ethylmagnesiumbromid-Lösung (0.1 mL einer 3 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 0.9 mL Et<sub>2</sub>O, 0.3 mmol, 1.5 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei -80 °C gerührt. Nach Quenchen mit 5 mL gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produktgemisch aus S<sub>N</sub>2'- und S<sub>N</sub>2-Produkt wurde mittels Säulenchromatographie ("Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10) in einem Verhältnis von 74:26 gewonnen.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 196.10 g mol<sup>-1</sup>

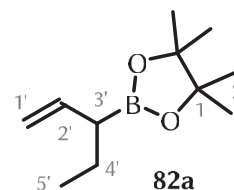
Ausbeute: 7.41 mg, 37  $\mu$ mol, 18 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0902

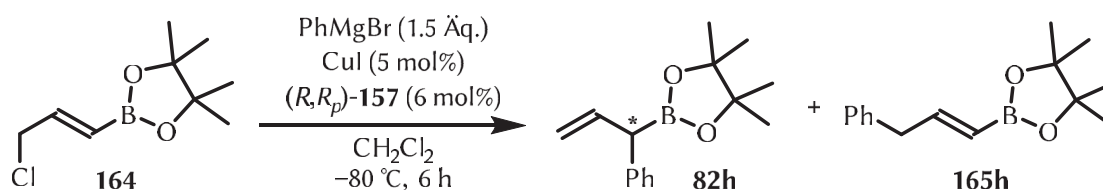
Die Regioisomere **82a** und **165a** wurden nicht voneinander separiert, sodass keine analysereinen Verbindungen erhalten wurden.

$R_f$  ( $n$ Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.17. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.94 (dd,  $J$  = 6.9 Hz, 7.9 Hz, 3 H, 5'-H), 1.26 (s, 12 H, 2-H), 1.43–1.53 (m, 1 H, 4'-Ha), 1.57–1.67 (m, 1 H, 4-Hb), 1.72–1.79 (m, 1 H, 3'-H), 4.93–5.04 (m, 2 H, 3'-H), 5.81 (ddd,  $J$  = 8.6 Hz, 10.2 Hz, 17.3 Hz, 1 H, 2'-H) ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[136, 205]</sup>

#### 7.3.4.3. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-Phenylprop-1-en-yl)-1,3,2-dioxaborolan (82h)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Kupfer(I)iodid (2.1 mg, 11  $\mu$ mol, 5 mol%) und (*R,R*)-Taniaphos (**157**) (8.3 mg, 12  $\mu$ mol, 6 mol%) in 3 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde auf –80 °C gekühlt und Allylchlorid **164** (41.5 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Innerhalb von 4 h wurde eine verdünnte Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.6 mL einer 0.5 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 0.6 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.3 mmol, 1.5 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei –80 °C gerührt. Nach Quenchen mit 5 mL gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das S<sub>N</sub>2'-Produkt wurde mittels Säulenchromatographie ( $n$ Pentan:Et<sub>2</sub>O 95:5) in akzeptabler Ausbeute isoliert.

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub>

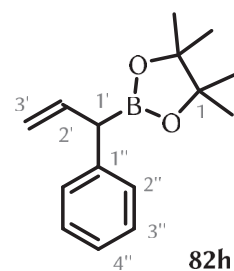
Molekulargewicht: 244.14 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 17.9 mg, 73  $\mu$ mol, 35 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: GSI12

$R_f$  ( $n$ Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.34 **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.88 (s, 12 H, 2-H), 3.24 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1 H, 1'-H), 4.98–5.06 (m, 2 H, 3'-H), 6.11 (ddd,  $J$  = 8.1 Hz, 10.2 Hz, 17.0 Hz, 1 H, 2'-H), 7.13–7.17 (m, 1 H, 4'-H), 7.21–7.24 (m, 2 H, 2''-H), 7.27 (dd,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, 3''-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 24.7 (C-2), 38.6 (C-1'), 83.7 (C-1), 114.7 (C-3'), 125.7 (C-4''),

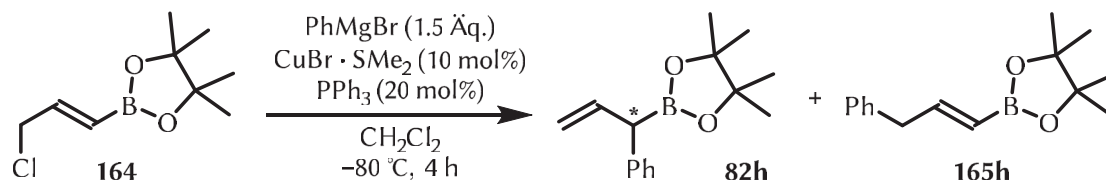




128.6 (C-3''), 128.6 (C-2''), 138.9 (C-2'), 141.3 (C-1'') ppm. **HRMS:**  $m/z$   $[M + H]^+$  ber. 245.1707 für  $C_{15}H_{22}BO_2$ ; gef. 245.1710.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein. [206]

#### 7.3.4.4. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-Phenylprop-1-en-yl)-1,3,2-dioxaborolan (165h)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid-Komplex (4.3 mg,  $21\mu mol$ , 10 mol%) und Triphenylphosphin (11.6 mg,  $44\mu mol$ , 20 mol%) in 3 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde auf  $-80^\circ C$  gekühlt und Allylchlorid **164** (41.4 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde eine verdünnte Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.6 mL einer 0.5 M Lösung in  $Et_2O$  verdünnt mit 0.6 mL  $CH_2Cl_2$ , 0.3 mmol, 1.5 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei  $-80^\circ C$  gerührt. Nach Quenchen mit 5 mL gesättigter wässriger  $NH_4Cl$ -Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das  $S_N2$ -Produkt wurde mittels Säulenchromatographie ( $n$ Pentan: $Et_2O$  95:5) in akzeptabler Ausbeute isoliert.

Summenformel:  $C_{15}H_{21}BO_2$

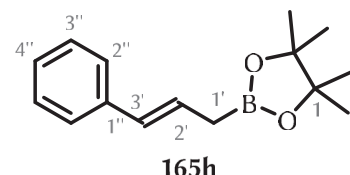
Molekulargewicht:  $244.14\text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 28.0 mg, 0.12 mmol, 55 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: GSI06

$R_f$  ( $n$ Pentan: $Et_2O$  95:5): 0.23.  **$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.25 (s, 12 H, 2-H), 3.48 (dd,  $J$  = 1.6 Hz, 6.4 Hz, 2 H, 1'-H),



5.45 (dt,  $J$  = 1.6 Hz, 17.8 Hz, 1 H, 3'-H), 6.76 (dt,  $J$  = 6.4 Hz, 17.8 Hz, 1 H, 2'-H), 7.15–7.22 (m, 3 H, 2''-H + 4''-H), 7.28 (dd,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 3''-H) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (151 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 24.9 (C-2), 42.4 (C-1'), 83.3 (C-1), 126.3 (C-4''), 128.6 (C-3''), 129.1 (C-2''), 139.2 (C-2'), 152.6 (C-1'') ppm. **HRMS:**  $m/z$   $[M + NH_4]^+$  ber. 262.1973 für  $C_{15}H_{25}BNO_2$ ; gef. 262.1976.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[207]</sup>

#### 7.3.4.5. 2-(But-3-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (82b)

Allylchlorid **164** (205 mg, 1.01 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte Methylmagnesiumchlorid-Lösung (0.35 mL einer 3 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 0.65 mL THF, 1.06 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 182.07 g mol<sup>-1</sup>

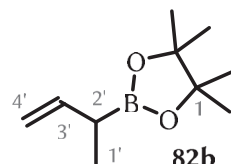
Ausbeute: 107 mg, 0.59 mmol, 58 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0903

(NMR mit Edukt verunreinigt)

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.03 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H, 1'-H), 1.17 (s, 12 H, 2-H), 4.03 (dq, *J* = 6.0 Hz, 7.4 Hz, 1 H, 2'-H), 4.81–4.94 (m, 2 H, 4'-H), 5.87 (ddd, *J* = 7.1 Hz, 10.3 Hz, 17.4 Hz, 1 H, 3'-H) ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[208]</sup>

#### 7.3.4.6. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylpent-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (82c)

Allylchlorid **164** (109 mg, 0.54 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte <sup>i</sup>Propylmagnesiumbromid-Lösung (0.75 mL einer 1 M Lösung in THF, 0.75 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 210.12 g mol<sup>-1</sup>

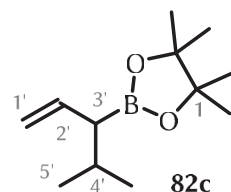
Ausbeute: 96 mg, 0.46 mmol, 84 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0931

(NMR mit Edukt verunreinigt)

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88–0.91 (m, 6 H, 5'-H), 1.24 (s, 12 H, 2-H), 1.48–1.76 (m, 4 H, 4'-H + H<sub>2</sub>O), 2.04 (dd, *J* = 1.5 Hz, 6.9 Hz, 1 H, 3'-H), 4.92–5.00 (m, 2 H, 1'-H), 5.75 (ddd, *J* = 10.0 Hz, 17.2 Hz, 1 H, 2'-H) ppm. **HRMS**: *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 211.1864 für C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>BO<sub>2</sub>; gef. 211.1865.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[209]</sup>

**7.3.4.7. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4,4-dimethylpent-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (82d)**

Allylchlorid **164** (103 mg, 0.51 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte <sup>t</sup>Buthyllithium-Lösung (0.40 mL einer 1.6 M Lösung in <sup>n</sup>Pentan, 0.75 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>BO<sub>2</sub>

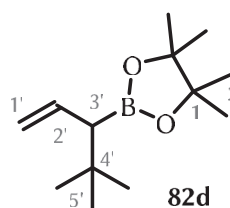
Molekulargewicht: 224.15 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 12 mg, 0.05 mmol, 11 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0936

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.87 (s, 9 H, 5'-H), 1.20 (s, 12 H, 2-H), 1.98 (dd, *J* = 1.4 Hz, 7.2 Hz, 1 H, 3'-H), 4.84–4.89 (m, 2 H, 1'-H), 5.73–5.83 (m, 1 H, 2'-H) ppm. (NMR mit Edukt verunreinigt)

**7.3.4.8. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(penta-1,4-dien-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (82e)**

Allylchlorid **164** (109 mg, 0.54 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte Vinylmagnesiumbromid-Lösung (0.75 mL einer 1 M Lösung in THF, 0.75 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 194.08 g mol<sup>-1</sup>

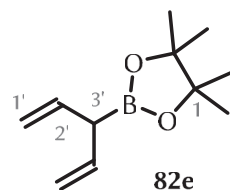
Ausbeute: 78 mg, 0.41 mmol, 75 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0937

(NMR mit Edukt und einer unbekannten Verbindung verunreinigt)

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.59–1.64 (m, 12 H, 2-H), 4.46 (dd, *J* = 1.4 Hz, 6.1 Hz, 1 H, 3'-H), 5.34–5.42 (m, 4 H, 1'-H), 6.28 (ddd, *J* = 7.8 Hz, 10.2 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 2'-H) ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[95]</sup>

**7.3.4.9. 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(hexa-1,5-dien-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (82f)**

Allylchlorid **164** (97.4 mg, 0.48 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte Allylmagnesiumbromid-Lösung (0.4 mL einer 2 M Lösung in THF, 0.80 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>BO<sub>2</sub>

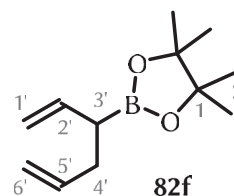
Molekulargewicht: 208.11 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 91 mg, 0.44 mmol, 91 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0943

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21–1.26 (m, 12 H, 2-H), 1.67 (ddd,  $J$  = 8.4 Hz, 1 H, 4'-Ha), 1.73 (ddd,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, 4'-Hb), 3.75 (ddd,  $J$  = 2.3 Hz, 4.9 Hz, 6.7 Hz, 1 H, 3'-H), 4.87–5.07 (m, 4 H, 1'-H + 6'-H), 5.77–5.92 (m, 2 H, 2'-H, 5'-H) ppm. **HRMS**:  $m/z$  [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 226.1973 für C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>BN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; gef. 226.1973.



#### 7.3.4.10. Trimethyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)but-3-en-1-yl)silan (82g)

Allylchlorid **164** (94.4 mg, 0.47 mmol) wurde der »AAV 4: unkatalysierte allylische Substitution« folgend mit einer verdünnte (Trimethylsilyl)methylmagnesiumchlorid-Lösung (1.0 mL einer 1 M Lösung in Et<sub>2</sub>O, 1.0 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>BO<sub>2</sub>Si

Molekulargewicht: 254.25 g mol<sup>-1</sup>

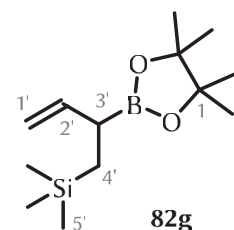
Ausbeute: 56 mg, 0.22 mmol, 44 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0944

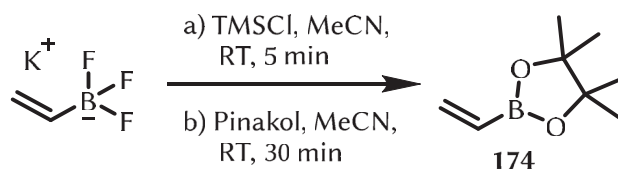
(NMR mit Edukt und einer unbekannten Verbindung verunreinigt)

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -0.02 (s, 12 H, 5'-H), 0.59–0.64 (m, 2 H, 4'-H), 1.23 (s, 12 H, 2-H), 2.14 (ddd,  $J$  = 1.5 Hz, 6.0 Hz, 16.7 Hz, 1 H, 3'-H), 4.88 (ddd,  $J$  = 1.0 Hz, 7.9 Hz, 10.1 Hz, 1 H, 1'-Ha), 4.98 (ddd,  $J$  = 1.2 Hz, 8.5 Hz, 17.0 Hz, 1 H, 1'-Hb), 5.83 (ddd,  $J$  = 8.6 Hz, 10.1 Hz, 17.2 Hz, 1 H, 2'-H) ppm. **HRMS**:  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 255.1946 für C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>BO<sub>2</sub>Si; gef. 255.1946.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[210]</sup>

#### 7.3.4.11. 2-Vinyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (174)



Kaliumvinyltrifluorborat (0.70 g, 5.2 mmol, 1.05 Äq.) wurde in 12 mL Acetonitril gelöst und unter Ar-Schutzgas gesetzt. Es wurde Trimethylchlorsilan (1.9 mL, 15 mmol, 3 Äq.) zugetropft, wobei eine weißliche Trübung der Lösung aufgetreten ist. Der Ansatz wurde

für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das in 1 mL Acetonitril gelöste Pinakol (0.60 g, 5.0 mmol, 1 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **174** konnte destillativ ( $3 \cdot 10^{-3}$  mbar, Vorlage mit flüssigem N<sub>2</sub> gekühlt) oder mittels Säulenchromatographie (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 80:20) in guter Ausbeute isoliert werden.

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 154.02 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 615 mg, 4.0 mmol, 80 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

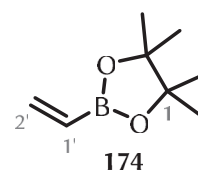
Experimentalnummer: PUL0702

CAS-Nummer: 75927-49-0

*R<sub>f</sub>* (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 80:20): 0.74. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26–1.28

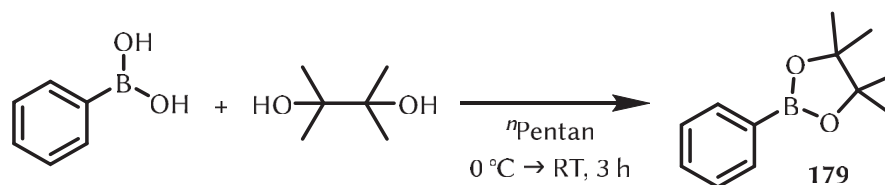
(s, 12 H, 2-H), 5.86 (dd, *J* = 13.6 Hz, 19.6 Hz, 1 H, 1'-H), 6.01 (dd, *J* = 13.7 Hz, 1 H, 2'-Ha), 6.15 (dd, *J* = 3.9 Hz, 19.3 Hz, 1 H, 2'-Hb) ppm. <sup>13</sup>C-

NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.9 (C-2), 83.5 (C-1'), 116.5 (C-1), 137.2 (C-2') ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[209]</sup>

#### 7.3.4.12. 2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**179**)



Phenylboronsäure (1.22 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) wurde in 30 mL *n*-Pentan gelöst und im Eisbad auf 0 °C gekühlt. Es erfolgte die Zugabe von Pinakol (1.25 g, 10.6 mmol, 1.05 Äq.). Der Ansatz wurde 3 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von MgSO<sub>4</sub>, wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt **179** konnte ohne weitere Reinigung analysenrein als farblose Flüssigkeit in quantitativer Ausbeute gewonnen werden.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 204.07 g mol<sup>-1</sup>

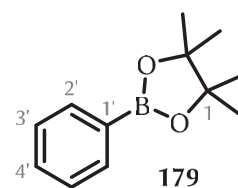
Ausbeute: 2.19 g, 10.7 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0700

CAS-Nummer: 24388-23-6

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.35 (s, 12H, 2-H), 7.37 (dd,  $J$  = 7.5 Hz, 2H, 3'-H), 7.46 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 1H, 4'-H), 7.81 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 2H, 2'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 25.02 (C-2), 83.91 (C-1), 100.13 (C-1'), 127.84 (C-3'), 131.39 (C-4'), 134.88 (C-2') ppm. **IR** (ATR):

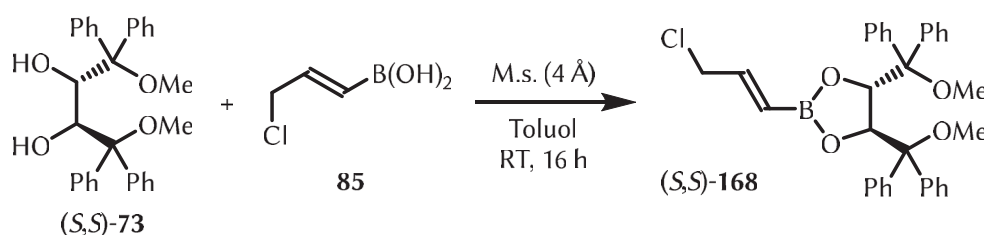


$\tilde{\nu}$  = 2979, 1604, 1499, 1439, 1390, 1355, 1323, 1307, 1273, 1213, 1142, 1090, 1068, 1027, 962, 858, 763, 698, 672, 654, 578, 519 cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[211]</sup>

### 7.3.5. Synthese weiterer Borreagenzien

#### 7.3.5.1. (4*S*,5*S*)-2-[(*E*)-3-Chlorprop-1-en-1-yl]-4,5-bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan (168)



In einem 100 mL-Einhalskolben wurde das Diol (*S,S*)-**73** (466 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1.5 g gemörserter, aktiviertes 4 Å-Molekularsieb in 50 mL trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe der *trans*-2-Chlormethylvinylboronsäure (**85**) (126 mg, 1.1 mmol, 1.1 Äq.) wurde der Ansatz mit Argon überschichtet und für 16 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde direkt am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE:EE 80:20) getrennt. Das Produkt **168** konnte in quantitativer Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Summenformel: C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>BClO<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 538.87 g mol<sup>-1</sup>

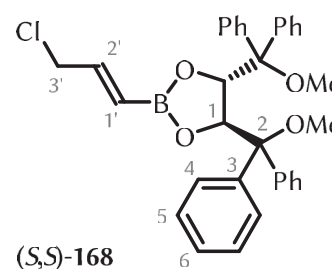
Ausbeute: 592 mg, 1.1 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0658, PUL0727

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 80:20): 0.73. **Schmelzpunkt**: 90.2 °C. **Drehwert**:

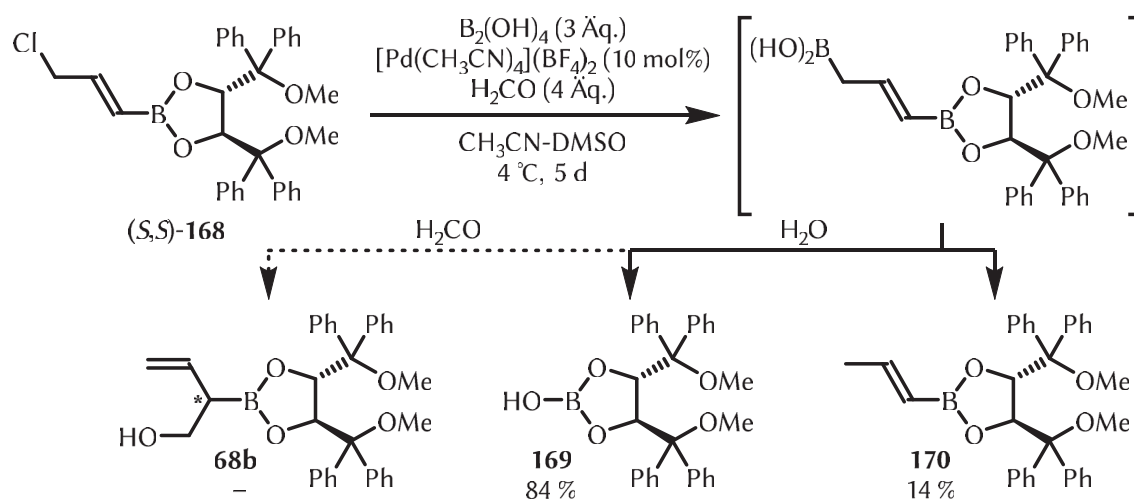
$[\alpha]_D^{20}$  = -64 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.00 (s, 6 H, 2-OCH<sub>3</sub>), 3.88–3.94 (m, 2 H, 3'-H), 5.32 (dt,  $J$  = 1.3 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 1'-H), 5.35 (s, 2 H, 1-H), 6.18 (dt,  $J$  =



6.2 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 2'-H), 7.22–7.40 (m, 20 H, arom. H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 46.1 (C-3'), 52.0 ( $\text{OCH}_3$ ), 77.9 (C-1), 83.5 (C-2), 121.7 (C-1'), 127.5\*, 127.5\*, 127.7\*, 128.0\*, 128.6\*, 129.8\*, 141.1 (C-3a), 141.3 (C-3b), 146.3 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2938, 1643, 1600, 1494, 1447, 1401, 1372, 1353, 1319, 1276, 1240, 1201, 1075, 1033, 1016, 989, 968, 921, 847, 757, 699, 670, 637, 615, 578  $\text{cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[212]</sup> (NMR mit EE verunreinigt)

**7.3.5.2. (4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan-2-ol (169) und (4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-[(*E*)-prop-1-en-1-yl]-1,3,2-dioxaborolan (170)**



In einem Schraubdeckelgläschen wurde das Allylchlorid **168** (215 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und frisch umkristallisiertes, angetrocknetes Tetrahydroxydiboron (109 mg, 1.2 mmol, 3.0 Äq.) in 5 mL einer Dimethylsulfoxid:Acetonitril-50:50-Mischung bei Raumtemperatur gelöst. Es wurde Paraformaldehyd (48 mg, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) zugefügt und der Ansatz für 10 min bei  $4^\circ\text{C}$  geschüttelt. Es folgte die Zugabe einer temperierten Lösung von  $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$  (18.4 mg in 175  $\mu\text{L}$  trockenem Acetonitril, 40  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), wobei sich der Ansatz rotbräunlich verfärbte. Der Ansatz wurde bis zum vollständigen Umsatz bei  $4^\circ\text{C}$  geschüttelt. Nach 5 d wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE 80:20) gereinigt. Das gewünschte Produkt **68b** wurde nicht isoliert, sondern die beiden Protodeborierungsprodukte **169** und **170**.



**(4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan-2-ol (169)**

Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>BO<sub>5</sub>

Molekulargewicht: 480.37 g mol<sup>-1</sup>

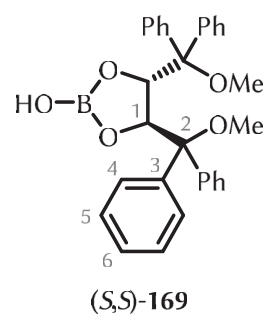
Ausbeute: 160 mg, 0.3 mmol, 84 %

Erscheinungsbild: farbloses Harz

Experimentalnummer: PUL0665 Fr14–28

(NMR mit EE verunreinigt)

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 80:20): 0.43. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.54 (s, 1 H, OH), 2.99 (s, 6 H, 2-OCH<sub>3</sub>), 5.30 (s, 2 H, 1-H), 7.23–7.41 (m, 20 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 52.0 (2-OCH<sub>3</sub>), 76.6 (C-1), 83.4 (C-2), 127.6, 127.9, 129.7, 141.5 (C-3) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 1725, 1495, 1456, 1384, 1215, 1076, 1034, 968, 748, 700, 667, 644 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M – OH]<sup>+</sup> ber. 463.2075 für C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>BO<sub>4</sub>; gef. 463.2085.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[213]</sup>

**(4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-[(*E*)-prop-1-en-1-yl]-1,3,2-dioxaborolan (170)**

Summenformel: C<sub>33</sub>H<sub>33</sub>BO<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 504.43 g mol<sup>-1</sup>

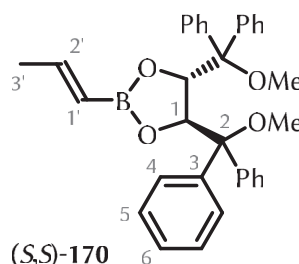
Ausbeute: 28 mg, 56 μmol, 14 %

Erscheinungsbild: weißes Harz

Experimentalnummer: PUL0665 Fr6–10

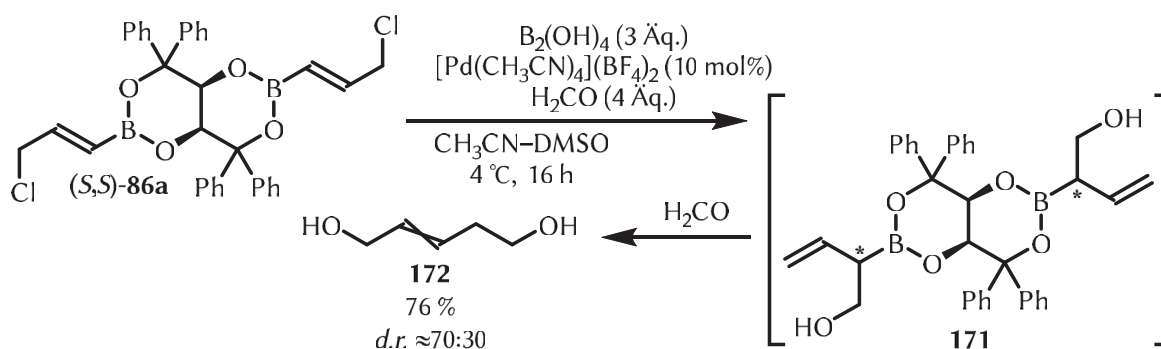
(NMR mit EE verunreinigt)

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 80:20): 0.74. **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20}$  = +228 (c 0.8, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.26 (dd,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H, 3'-H), 2.98 (s, 6 H, 2-OCH<sub>3</sub>), 5.06 (dq,  $J$  = 1.6 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 1'-H), 5.31 (s, 2 H, 1-H), 6.22 (dq,  $J$  = 6.4 Hz, 17.7 Hz, 1 H, 2'-H), 7.24–7.38 (m, 20 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6 (C-1'), 52.0 (2-OCH<sub>3</sub>), 77.7 (C-1), 83.5 (C-2), 127.5, 128.6, 129.6, 134.4 (C-3), 141.7 (C-1'), 149.2 (C-2') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2928, 1721, 1642, 1494, 1446, 1376, 1353, 1267, 1245, 1197, 1101, 1076, 1034, 1018, 986, 968, 756, 731, 699, 667, 636, 623, 483 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 522.2810 für C<sub>33</sub>H<sub>37</sub>BNO<sub>4</sub>; gef. 522.2825.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[103]</sup>



7.3.5.3. (*E*)-Pent-2-en-1,5-diol (**172**)

In einem Schraubdeckelgläschen wurde das Allylchlorid (*S,S*)-**86a** (238 mg, 0.40 mmol, 1.00 Äq.) und frisch umkristallisiertes, angetrocknetes Tetrahydroxydiboron (108 mg, 1.20 mmol, 3.00 Äq.) in 5 mL einer Dimethylsulfoxid:Acetonitril-50:50-Mischung bei Raumtemperatur gelöst. Es wurde Paraformaldehyd (48 mg, 1.6 mmol, 4.0 Äq.) zugefügt und der Ansatz für 10 min bei  $4^\circ\text{C}$  geschüttelt. Es folgte die Zugabe einer temperierten Lösung von  $\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2$  (17.8 mg in 175  $\mu\text{L}$  trockenem Acetonitril, 40  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%), wobei sich der Ansatz rotbräunlich verfärbte. Der Ansatz wurde bis zum vollständigen Umsatz bei  $4^\circ\text{C}$  geschüttelt. Nach 16 h wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE 80:20) gereinigt. Das gewünschte Produkt **171** wurde nicht isoliert, sondern das Allylierungsprodukt **172** ( $d.r.$  70:30) im Nachlauf der Säule.

Summenformel:  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ Molekulargewicht:  $102.07 \text{ g mol}^{-1}$ 

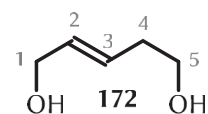
Ausbeute: 61 mg, 0.3 mmol, ca. 76 %

Selektivität:  $d.r.(E:Z)$  70:30

Erscheinungsbild: farbloses Öl

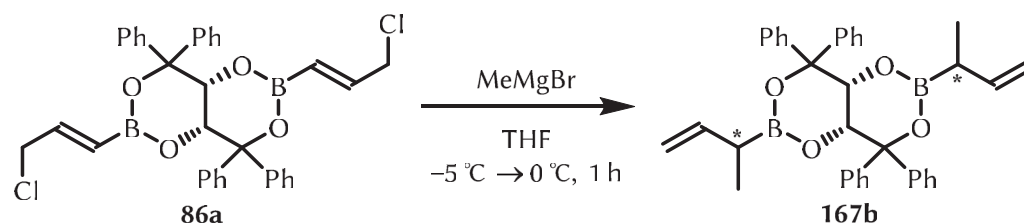
Experimentalnummer: FWE0095

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.28–2.46 (m, 2 H, 4-H), 3.62–3.72 (m, 2 H, 5-H), 4.13 (d,  $J$  = 5.6 Hz, 2 H, 1-H<sub>Z</sub>), 4.18 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, 1-H<sub>E</sub>), 5.67–5.82 (m, 2 H, 2-H, 3-H) ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[214]</sup>

**7.3.5.4. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Di(but-3-en-2-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]-dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (167b)**



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Allylchlorid **86a** (298 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Innerhalb von 30 min wurde eine verdünnte Methylmagnesiumchlorid-Lösung (0.67 mL einer 3 M Lösung in Et<sub>2</sub>O verdünnt mit 1.3 mL THF, 2.0 mmol, 2.0 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft und der Ansatz anschließend für weitere 30 min bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  belassen. Nach Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>36</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 554.30 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 138 mg, 0.25 mmol, 50 %

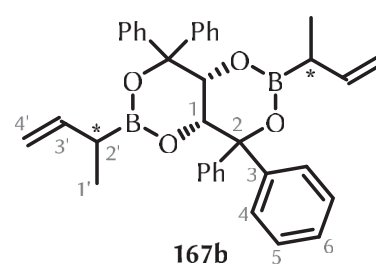
Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0876, 1030

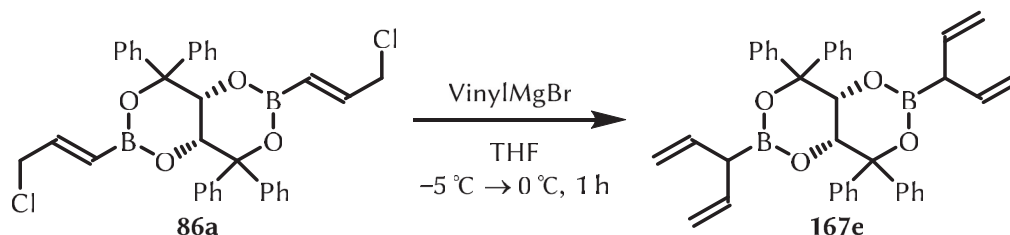
(NMR stark verunreinigt)

**Selektivität:** *d.r.(syn:anti)* 80:20. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.12–1.21 (m, 6 H, 1'-H), 4.77–4.80 (m, 2 H, 1-H), 4.93–5.03 (m, 4 H, 4'-H), 6.01–6.09 (m, 2 H, 3'-H), 7.17–7.24 (m, 4 H, 6-H), 7.25–7.47 (m, 18 H, arom. H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (C-1'), 26.2 (C-2'), 68.9 (C-1)\*, 69.3 (C-1)\*, 80.4 (C-2)\*, 80.6 (C-2)\*, 111.6 (C-4'), 125.0, 125.2, 126.4, 126.5, 126.5, 127.1, 127.8, 128.0, 128.0, 129.0, 129.1, 141.7 (C-3'), 142.3 (C-3a), 142.6 (C-3b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3431, 3061, 3029, 2959, 1636, 1493, 1449, 1378, 1336, 1285, 1244, 1218, 1198, 1066, 1033, 1002, 903, 821, 748, 696, 659, 624 cm<sup>-1</sup>.



7.3.5.5. (4a*R*,8a*R*)-2,6-Di(penta-1,4-dien-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (167e)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurde Allylchlorid **86a** (300 mg, 0.50 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf  $-5^\circ\text{C}$ . Innerhalb von 30 min wurde eine verdünnte Vinylmagnesiumbromid-Lösung (1.5 mL einer 1 M Lösung in THF, 1.5 mmol, 3.0 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft und der Ansatz anschließend für weitere 30 min bei  $0^\circ\text{C}$  belassen. Nach Quenchen mit 20 mL gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung erfolgte eine Phasentrennung und die wässrige Phase wurde dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Wird das Produkt säulenchromatographisch isoliert, verringert sich die Ausbeute erheblich.

Summenformel:  $\text{C}_{38}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{O}_4$

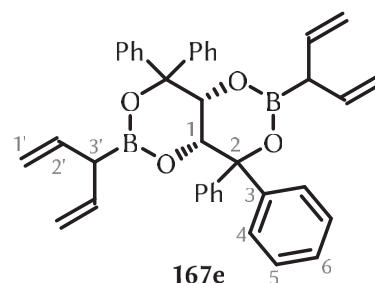
Molekulargewicht:  $578.31 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 284 mg, 0.49 mmol, 98 %

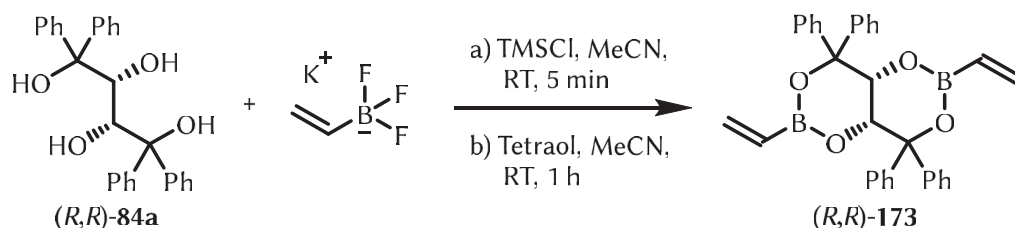
Erscheinungsbild: farbloses Harz

Experimentalnummer: PUL1000

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.76\text{--}4.82$  (m, 2 H, 3'-H), 4.84 (s, 2 H, 1-H), 5.86–5.99 (m, 8 H, 1'-H), 6.18 (dd,  $J = 4.7 \text{ Hz}$ , 18.9 Hz, 4 H, 1'-H), 7.15–7.21 (m, 4 H, 6-H), 7.22–7.48 (m, 18 H, arom. H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.3$  (C-3'), 69.5 (C-1), 80.7 (C-2), 113.9 (Ca-1'), 114.0 (Cb-1'), 126.5 (C-6), 127.8 (C-4), 129.1 (C-5), 137.9 (Ca-2'), 138.0 (Cb-2'), 142.0 (Ca-3), 143.4 (Cb-3) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2926, 1738, 1638, 1493, 1450, 1387, 1285, 1218, 995, 906, 748, 701, 651, 624 \text{ cm}^{-1}$ . **HRMS**:  $m/z$   $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  ber. 596.3138 für  $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{B}_2\text{NO}_4$ ; gef. 596.3140.



**7.3.5.6. (4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-divinyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (173)**



Kaliumvinyltrifluorborat (134 mg, 1.00 mmol, 2.05 Äq.) wurde in 3 mL Acetonitril gelöst und unter Ar-Schutzgas gesetzt. Es wurde Trimethylchlorsilan (0.4 mL, 3.2 mmol, 6.4 Äq.) zugetropft, wobei eine weißliche Trübung der Lösung aufgetreten ist. Der Ansatz wurde für 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Das in 1 mL Acetonitril gelöste Tetraol **84a** (211 mg, 0.5 mmol, 1.0 Äq.) wurde zugegeben und die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **173** konnte mittels Säulenchromatographie (PE:EE 80:20) in sehr guter Ausbeute isoliert werden.

Summenformel: C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Molekulargewicht: 498.18 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 214 mg, 0.43 mmol, 87 %

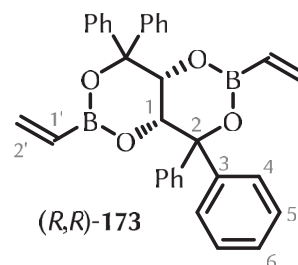
Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0673, 0967

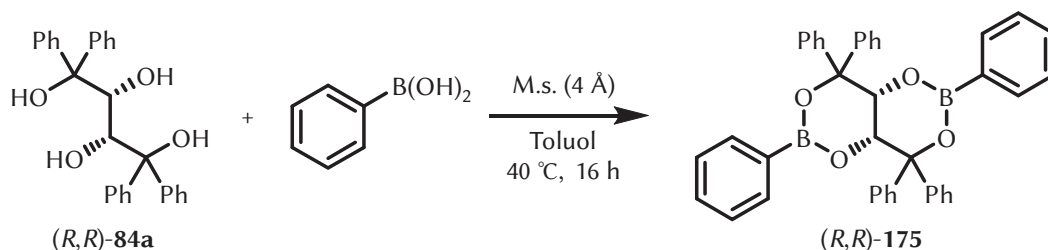
**R<sub>f</sub>** (PE:EE 80:20): 0.65. **Schmelzpunkt:** 167.3 °C. **Drehwert:**

$[\alpha]_D^{20} = -1$  (c 1.2, CHCl<sub>3</sub>) **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.73 (s, 2 H, 1-H), 5.77–5.90 (m, 4 H, 1'-H, 2'-Ha), 6.08 (dd, *J* = 4.6 Hz, 19.0 Hz, 2 H, 2'-Hb), 7.07–7.11 (m, 2 H, 6a-H), 7.17 (t, *J* = 7.6 Hz,

4 H, 6b-H), 7.20–7.23 (m, 6 H, 5a-H, 4a-H), 7.27 (dd, *J* = 6.9 Hz, 8.5 Hz, 4 H, 5b-H), 7.36 (dd, *J* = 1.5 Hz, 8.3 Hz, 4 H, 4b-Hz) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 69.2 (C-1), 80.7 (C-2), 125.1 (C-4a), 126.4 (C-4b), 127.2 (C-6a), 128.0 (C-5a), 128.0 (C-6b), 128.4 (C-3), 129.1 (C-5b), 130.9 (C-1'), 136.2 (C-2'), 142.4 (C-3a), 143.8 (C-3b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3012, 1614, 1492, 1450, 1423, 1383, 1303, 1235, 969, 748, 700, 624 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:** *m/z* [M + NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ber. 516.2512 für C<sub>32</sub>H<sub>32</sub>B<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>; gef. 516.2530.



### 7.3.5.7. (4*R*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-diphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (175)



In einem 100 mL-Einhalskolben wurde das Tetraol **84a** (861 mg, 2.02 mmol, 1.00 Äq.) und 0.8 g gemörstertes, aktiviertes 4 Å-Molekularsieb in 20 mL trockenem Toluol suspendiert. Nach Zugabe der Phenylboronsäure (507 mg, 4.16 mmol, 2.10 Äq.) wurde der Ansatz mit Argon überschichtet und für 16 h bei 40 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde direkt am Rotationsverdampfer bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch (PE:EE 80:20) getrennt. Das Produkt **175** konnte in quantitativer Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten werden.

Summenformel:  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{B}_2\text{O}_4$

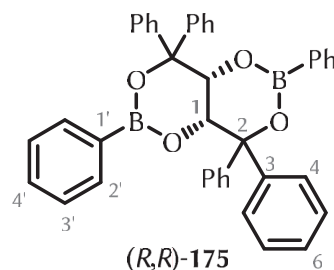
Molekulargewicht:  $598.31 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 1.3 g, 2.2 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: farbloser Feststoff

Experimentalnummer: PUL0650

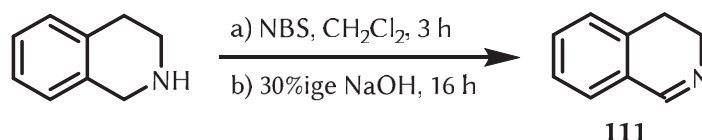
$R_f$  (PE:EE 80:20): 0.66. **Schmelzpunkt:** 247.6–248.6 °C.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 5.05$  (s, 2 H, 1-H), 7.25–7.45 (m, 30 H, arom. H) ppm. **HRMS:**  $m/z$   $[\text{M} + \text{NH}_4]^+$  ber. 616.2825 für  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{B}_2\text{NO}_4$ ; gef. 616.2833.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[215]</sup>

## 7.3.6. Synthese der cyclischen Imine

### 7.3.6.1. 3,4-Dihydroisochinolin (111)



Tetrahydroisochinolin (1.34 g, 10.1 mmol, 1 Äq.) wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Es folgte die Zugabe von *N*-Bromsuccinimid (1.91 g, 10.7 mmol, 1.1 Äq.) und der Ansatz wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 20 mL

30%ige Natronlauge zugesetzt und der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur belassen. Es erfolgte eine Phasentrennung und die organische Phase wurde dreimal mit 20 mL Wasser gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt.

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$

Molekulargewicht:  $131.17 \text{ g mol}^{-1}$

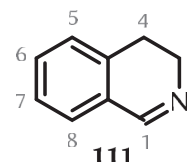
Ausbeute: 1.31 g, 9.95 mmol, 99 %

Erscheinungsbild: blassgelber Feststoff

Experimentalnummer: PUL0427

CAS-Nummer: 3230-65-7

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.72–2.78 (m, 2 H, 4-H), 3.77 (td,  $J$  = 2.2 Hz, 8.0 Hz, 2 H, 3-H), 7.15 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.25–7.32 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.35 (dd,  $J$  = 1.6 Hz, 7.3 Hz, 1 H, 8-H), 8.33 (s, 1 H, 1-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 25.2 (C-4), 47.5 (C-3), 127.2 (C-6), 127.3 (C-7), 127.5 (C-5), 128.7 (C-8a), 131.2 (C-8), 136.5 (C-4a), 160.5 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 591, 693, 754, 878, 1003, 1210, 1227, 1366, 1464, 1570, 1627, 1739, 2863, 2943, 3021,  $3401 \text{ cm}^{-1}$ .



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[216]</sup>

### 7.3.6.2. 1-Methyl-3,4-dihydroisochinolin (121a)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Essigsäurechlorid (0.43 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-Methyl-3,4-dihydroisochinolin (**121a**) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$

Molekulargewicht:  $145.21 \text{ g mol}^{-1}$

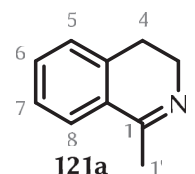
Ausbeute: 537 mg, 3.70 mmol, 74 %

Erscheinungsbild: dunkelbraunes Öl

Experimentalnummer: MSC041

CAS-Nummer: 2412-58-0

**$R_f$** (EE 100): 0.21.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.39 (s, 3 H, 1'-H), 2.71 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 2 H, 4-H), 3.67 (td,  $J$  = 1.6 Hz, 5.9 Hz, 2 H, 3-H), 7.18 (dd,  $J$  = 1.5 Hz, 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.30 (dd,  $J$  = 1.4 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.35 (ddd,  $J$  = 1.4 Hz, 7.2 Hz, 7.4 Hz, 1 H, 6-H), 7.48 (dd,  $J$  = 1.4 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 8-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 22.9 (C-1'), 26.0 (C-4), 46.5 (C-3), 125.6 (C-8), 127.0 (C-7), 127.5 (C-5), 128.8 (C-8a), 131.0 (C-6), 137.4 (C-4a), 165.0 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3019, 2922, 2872, 1516, 1454, 1120, 1043, 793,  $482 \text{ cm}^{-1}$ .



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[217]</sup>

### 7.3.6.3. 1-Ethyl-3,4-dihydroisochinolin (121b)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Propionsäurechlorid (0.53 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-Ethyl-3,4-dihydroisochinolin (**121b**) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N

Molekulargewicht: 159.23 g mol<sup>-1</sup>

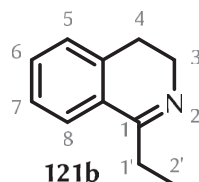
Ausbeute: 765 mg, 4.80 mmol, 96 %

Erscheinungsbild: dunkelbraunes Öl

Experimentalnummer: MSC043

CAS-Nummer: 41173-70-0

*R<sub>f</sub>*(PE:EE 50:50): 0.15. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, 2'-H), 2.69 (d, *J* = 7.1 Hz, 2 H, 1'-H), 2.76 (dt, *J* = 1.4 Hz, 7.5 Hz, 2 H, 3-H), 3.67 (t, *J* = 7.6 Hz, 2 H, 4-H), 7.19 (dd, *J* = 1.5 Hz, 7.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.29 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 7.4 Hz, 7.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.34 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 7.4 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.50 (dd, *J* = 1.4 Hz, 7.7 Hz, 1 H, 8-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.5 (C-2'), 26.3 (C-1'), 28.8 (C-4), 46.7 (C-3), 125.2 (C-8), 127.0 (C-7), 127.7 (C-5), 129.0 (C-8a), 130.6 (C-6), 138.0 (C-4a), 168.6 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970, 2935, 1670, 1628, 1573, 1453, 1425, 1331, 1296, 1244, 1012, 927, 754, 641, 486 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[218]</sup>

### 7.3.6.4. 1-Propyl-3,4-dihydroisochinolin (121c)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Isobuttersäurechlorid (0.63 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-Prop-2-yl-3,4-dihydroisochinolin (**121c**) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N

Molekulargewicht: 173.25 g mol<sup>-1</sup>

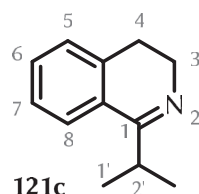
Ausbeute: 284 mg, 1.64 mmol, 33 %

Erscheinungsbild: braunes Öl

Experimentalnummer: MSC045

CAS-Nummer: 71611-83-1

*R<sub>f</sub>*(PE:EE 50:50): 0.19. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6 H, 1'-H), 2.66 (td, *J* = 6.2 Hz, 8.5 Hz, 2 H, 3-H), 3.27 (hept, *J* = 6.8 Hz, 1 H, 2'-H), 3.66 (t, *J* = 7.3 Hz, 2 H, 4-H), 7.19 (dd, *J* = 1.3 Hz, 7.2 Hz, 1 H, 5-H), 7.29 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 7.4 Hz, 7.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.34 (ddd, *J* = 1.4 Hz, 7.4 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.50 (dd, *J* = 1.4 Hz, 7.7 Hz, 1 H, 8-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 11.5 (C-2'), 26.3 (C-1'), 28.8 (C-4), 46.7 (C-3), 125.2 (C-8), 127.0 (C-7), 127.7 (C-5), 129.0 (C-8a), 130.6 (C-6), 138.0 (C-4a), 168.6 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970, 2935, 1670, 1628, 1573, 1453, 1425, 1331, 1296, 1244, 1012, 927, 754, 641, 486 cm<sup>-1</sup>.



5-H), 7.30 (ddd,  $J = 1.5$  Hz, 7.2 Hz, 7.5 Hz, 1 H, 7-H), 7.34 (ddd,  $J = 1.5$  Hz, 7.4 Hz, 7.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.52 (dd,  $J = 1.4$  Hz, 7.3 Hz, 1 H, 8-H).ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.8$  (C-1'), 26.3 (C-4), 30.9 (C-2'), 40.3 (C-3), 124.8 (C-8), 126.9 (C-7), 127.1 (C-5), 130.5 (C-8a), 132.2 (C-6), 141.9 (C-4a), 172.9 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3214, 2965, 2934, 1670, 1623, 1573, 1460, 1381, 1334, 1246, 1159, 1016, 938, 779, 743, 713, 525\text{ cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[218]</sup>

### 7.3.6.5. 1-*t*-Butyl-3,4-dihydroisochinolin (**121d**)

Phenylethylamin (**120**) (0.61 mL, 4.8 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Pivalinsäurechlorid (0.71 mL, 5.8 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-*t*-Butyl-3,4-dihydroisochinolin (**121d**) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$

Molekulargewicht:  $187.28\text{ g mol}^{-1}$

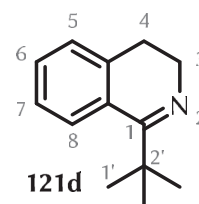
Ausbeute: 396 mg, 2.11 mmol, 44 %

Erscheinungsbild: gelbes Öl

Experimentalnummer: MSC046

CAS-Nummer: 91361-06-7

$R_f$  (PE:EE 90:10): 0.29.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (s, 9 H, 1'-H), 2.58 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, 4-H), 3.60 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, 3-H), 7.21 (d,  $J = 6.8$  Hz, 1 H, 5-H), 7.24–7.33 (m, 2 H, 6-H, 7-H), 7.78 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H, 8-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.1$  (C-1'), 30.2 (C-4), 30.4



(C-2'), 31.2 (C-3), 127.0 (C-8), 127.9 (C-7), 128.4 (C-5), 129.8 (C-8a), 132.3 (C-6), 139.8 (C-4a), 163.5 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2954, 1611, 1568, 1477, 1394, 1364, 1281, 1191, 1000, 939, 786, 745, 705\text{ cm}^{-1}$ .

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[219]</sup>

### 7.3.6.6. 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin (**121e**)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Benzoesäurechlorid (0.70 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin (**121e**) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$

Molekulargewicht:  $207.27\text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 717 mg, 3.46 mmol, 69 %

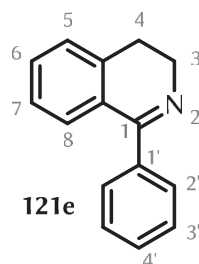
Erscheinungsbild: blassgelbes Öl



Experimentalnummer: MSC048

CAS-Nummer: 52250-50-7

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.81 (dt,  $J$  = 6.3 Hz, 8.3 Hz, 2 H, 3-H), 3.86 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 4-H), 7.22–7.30 (m, 3 H, 5-H, 3'-H), 7.39 (ddd,  $J$  = 1.8 Hz, 7.2 Hz, 7.4 Hz, 1 H, 7-H), 7.41–7.47 (m, 3 H, 6-H, 8-H, 4'-H), 7.57–7.63 (m, 2 H, 2'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.4 (C-4), 47.5 (C-3), 126.7 (C-7), 127.6 (C-5), 128.3 (C-8), 128.3 (C-3'), 128.8 (C-6), 129.0 (C-2'), 129.6 (C-4'), 130.4 (C-8a), 131.0 (C-1'), 139.0 (C-4a), 167.6 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3025, 2938, 2837, 1607, 1564, 1481, 1445, 1426, 1351, 1317, 1306, 1228, 1200, 1158, 1110, 1076, 1053, 1020, 971, 937, 792, 761, 743, 698, 676, 649, 591, 549, 501 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[217]</sup>

### 7.3.6.7. 1-(Furan-2-yl)-3,4-dihydroisochinolin (121f)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Furan-2-carbonsäurechlorid (0.59 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 1-(Furan-2-yl)-3,4-dihydroisochinolin (**121f**) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NOMolekulargewicht: 197.23 g mol<sup>-1</sup>

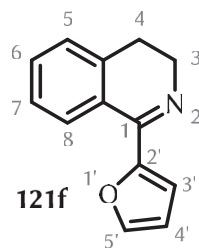
Ausbeute: 1.04 g, 5.28 mmol, quantitativ

Erscheinungsbild: blassgelbes Öl

Experimentalnummer: MSC049

CAS-Nummer: 177181-65-0

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = (dt,  $J$  = 6.1 Hz, 8.3 Hz, 2 H, 3-H), 3.83 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 4-H), 6.53 (dd,  $J$  = 1.8 Hz, 3.4 Hz, 1 H, 4'-H), 6.86 (d,  $J$  = 3.4 Hz, 1 H, 3'-H), 7.27 (d,  $J$  = 6.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.34 (ddd,  $J$  = 1.4 Hz, 7.5 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 7-H), 7.41 (ddd,  $J$  = 1.3 Hz, 7.4 Hz, 7.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.58 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1 H, 5'-H), 7.72 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H, 8-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.4 (C-4), 46.8 (C-3), 111.5 (C-4'), 114.0 (C-3'), 127.0 (C-8a), 127.0 (C-7), 127.3 (C-8), 127.7 (C-5), 127.8 (C-2'), 131.2 (C-6), 139.1 (C-4a), 144.5 (C-5'), 157.1 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2939, 2837, 1606, 1596, 1557, 1490, 1476, 1453, 1426, 1389, 1349, 1325, 1305, 1235, 1183, 1161, 1113, 1077, 1054, 1012, 982, 934, 903, 885, 827, 787, 775, 741, 706, 683, 631, 596, 528, 511, 479 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[220]</sup>

### 7.3.6.8. 3,4-Dihydroisochinolin-1-carbonsäure (**121g**)

Phenylethylamin (**120**) (0.63 mL, 5.0 mmol) wurde der »AAV 5: Bischler-Napieralski-Synthese« folgend mit Oxalsäuremethylesterchlorid (0.55 mL, 6.0 mmol) in der zweistufigen Reaktion zu 3,4-Dihydroisochinolin-1-carbonsäure (**121g**) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>

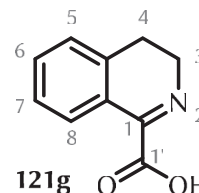
Molekulargewicht: 175.18 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 67 mg, 0.39 mmol, 8 %

Erscheinungsbild: blassgelbes Öl

Experimentalnummer: MSC058

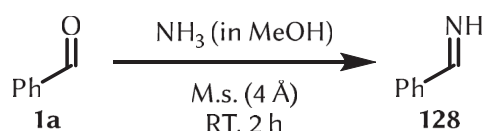
**R<sub>f</sub>**(EE 100): 0.23. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.02 (t, *J* = 6.3 Hz, 2 H, 4-H), 3.60 (t, *J* = 6.2 Hz, 2 H, 3-H), 6.53 (s, 1 H, CO<sub>2</sub>H), 7.21–7.26 (m, 1 H, 5-H), 7.34–7.40 (m, 1 H, 7-H), 7.44–7.51 (m, 1 H, 6-H), 8.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, 8-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 28.2 (C-4), 40.3 (C-3), 127.2 (C-7), 127.3 (C-8), 128.1 (C-5), 128.9 (C-8a), 132.5 (C-6), 138.6 (C-4a), 166.8 (C-1), 169.9 (C-1') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3209, 2864, 1658, 1603, 1576, 1477, 1461, 1426, 1406, 1334, 1305, 1267, 1232, 1202, 1157, 1106, 1064, 1033, 940, 919, 797, 744, 649, 588, 527, 491, 458 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[221]</sup>

### 7.3.7. Kondensationsreaktionen zu acyclischen Iminen

#### 7.3.7.1. Benzylidenimin (**128**)



Benzaldehyd (**1a**) (40 µL, 0.4 mmol, 1 Äq.) und eine methanolische Ammoniaklösung (0.6 mL einer 7 N Lösung in MeOH, 4.0 mmol, 10 Äq.) wurden mit 100 mg gemörsertem und aktiviertem 4 Å-Molekularsieb für 2 h bei Raumtemperatur geschüttelt. Es erfolgte eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, bei der ein Umsatz von 95 % festgestellt werden konnte. Eine Isolierung des Produktes war nicht angestrebt, sodass hier nur das Rohprodukt **128** analysiert wurde.

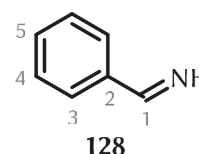
Summenformel: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N

Molekulargewicht: 105.14 g mol<sup>-1</sup>

Experimentalnummer: PUL0629

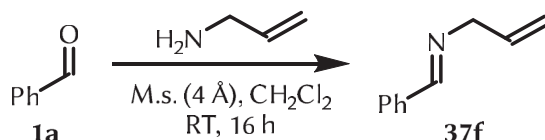
CAS-Nummer: 16118-22-2

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.42–7.43 (m, 2 H, 3-H), 7.51 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 1 H, 5-H), 7.85 (dd,  $J$  = 1.9 Hz, 7.7 Hz, 2 H, 4-H), 8.58 (s, 1 H, 1-H) ppm.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[222]</sup>

### 7.3.7.2. *N*-Allyl-1-phenylmethanimin (**37f**)



Benzaldehyd (**1a**) (0.5 mL, 5.0 mmol, 1 Äq.) und 1 g gemörstertes und aktiviertes 4 Å-Molekularsieb wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Es wurde Allylamin (0.75 mL, 10 mmol, 2 Äq.) zugegeben und der Ansatz für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Rohprodukt durch MgSO<sub>4</sub> filtriert wurde, konnte das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt werden. Das Produkt **37f** wurde ohne weiteren Aufreinigungsschritt analysenrein mit einer Ausbeute von 98 % erhalten.

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N

Molekulargewicht: 145.20 g mol<sup>-1</sup>

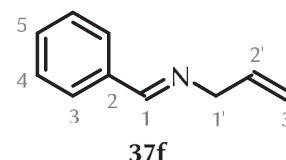
Ausbeute: 0.71 g, 4.9 mmol, 98 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0464

CAS-Nummer: 68003-55-4

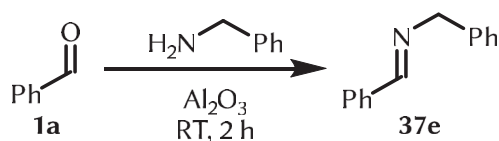
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.27 (dd,  $J$  = 1.5 Hz, 5.7 Hz, 2 H, 1'-H), 5.16 (dd,  $J$  = 1.5 Hz, 10.2 Hz, 1 H, 3'-Ha), 5.24 (dd,  $J$  = 1.7 Hz, 17.2 Hz, 1 H, 3'-Hb), 6.08 (ddt,  $J$  = 5.7 Hz, 10.3 Hz, 17.2 Hz, 1 H, 2'-H), 7.38–7.46 (m, 3 H, 4-H + 5-H), 7.72–7.79 (m, 2 H, 3-H), 8.30 (s, 1 H, 1-H) ppm.



**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 63.7 (C-1'), 116.2 (C-3'), 128.3 (C-3), 128.7 (C-4), 130.9 (C-5), 136.0 (C-2'), 136.3 (C-2), 162.2 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3026, 2970, 2922, 1738, 1449, 1366, 1217, 700, 528 cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[163]</sup>

### 7.3.7.3. *N*-Benzyl-1-phenylmetahanimin (37e)



Benzaldehyd (**1a**) (1.0 mL, 9.9 mmol, 1 Äq.) und 2.5 g Aluminium(III)oxid wurden vermengt. Der Dispersion wurde langsam eine Dispersion aus Benzylamin (1.2 mL, 10 mmol, 1 Äq.) und 2.5 g Aluminium(III)oxid zugegeben und der Ansatz für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem der Ansatz zweimal mit 25 mL Dichlormethan extrahiert wurde, konnte das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt werden. Das Produkt **37e** wurde ohne weiteren Aufreinigungsschritt analysenrein mit einer Ausbeute von 87 % erhalten.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N

Molekulargewicht: 195.26 g mol<sup>-1</sup>

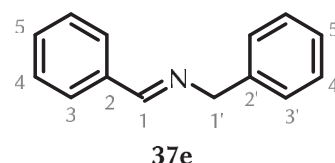
Ausbeute: 1.7 g, 8.6 mmol, 87 %

Erscheinungsbild: blassgelbes Öl

Experimentalnummer: CCH058

CAS-Nummer: 780-25-6

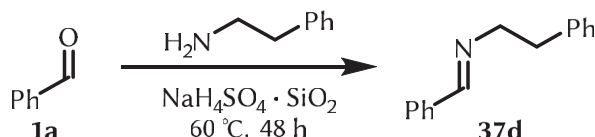
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.75 (d, *J* = 1.6 Hz, 2 H, 1'-H), 7.13–7.22 (m, 1 H, 5'-H), 7.22–7.26 (m, 4 H, 3'-H + 4'-H), 7.30–7.39 (m, 3 H, 4-H + 5-H), 7.66–7.75 (m, 2 H, 3-H), 8.31 (s, 1 H,



1-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.9 (C-1'), 127.9 (C-3'), 128.2 (C-4'), 128.4 (C-4), 128.5 (C-3), 130.7 (C-5), 136.1 (C-2), 139.2 (C-2'), 161.9 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 692, 751, 1026, 1451, 1643, 2839, 3027 cm<sup>-1</sup>.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[223]</sup>

### 7.3.7.4. *N*-Phenethyl-1-phenylmethanimin (37d)



Benzaldehyd (**1a**) (1.0 mL, 9.9 mmol, 1 Äq.) und 1.8 g Natriumhydrogensulfat auf Siliciumoxid wurden vermengt. Zu der Dispersion wurde Phenylethylamin (1.2 mL, 10 mmol, 1 Äq.) gegeben und der Ansatz für 48 h bei 60 °C gerührt. Nachdem der Ansatz dreimal mit 25 mL Diethylether extrahiert wurde, wurden die vereinten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt

**37d** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (PE:EE 80:20) mit einer Ausbeute von 71 % erhalten werden.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N

Molekulargewicht: 195.26 g mol<sup>-1</sup>

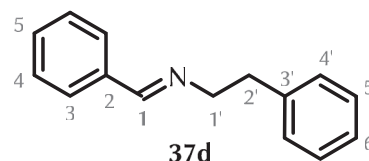
Ausbeute: 1.5 g, 7.1 mmol, 71 %

Erscheinungsbild: hellbraunes Öl

Experimentalnummer: CCH006

CAS-Nummer: 3240-95-7

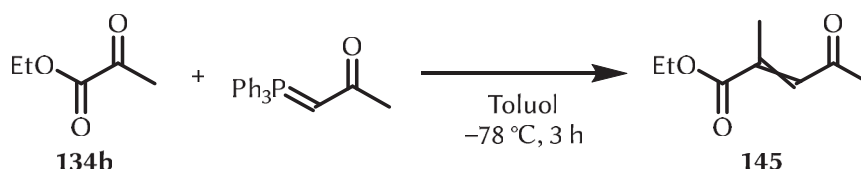
**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.01 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 2 H, 2'-H), 3.82–3.88 (m, 2 H, 1'-H), 7.14–7.21 (m, 1 H, 6'-H), 7.21–7.25 (m, 2 H, 5'-H), 7.28 (d,  $J$  = 7.6 Hz, 2 H, 4'-H), 7.38–7.40 (m, 3 H, 4-H + 5-H), 7.68–7.71 (m, 2 H, 3-H), 8.15 (s, 1 H, 1-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 37.4 (C-2'), 63.4 (C-1'), 126.0 (C-6'), 128.1 (C-4'), 128.4 (C-5'), 129.1 (C-4), 130.2 (C-3), 130.7 (C-5), 136.1 (C-2), 139.8 (C-3'), 161.4 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 490, 692, 747, 1451, 1645, 2920, 3023 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[224]</sup>

### 7.3.8. Synthese von Carbonylverbindungen

#### 7.3.8.1. 2-Methyl-4-oxopent-2-ensäureethylester (145)



1-(Triphenylphosphoranylidene)-2-propanon (22.1 g, 69 mol, 1.1 Äq.) wurde in 350 mL trockenem Toluol gelöst und auf –78 °C gekühlt. Zum Ansatz wurde Ethylpyruvat (**134b**) (7.0 mL, 63 mol, 1 Äq.) hinzugefügt und die Reaktion für 3 h bei –78 °C gerührt. Beim Rühren über Nacht erwärmte sie sich auf Raumtemperatur. Der Ansatz wurde mit 300 mL Wasser gequench; nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit 250 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden einmal mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt konnte mittels Säulenchromatographie (PE:EE 70:30) in (*E*)-**145** und (*Z*)-**145** getrennt werden.

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>

Molekulargewicht: 156.18 g mol<sup>-1</sup>

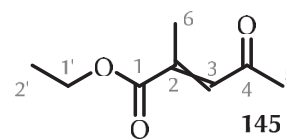
Experimentalnummer: DKO12

Erscheinungsbild: gelbes Öl

Ausbeute von (*E*)-**145**: 4.8 g, 31 mmol, 49 %      Ausbeute von (*Z*)-**145**: 0.4 g, 2.4 mmol, 4 %

**(*E*)-2-Methyl-4-oxopent-2-ensäureethylester**

$R_f$ (PE:EE 70:30): 0.4.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.33 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H, 2'-H), 2.21 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3 H, 6-H), 2.31 (s, 3 H, 5-H), 4.26 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, 1'-H), 7.08 (q,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H, 3-H) ppm.



**(*Z*)-2-Methyl-4-oxopent-2-ensäureethylester**

$R_f$ (PE:EE 70:30): 0.1.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.32 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, 2'-H), 2.02 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 3 H, 6-H), 2.24 (s, 3 H, 5-H), 4.27 (q,  $J$  = 7.2 Hz, 2 H, 1'-H), 6.17 (q,  $J$  = 1.6 Hz, 1 H, 3-H) ppm.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[168]</sup>

### 7.3.9. Allylierung von Indol und seinen Derivaten

#### 7.3.9.1. 2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (**100**)

Indol (**57**) (102 mg, 0.87 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (165 mg, 0.19 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$

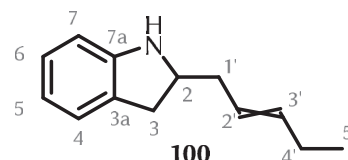
Molekulargewicht: 187.28 g  $\text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 61 mg, 0.32 mmol, 84 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0619, PUL0523

$R_f$ ( $n$ Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.38. **HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5  $\mu\text{L}$ , 0.5 mL  $\text{min}^{-1}$ , UV 245 nm,  $n$ Heptan: $i$ Propanol 99:1):  $t_R$ (*R,E*) = 15.0 min,  $t_R$ (*S,E*) = 16.6 min,  $t_R$ (*R,Z*) = 17.7 min,  $t_R$ (*S,Z*) = 21.1 min.



#### **(*R,E*)-2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (**100**)**

**Selektivität:** *d.r.* = 95:5, *e.r.* = 5:95. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20}$  = +44 (*c* 0.7,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.99 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.01–2.08 (m, 2 H, 4'-H), 2.24–2.29 (m, 2 H, 1'-H), 2.73 (dd,  $J$  = 6.9 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.13 (dd,  $J$  = 8.6 Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.82–3.89 (m, 1 H, 2-H), 5.41 (dq,  $J$  = 6.8 Hz, 15.2 Hz, 1 H, 2'-H), 5.58 (dt,  $J$  = 6.2 Hz, 15.3 Hz, 1 H, 3'-H), 6.64 (d,  $J$  = 7.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.02 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, 6-H), 7.08 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, 4-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 14.0 (C-5'), 25.8 (C-4'), 35.7 (C-3), 39.7 (C-1'), 59.3 (C-2), 109.8 (C-7), 119.0 (C-5), 124.9 (C-3a), 125.3 (C-4),

127.4 (C-3'), 129.0 (C-6), 135.6 (C-2'), 150.3 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 705, 751, 966, 1255, 1318, 1397, 1471, 1488, 1613, 1726, 2849, 2934, 2962, 3371 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 188.1434 für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N; gef. 188.1433.

### (*S,Z*)-2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (100)

**Selektivität**: *d.r.* = 6:94, *e.r.* = 95:5. **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20}$  = -22 (*c* 0.8, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.01–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.24–2.30 (m, 1 H, 1'-H), 2.37–2.43 (m, 1 H, NH), 2.73 (dd, *J* = 6.8 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.14 (dd, *J* = 8.6 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.83–3.89 (m, 1 H, 2-H), 5.38 (dq, *J* = 8.1 Hz, 9.5 Hz, 1 H, 2'-H), 5.56 (dt, *J* = 7.2 Hz, 10.8 Hz, 1 H, 3'-H), 6.63 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.71 (t, *J* = 6.8 Hz, 1 H, 5-H), 7.02 (t, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 6-H), 7.09 (d, *J* = 7.2 Hz, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 (C-5'), 20.9 (C-4'), 34.1 (C-3), 35.8 (C-1'), 59.5 (C-2), 109.7 (C-7), 119.1 (C-5), 124.95 (C-3a), 124.98 (C-4), 127.5 (C-3'), 128.9 (C-6), 134.9 (C-2'), 150.2 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 705, 746, 1017, 1247, 1289, 1403, 1465, 1485, 1610, 1732, 2866, 2934, 2961, 3386 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 188.1434 für C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N; gef. 188.1434.

### 7.3.9.2. 5-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104a)

5-Methylindol (**103a**) (83 mg, 0.63 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (154 mg, 0.18 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N

Molekulargewicht: 201.31 g mol<sup>-1</sup>

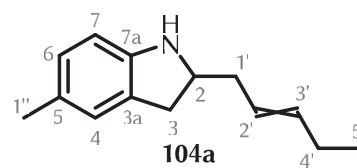
Ausbeute: 29 mg, 0.14 mmol, 40 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0264, PUL0525

**R<sub>f</sub>** (<sup>n</sup>Pentan:Diethylether 90:10): 0.37. **HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 248 nm,

<sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99:1): *t<sub>R</sub>* (*R,E*) = 13.0 min, *t<sub>R</sub>* (*S,E*) = 14.2 min, *t<sub>R</sub>* (*R,Z*) = 16.2 min, *t<sub>R</sub>* (*S,Z*) = 19.6 min.



### (*R,E*)-5-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104a)

**Selektivität**: *d.r.* > 99:1, *e.r.* = 6:94. **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20}$  = +51 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.01–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.21–2.29 (m, 5 H, 1'-H + 1''-H), 2.69 (dd, *J* = 6.9 Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.09 (dd, *J* = 8.5 Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.78–3.88 (m, 2 H, 2-H + NH), 5.41 (dq, *J* = 6.9 Hz, 15.4 Hz, 1 H, 3'-H), 5.57 (dt, *J* = 6.1 Hz, 15.4 Hz, 1 H, 2'-H), 6.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.83 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, 6-H),

6.91 (s, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (C-5'), 21.0 (C-1''), 25.8 (C-4'), 35.8 (C-3), 39.6 (C-1'), 59.6 (C-2), 109.8 (C-7), 125.4 (C-3'), 125.7 (C-4), 127.7 (C-6), 128.5 (C-3a), 129.3 (C-5), 135.5 (C-2'), 147.8 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 807, 972, 1250, 1495, 1618, 2923, 2962, 3013, 3365 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 202.1590 für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N; gef. 202.1590.

### (*S,Z*)-5-Methyl-(pent-2-en-1-yl)indolin (104a)

**Selektivität**: *d.r.* > 1:99, *e.r.* > 99:1. **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20}$  = -33 (*c* 0.7, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.00–2.08 (m, 2 H, 4'-H), 2.22–2.29 (m, 4 H, 1'-Ha + 1''-H), 2.36–2.43 (m, 1 H, 1'-Hb), 2.69 (dd, *J* = 6.8 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.11 (dd, *J* = 8.5 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.81–3.87 (m, 1 H, 2-H), 5.38 (dq, *J* = 8.2 Hz, 10.6 Hz, 1 H, 3'-H), 5.55 (dt, *J* = 7.3 Hz, 10.7 Hz, 1 H, 2'-H), 6.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 1 H, 7-H), 6.83 (d, *J* = 7.4 Hz, 1 H, 6-H), 6.92 (s, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 (C-5'), 20.9 (C-1''), 21.0 (C-4'), 34.0 (C-3), 35.8 (C-1'), 59.8 (C-2), 109.8 (C-7), 125.0 (C-3'), 125.8 (C-4), 127.7 (C-6), 128.6 (C-3a), 129.3 (C-5), 134.8 (C-2'), 147.6 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 807, 1250, 1493, 1618, 2871, 2928, 2962, 3008, 3365 cm<sup>-1</sup>. **HRMS**:  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 202.1590 für C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N; gef. 202.1590.

### 7.3.9.3. 5-Methoxy-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104b)

5-Methoxyindol (**103b**) (90 mg, 0.61 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (120 mg, 0.14 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO

Molekulargewicht: 217.31 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 32 mg, 0.15 mmol, 53 %

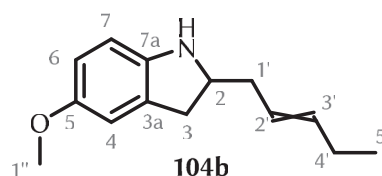
Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0339, PUL0509

**R<sub>f</sub>** (<sup>n</sup>Pentan:Diethylether 90:10): 0.15. **HPLC** (Chiracel

OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV

244 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99:1): *t<sub>R</sub>* (*R,E*) = 20.9 min, *t<sub>R</sub>* (*S,E*) = 21.3 min, *t<sub>R</sub>* (*R,Z*) = 36.1 min, *t<sub>R</sub>* (*S,Z*) = 49.9 min.



### (*R,E*)-5-Methoxy-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104b)

**Selektivität**: *d.r.* > 99:1, *e.r.* = 4:96. **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20}$  = +38 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.01–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.26–2.30 (m, 2 H, 1'-H), 2.71 (dd, *J* = 7.0 Hz, 15.7 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.11 (dd, *J* = 8.5 Hz, 15.7 Hz, 1 H, 3-Hb),



3.74 (s, 3 H, 1'-H), 3.81–3.88 (m, 1 H, 2-H), 5.40 (dq,  $J = 7.0$  Hz, 15.2 Hz, 1 H, 3'-H), 5.57 (dt,  $J = 6.3$  Hz, 15.0 Hz, 1 H, 2'-H), 6.57–6.63 (m, 2 H, 6-H + 7-H), 6.70–6.73 (m, 1 H, 4-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  (C-5'), 25.8 (C-4'), 36.2 (C-3), 39.5 (C-1'), 56.1 (C-1''), 59.9 (C-2), 110.7 (C-7), 111.9 (C-4), 112.4 (C-3a), 125.3 (C-3'), 130.9 (C-6), 135.6 (C-2'), 143.6 (C-5), 154.0 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 807, 972, 1034, 1142, 1216, 1289, 1442, 1459, 1490, 1590, 1624, 1720, 2843, 2877, 2928, 2962, 3365$   $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS**:  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 218.1539 für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}$ ; gef. 2218.1539.

#### (*S,Z*)-5-Methoxy-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104b**)

**Selektivität**:  $d.r. = 7:93$ ,  $e.r. > 99:1$ . **Drehwert**:  $[\alpha]_D^{20} = -3$  ( $c$  0.7,  $\text{CHCl}_3$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 5'-H), 2.01–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.26–2.32 (m, 1 H, 1'-Ha), 2.39–2.45 (m, 1 H, 1'-Hb), 2.72 (dd,  $J = 6.9$  Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.13 (dd,  $J = 8.4$  Hz, 15.7 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.75 (s, 3 H, 1''-H), 3.83–3.90 (m, 1 H, 2-H), 5.37 (dq,  $J = 7.7$  Hz, 9.9 Hz, 1 H, 3'-H), 5.55 (dt,  $J = 7.2$  Hz, 11.1 Hz, 1 H, 2'-H), 6.59–6.64 (m, 2 H, 6-H + 7-H), 6.72–6.74 (m, 1 H, 4-H) ppm.  $^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.4$  (C-5'), 20.9 (C-4'), 33.8 (C-1'), 36.2 (C-3), 56.1 (C-1''), 60.1 (C-2), 111.0 (C-7), 111.9 (C-4), 112.4 (C-3a), 124.8 (C-3'), 131.0 (C-6), 134.9 (C-2'), 143.1 (C-5), 154.3 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1040, 1136, 1233, 1284, 1374, 1454, 1491, 1596, 1732, 2877, 2928, 2959, 3371$   $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS**:  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 218.1539 für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}$ ; gef. 2218.1539.

#### 7.3.9.4. 5-Fluor-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104c**)

5-Fluorindol (**103c**) (86 mg, 0.64 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (120 mg, 0.14 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FN}$

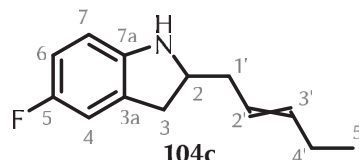
Molekulargewicht: 205.27  $\text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 26 mg, 0.13 mmol, 46 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0338, PUL0524

$R_f$  ( $n$ -Pentan:Diethylether 95:5): 0.10. **HPLC** (Chiracel OD-H,  $250 \times 4.6$  mm, 25 °C, 5  $\mu\text{L}$ , 0.5  $\text{mL min}^{-1}$ , UV 241 nm,



$n$ -Heptan: $i$ -Propanol 99.8:0.2):  $t_R$  ( $R,E$ ) = 19.3 min,  $t_R$  ( $S,E$ ) = 20.6 min,  $t_R$  ( $R,Z$ ) = 28.9 min,  $t_R$  ( $S,Z$ ) = 40.0 min.

### (*R,E*)-5-Fluor-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104c)

**Selektivität:** *d.r.* = 97:3, *e.r.* = 3:97. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +19$  (*c* 0.4, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.99 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.00–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.19–2.29 (m, 2 H, 1'-H), 2.69 (dd, *J* = 7.0 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.10 (dd, *J* = 8.6 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.73–3.87 (m, 2 H, 2-H + NH), 5.39 (dq, *J* = 6.9 Hz, 15.1 Hz, 1 H, 3'-H), 5.56 (dt, *J* = 6.3 Hz, 15.3 Hz, 1 H, 2'-H), 6.47–6.51 (m, 1 H, 7-H), 6.66–6.71 (m, 1 H, 6-H), 6.77–6.81 (m, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.0 (C-5'), 25.8 (C-4'), 36.0 (C-3), 39.7 (C-1'), 59.9 (C-2), 109.4 (d, *J* = 8.3 Hz, C-7), 112.3 (d, *J* = 23.8 Hz, C-4), 113.2 (d, *J* = 23.2 Hz, C-6), 125.2 (C-3'), 130.5 (d, *J* = 8.3 Hz, C-3a), 135.6 (C-2'), 146.8 (C-7a), 157.1 (d, *J* = 234.9 Hz, C-5) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 807, 972, 1122, 1233, 1284, 1448, 1489, 1720, 2928, 2962, 3371 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:** *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 206.1340 für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>FN; gef. 206.1339.

### (*S,Z*)-5-Fluor-(pent-2-en-1-yl)indolin (104c)

**Selektivität:** *d.r.* = 4:96, *e.r.* = 95:5. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = -7$  (*c* 0.4, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 1.99–2.07 (m, 2 H, 4'-H), 2.20–2.27 (m, 1 H, 1'-Ha), 2.32–2.40 (m, 1 H, 1'-Hb), 2.69 (dd, *J* = 6.9 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.11 (dd, *J* = 8.5 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.69–3.88 (m, 2 H, 2-H + NH), 5.38 (dq, *J* = 8.2 Hz, 9.0 Hz, 1 H, 3'-H), 5.56 (dt, *J* = 7.2 Hz, 10.9 Hz, 1 H, 2'-H), 6.45–6.51 (m, 1 H, 7-H), 6.66–6.73 (m, 1 H, 6-H), 6.77–6.82 (m, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.4 (C-5'), 20.9 (C-4'), 34.1 (C-3), 36.1 (C-1'), 60.1 (C-2), 109.3 (d, *J* = 8.3 Hz, C-7), 112.3 (d, *J* = 23.7 Hz, C-4), 113.3 (d, *J* = 23.2 Hz, C-6), 124.9 (C-3'), 130.4 (d, *J* = 8.0 Hz, C-3a), 134.9 (C-2'), 146.8 (C-7a), 157.1 (d, *J* = 234.88 Hz, C-5) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 751, 807, 864, 938, 1125, 1233, 1289, 1448, 1488, 1726, 2928, 2962, 3376 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:** *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 206.1340 für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>FN; gef. 206.1339.

### 7.3.9.5. 5-Brom-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104d)

5-Bromindol (**103d**) (82 mg, 0.42 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (86 mg, 0.10 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>BrN

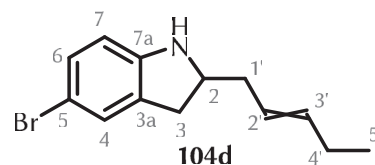
Molekulargewicht: 266.18 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 25 mg, 0.09 mmol, 43 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0526

**R<sub>f</sub>** (<sup>n</sup>Pentan:Diethylether 90:10): 0.40. **HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 15 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 254 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.8:0.2): *t<sub>R</sub>* (*R,E*) = 23.7 min, *t<sub>R</sub>* (*S,E*) = 25.5 min, *t<sub>R</sub>* (*R,Z*) = 49.4 min, *t<sub>R</sub>* (*S,Z*) = 76.7 min.



#### (*R,E*)-5-Brom-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (104d)

**Selektivität:** *d.r.* = >99:1, *e.r.* = 4:96. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +52$  (*c* 0.7, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 2.00–2.08 (m, 2 H, 4'-H), 2.22–2.29 (m, 2 H, 1'-H), 2.72 (dd, *J* = 6.7 Hz, 15.9 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.11 (dd, *J* = 8.6 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.83–3.91 (m, 2 H, 2-H + NH), 5.38 (dq, *J* = 6.4 Hz, 15.3 Hz, 1 H, 3'-H), 5.57 (dt, *J* = 6.3 Hz, 15.3 Hz, 1 H, 2'-H), 6.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 7.17 (s, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.9 (C-5'), 25.8 (C-4'), 35.5 (C-3), 39.5 (C-1'), 59.7 (C-2), 110.8 (C-7), 111.1 (C-4), 124.9 (C-6), 127.9 (C-3'), 130.1 (C-3a), 131.5 (C-2'), 135.9 (C-7a), 149.0 (C-5) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 805, 881, 969, 1057, 1248, 1420, 1479, 1601, 2843, 2928, 2961, 3382 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:** *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 266.0539 und 268.0518 für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BrN; gef. 266.0539 und 268.0519.

#### (*S,Z*)-5-Brom-(pent-2-en-1-yl)indolin (104d)

**Selektivität:** *d.r.* = >1:99, *e.r.* = 97:3. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = -41$  (*c* 0.9, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 1.99–2.06 (m, 2 H, 4'-H), 2.21–2.27 (m, 1 H, 1'-Ha), 2.34–2.40 (m, 1 H, 1'-Hb), 2.71 (dd, *J* = 6.5 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.12 (dd, *J* = 8.6 Hz, 15.8 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.83–3.90 (m, 1 H, 2-H), 5.34 (dq, *J* = 6.8 Hz, 10.4 Hz, 1 H, 3'-H), 5.56 (dt, *J* = 7.0 Hz, 10.7 Hz, 1 H, 2'-H), 6.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 7-H), 7.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1 H, 6-H), 7.17 (s, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.4 (C-5'), 20.9 (C-4'), 34.0 (C-3), 35.6 (C-1'), 59.8 (C-2), 110.6 (C-7), 110.9 (C-4), 124.6 (C-6), 127.9 (C-3'), 130.1 (C-3a), 131.4 (C-2'), 135.2 (C-7a), 149.2 (C-5) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 807, 1250, 1420, 1475, 1607, 2934, 2968, 3382 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:** *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 266.0539 und 268.0518 für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BrN; gef. 266.0539 und 268.0519.

#### 7.3.9.6. 2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (102)

Indol (57) (76 mg, 0.65 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **101c** (113 mg, 0.12 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N

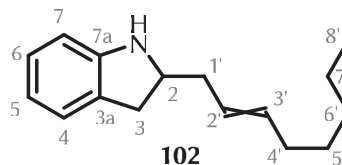
Molekulargewicht: 229.37 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 29 mg, 0.13 mmol, 45 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0740

**$R_f$**  (<sup>n</sup>Pentan:Diethylether 90:10): 0.30. **HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 300 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.8:0.2):  $t_R$  (R,E) = 22.4 min,  $t_R$  (S,E) = 25.4 min,  $t_R$  (R,Z) = 27.7 min,  $t_R$  (S,Z) = 33.3 min.



### (R,E)-2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (102)

**Selektivität:**  $d.r.$  = >95:5,  $e.r.$  = 7:93. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20}$  = +79 ( $c$  1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 3 H, 8'-H), 1.41–1.24 (m, 6 H, 5'-H + 6'-H + 7'-H), 2.00–2.04 (m, 2 H, 4'-H), 2.24–2.26 (m, 2 H, 1'-H), 2.71 (dd,  $J$  = 6.9 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.12 (dd,  $J$  = 8.7 Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.83 (dt,  $J$  = 7.3 Hz, 14.5 Hz, 1 H, 2-H), 3.91 (brs, 1 H, NH), 5.41 (dq,  $J$  = 7.3 Hz, 15.4 Hz, 1 H, 3'-H), 5.52 (dt,  $J$  = 7.3 Hz, 15.4 Hz, 1 H, 2'-H), 6.60 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.68 (t,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, 5-H), 7.00 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.07 (d,  $J$  = 7.2 Hz, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (C-8'), 22.6 (C-7'), 29.2 (C-5'), 31.4 (C-6'), 32.6 (C-4'), 35.6 (C-3), 39.8 (C-1'), 59.1 (C-2), 109.2 (C-7), 118.5 (C-4), 124.8 (C-6), 126.3 (C-5), 127.2 (C-3'), 128.6 (C-3a), 133.9 (C-2'), 150.7 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 731, 745, 971, 1019, 1102, 1117, 1248, 1268, 1408, 1466, 1485, 1610, 1721, 2857, 2926, 2957 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 230.1903 für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N; gef. 230.1905.

### (S,Z)-2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (102)

**Selektivität:**  $d.r.$  = >5:95,  $e.r.$  = 80:20. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20}$  = -49 ( $c$  0.9, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H, 8'-H), 1.23–1.38 (m, 6 H, 5'-H + 6'-H + 7'-H), 1.99–2.04 (m, 2 H, 4'-H), 2.33–2.42 (m, 1 H, 1'-H), 2.72 (dd,  $J$  = 6.8 Hz, 15.5 Hz, 1 H, 3-Ha), 3.13 (dd,  $J$  = 8.8 Hz, 15.6 Hz, 1 H, 3-Hb), 3.80–3.88 (m, 1 H, 2-H), 3.91 (brs, 1 H, NH), 5.41 (dq,  $J$  = 8.3 Hz, 9.4 Hz, 1 H, 3'-H), 5.53 (dt,  $J$  = 7.0 Hz, 11.1 Hz, 1 H, 2'-H), 6.59 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, 7-H), 6.68 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 7.00 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1 H, 6-H), 7.07 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1 H, 4-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.1 (C-8'), 23.0 (C-7'), 29.2 (C-5'), 31.4 (C-6'), 32.6 (C-4'), 35.7 (C-3), 40.0 (C-1'), 59.1 (C-2), 109.2 (C-7), 118.5 (C-4), 124.8 (C-6), 126.3 (C-5), 127.2 (C-3'), 128.6 (C-3a), 133.9 (C-2'), 150.7 (C-7a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 746, 1019, 1103, 1247, 1269, 1866, 1485, 1610, 1721, 2856, 2926, 2957 cm<sup>-1</sup>. **HRMS:**  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 230.1903 für C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N; gef. 230.1904.

### 7.3.9.7. 3-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (105)

Skatol (**89**) (81 mg, 0.62 mmol) wurde der »AAV 6: Allylierungen von Indolen« folgend mit dem Allylboronsäureester **69c** (128 mg, 0.15 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N

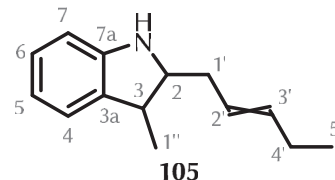
Molekulargewicht: 201.31 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 23 mg, 0.11 mmol, 38 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0752

**R<sub>f</sub>** (<sup>n</sup>Pentan:Diethylether 90:10): 0.25. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93–1.03 (m, 3 H, 5'-H), 1.19–1.35 (m, 5 H, 1''-H), 1.96–2.11 (m, 2 H, 4'-H), 2.28 (d, *J* = 11.4 Hz, 3 H, 1'-H), 2.43–2.72 (m, 1 H, 3-H), 2.80–3.09 (m, 2 H), 3.32–3.55 (m, 1 H, 2-H), 3.92 (s, 1 H, NH), 5.28–5.51 (m, 1 H, 3'-H), 5.51–5.70 (m, 1 H, 2'-H), 6.96–7.15 (m, 4 H, arom. H), 7.50–7.60 (m, 1 H, 7-H) ppm.



### 7.3.10. Allylierung von cyclischen Iminen

#### 7.3.10.1. (*R,E*)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (117)

3,4-Dihydroisochinolin (**111**) (27 mg, 0.21 mmol, 2.1 Äq.) und Allylboronsäureester **69a** (58 mg, 0.10 mmol, 1 Äq.) wurden jeweils in 0.3 mL Dichlormethan gelöst und 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit dem Imin zügig mit einer Spritze in das Reaktionsgefäß mit dem Allylierungsreagenz überführt. Der Ansatz wurde bei –78 °C für 5 min gerührt. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Aufarbeitungsschritte säulen-chromatographisch (Aceton) gereinigt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N

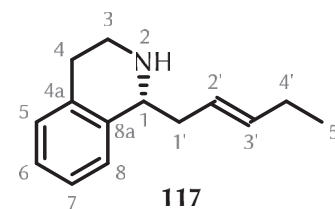
Molekulargewicht: 201.31 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 38 mg, 0.19 mmol, 85 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: MSC087, PUL0910

**R<sub>f</sub>** (Aceton 100): 0.07. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) = 96:4, *e.r.* (*S:R*) = 1:99. **Drehwert:** [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = –15 (*c* 1.1, CHCl<sub>3</sub>) für (*R,E*)-**117**. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.92–0.99 (m, 3 H, 5'-H), 1.99–2.04 (m, 2 H, 4'-H), 2.69–2.86 (m, 2 H, 4-H), 3.00–3.15 (m, 2-H, 3-H), 3.31–3.42 (m, 1 H, 1'-Ha), 3.51–3.58 (m, 1 H, 1'-Hb), 4.47–4.54 (m, 1 H, 1-H), 5.36–5.44 (m, 1 H, 3'-H), 5.59–5.77 (m, 1 H, 2'-H), 7.11–7.25 (m, 4 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.0 (C-5'), 25.6 (C-4'), 26.6 (C-3), 37.8 (C-4), 40.1 (C-1'), 55.2 (C-1), 121.9 (C-3'), 126.4, 126.9, 127.6 (C-8a), 129.2, 132.3 (C-4a), 138.9 (C-2') ppm. **IR** (ATR): 2693, 1614, 1401, 1325,



1163, 1121, 1068, 1017, 826, 746  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[M + H]^+$  ber. 202.1590 für  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}$ ; gef. 202.1589.

Die Verbindung ist in der Literatur unbekannt.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Benzoylchlorid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in *n*-Heptan extrahiert.

**HPLC** (Lux Amylose-1,  $250 \times 4.6$  mm,  $45^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{L}$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 207 nm, *n*-Heptan:*i*-Propanol 95:5):  $t_R$  (*R,Z*) = 34.0 min,  $t_R$  (*R,E*) = 35.5 min,  $t_R$  (*S,E*) = 40.1 min,  $t_R$  (*S,Z*) = 44.9 min.

### 7.3.10.2. [1-(Pent-2-en-1-yl)-3,4-dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl](phenyl)methanon (**118a**)

Das Amin **117** wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Benzoylchlorid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in *n*-Heptan extrahiert.

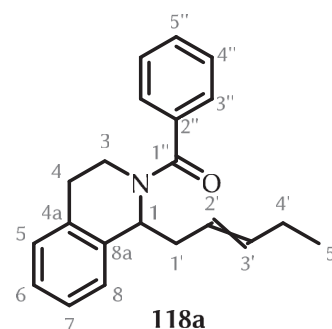
Summenformel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}$

Molekulargewicht:  $305.42 \text{ g mol}^{-1}$

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: MSC082

**$R_f$**  (PE:EE 80:20): 0.36.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.91–1.02 (m, 3 H, 5'-H), 2.00–2.09 (m, 2 H, 4'-H), 2.65–2.77 (m, 2 H, 4-H), 2.81–2.89 (m, 2 H, 3-H), 3.47 (ddd,  $J$  = 8.0 Hz, 13.2 Hz, 17.7 Hz, 1 H, 1'-Ha), 3.76 (ddd,  $J$  = 6.0 Hz, 14.1 Hz, 17.5 Hz, 1 H, 1'-Hb), 4.77–4.86 (m, 1 H), 5.12–5.25 (m, 1 H, 3'-H), 5.41–5.46 (m, 1 H, 4'-H), 5.56 (dd,  $J$  = 5.6 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 1-H),



7.07–7.46 (m, 9 H, arom. H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.9 (C-5'a), 14.4 (C-5'b), 20.9 (C-4'a), 25.7 (C-4'b), 29.6 (C-4a), 29.6 (C-4b), 40.3 (C-1'a), 40.6 (C-1'b), 41.3 (C-3a), 41.6 (C-3b), 58.1 (C-1a), 58.5 (C-1b), 124.9 (C-3'a), 125.4 (C-3'b), 126.1, 126.5, 126.6, 126.6, 126.7, 126.7, 127.2, 127.3, 127.6, 128.5, 128.7, 129.0, 129.5, 134.3 (C-2'a), 135.2 (C-2'b), 137.1 (C-8a) ppm. **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[M + H]^+$  ber. 306.1852 für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{NO}$ ; gef. 306.1857. **HPLC** (Lux Amylose-1,  $250 \times 4.6$  mm,  $45^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{L}$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 205 nm, *n*-Heptan:*i*-Propanol 95:5):  $t_R$  (*R,Z*) = 34.0 min,  $t_R$  (*R,E*) = 35.5 min,  $t_R$  (*S,E*) = 40.1 min,  $t_R$  (*S,Z*) = 44.9 min.

Die Verbindung ist in der Literatur unbekannt.

### 7.3.10.3. 2-(Methylsulfonyl)-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (118d)

Das Amin **117** wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Mesylchlorid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in *n*-Heptan extrahiert.

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub>S

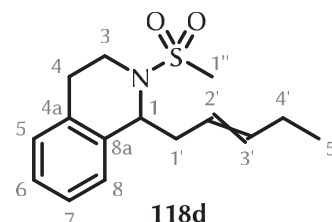
Molekulargewicht: 279.40 g mol<sup>-1</sup>

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: MSC085

*R<sub>f</sub>* (PE:EE 80:20): 0.37. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90–

0.99 (m, 3 H, 5'-H), 1.94–2.04 (m, 2 H, 4'-H), 2.47–2.68 (m, 2 H, 4-H), 2.77 (s, 3 H, 1''-H), 2.78–2.84 (m, 1 H, 3-Ha), 3.00–3.08 (m, 1 H, 3-Hb), 3.45–3.57 (m, 1 H, 1'-Ha), 3.90 (ddd, *J* = 2.6 Hz,



6.6 Hz, 14.2 Hz, 1 H, 1'-Hb), 4.85 (ddd, *J* = 2.9 Hz, 4.9 Hz, 8.6 Hz, 1 H, 1-H), 5.41–5.49 (m, 1 H, 3'-H), 5.49–5.56 (m, 1 H, 2'-H), 7.08–7.22 (m, 4 H, arom. H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.7 (C-5'a), 14.2 (C-5'b), 20.9 (C-4'a), 25.7 (C-4'b), 27.4 (C-3a), 27.5 (C-3b), 35.4 (C-4a), 39.2 (C-1'a), 39.3 (C-1'b), 39.9 (C-1''a), 40.0 (C-1''b), 40.8 (C-4b), 56.4 (C-1a), 56.5 (C-1b), 124.7 (C-3'a), 125.0 (C-3'b), 126.4, 126.5, 127.2, 127.3, 127.3, 129.4, 133.0 (C-4a), 134.7 (C-2'a), 135.7 (C-2'b), 136.3 (C-8a) ppm. HPLC (Lux Amylose-1, 250 × 4.6 mm, 10 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 205 nm, *n*-Heptan:*i*Propanol 95:5): *t<sub>R</sub>* (1) = 29.3 min, *t<sub>R</sub>* (2) = 30.6 min, *t<sub>R</sub>* (3) = 39.2 min, *t<sub>R</sub>* (4) = 44.3 min.

Die Verbindung ist in der Literatur unbekannt.

### 7.3.10.4. 3,3-Dimethyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (123)

Das Imin **122** (45 mg, 0.31 mmol, 2.2 Äq.) und der Allylboronsäureester **69a** (82 mg, 0.14 mmol, 1 Äq.) wurden jeweils in 0.3 mL Dichlormethan gelöst und 30 min bei –78 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit dem Imin zügig mit einer Spritze in das Reaktionsgefäß mit dem Allylierungsreagenz überführt. Der Ansatz wurde bei der Reaktionstemperatur für 5 min gerührt, wobei eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR durchgeführt wurde. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Aufarbeitungsschritte säulenchromatographisch (*n*-Pentan:Et<sub>2</sub>O 95:5) gereinigt. Die beiden diastereomeren Produkte konnten chromatographisch nicht getrennt werden.

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N

Molekulargewicht: 215.33 g mol<sup>-1</sup>

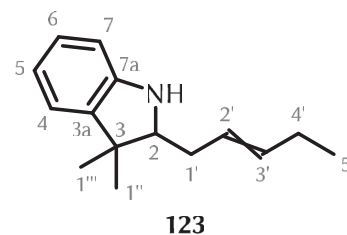
Ausbeute: 57 mg, 0.27 mmol, 95 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit



Experimentalnummer: PUL0478

**R<sub>f</sub>** (*n*Pentan:Et<sub>2</sub>O 90:10): 0.62. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) = 38:62, *e.r.* (*S:R*) des *Z*-Diastereomers = 99:1. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.93–1.03 (m, 3 H, 5'-H), 1.10 (d, 3 H, 1''-H), 1.31 (d, 3 H, 1'''-H), 2.02–2.34 (m, 4 H, 1'-H + 4'-H), 3.31–3.37 (m, 1 H, 2-H), 3.95 (brs, 1 H, NH), 5.36–5.46 (m, 1 H, 3'-H), 5.52–5.66 (m, 1 H, 2'-H), 6.60 (d, *J* = 7.7 Hz, 1 H, 7-H), 6.73 (dd, *J* = 7.4 Hz, 1 H, 5-H), 6.98–7.04 (m, 2 H, 4-H + 6-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.9 (Ca-5'), 14.3 (Cb-5'), 20.8, 22.5, 22.6, 22.7, 25.7, 26.7, 26.8, 26.9, 28.1, 30.2, 33.5, 43.2 (Ca-3), 43.3 (Cb-3), 69.4 (Ca-2), 69.8 (Cb-2), 109.2 (Ca-7), 109.3 (Cb-7), 118.7 (Ca-5), 118.7 (Cb-5), 122.0, 126.0 (Ca-3'), 126.4 (Cb-3'), 127.2, 127.2, 134.5 (Ca-2'), 135.1 (Cb-2'), 138.9 (Ca-4), 139.1 (Cb-4), 149.0 (C-7a) ppm. **IR** (ATR): 3374, 2961, 2868, 1613, 1484, 1461, 1364, 1322, 1239, 994, 969, 742, 685 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [*M* + *H*]<sup>+</sup> ber. 216.1747 für C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N; gef. 216.1748. **GC** (FS-Hydrodex-β3P, 25 m × 0.25 mm, 60 °C–5 min, 5 °C min<sup>-1</sup> auf 150 °C, 1 °C min<sup>-1</sup> auf 170 °C–5 min, H<sub>2</sub>, FID): *t<sub>R</sub>* (*R,Z*) = 35.8 min, *t<sub>R</sub>* (*S,Z*) = 36.2 min, *t<sub>R</sub>* (*R,E*) = 36.8 min, *t<sub>R</sub>* (*S,E*) = 37.2 min.



### 7.3.10.5. (*R,E*)-1-Methyl-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (124a)

Das Imin **121a** (51 mg, 0.35 mmol, 2.5 Äq.) und der Allylboronsäureester **69c** (128 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) wurden jeweils in 0.3 mL Dichlormethan gelöst und 30 min bei der Reaktionstemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit dem Imin zügig mit einer Spritze in das Reaktionsgefäß mit dem Allylierungsreagenz überführt. Der Ansatz wurde bei der Reaktionstemperatur für 5 d gerührt, wobei eine Reaktionskontrolle mittels <sup>1</sup>H-NMR durchgeführt wurde. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Aufarbeitungsschritte säulenchromatographisch (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 97:3 +1 % NH<sub>3</sub>) gereinigt; das Produkt **124a** wurde als farbloses Öl erhalten.

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N

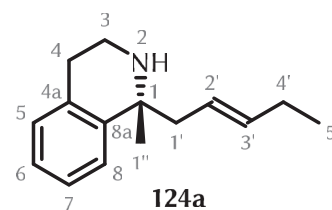
Molekulargewicht: 215.33 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 52 mg, 0.24 mmol, 80 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL1026

**R<sub>f</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 97:3 +1 % NH<sub>3</sub>): 0.26. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) = 90:10, *e.r.* (*S:R*) = 1:99. **Drehwert:** [*α*]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +15 (*c* 1.0, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 3 H, 5'-H), 1.45 (s, 3 H, 1''-H), 2.00–2.15 (m, 2 H, 4'-H), 2.63–2.85 (m, 4 H, 3-H + 4-H), 3.08





(ddd,  $J = 5.1$  Hz, 8.0 Hz, 13.0 Hz, 1 H, 1'-Ha), 3.17 (ddd,  $J = 5.5$  Hz, 11.3 Hz, 1 H, 1'-Hb), 3.67 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1 H, N-H), 5.20–5.34 (m, 1 H, 3'-H), 5.53–5.65 (m, 1 H, 2'-H), 7.09 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1 H, 8-H), 7.15 (dd,  $J = 7.3$  Hz, 1 H, 6-H), 7.21 (m, 2 H, 5-H + 7-H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  (C-5'), 25.7 (C-4'), 26.0 (C-4), 29.3 (C-1''), 30.5 (C-3), 38.7 (C-1'), 55.4 (C-1), 125.4 (C-3'), 125.8 (C-4a), 126.0 (C-6), 127.0 (C-7), 127.5 (C-5), 129.3 (C-8), 137.0 (C-2'), 143.0 (C-8a) ppm. **IR** (ATR): 3442, 2958, 2926, 2853, 1722, 1326, 1216, 1167, 1128, 1069, 756  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 216.1747 für  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}$ ; gef. 216.1747.

Die Verbindung ist in der Literatur unbekannt.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Benzoylchlorid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in  $n$ -Heptan extrahiert. Auf die Konfigurationen wurden in Analogie zu den stereoselektiven Umsetzungen von 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) mit den unterschiedlichen Stereoisomeren von Allylboronsäureester **69a** geschlossen.

**HPLC** (Lux Amylose-1,  $250 \times 4.6$  mm,  $45^\circ\text{C}$ ,  $5\ \mu\text{L}$ ,  $0.5\ \text{mL min}^{-1}$ , UV 214 nm,  $n$ -Heptan: $i$ -Propanol 99:1):  $t_R$  ( $R,Z$ ) = 38.4 min,  $t_R$  ( $R,E$ ) = 54.8 min,  $t_R$  ( $S,E$ ) = 58.8 min,  $t_R$  ( $S,Z$ ) = 93.8 min.

### 7.3.10.6. ( $R,E$ )-1-Ethyl-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**124b**)

Das Imin **121b** (66 mg, 0.38 mmol, 2.5 Äq.) und der Allylboronsäureester **69c** (128 mg, 0.15 mmol, 1 Äq.) wurden jeweils in 0.3 mL Dichlormethan gelöst und 30 min bei der Reaktionstemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit dem Imin zügig mit einer Spritze in das Reaktionsgefäß mit dem Allylierungsreagenz überführt. Der Ansatz wurde bei der Reaktionstemperatur für 5 d gerührt, wobei eine Reaktionskontrolle mittels  $^1\text{H}$ -NMR durchgeführt wurde. Das Rohprodukt wurde ohne vorherige Aufarbeitungsschritte säulenchromatographisch ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH 97:3 + 1 %  $\text{NH}_3$ ) gereinigt; das Produkt **124b** wurde als farbloses Öl erhalten.

Summenformel:  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}$

Molekulargewicht:  $229.36\ \text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 63 mg, 0.27 mmol, 92 %

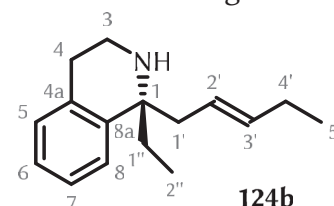
Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL1028

$R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH 97:3 + 1 %  $\text{NH}_3$ ): 0.47. **Selektivität:** *d.r.*

( $E:Z$ ) = 90:10, *e.r.* ( $S:R$ ) = 15:85. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +24$  (*c* 1.1,

$\text{CHCl}_3$ ).  **$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.71$  (t,  $J = 7.4$  Hz, 3 H, 2''-H), 0.84 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3 H, 5'-H), 1.59 (dq,  $J = 7.1$  Hz, 14.5 Hz, 1 H, 4'-Ha), 1.78 (dq,  $J = 7.5$  Hz, 14.8 Hz, 1 H, 4'-Hb),



1.89 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2 H, 1''-H), 2.20–2.28 (m, 1 H, 4-Ha), 2.47–2.55 (m, 1 H, 4-Hb), 2.92–3.09 (m, 2 H, 3-H), 3.57 (ddd,  $J = 1.4$  Hz, 5.7 Hz, 8.9 Hz, 3 H, 1'-H), 4.21 (s, 1 H, NH), 5.15 (ddt,  $J = 1.5$  Hz, 8.0 Hz, 14.9 Hz, 1 H, 3'-H), 5.45 (ddd,  $J = 1.3$  Hz, 6.4 Hz, 15.4 Hz, 1 H, 2'-H), 6.87–7.15 (m, 5 H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.3$  (C-2''), 14.0 (C-5'), 25.7 (C-1''), 30.6 (C-4'), 33.9 (C-3), 39.0 (C-4), 44.2 (C-1'), 58.3 (C-1), 124.4 (C-3'), 124.6 (C-4a), 125.6, 125.8, 126.1, 127.8, 128.9, 129.1, 137.8 (C-2'), 141.7 (C-8a) ppm. **IR** (ATR): 3368, 2964, 2935, 1621, 1413, 1326, 1163, 1121, 1093, 1068, 1017, 754  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 230.1907 für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}$ ; gef. 230.1907.

Die Verbindung ist in der Literatur unbekannt.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Benzoylchlorid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in  $n$ -Heptan extrahiert. Auf die Konfigurationen wurden in Analogie zu den stereoselektiven Umsetzungen von 3,4-Dihydroisochinolin (**111**) mit den unterschiedlichen Stereoisomeren von Allylboronsäureester **69a** geschlossen.

**HPLC** (Lux Amylose-1,  $250 \times 4.6$  mm,  $20^\circ\text{C}$ ,  $5\ \mu\text{L}$ ,  $0.5\ \text{mL min}^{-1}$ , UV 208 nm,  $n$ -Heptan: $i$ -Propanol 95:5):  $t_R(R,Z) = 22.7$  min,  $t_R(R,E) = 25.7$  min,  $t_R(S,E) = 28.7$  min,  $t_R(S,Z) = 63.7$  min.

### 7.3.11. Allylierung von acyclischen Iminen

#### 7.3.11.1. 1-Phenylhex-3-en-1-amin (**127**)

Benzaldehyd (**1a**) ( $203\ \mu\text{L}$ , 2.0 mmol) wurde der »AAV 7: Allylborierungen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen« folgend mit dem Allylboronsäureester *rac*-**69a** (584 mg, 1.0 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$

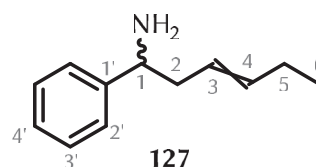
Molekulargewicht:  $175.27\ \text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 129 mg, 0.74 mmol, 37 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: MSC065

$R_f$  ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH 97:3 +1 %  $\text{NH}_3$ ): 0.23.  **$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$ – $0.97$  (m, 3 H, 6-H), 1.97–2.08 (m, 2 H, 5-H),



2.27–2.50 (m, 2 H, 2-H), 3.96 (td,  $J = 5.8$  Hz, 8.0 Hz, 1 H, 1-H), 5.26–5.38 (m, 1 H, 4-H), 5.45–5.61 (m, 1 H, 3-H), 7.21–7.26 (m, 1 H, 4'-H), 7.30–7.37 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3242, 2962, 2928, 2874, 1658, 1602, 1526, 1496, 1455, 1379, 1298, 1072, 1028, 970, 759, 699, 552\ \text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 176.1434 für  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}$ ; gef. 176.1433.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Trifluoressigsäureanhydrid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in  $n$ -Heptan extrahiert. Auf die Konfigurationen wurde durch Vergleich mit den Ergebnissen der stereoselektiven Allylierung von Benzaldehyd durch Brauns *et al.*<sup>[112]</sup> geschlossen.

**HPLC** (Chirapak IA,  $250 \times 4.6$  mm,  $20^\circ\text{C}$ ,  $5\ \mu\text{L}$ ,  $0.5\ \text{mL min}^{-1}$ , UV 205 nm,  $n$ -Heptan:*i*Propanol 98:2):  $t_R(R,Z) = 29.4$  min,  $t_R(S,Z) = 32.1$  min,  $t_R(R,E) = 33.5$  min,  $t_R(S,E) = 39.7$  min.

### 7.3.11.2. 2,2,2-Trifluor-*N*-(1-phenylhex-3-en-1-yl)acetamid (129c)

1-Phenylhex-3-en-1-amin (**127**) (10 mg,  $60\ \mu\text{mol}$ , 1 Äq.) wurde mit Trifluoressigsäureanhydrid ( $82\ \mu\text{L}$ ,  $0.6\ \text{mmol}$ , 10 Äq.) bei  $30^\circ\text{C}$  für 10 min geschüttelt. Der Ansatz wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird das Lösungsmittel der organischen Phase am Rotationsverdampfer entfernt.

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}$

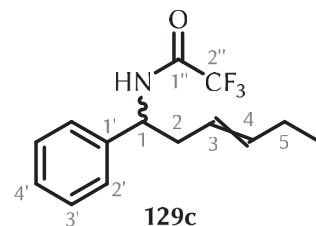
Molekulargewicht:  $271.28\ \text{g mol}^{-1}$

Ausbeute: 14 mg,  $52\ \mu\text{mol}$ , 88 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: MSC070

**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.91\text{--}0.98$  (m, 3 H, 6-H),  $1.97\text{--}2.09$  (m, 2 H, 5-H),  $2.49\text{--}2.62$  (m, 1 H, 2-Ha),  $2.62\text{--}2.69$  (m, 1 H, 2-Ha),  $5.04$  (dt,  $J = 7.2\ \text{Hz}$ ,  $13.7\ \text{Hz}$ , 1 H, 1-H),  $5.18\text{--}5.31$  (m, 1 H, 4-H),  $5.53\text{--}5.65$  (m, 1 H, 3-H),  $6.48\text{--}6.58$  (m, 1 H, NH),  $7.23\text{--}7.29$  (m, 2 H, 2'-H),  $7.30\text{--}7.33$  (m, 1 H, 4'-H),  $7.35\text{--}7.39$  (m, 2 H, 3'-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.8$  (C-6a),  $14.1$  (C-6b),  $20.8$  (C-5a),  $25.7$  (C-5b),  $33.3$  (C-2a),  $39.0$  (C-2b),  $53.5$  (C-1a),  $53.9$  (C-1b),  $115.0$  (C-2''a),  $116.9$  (C-2''b),  $122.5$  (C-4a),  $123.1$  (C-4b),  $126.4$  (C-2'a),  $126.5$  (C-2'b),  $128.1$  (C-4'a),  $128.2$  (C-4'b),  $129.0$  (C-3'a),  $129.1$  (C-3'b),  $136.3$  (C-3a),  $137.7$  (C-3b),  $139.7$  (C-1'a),  $139.9$  (C-1'b),  $156.4$  (C-1''a),  $156.7$  (C-1''b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3301, 2964, 2926, 1700, 1552, 1456, 1375, 1204, 1183, 1164, 699\ \text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M + \text{H}$ ]<sup>+</sup> ber. 272.1257 für  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{F}_3\text{NO}$ ; gef. 272.1261. **HPLC** (Chiracel IA,  $250 \times 4.6$  mm,  $20^\circ\text{C}$ ,  $5\ \mu\text{L}$ ,  $0.5\ \text{mL min}^{-1}$ , UV 205 nm,  $n$ -Heptan:*i*Propanol 98:2):  $t_R(R,Z) = 29.4$  min,  $t_R(S,Z) = 32.1$  min,  $t_R(R,E) = 33.5$  min,  $t_R(S,E) = 39.7$  min.



### 7.3.11.3. *N*-(1-Phenylhex-3-en-1-yl)methansulfonamid (129d)

1-Phenylhex-3-en-1-amin (**127**) (10 mg, 60  $\mu$ mol, 1 Äq.) wurde mit Methansulfonsäurechlorid (44  $\mu$ L, 0.6 mmol, 10 Äq.) bei 30 °C für 77 h geschüttelt. Der Ansatz wurde mit Dichlormethan verdünnt und mit gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Nach Phasentrennung wird das Lösungsmittel der organischen Phase am Rotationsverdampfer entfernt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S

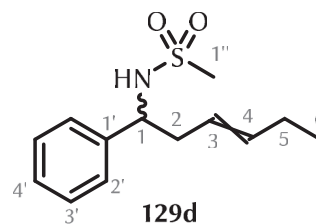
Molekulargewicht: 253.36 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 8.5 mg, 34  $\mu$ mol, 56 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: MSC072

*R<sub>f</sub>* (PE:EE 80:20): 0.20. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.89–0.98 (m, 3 H, 6-H), 1.96–2.06 (m, 2 H, 5-H), 2.40–2.57 (m, 2 H, 2-Ha), 2.57–2.61 (m, 3 H, 1''-H), 4.48–4.55 (m, 1 H, 1-H), 4.71–



4.76 (m, 1 H, NH), 5.22–5.32 (m, 1 H, 4-H), 5.52–5.65 (m, 1 H, 3-H), 7.28–7.34 (m, 3 H, 2'-H + 4'-H), 7.35 – 7.39 (m, 2 H, 3'-H) ppm <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.8 (C-6a), 14.2 (C-6b), 20.9 (C-5a), 25.7 (C-5b), 35.5 (C-2a), 41.0 (C-2b), 42.1 (C-1''a), 42.1 (C-1''b), 57.6 (C-1a), 57.9 (C-1b), 123.0 (C-4a), 123.4 (C-4b), 126.9 (C-2'a), 126.9 (C-2'b), 128.1 (C-4'a), 128.1 (C-4'b), 128.9 (C-3'a), 129.0 (C-3'b), 136.4 (C-3a), 137.8 (C-3b), 141.1 (C-1'a), 141.2 (C-1'b) ppm.

### 7.3.11.4. 1-(4-Bromphenyl)hex-3-en-1-amin (130g)

4-Brombenzaldehyd (**1g**) (42 mg, 0.22 mmol) wurde der »AAV 7: Allylborierungen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen« folgend mit dem Allylboronsäureester *rac*-**69a** (59 mg, 0.10 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>BrN

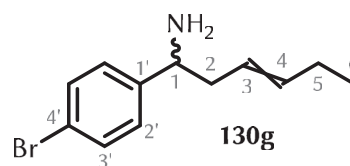
Molekulargewicht: 254.17 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 17 mg, 68  $\mu$ mol, 34 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0992

*R<sub>f</sub>* (PE:EE 90:10): 0.19. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90–1.05 (m, 3 H, 6-H), 2.05 (m, 2 H, 5-H), 2.31–2.63 (m, 2 H, 2-H),



4.58–4.72 (m, 1 H, 1-H), 5.31–5.43 (m, 1 H, 4-H), 5.56–5.68 (m, 1 H, 3-H), 7.25 (d, *J* = 9.3 Hz, 2 H, 2'-H), 7.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 2 H, 3'-H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.9 (C-6a), 14.3 (C-6b), 20.8 (C-5a), 25.8 (C-5b), 37.3 (C-2a), 42.9 (C-2b), 72.9 (C-1a), 73.3 (C-1b), 121.2

(C-1'a), 121.3 (C-1'b), 123.7 (C-4a), 124.1 (C-4b), 127.7 (C-2'), 131.5 (C-3'), 136.0 (C-3a), 137.4 (C-3b), 143.1 (C-4') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2928, 2849, 1701, 1645, 1589, 1573, 1485, 1380, 1203, 1166, 1067, 1010, 969, 816, 757, 503, 475 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 254.0539 für C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>BrN; gef. 254.5035.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Trifluoressigsäureanhydrid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in <sup>n</sup>Heptan extrahiert. Es konnte keine HPLC-Trennmethode für alle vier Stereoisomere gefunden werden.

### 7.3.11.5. 1-(4-Methoxyphenyl)hex-3-en-1-amin (130h)

4-Methoxybenzaldehyd (**1h**) (31 mg, 0.22 mmol) wurde der »AAV 7: Allylborierungen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen« folgend mit dem Allylboronsäureester *rac*-**69a** (59 mg, 0.10 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO

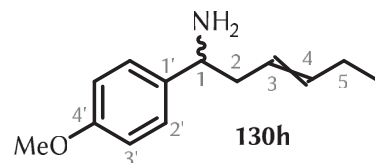
Molekulargewicht: 205.30 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 34 mg, 0.17 mmol, 84 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0993

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 90:10): 0.10. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93–1.07 (m, 3 H, 6-H), 1.99–2.08 (m, 2 H, 5-H), 2.32–2.68



(m, 2 H, 2-H), 3.82 (s, 3 H, 4'-OCH<sub>3</sub>), 4.65 (s, 1 H, 1-H), 5.29–5.48 (m, 1 H, 4-H), 5.52–5.71 (m, 1 H, 3-H), 6.90 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2 H, 2'-H), 7.29 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, 3'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.9 (C-6a), 14.3 (C-6b), 20.9 (C-5a), 25.8 (C-5b), 37.2 (C-2a), 42.9 (C-2b), 55.4 (4'-OCH<sub>3</sub>), 73.3 (C-1a), 73.7 (C-1b), 113.9 (C-2'a), 113.9 (C-2'b), 114.5 (C-1'a), 116.2 (C-1'b), 124.3 (C-4a), 124.8 (C-4b), 127.2 (C-3'a), 127.2 (C-3'b), 135.4 (C-3a), 136.7 (C-3b), 159.1 (C-4'a), 159.2 (C-4'b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962, 1645, 1589, 1486, 1377, 1069, 1010, 819, 502 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M + H]<sup>+</sup> ber. 206.1539 für C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>NO; gef. 206.1538.

Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Trifluoressigsäureanhydrid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung in <sup>n</sup>Heptan extrahiert. Es konnte keine HPLC-Trennmethode für alle vier Stereoisomere gefunden werden.

### 7.3.11.6. 1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-amin (130j)

Thiophen-2-carbaldehyd (**1j**) (19  $\mu\text{L}$ , 0.21 mmol) wurde der »AAV 7: Allylborierungen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen« folgend mit dem Allylboronsäureester *rac*-**69a** (59 mg, 0.10 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NS}$

Molekulargewicht:  $181.30 \text{ g mol}^{-1}$

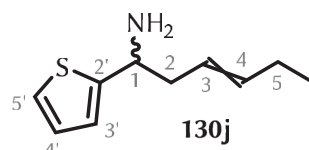
Ausbeute: 18 mg, 0.10 mmol, 97 %

Erscheinungsbild: gelbes Öl

Experimentalnummer: PUL0889

(NMR stark verunreinigt)

**$R_f$**  (PE:EE 90:10): 0.17.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.84–0.92 (m, 3 H, 6-H), 1.96–2.07 (m, 2 H, 5-H), 2.51–2.73 (m, 2 H, 2-H), 5.15 (ddd,  $J$  = 6.8 Hz, 8.9 Hz, 15.9 Hz, 1 H, 1-H), 5.26–5.39 (m, 1 H, 4-H), 5.55–5.69 (m, 1 H, 3-H), 6.45 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1 H, 3'-H), 6.96–7.06 (m, 2 H, 4'-H +  $\text{NH}_2$ ), 7.35–7.41 (m, 3 H, 5'-H +  $\text{CHCl}_3$ ) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2965, 1498, 1452, 1403, 1302, 1199, 1071, 1035, 748, 720, 698, 624  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M - \text{NH}_2$ ] $^+$  ber. 165.0732 für  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{S}$ ; gef. 165.0736.



Das Amin wurde zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses mit Trifluoressigsäureanhydrid (10 Äq.) umgesetzt und nach Waschen mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung in  $n$ -Heptan extrahiert.

**HPLC** (Chiralpak IB,  $250 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $20^\circ\text{C}$ ,  $20 \mu\text{L}$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 233 nm,  $n$ -Heptan:*i*-Propanol 99.7:0.3, HK: *i*-PrOH):  $t_R$  (1) = 43.1 min,  $t_R$  (2) = 45.7 min,  $t_R$  (3) = 65.7 min,  $t_R$  (4) = 83.0 min.

### 7.3.11.7. 1-(Furan-2-yl)hex-3-en-1-amin (130k)

Furfural (**1k**) (34  $\mu\text{L}$ , 0.41 mmol) wurde der »AAV 7: Allylborierungen von *in situ* gebildeten *N*-unsubstituierten Iminen« folgend mit dem Allylboronsäureester *rac*-**69a** (116 mg, 0.20 mmol) umgesetzt. Da eine Isolierung des Produktes sich als herausfordernd darstellte, wurde direkt eine Derivatisierung mit Trifluoressigsäureanhydrid durchgeführt.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{NO}_2$

Molekulargewicht:  $261.10 \text{ g mol}^{-1}$





1 H, OH), 2.05 (dq,  $J = 6.0$  Hz, 8.2 Hz, 2 H, 5-H), 2.36–2.62 (m, 2 H, 2-H), 4.70 (ddd,  $J = 5.0$  Hz, 8.0 Hz, 13.0 Hz, 1H, 1-H), 5.33–5.45 (m, 1 H, 4-H), 5.53–5.67 (m, 1 H, 3-H), 7.26–7.29 (m, 1 H, 4'-H), 7.32–7.41 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.9$  ( $\text{C}_{\text{E-6}}$ ), 14.3 ( $\text{C}_{\text{Z-6}}$ ), 20.8 ( $\text{C}_{\text{Z-5}}$ ), 25.8 ( $\text{C}_{\text{E-5}}$ ), 37.3 ( $\text{C}_{\text{Z-2}}$ ), 42.9 ( $\text{C}_{\text{E-2}}$ ), 73.6 ( $\text{C}_{\text{E-1}}$ ), 74.0 ( $\text{C}_{\text{Z-1}}$ ), 124.2 ( $\text{C}_{\text{Z-4}}$ ), 124.6 ( $\text{C}_{\text{E-4}}$ ), 125.9 ( $\text{C}_{\text{E-3'}}$ ), 126.0 ( $\text{C}_{\text{Z-3'}}$ ), 127.5 ( $\text{C}_{\text{E-4'}}$ ), 127.6 ( $\text{C}_{\text{Z-4'}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{E-2'}}$ ), 128.5 ( $\text{C}_{\text{Z-2'}}$ ), 135.5 ( $\text{C}_{\text{Z-3}}$ ), 136.8 ( $\text{C}_{\text{E-3}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{E-1'}}$ ), 144.2 ( $\text{C}_{\text{Z-1'}}$ ) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3369, 3030, 2962, 2932, 2874, 1494, 1454, 1042, 968, 912, 758, 699, 550 \text{ cm}^{-1}$ . **HPLC** (Chiracel OD-H,  $250 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{L}$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 200 nm,  $n^\circ\text{Heptan}:\textit{i}\text{Propanol}$  99.6:0.4):  $t_{\text{R}}(\text{R,E}) = 68.1 \text{ min}$ ,  $t_{\text{R}}(\text{R,Z}) = 90.2 \text{ min}$ ,  $t_{\text{R}}(\text{S,E}) = 98.1 \text{ min}$ ,  $t_{\text{R}}(\text{S,Z}) = 116.0 \text{ min}$ .

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[112]</sup>

### 7.3.12.2. (*rel*-1*S*,2*S*)-2-(Chlormethyl)-1-phenylbut-3-en-1-ol (178)

In einem sekurierten Schlenkrohr wurden die Vinylboronsäure **85** (89 mg, 0.74 mmol, 2.6 Äq.) und Benzaldehyd (**1a**) (28  $\mu\text{L}$ , 0.28 mmol, 1 Äq.) in 1 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt; es folgte die Zugabe von 5  $\mu\text{L}$  Wasser und einer Lösung von Trimethylsilyldiazomethan (0.78 mL einer 2 M Lösung in  $n^\circ\text{Hexan}$ , 1.6 mmol, 5.6 Äq.). Der Ansatz wurde für 18 h zum Rückfluss erhitzt, mit 3 mL Methanol gequench und das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE 90:10) gereinigt.

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}$

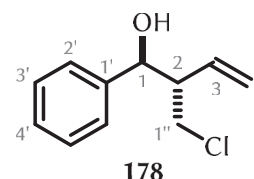
Molekulargewicht:  $196.67 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 46 mg, 0.24 mmol, 84 %

Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

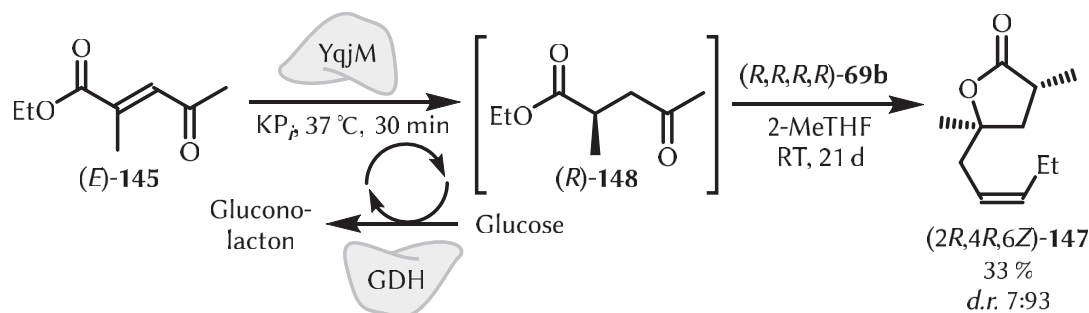
Experimentalnummer: PUL0840

**$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.06$  (t,  $J = 2.4$  Hz, 1 H, OH), 2.64–2.71 (m, 1 H, 2-H), 3.39 (dd,  $J = 5.8$  Hz, 10.8 Hz, 1 H, 1'-Ha), 3.61 (dd,  $J = 5.7$  Hz, 10.9 Hz, 1 H, 1'-Hb), 4.88 (dt,  $J = 3.6$  Hz, 6.3 Hz, 1 H, 1-H), 5.16–5.24 (m, 1 H, 4-Ha), 5.28–5.33 (m, 1 H, 4-Hb), 5.88 (ddd,  $J = 1.5$  Hz, 8.2 Hz, 17.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.28–7.33 (m, 1 H, 4'-H), 7.34–7.41 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.8$  ( $\text{C-1''}$ ), 53.7 ( $\text{C-2}$ ), 73.5 ( $\text{C-1}$ ), 120.3 ( $\text{C-4}$ ), 126.6 ( $\text{C-3'}$ ), 128.1 ( $\text{C-4'}$ ), 128.6 ( $\text{C-2'}$ ), 135.0 ( $\text{C-3}$ ), 141.8 ( $\text{C-1'}$ ) ppm. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [ $M - \text{H}$ ] $^+$  ber. 195.0577 für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClO}$ ; gef. 195.1225. **HPLC** (Lux Amylose-1,  $250 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $10 \mu\text{L}$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 206 nm,  $n^\circ\text{Heptan}:\textit{i}\text{Propanol}$  99:1):  $t_{\text{R}}(1) = 57.1 \text{ min}$ ,  $t_{\text{R}}(2) = 61.6 \text{ min}$ .





**7.3.12.3. (3*R*,5*R*)-3,5-Dimethyl-5-[(*Z*)-pent-2-en-1-yl]dihydrofuran-2(3*H*)-on (147)**



Das Keton (*E*)-**145** (50 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) wurde in einer Lösung von Glucose (577 mg, 3.2 mmol, 10 Äq.) und NADP<sup>+</sup> (4.8 mg, 6 µmol, 2 mol%) in 3.2 mL KP<sub>P</sub>-Puffer suspendiert und auf 37 °C erwärmt. Die beiden Enzyme YqjM (30 U) und GDH (15 U) wurden hinzugefügt und der Ansatz für 30 min bei 37 °C gerührt. Nach vollständiger Reduktion der C=C-Doppelbindung wurde die Lösung auf Raumtemperatur (23 °C) temperiert und eine Lösung des Allylboronsäureesters (*R,R,R,R*)-**69b** (209 mg, 0.32 mmol, 1 Äq.) in 0.6 mL 2-Methyltetrahydrofuran hinzugefügt. Nach 21 d wurden 20 mL gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, der Ansatz dreimal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (PE:EE 90:10) wurde das Produkt **147** in einem Diastereomerenverhältnis von 93:7 erhalten.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>

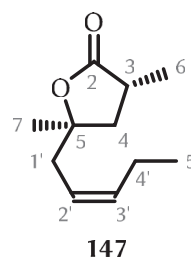
Molekulargewicht: 182.26 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 19 mg, 0.10 mmol, 33 %

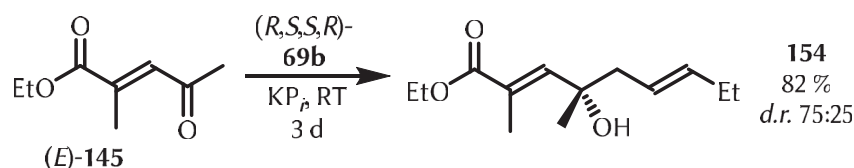
Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: DKO11

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 90:10): 0.4. **Selektivität:** *d.r.* (*E*:*Z*) 7:93. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.96 (t, *J* = 7.5 Hz, 3 H, 5-H), 1.14 (m, 1 H, 4-Ha), 1.26 (d, *J* = 7.3 Hz, 3 H, 7-H), 1.41 (s, 3 H, 6-H), 1.61 (dd, *J* = 10.8 Hz, 12.8 Hz, 1 H, 4-Hb), 2.05 (m, 2 H, 4'-H), 2.37 (m, 2 H, 1'-H), 2.79 (ddq, *J* = 7.2 Hz, 9.3 Hz, 10.7 Hz, 1 H, 3-H), 5.33 (m, 1 H, 3'-H), 5.57 (m, 1 H, 2'-H) ppm. Probe ist verunreinigt mit EE. **IR** (ATR): 2933, 1765, 1719, 1612, 1513, 1456, 1380, 1246, 1174, 1091, 1031, 947, 818, 733, 577, 517 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [M + H]<sup>+</sup> ber. 183.1380 für C<sub>11</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>; gef. 183.1377.



### 7.3.12.4. (*S*,*2E*,*6E*)-4-Hydroxy-2,4-dimethylnona-2,6-diensäureethylester (**154**)



Der Allylboronsäureester (*R,S,S,R*)-**69b** (105 mg, 0.16 mmol, 1 Äq.) wurde im Keton (*E*)-**145** (102 mg, 0.65 mmol, 4 Äq.) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 d wurden 10 mL gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, der Ansatz dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (PE:EE 90:10) wurde das Produkt **154** in einem Diastereomerenverhältnis von 75:25 erhalten.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$

Molekulargewicht:  $226.32 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 30 mg, 0.13 mmol, 82 %

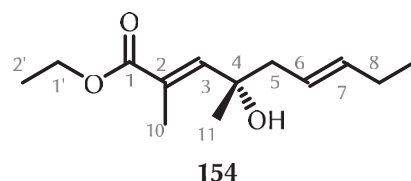
Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: DKO16

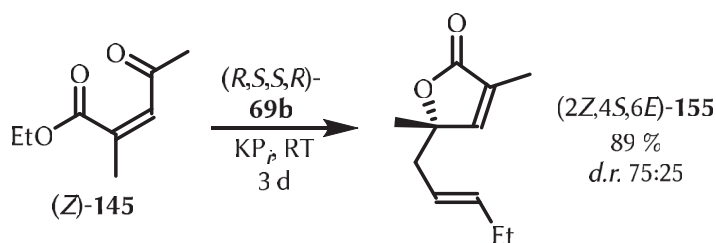
$R_f$ (PE:EE 90:10): 0.58. **Selektivität:** *d.r.* (*E*:*Z*) 75:25.  **$^1\text{H}$ -**

**NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.99 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 3 H, 9-

H), 1.30 (t,  $J$  = 7.2 Hz, 3 H, 2'-H), 1.36 (s, 3 H, 11-H), 2.07 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 3 H, 10-H), 2.25 (dd,  $J$  = 8.2 Hz, 13.6 Hz, 1 H, 5-Ha), 2.40 (m, 1 H, 5-Hb), 4.19 (q,  $J$  = 7.1 Hz, 2 H, 1'-H), 5.41 (m, 1 H, 6-H), 5.64 (m, 1 H, 7-H) ppm. **IR** (ATR): 2959, 2928, 2861, 1721, 1682, 1516, 1461, 1266, 1254, 1102, 821  $\text{cm}^{-1}$ .



### 7.3.12.5. (*S*,*E*)-3,5-Dimethyl-5-(pent-2-en-1-yl)furan-2(5*H*)-on (**155**)



Der Allylboronsäureester (*R,S,S,R*)-**69b** (105 mg, 0.16 mmol, 1 Äq.) wurde im Keton (*Z*)-**145** (102 mg, 0.65 mmol, 4 Äq.) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 5 d wurden 10 mL gesättigte wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung zugegeben, der Ansatz dreimal mit 10 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden

mit Wasser und Kochsalzlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung (PE:EE 80:20) wurde das Produkt **155** in einem Diastereomerenverhältnis von 75:25 erhalten.

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$

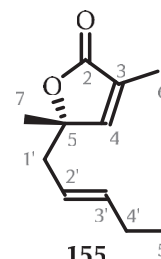
Molekulargewicht:  $180.25 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 26 mg, 0.14 mmol, 89 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: DKO17

$R_f$  (PE:EE 80:20): 0.40. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) 75:25.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.95 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 3 H, 5'-H), 1.39 (s, 3 H, 7-H), 1.89 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 3 H, 6-H), 2.01 (m, 2 H, 4'-H), 2.37 (m, 2 H, 1'-H), 5.27 (m, 1 H, 3'-H), 5.55 (m, 1 H, 2'-H), 6.93 (d,  $J$  = 1.7 Hz, 1 H, 4-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.30 (C-6), 13.48 (C-5'), 23.34 (C-7), 25.57 (C-4'), 42.12 (C-1'), 119.27 (C-3), 121.65 (C-2'), 137.65 (C-3'), 152.87 (C-4) ppm. **IR** (ATR): 3452, 2971, 2928, 1753, 1449, 1376, 1223, 1061, 1004  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 181.1223 für  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ; gef. 181.1224.



### 7.3.12.6. (*R,E*)-1-Phenylpent-3-en-1-ol (**78b**)

Der Allylboronsäureester **167b** (75 mg, 0.14 mmol) wurde in 1 mL trockenem Dichlormethan gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiert. Nach Zugabe von Benzaldehyd (**1a**) (30  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol) wurde der Ansatz für 16 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend direkt säulenchromatographisch gereinigt.

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$

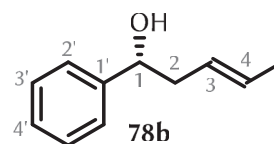
Molekulargewicht:  $162.23 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 14 mg, 0.09 mmol, 64 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0878, PUL0907

$R_f$  ( $^n\text{Pentan:Et}_2\text{O}$  95:5): 0.17. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) 70:30, *e.r.* (*S:R*) 12:88. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20} = +30$  ( $c$  1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.52–1.75 (m, 3 H, 5-H), 2.34–2.65 (m, 2 H, 2-H), 4.64–4.75 (m, 1 H, 1-H), 5.36–5.48 (m, 1 H, 4-H), 5.50–5.70 (m, 1 H, 3-H), 7.26–7.30 (m, 1 H, 4'-H), 7.30–7.41 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 18.2 (C-5), 43.0 (C-2), 73.6 (C-1), 113.1, 125.9 (C-1'), 126.0 (C-4), 126.9 (C-3'), 127.6 (C-4'), 128.5 (C-2'), 129.6 (C-3) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3401, 3028, 2961, 2927, 2858, 1724, 1672, 1493, 1453, 1373, 1334, 1305, 1281, 1251, 1154, 1137, 1060, 1043, 969, 912, 758, 700, 550  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  ber. 185.0937



für  $C_{11}H_{14}ONa$ ; gef. 185.0938. **HPLC** (Chiracel OD-H,  $250 \times 4.6$  mm,  $15^\circ C$ ,  $5 \mu L$ ,  $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 205 nm,  $^n\text{Heptan}:\textit{i}\text{Propanol}$  99.7:0.3, HK:  $\textit{i}\text{PrOH}$ ):  $t_R(R,E) = 89.9$  min,  $t_R(R,Z) = 115.0$  min,  $t_R(S,E) = 124.5$  min,  $t_R(S,Z) = 143.7$  min.

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration der einzelnen Stereoisomere erfolgte in Analogie an die beobachteten Selektivitäten der Umsetzung von Aldehyden mit  $\alpha$ -ethylsubstituierten Allylboronsäureestern **69a**, sowie dem dort beobachteten Elutionsverhalten der Homoallylalkohole.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[225]</sup>

### 7.3.12.7. 5-Methyl-1-phenylhex-3-en-1-ol (78c)

Benzaldehyd (**1a**) ( $43 \mu L$ , 0.42 mmol) wurde der »AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien« folgend mit dem Allylboronsäureester **82c** (42 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

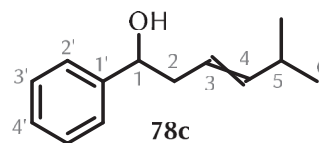
Summenformel:  $C_{13}H_{18}O$

Molekulargewicht:  $190.28 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 22 mg, 0.12 mmol, 58 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0934



$R_f$  (PE:EE 90:10): 0.19.  **$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 0.87$ –  
0.94 (m, 3 H, 6-Ha), 0.98 (dd,  $J = 3.3$  Hz, 6.8 Hz, 3 H, 6-Hb), 2.25–2.43 (m, 1 H; 5-H), 2.44–  
2.62 (m, 2 H, 2-H), 4.69 (ddd,  $J = 5.1$  Hz, 8.0 Hz, 12.4 Hz, 1 H, 4-H), 5.26 (dddd,  $J = 1.0$  Hz,  
6.8 Hz, 7.9 Hz, 10.8 Hz, 1 H, 3-H), 5.32–5.41 (m, 1 H, 1-H), 7.26–7.31 (m, 1 H, 4'-H), 7.31–  
7.40 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm.  **$^{13}C$ -NMR** (151 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 22.6$  (C-6a), 23.1 (C-6b),  
23.2 (C-6c), 26.8 (C-2), 37.6 (C-5a), 42.9 (C-5b), 73.6 (C-4a), 74.1 (C-4b), 122.3 (C-3a), 122.5  
(C-3b), 126.0 (C-3'a), 126.0 (C-3'b), 127.5 (C-4'a), 127.6 (C-4'b), 128.5 (C-2'a), 128.5 (C-2'b),  
141.4 (C-1), 144.2 (C-1') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3368, 2956, 2927, 2866, 1725, 1492, 1454, 1361,$   
1307, 1290, 1149, 1048, 971, 757, 744, 699  $cm^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[M + Na]^+$  ber. 213.1250  
für  $C_{13}H_{18}ONa$ ; gef. 213.1249. **HPLC** (Chiracel OD-H,  $250 \times 4.6$  mm,  $15^\circ C$ ,  $5 \mu L$ ,  
 $0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 205 nm,  $^n\text{Heptan}:\textit{i}\text{Propanol}$  99:1, HK:  $\textit{i}\text{PrOH}$ ):  $t_R(1) = 31.9$  min,  $t_R(2) =$   
41.3 min,  $t_R(3) = 44.8$  min,  $t_R(4) = 51.9$  min.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[226]</sup>

**7.3.12.8. 1-Phenylhex-3,5-dien-1-ol (78e)**

Benzaldehyd (**1a**) (43  $\mu\text{L}$ , 0.42 mmol) wurde der »AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien« folgend mit dem Allylboronsäureester **82e** (39 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$

Molekulargewicht:  $174.24 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 31 mg, 0.18 mmol, 88 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0942

$R_f$  (PE:EE 90:10): 0.26.  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.51–

2.78 (m, 2 H, 2-H), 4.10 (dd,  $J$  = 1.4 Hz, 6.1 Hz, 1 H, 6-Ha), 4.74

(dt,  $J$  = 5.4 Hz, 7.6 Hz, 1 H, 6-Hb), 5.03 (dd,  $J$  = 1.6 Hz, 10.2 Hz, 1 H, ), 5.10–5.18 (m, 1 H,

1-H), 5.23 (dd,  $J$  = 1.9 H, 16.8 Hz, 1 H, 1-Ha), 5.44–5.51 (m, 1 H, 4-Ha), 5.69 (dt,  $J$  = 7.4 Hz,

15.0 Hz, 1 H, 3-Ha), 5.74 (dt,  $J$  = 1.5 Hz, 17.6 Hz, 1 H, 1-Hb), 6.11–6.24 (m, 1 H, 4-Hb), 6.32

(dt,  $J$  = 10.2 Hz, 17.0 Hz, 1 H, 3-Hb), 6.58–6.68 (m, 1 H, 5-H), 7.28 (ddq,  $J$  = 1.7 Hz, 3.7 Hz,

7.7 Hz, 1 H, 4'-H), 7.32–7.40 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm.  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =

41.3 (C-2), 71.1 (C-1), 124.8, 125.1, 125.6, 126.7, 127.5, 127.9, 128.2, 128.3, 128.6, 128.8, 135.9

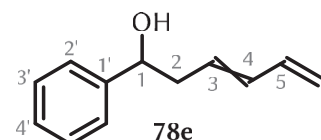
(C-1') ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3442, 2976, 2927, 1720, 1643, 1452, 1392, 1357, 1327, 1278, 1219,

1142, 1066, 1027, 970, 911, 849, 757, 732, 699  $\text{cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$  ber.

197.0937 für  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{ONa}$ ; gef. 197.0936. **HPLC** (Chiracel OD-H,  $250 \times 4.6 \text{ mm}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $5 \mu\text{L}$ ,

$0.5 \text{ mL min}^{-1}$ , UV 225 nm,  $n\text{-Heptan}:\text{i-PrOH}$  99:1, HK:  $\text{i-PrOH}$ ):  $t_R$  (1) = 54.8 min,  $t_R$  (2) =

61.7 min,  $t_R$  (3) = 71.0 min,  $t_R$  (4) = 77.6 min.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[227]</sup>

**7.3.12.9. 1-Phenylhapta-3,6-dien-1-ol (78f)**

Benzaldehyd (**1a**) (45  $\mu\text{L}$ , 0.42 mmol) wurde der »AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien« folgend mit dem Allylboronsäureester **82h** (42 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$

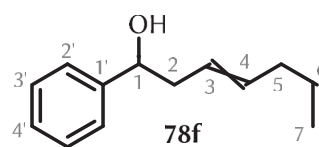
Molekulargewicht:  $188.27 \text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 13 mg, 67  $\mu\text{mol}$ , 16 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0947

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 90:10): 0.29. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.97–2.37 (m, 2 H, 5-H), 2.39–2.60 (m, 2 H, 2-H), 4.45–4.70 (m, 1 H, 1-H), 4.92–5.10 (m, 2 H, 4-H + 7-H), 5.13–5.28 (m, 1 H, 6-H), 5.52–5.84 (m, 1 H, 3-H), 7.27–7.38 (m, 5 H, arom. H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 34.5 (C-5a), 35.4 (C-5b), 51.0 (C-3a), 52.2 (C-3b), 76.1 (C-1a), 76.6 (C-1b), 116.3 (C-7a), 116.5 (C-7b), 117.6 (C-2a), 118.9 (C-2b), 126.9 (C-2'a), 127.0 (C-2'b), 127.7 (C-4'a), 127.8 (C-4'b), 128.3 (C-3'a), 128.4 (C-3'b), 136.4 (C-4a), 136.9 (C-6a), 138.1 (C-4b), 138.5 (C-6b), 142.4 (C-1'a), 142.4 (C-1'b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3443, 3076, 3029, 2971, 2920, 1738, 1640, 1454, 1420, 1366, 1229, 1217, 1205, 1029, 995, 913, 764, 701 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M – OH]<sup>+</sup> ber. 171.1168 für C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>; gef. 171.1170. **HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 15 °C, 20  $\mu$ L, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 205 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.7:0.3, HK: <sup>i</sup>PrOH):  $t_R$  (1) = 96.6 min,  $t_R$  (2) = 110.7 min,  $t_R$  (3) = 133.2 min,  $t_R$  (4) = 143.6 min.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[228]</sup>

### 7.3.12.10. 1-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pent-3-en-1-ol (78g)

Benzaldehyd (**1a**) (45  $\mu$ L, 0.42 mmol) wurde der »AAV 9: Allylborierungen mit pinakolbasierten Reagenzien« folgend mit dem Allylboronsäureester **82g** (51 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>OSi

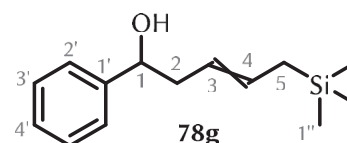
Molekulargewicht: 234.41 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 16 mg, 67  $\mu$ mol, 16 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0948

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 90:10): 0.15. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –0.01 (s, 9 H, 1''-H), 1.43–1.59 (m, 2 H, 5-H), 1.98–2.08 (m, 1 H, OH), 2.36–2.56 (m, 2 H, 2-H), 4.63–4.73 (m, 1 H, 1-H), 5.18–5.34 (m, 1 H, 3-H), 5.51–5.66 (m, 1 H, 4-H), 7.25–7.30 (m, 1 H, 4'-H), 7.33–7.40 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = –1.8 (C-1''a), –1.6 (C-1''b), 19.0 (C-5a), 23.2 (C-5b), 37.3 (C-2a), 43.2 (C-2b), 73.7 (C-1a), 74.1 (C-1b), 122.5 (C-3a), 123.8 (C-3b), 126.0 (C-2'a), 126.0 (C-2'b), 127.5 (C-4'a), 127.6 (C-4'b), 128.5 (C-3'a), 128.5 (C-3'b), 129.7 (C-4a), 131.5 (C-4b), 144.2 (C-1'a), 144.4 (C-1'b) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3452, 2953, 1723, 1451, 1366, 1248, 1217, 1052, 1026, 840, 758, 699 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI):  $m/z$  [M – H]<sup>+</sup> ber. 233.1356 für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>OSi; gef. 233.1354.



**HPLC** (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 15 °C, 20  $\mu$ L, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 205 nm, <sup>n</sup>Hep-tan:<sup>i</sup>Propanol 99.7:0.3, HK: <sup>i</sup>PrOH):  $t_R$  (1) = 59.0 min,  $t_R$  (2) = 80.9 min,  $t_R$  (3) = 86.0 min,  $t_R$  (4) = 96.0 min.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[229]</sup>

#### 7.3.12.11. 1,4-Diphenylbut-3-en-1-ol (78h)

Benzaldehyd (**1a**) (100  $\mu$ L, 0.98 mmol) wurde der »AAV 9: Allylborierungen mit pinakol-basierten Reagenzien« folgend mit dem Allylboronsäureester **82h** (100 mg, 0.41 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O

Molekulargewicht: 224.30 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 30 mg, 0.13 mmol, 33 %

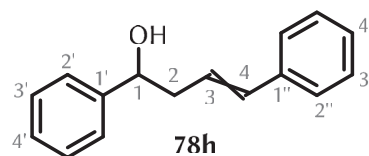
Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0815

**R<sub>f</sub>**(PE:EE 90:10): 0.32. **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.36

(d,  $J$  = 2.6 Hz, 1 H, 2-Ha), 3.55 (t,  $J$  = 8.3 Hz, 1 H, 2-Hb), 4.84

(dd,  $J$  = 1.7 Hz, 7.7 Hz, 1 H, 1-H), 5.20–5.29 (m, 2 H, 4-H + OH), 6.25 (ddd,  $J$  = 8.9 Hz, 10.2 Hz, 17.1 Hz, 1 H, 3-H), 7.11–7.23 (m, 5 H, arom. H), 7.44 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2 H, 3'-H), 7.48–7.54 (m, 1 H, 4'-H), 7.78–7.82 (m, 2 H, 2'-H) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3027, 2970, 2925, 2854, 1738, 1455, 1371, 1278, 1217, 1175, 1135, 1091, 699, 682 cm<sup>-1</sup>.



Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[230]</sup>

#### 7.3.12.12. (E)-2-Hydroxy-1-phenylhept-4-en-1-on (139)

Benzoylformaldehyd-Monohydrat (**138**) (66 mg, 0.44 mmol) wurde der »AAV 8: Allylborierungen im wässrigen Medium« folgend mit dem Allylboronsäureester (*R,S,S,R*)-**69a** (120 mg, 0.21 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>

Molekulargewicht: 204.27 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 68 mg, 0.33 mmol, 80 %

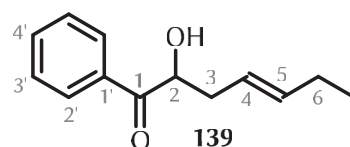
Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0530



***R<sub>f</sub>*** (PE:EE 90:10): 0.24. **Selektivität:** *d.r.* (*E*:*Z*) 82:18. **Dreh-**

**wert:**  $[\alpha]_D^{20} = +12$  (*c* 1.1, CHCl<sub>3</sub>). **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.80–0.95 (m, 3 H, 7-H), 1.93–2.02 (m, 2 H, 6-H),



2.27–2.46 (m, 1 H, 3-Ha), 2.55–2.69 (m, 1 H, 3-Hb), 3.69 (brs, 1 H, OH), 5.10–5.18 (m, 1 H, 2-H), 5.31–5.53 (m, 2 H, 4-H + 5-H), 7.48–7.54 (m, 2 H, 3'-H), 7.62 (tt, *J* = 1.3 Hz, 7.2 Hz, 1H, 4'-H), 7.88–7.94 (m, 2 H, 2'-H) ppm. **<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.8 (C-7<sub>E</sub>), 14.2 (C-7<sub>Z</sub>), 20.7 (C-6<sub>Z</sub>), 25.7 (C-6<sub>E</sub>), 33.6 (C-3<sub>Z</sub>), 39.1 (C-3<sub>E</sub>), 73.1 (C-1<sub>Z</sub>), 73.3 (C-1<sub>E</sub>), 122.2 (C-4<sub>Z</sub>), 122.6 (C-4<sub>E</sub>), 128.6 (C-2'<sub>Z</sub>), 128.7 (C-2'<sub>E</sub>), 129.0 (C-3'), 134.0 (C-4'), 134.10 (C-1'<sub>Z</sub>), 134.1 (C-1'<sub>E</sub>), 135.4 (C-5<sub>Z</sub>), 136.5 (C-5<sub>E</sub>), 201.7 (C-1) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3458, 2961, 2928, 1723, 1683, 1596, 1450, 1408, 1287, 1073, 970, 700 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [*M* + *H*]<sup>+</sup> ber. 205.1223 für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>; gef. 205.1224.

### 7.3.12.13. (*E*)-2-Hydroxy-2-phenylhept-4-ensäuremethylester (143)

Phenylglyoxylsäuremethylester (**141**) (58  $\mu$ L, 0.41 mmol) wurde der »AAV 8: Allylborierungen im wässrigen Medium« folgend mit dem Allylboronsäureester (*R,S,S,R*)-**69b** (131 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>

Molekulargewicht: 234.29 g mol<sup>-1</sup>

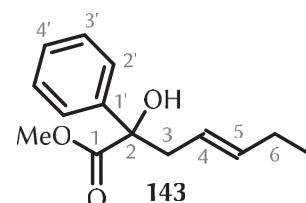
Ausbeute: 47 mg, 0.20 mmol, 50 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl

Experimentalnummer: PUL0536

***R<sub>f</sub>*** (PE:EE 95:5): 0.17. **Selektivität:** *d.r.* (*E*:*Z*) 60:40. **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.93–1.02 (m, 3 H, 7-H), 2.04 (s, 2 H, 6-H), 3.98 (s, 3 H, 1-OMe), 4.03–4.16 (m, 2 H, 3-H), 5.31–5.75 (m, 2 H,



4-H + 5-H), 7.51 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, 3'-H), 7.63–7.69 (m, 1 H, 4'-H), 7.99–8.04 (m, 2 H, 2'-H) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 1739, 1691, 1596, 1451, 1325, 1207, 1174, 1005, 688 cm<sup>-1</sup>. **HRMS** (ESI): *m/z* [*M* – C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup> ber. 179.0703 für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>; gef. 179.0704.

### 7.3.12.14. (2*E*,6*E*)-4-Hydroxy-4-methylnona-2,6-diensäuremethylester (144)

(*E*)-4-Oxo-2-pentensäuremethylester (**142**) (52 mg, 0.41 mmol) wurde der »AAV 8: Allylborierungen im wässrigen Medium« folgend mit dem Allylboronsäureester (*R,S,S,R*)-**69b** (130 mg, 0.20 mmol) umgesetzt.

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>

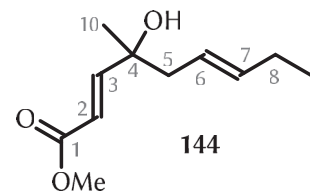
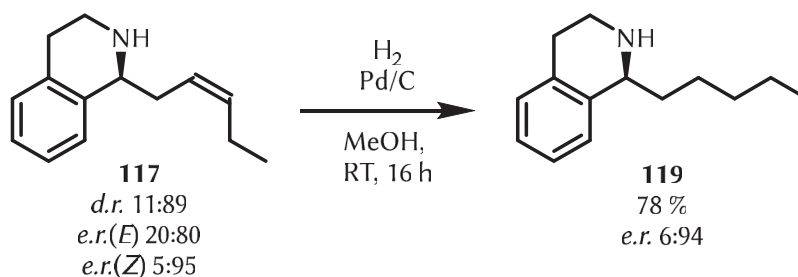
Molekulargewicht: 198.26 g mol<sup>-1</sup>

Ausbeute: 48 mg, 0.24 mmol, 61 %

Erscheinungsbild: farbloses Öl



Experimentalnummer: PUL0537

**R<sub>f</sub>** (PE:EE 95:5): 0.15. **Selektivität:** *d.r.* (*E:Z*) 64:36. **<sup>1</sup>H-NMR**(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.78–0.90 (m, 3 H, 9-H), 1.06–1.35 (m, 2 H, 8-H), 2.03 (m, 2 H, 5-H), 2.35 (s, 3 H, 10-H), 3.81 (s, 3 H,1-OMe), 4.11 (q, *J* = 7.1 Hz, 1 H, 6-H + 7-H), 6.65 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, 2-H), 7.02 (d, *J* = 16.1 Hz, 1 H, 3-H) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3446, 2953, 2928, 2861, 1729, 1461, 1376, 1366, 1286, 1230, 1218, 1125, 1074, 741 cm<sup>-1</sup>.**7.3.13. Konfigurationsbestimmung****7.3.13.1. (*S*)-1-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (119)**

Eine Suspension von Palladium auf Kohle (6 mg, ca. 5  $\mu$ mol Pd, ca. 10 mol%) in 1 mL Methanol in einem mit N<sub>2</sub> gefluteten Zweihalskolben vorgelegt. Es wurde eine Lösung von 1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**117**) (7.4 mg, 36  $\mu$ mol, 1 Äq.) in 1 mL Methanol zugegeben. Es wurde ein Wasserstoffballon angeschlossen und die N<sub>2</sub>-Atmosphäre im Kolben durch Öffnen gegen H<sub>2</sub> ausgetauscht. Der Reaktionsansatz wurde für über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch MgSO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 99:1 + 1 % NH<sub>3</sub>) gereinigt; das Produkt **119** wurde als farbloses Öl erhalten.

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NMolekulargewicht: 203.32 g mol<sup>-1</sup>Ausbeute: 5.7 mg, 28  $\mu$ mol, 78 %

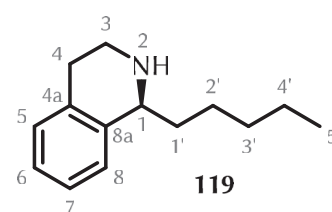
Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0999

CAS-Nummer: 1189162-52-4

**R<sub>f</sub>** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH 97:3 + 1 % NH<sub>3</sub>): 0.46. **Drehwert:**  $[\alpha]_D^{20}$  =+8.36 (c 0.6, CHCl<sub>3</sub>), -45.3 (c 0.6, EtOH) für 88 %*ee*, (*S*)-**119**;Ref.<sup>[155]</sup>: -43.5 (c 0.6, EtOH) **<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  =0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 5'-H), 1.28–1.55 (m, 6 H, 2'-H, 3'-H, 4'-

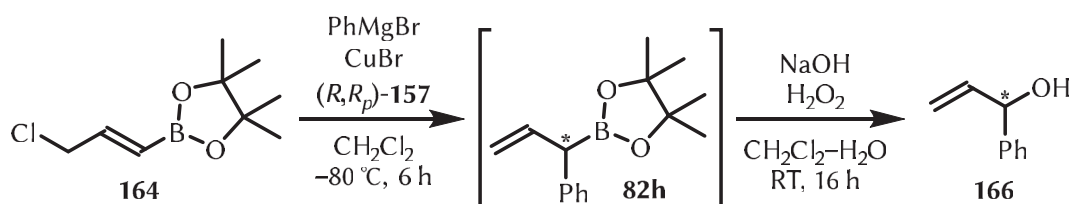
H), 1.77–1.92 (m, 2 H, 1'-H), 2.77–2.96 (m, 2 H, 4-H), 3.02–3.09 (m, 1 H, 3-Ha), 3.27–3.34



(m, 1 H, 3-Hb), 4.06 (dd,  $J = 4.0$  Hz, 9.0 Hz, 1 H, 1-H), 7.03–7.22 (m, 4 H, arom. H) ppm.  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.2$  (C-5'), 22.7 (C-4'), 25.9 (C-2'), 29.3 (C-4), 32.1 (C-3'), 36.2 (C-2'), 40.9 (C-3), 55.8 (C-1), 126.1 (C-8), 126.3 (C-6/7), 129.4 (C-5), 134.6 (C-4a), 138.5 (C-8a) ppm. **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2953, 2928, 2861, 1738, 1650, 1455, 1411, 1366, 1217, 748\text{ cm}^{-1}$ . **HRMS** (ESI):  $m/z$   $[\text{M} + \text{H}]^+$  ber. 204.1747 für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}$ ; gef. 204.1743.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[155]</sup> (NMR niedrig konzentriert und verunreinigt)

### 7.3.13.2. 1-Phenylprop-2-en-1-ol (**166**)



In einem sekurierten Schlenkrohr wurden der Kupfer(I)bromid (1.7 mg,  $11\mu\text{mol}$ , 5 mol%) und  $(R,R)$ -Taniaphos (**157**) (8.6 mg,  $12\mu\text{mol}$ , 6 mol%) in 3 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Ansatz wurde auf  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und Allylchlorid **164** (43.2 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) zugegeben. Innerhalb von 4 h wurde eine verdünnte Phenylmagnesiumbromid-Lösung (0.6 mL einer 0.5 M Lösung in  $\text{Et}_2\text{O}$  verdünnt mit 0.6 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.3 mmol, 1.5 Äq.) mittels Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz für weitere 2 h bei  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Ohne das Produkt **82h** zu isolieren erfolgte die direkte Oxidation des Boronsäureesters zum korrespondierenden Alkohol **166** durch Zugabe von 2 mL  $\text{NaOH}$  (3 M in Wasser) und 1 mL 30%iger wässriger  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung bei Raumtemperatur. Der Ansatz wurde über Nacht gerührt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit 10 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde mittels Säulenchromatographie (PE:EE 80:20) in quantitativer Ausbeute isoliert.

Summenformel:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$

Molekulargewicht:  $134.18\text{ g mol}^{-1}$

Ausbeute: 33.2 mg, 25 mmol, quantitativ

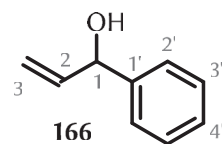
Erscheinungsbild: farblose Flüssigkeit

Experimentalnummer: PUL0763, PUL0788

CAS-Nummer: 4393-06-0

**$R_f$**  (PE:EE 80:20): 0.32.  **$^1\text{H}$ -NMR** (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.87$  (brs, 1 H, 1-OH), 5.17–5.24 (m, 2 H, 1-H + 3-Hz), 5.36 (dd,  $J = 1.3$  Hz, 17.3 Hz, 1 H, 3-H<sub>E</sub>), 6.06 (ddd,  $J = 6.1$  Hz, 10.2 Hz,

17.1 Hz, 1 H, 2-H), 7.27–7.31 (m, 1 H, 4'-H), 7.34–7.40 (m, 4 H, 2'-H + 3'-H) ppm. <sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 75.5 (C-1), 115.3 (C-3), 126.5 (C-3'), 127.9 (C-4'), 128.7 (C-2'), 140.4 (C-2), 142.7 (C-1') ppm.



**HPLC** (Chiralpak IB, 250 × 4.6 mm, 20 °C, 5 μL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 209 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 95:5): *t<sub>R</sub>* (1) = 13.9 min, *t<sub>R</sub>* (2) = 15.4 min.

Die analytischen Daten der dargestellten Verbindung stimmen mit jenen der Literatur überein.<sup>[231]</sup>



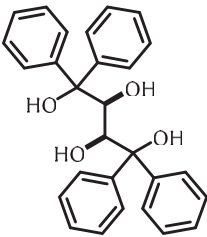
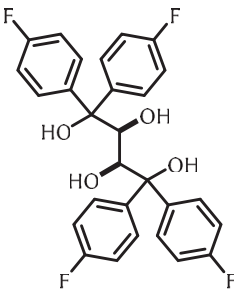
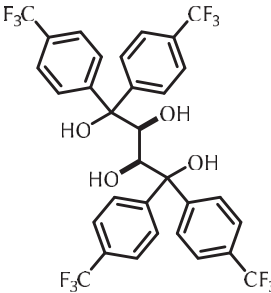
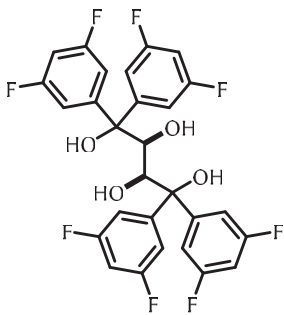
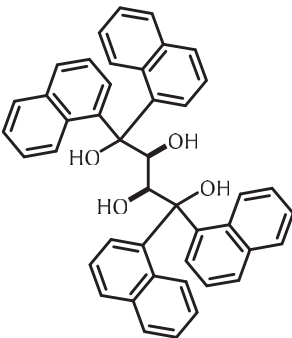
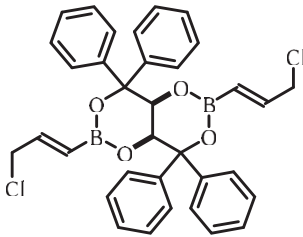
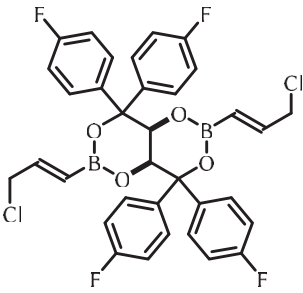
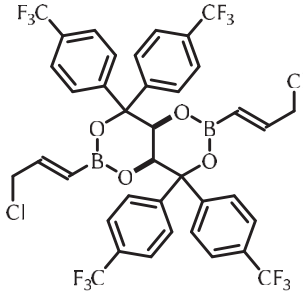
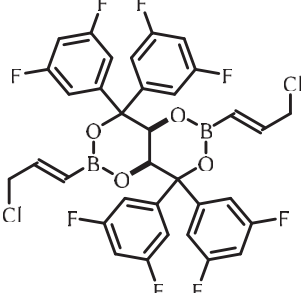
# Anhänge

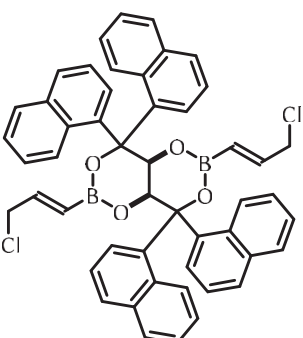
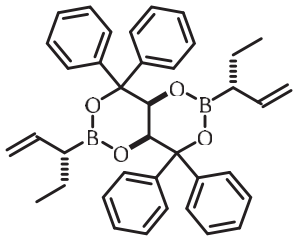
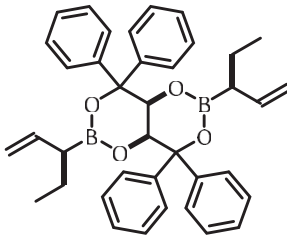
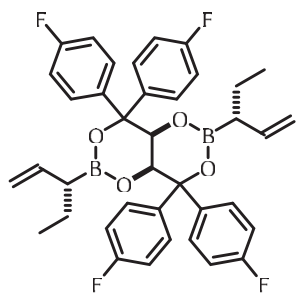
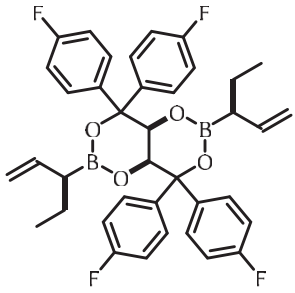
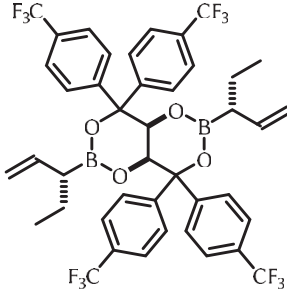
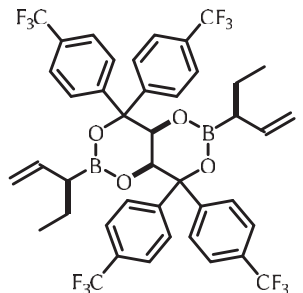
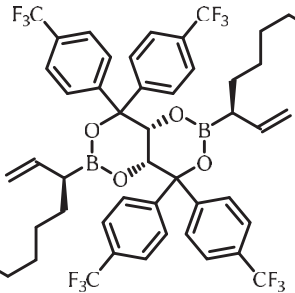
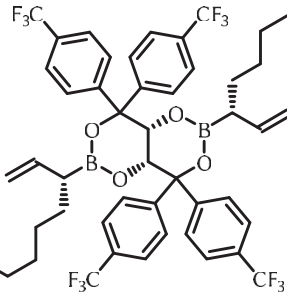
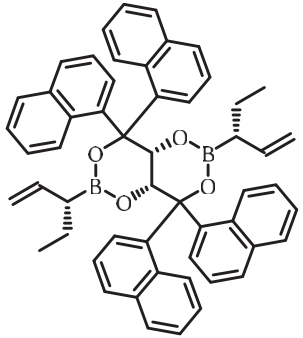
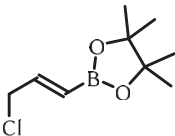
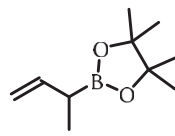
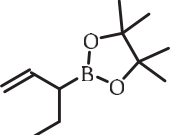
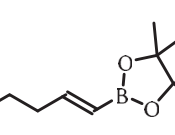
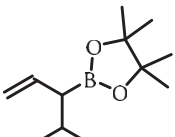
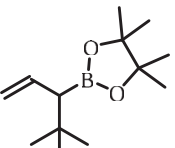
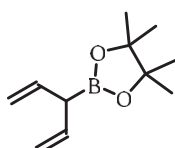
*Dinge, die man nie zuvor gesehen,  
Gedanken, die man nie zuvor gedacht*

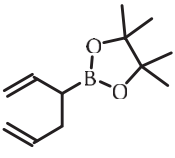
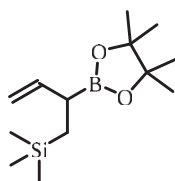
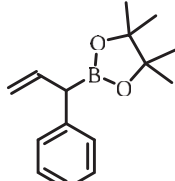
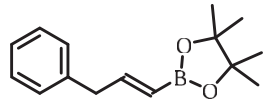
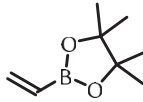
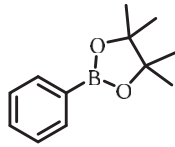
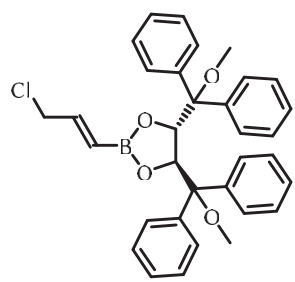
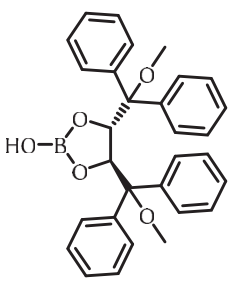
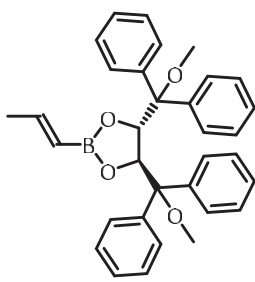
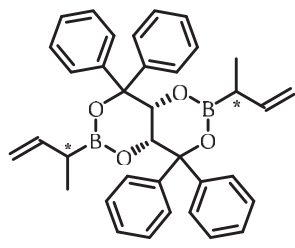
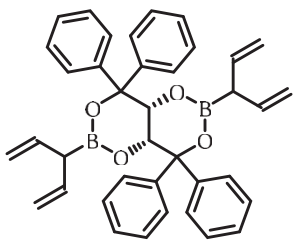
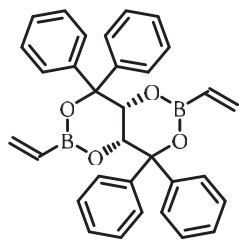
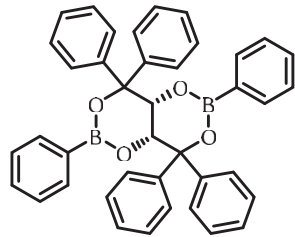
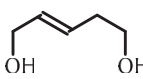
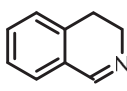
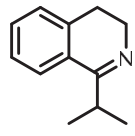
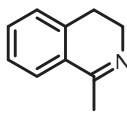
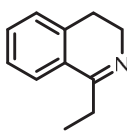
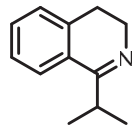
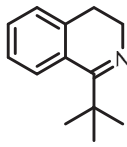
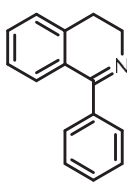
Hannah Arendt  
aus dem Essay »Die Freiheit, frei zu sein«

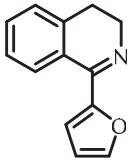
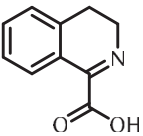
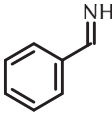
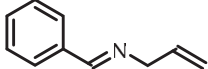
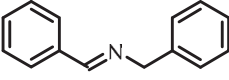
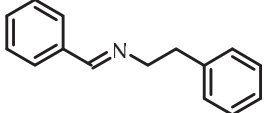
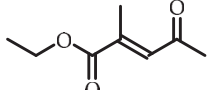
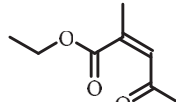
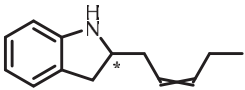
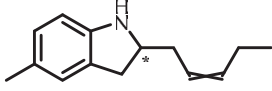
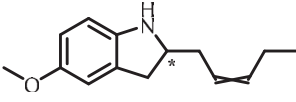
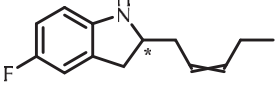
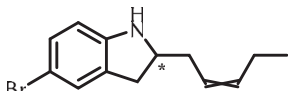
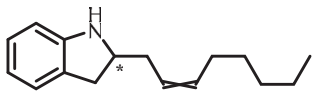
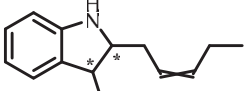
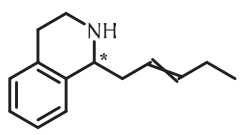
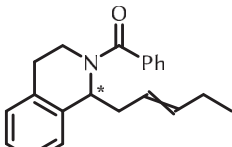
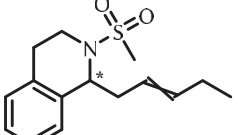
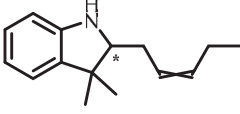
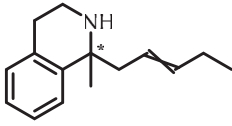
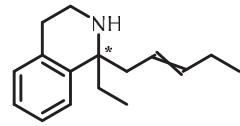
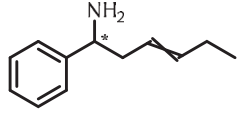
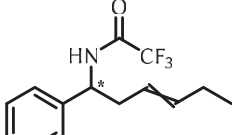
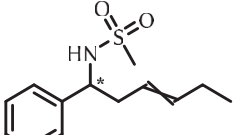
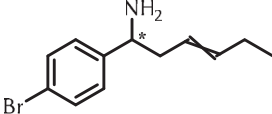
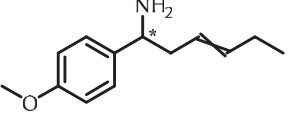
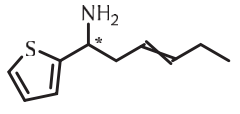
## Zielmolekülverzeichnis

Folgend sind alle im Zuge dieser Arbeit dargestellten Verbindungen, ihre entsprechenden Strukturnummern sowie die Laborjournalnummer für die Identifikation der Rückstellproben aufgelistet.

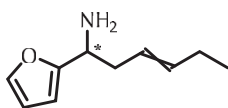
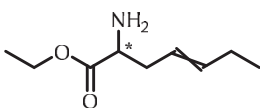
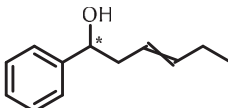
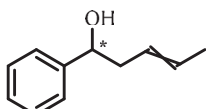
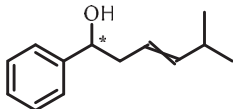
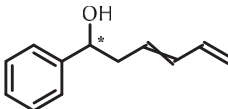
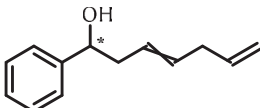
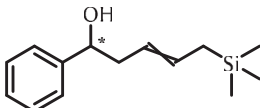
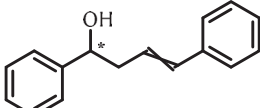
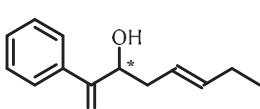
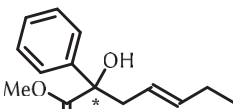
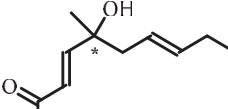
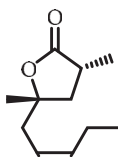
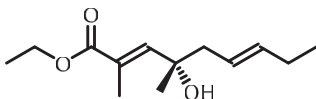
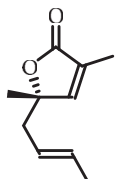
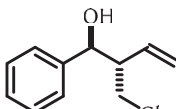
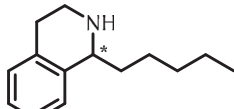
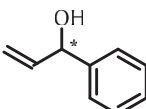
|                                                                                     |         |                                                                                     |         |                                                                                       |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|   |         |   |         |   |         |
| <b>84a</b>                                                                          | PUL0799 | <b>84b</b>                                                                          | PUL0559 | <b>84c</b>                                                                            | PUL0516 |
|  |         |  |         |  |         |
| <b>84d</b>                                                                          | PUL0112 | <b>84e</b>                                                                          | PUL0780 | <b>86a</b>                                                                            | PUL0557 |
|  |         |  |         |  |         |
| <b>86b</b>                                                                          | PUL0376 | <b>86c</b>                                                                          | PUL0129 | <b>86d</b>                                                                            | PUL0124 |

|                                                                                     |         |                                                                                     |           |                                                                                       |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------|
|    |         |    |           |    |            |
| <b>86e</b>                                                                          | PUL0802 | <i>anti-69a</i>                                                                     | PUL0565   | <i>syn-69a</i>                                                                        | PUL0550    |
|    |         |    |           |    |            |
| <i>anti-69b</i>                                                                     | PUL0165 | <i>syn-69b</i>                                                                      | PUL0875   | <i>anti-69c</i>                                                                       | PUL0684    |
|  |         |  |           |  |            |
| <i>syn-69c</i>                                                                      | PUL0683 | <i>anti-101c</i>                                                                    | PUL0739   | <i>syn-101c</i>                                                                       | PUL0738    |
|  |         |  |           |  |            |
|                                                                                     |         | <b>164</b>                                                                          | PUL0939   | <b>82b</b>                                                                            | PUL0903    |
| <i>syn-69e</i>                                                                      | PUL0810 |  |           |  |            |
|                                                                                     |         | <b>82a</b>                                                                          | PUL0902_I | <b>165a</b>                                                                           | PUL0902_II |
|  |         |  |           |  |            |
| <b>82c</b>                                                                          | PUL0931 | <b>82d</b>                                                                          | PUL0936   | <b>82e</b>                                                                            | PUL0937    |

|                                                                                     |         |                                                                                     |            |                                                                                       |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|    |         |    |            |    |           |
| <b>82f</b>                                                                          | PUL0943 | <b>82g</b>                                                                          | PUL0944    | <b>82h</b>                                                                            | GSI12     |
|    |         |    |            |    |           |
| <b>165h</b>                                                                         | GSI06   | <b>174</b>                                                                          | PUL0702    | <b>179</b>                                                                            | PUL0700   |
|    |         |    |            |    |           |
| <b>168</b>                                                                          | PUL0727 | <b>169</b>                                                                          | PUL0665_II | <b>170</b>                                                                            | PUL0665_I |
|  |         |  |            |  |           |
| <b>167b</b>                                                                         | PUL1030 | <b>167e</b>                                                                         | PUL1000    | <b>173</b>                                                                            | PUL0967   |
|  |         |  |            |  |           |
|                                                                                     |         | <b>172</b>                                                                          | FWE095     | <b>111</b>                                                                            | PUL0427   |
|  |         |  |            |  |           |
|                                                                                     |         | <b>121a</b>                                                                         | MSC041     | <b>121b</b>                                                                           | MSC043    |
|  |         |  |            |  |           |
| <b>121c</b>                                                                         | MSC045  | <b>121d</b>                                                                         | MSC046     | <b>121e</b>                                                                           | MSC048    |

|                                                                                     |         |                                                                                     |          |                                                                                       |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|
|    |         |    |          |    |         |
| <b>121f</b>                                                                         | MSC049  | <b>121g</b>                                                                         | MSC058   | <b>128</b>                                                                            | PUL0629 |
|    |         |    |          |    |         |
| <b>37f</b>                                                                          | PUL0464 | <b>37e</b>                                                                          | CCH058   | <b>37d</b>                                                                            | CCH006  |
|    |         |    |          |    |         |
| ( <i>E</i> )-145                                                                    | DKO12_I | ( <i>Z</i> )-145                                                                    | DKO12_II | <b>100</b>                                                                            | PUL0619 |
|    |         |    |          |    |         |
| <b>104a</b>                                                                         | PUL0264 | <b>104b</b>                                                                         | PUL0339  | <b>104c</b>                                                                           | PUL0338 |
|  |         |  |          |  |         |
| <b>104d</b>                                                                         | PUL0526 | <b>102</b>                                                                          | PUL0740  | <b>105</b>                                                                            | PUL0752 |
|  |         |  |          |  |         |
| <b>117</b>                                                                          | PUL0910 | <b>118a</b>                                                                         | MSC082   | <b>118d</b>                                                                           | MSC085  |
|  |         |  |          |  |         |
| <b>123</b>                                                                          | PUL0478 | <b>124a</b>                                                                         | PUL1026  | <b>124b</b>                                                                           | PUL1028 |
|  |         |  |          |  |         |
| <b>127</b>                                                                          | MSC065  | <b>129c</b>                                                                         | MSC070   | <b>129d</b>                                                                           | MSC072  |
|  |         |  |          |  |         |
| <b>130g</b>                                                                         | PUL0992 | <b>130h</b>                                                                         | PUL0993  | <b>130j</b>                                                                           | PUL0889 |

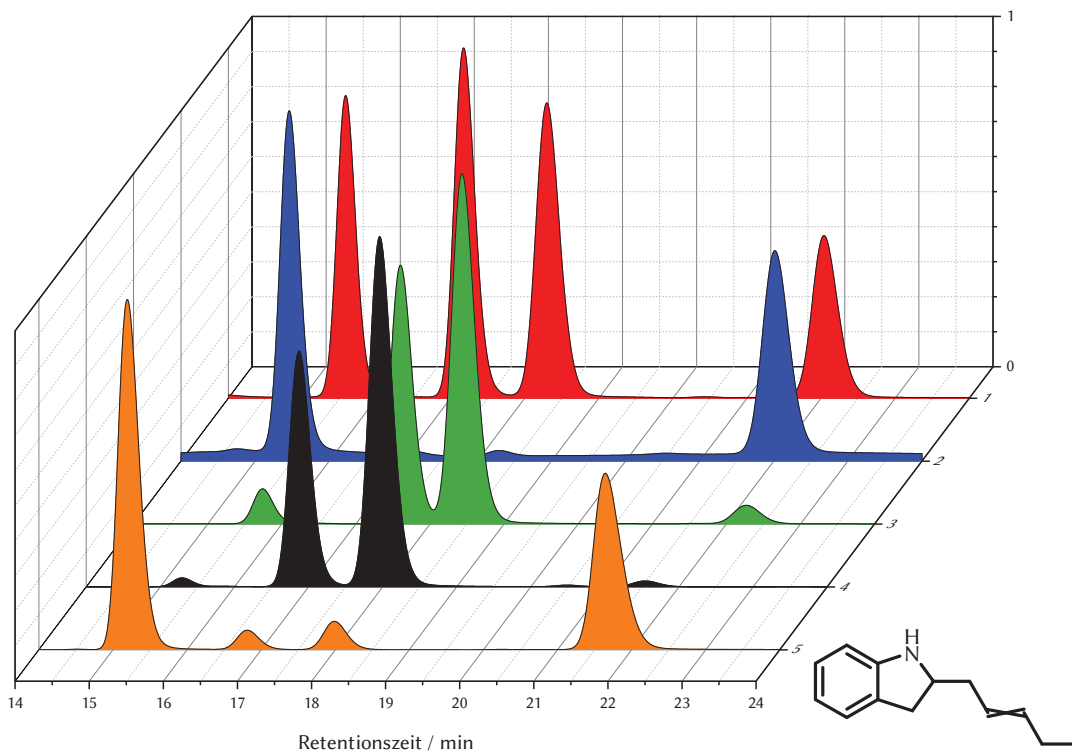


|                                                                                     |                                                                                     |                                                                                       |         |            |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|---------|
|    |    |    |         |            |         |
| <b>130k</b>                                                                         | PUL0888                                                                             | <b>130l</b>                                                                           | PUL0996 | <b>78a</b> | PUL0906 |
|    |    |    |         |            |         |
| <b>78b</b>                                                                          | PUL0907                                                                             | <b>78c</b>                                                                            | PUL0934 | <b>78e</b> | PUL0942 |
|    |    |    |         |            |         |
| <b>78f</b>                                                                          | PUL0947                                                                             | <b>78g</b>                                                                            | PUL0948 | <b>78h</b> | PUL0815 |
|    |    |    |         |            |         |
| <b>139</b>                                                                          | PUL0530                                                                             | <b>143</b>                                                                            | PUL0536 | <b>144</b> | PUL0537 |
|  |  |   |         |            |         |
| <b>147</b>                                                                          | DKO11                                                                               | <b>154</b>                                                                            | DKO16   | <b>155</b> | DKO17   |
|  |  |  |         |            |         |
| <b>178</b>                                                                          | PUL0840                                                                             | <b>119</b>                                                                            | PUL0999 | <b>166</b> | PUL0788 |

## HPLC- und GC-Chromatogramme

2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (**100**)

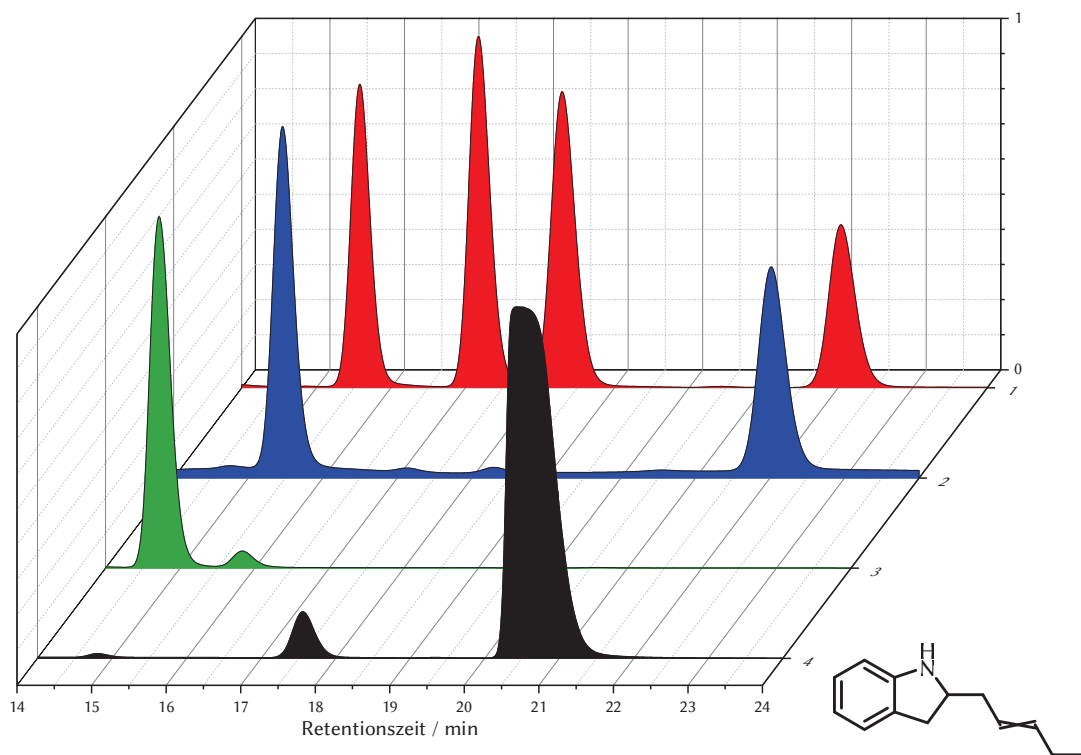
HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5  $\mu$ L, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 245 nm, <sup>n</sup>Hep-tane:<sup>i</sup>Propanol 99:1):  $t_R$  (*R,E*) 15.6 min,  $t_R$  (*S,E*) 17.2 min,  $t_R$  (*R,Z*) 18.3 min,  $t_R$  (*S,Z*) 22.0 min.



| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | <i>d.r.</i><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                        | von <i>E</i>                        | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 23.91                                            | 29.97     | 28.90     | 17.22     | 54:46                                  | 56:44                               | 37:63        |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 55.10                                            | 0.54      | 0.95      | 43.41     | 56:44                                  | 1:99                                | 98:2         |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 4.62                                             | 37.52     | 54.64     | 3.22      | 42:58                                  | 90:10                               | 6:94         |
| 4 <sup>d</sup> | schwarz | 1.22                                             | 37.56     | 60.07     | 1.14      | 39:61                                  | 97:3                                | 2:98         |
| 5 <sup>e</sup> | orange  | 54.91                                            | 3.15      | 4.90      | 37.04     | 58:42                                  | 5:95                                | 88:12        |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c**, <sup>d</sup> (*R,S,S,R*)-**69c**, <sup>e</sup> (*S,S,S,S*)-**69c** wurden verwendet



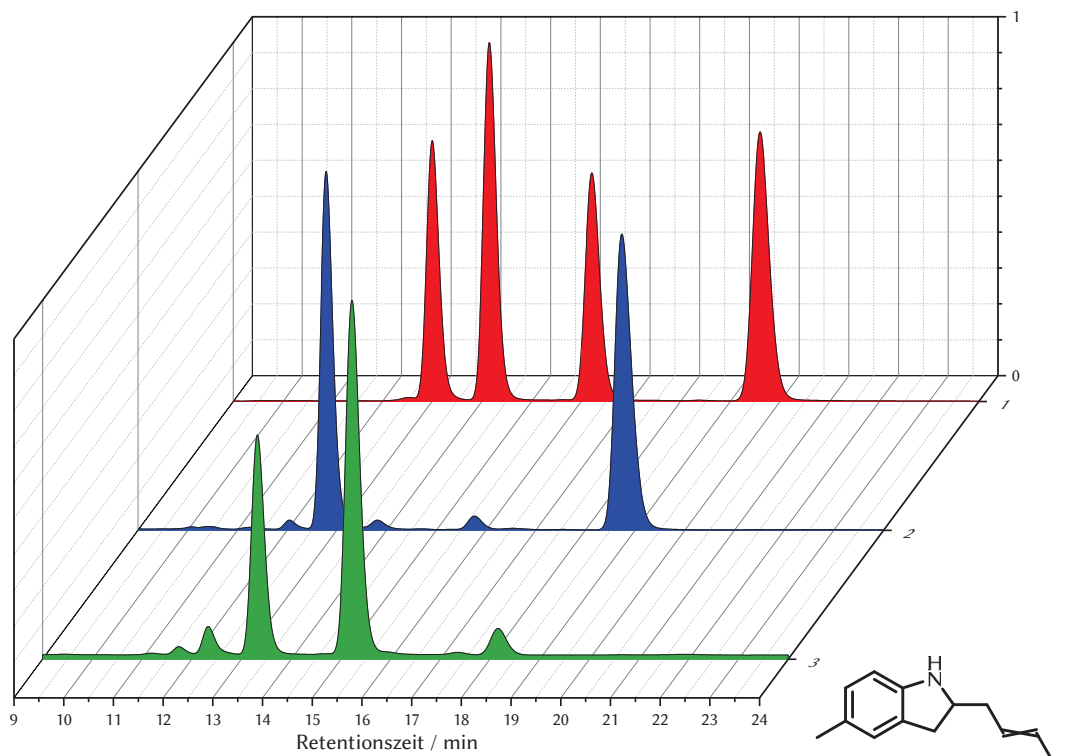
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 23.91                                            | 29.97     | 28.90     | 17.22     | 54:46               | 56:44            | 37:63   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 50.15                                            | 1.96      | 2.08      | 45.81     | 52:48               | 4:96             | 96:4    |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 95.19                                            | 4.81      | –         | –         | >99:1               | 5:95             | –       |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | –                                                | –         | 6.03      | 93.97     | >1:99               | –                | 94:6    |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

5-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104a**)

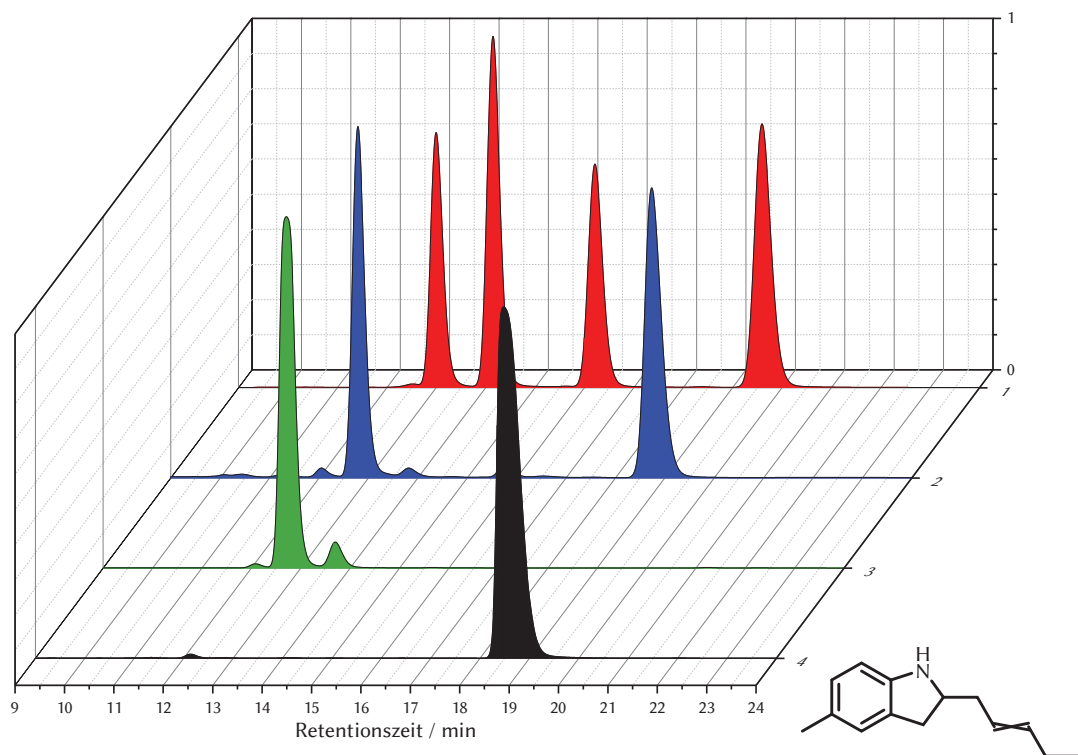
HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5  $\mu$ L, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 248 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99:1):  $t_R$  (*R,E*) 13.0 min,  $t_R$  (*S,E*) 14.2 min,  $t_R$  (*R,Z*) 16.2 min,  $t_R$  (*S,Z*) 19.6 min.



| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                   | von <i>E</i>                   | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot   | 20.46                                            | 29.57     | 20.94     | 29.03     | 50:50                             | 59:41                          | 39:61        |
| 2 <sup>b</sup> | blau  | 45.79                                            | 1.27      | 1.84      | 51.10     | 47:53                             | 3:97                           | 96:4         |
| 3 <sup>c</sup> | grün  | 3.78                                             | 32.71     | 58.69     | 4.82      | 36:64                             | 91:9                           | 8:92         |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurden verwendet



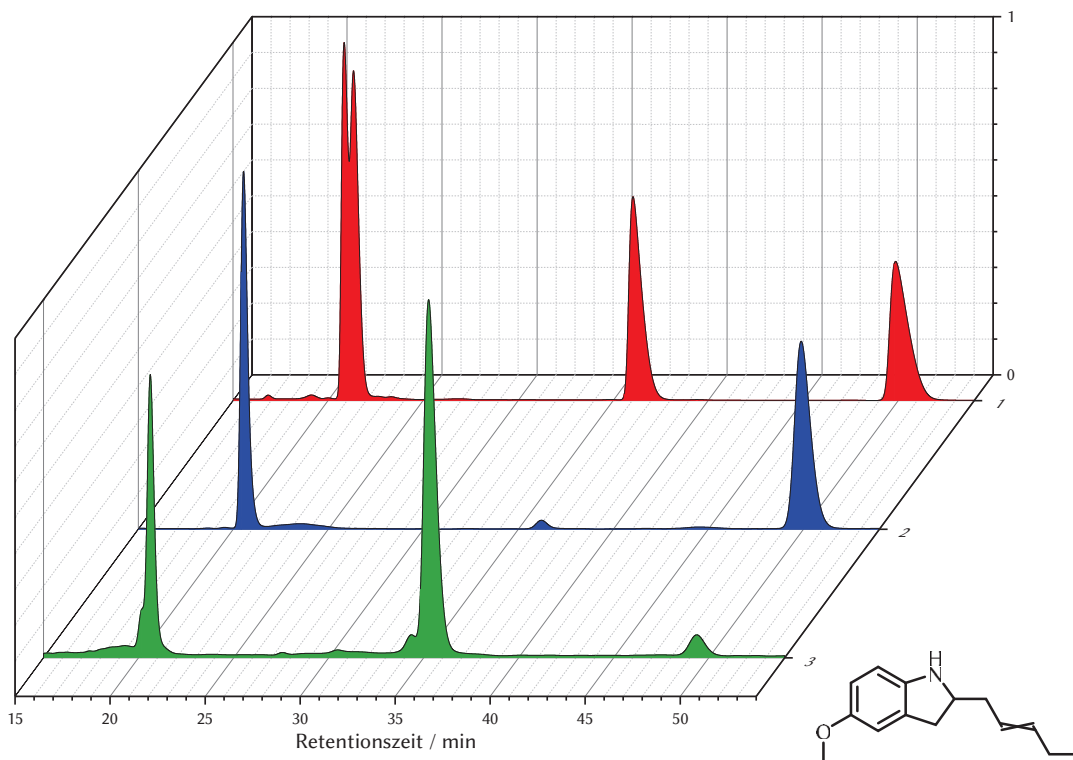
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 20.46                                            | 29.57     | 20.94     | 29.03     | 50:50               | 59:41            | 39:61   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 45.79                                            | 1.27      | 1.84      | 51.10     | 47:53               | 3:97             | 96:4    |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 94.29                                            | 5.71      | –         | –         | >99:1               | 6:94             | –       |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | –                                                | –         | 0.09      | 99.91     | >1:99               | –                | >99:1   |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

5-Methoxy-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104b**)

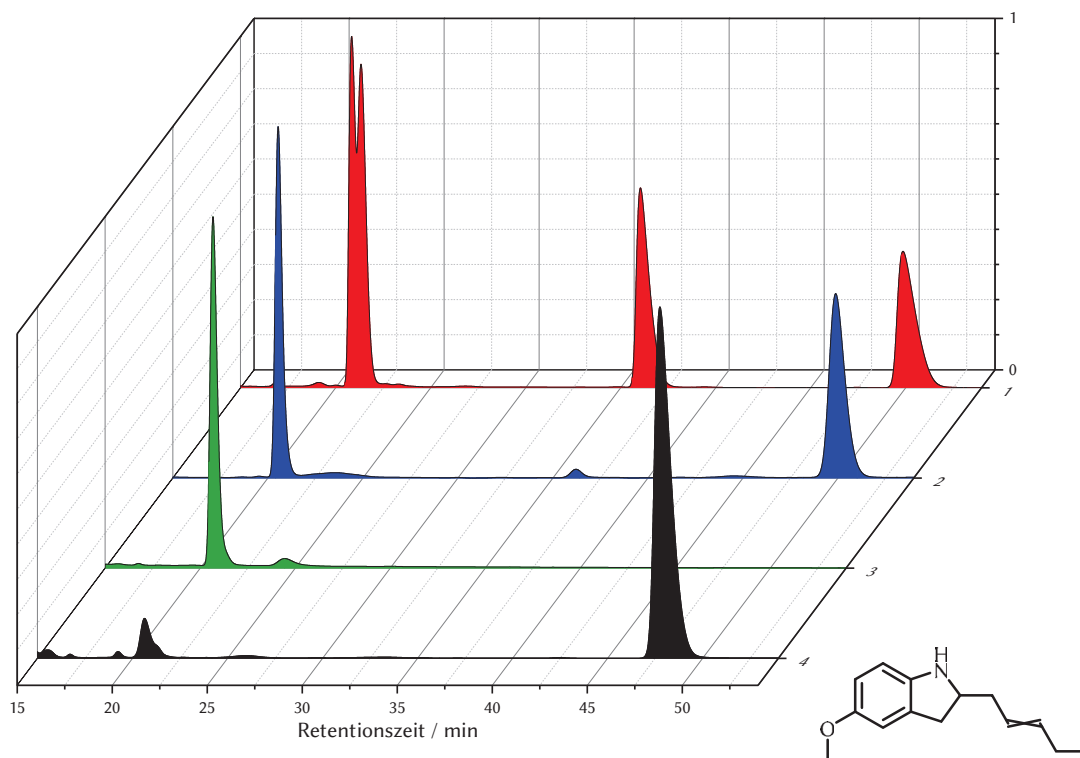
HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 244 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99:1):  $t_R$  (*R,E*) 20.9 min,  $t_R$  (*S,E*) 21.3 min,  $t_R$  (*R,Z*) 36.1 min,  $t_R$  (*S,Z*) 49.9 min.



| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                   | von <i>E</i>                   | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot   | 21.93                                            | 27.01     | 26.03     | 25.03     | 49:51                             | 55:45                          | 49:51        |
| 2 <sup>b</sup> | blau  | 44.65                                            | 1.84      | 1.68      | 51.83     | 46:54                             | 3:97                           | 96:4         |
| 3 <sup>c</sup> | grün  | 2.53                                             | 30.60     | 62.03     | 4.94      | 34:66                             | 92:8                           | 7:93         |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurden verwendet



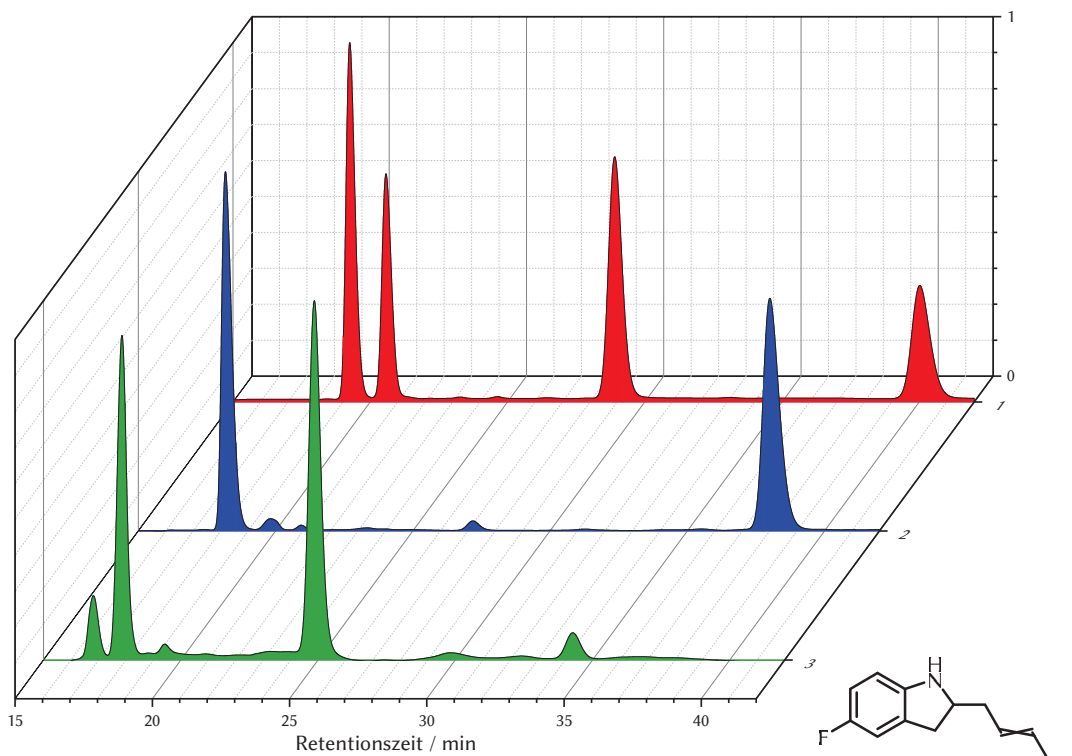
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 21.93                                            | 27.01     | 26.03     | 25.03     | 49:51               | 55:45            | 49:51   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 44.65                                            | 1.84      | 1.68      | 51.83     | 46:54               | 3:97             | 96:4    |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 95.55                                            | 4.45      | –         | –         | >99:1               | 4:96             | –       |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | 7.50                                             | –         | –         | 92.50     | 7:93                | –                | >99:1   |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

5-Fluor-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104c**)

HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 241 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.8:0.2):  $t_R$  (*R,E*) 19.3 min,  $t_R$  (*S,E*) 20.6 min,  $t_R$  (*R,Z*) 28.9 min,  $t_R$  (*S,Z*) 40.0 min.

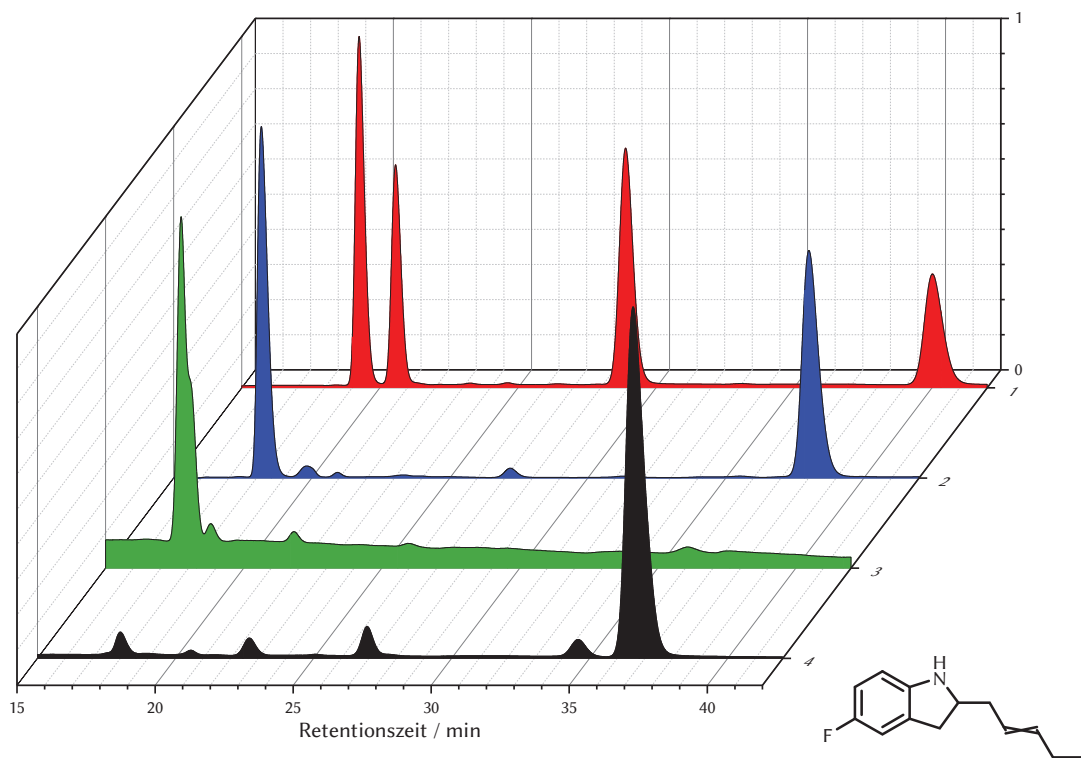


| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                   | von <i>E</i>                   | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot   | 30.25                                            | 19.81     | 30.72     | 19.22     | 50:50                             | 39:61                          | 39:61        |
| 2 <sup>b</sup> | blau  | 47.94                                            | 0.50      | 1.54      | 50.03     | 48:52                             | 1:99                           | 96:4         |
| 3 <sup>c</sup> | grün  | 7.16                                             | 36.68     | 51.51     | 4.64      | 44:56                             | 83:17                          | 8:92         |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurden verwendet





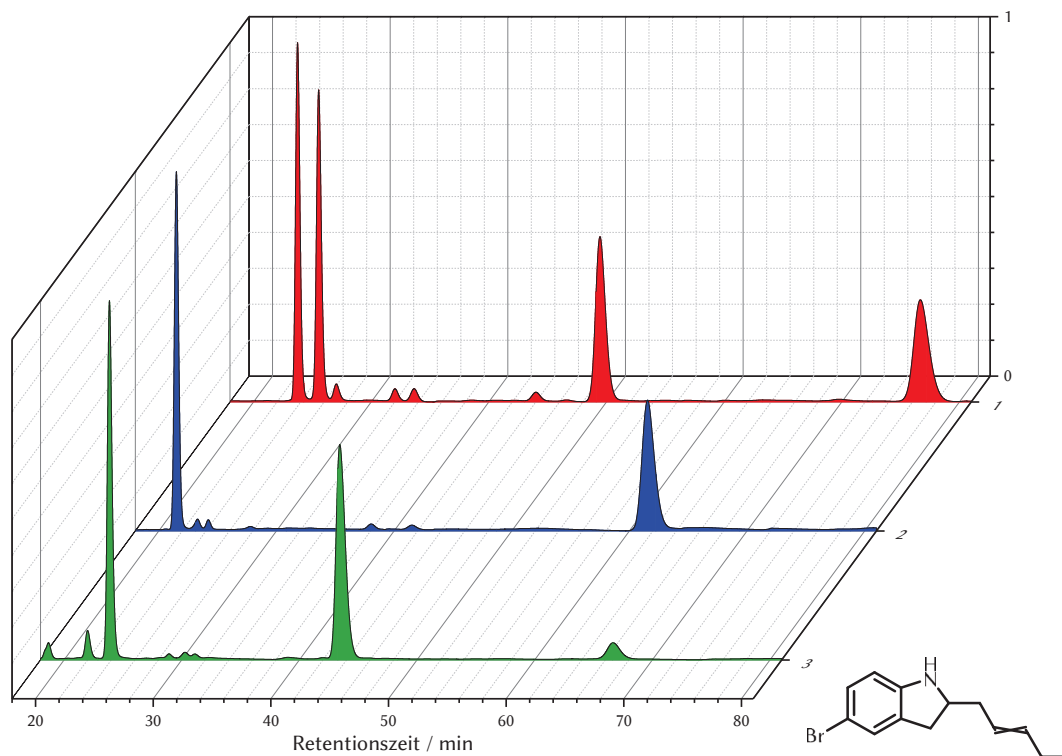
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 30.25                                            | 19.81     | 30.72     | 19.22     | 50:50               | 39:61            | 39:61   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 47.94                                            | 0.50      | 1.54      | 50.03     | 48:52               | 1:99             | 96:4    |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 93.62                                            | 3.21      | 0.97      | 2.21      | 97:3                | 3:97             | 68:32   |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | 3.39                                             | 0.62      | 5.16      | 90.83     | 4:96                | 15:85            | 95:5    |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

5-Brom-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104d**)

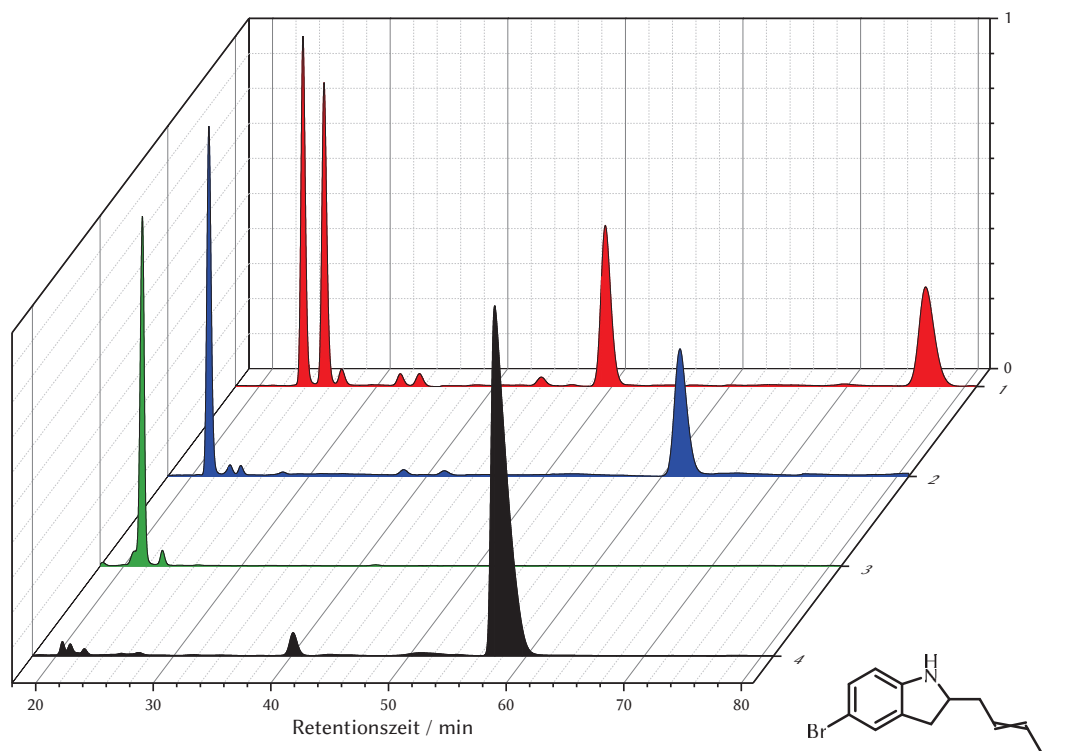
HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 15 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 254 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.8:0.2):  $t_R$  (*R,E*) 23.7 min,  $t_R$  (*S,E*) 25.5 min,  $t_R$  (*R,Z*) 49.4 min,  $t_R$  (*S,Z*) 76.7 min.



| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                   | von <i>E</i>                   | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot   | 25.29                                            | 24.14     | 25.95     | 24.62     | 49:51                             | 48:52                          | 48:52        |
| 2 <sup>b</sup> | blau  | 47.89                                            | 1.11      | 1.14      | 49.86     | 49:51                             | 2:98                           | 98:2         |
| 3 <sup>c</sup> | grün  | 3.34                                             | 42.36     | 49.05     | 5.25      | 46:54                             | 92:8                           | 9:91         |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurden verwendet



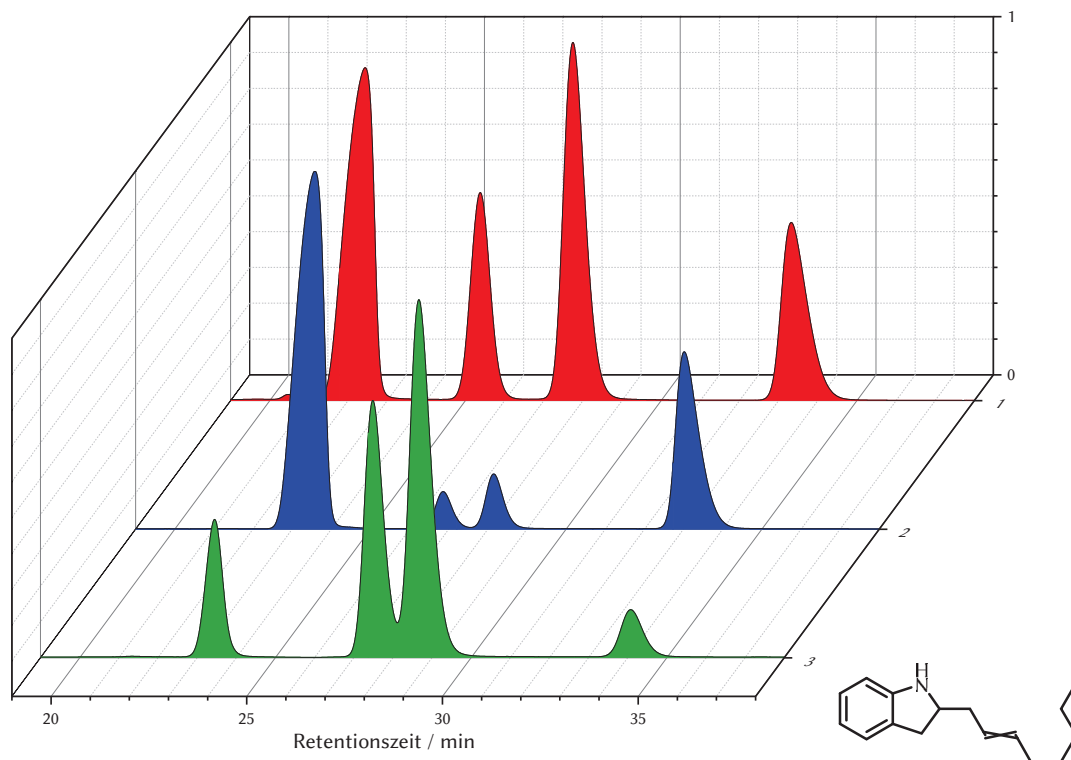
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 25.29                                            | 24.14     | 25.95     | 24.62     | 49:51               | 48:52            | 48:52   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 47.89                                            | 1.11      | 1.14      | 49.86     | 49:51               | 2:98             | 98:2    |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 95.82                                            | 4.18      | –         | –         | >99:1               | 4:96             | –       |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | –                                                | –         | 3.24      | 96.76     | >1:99               | –                | 97:3    |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (**102**)

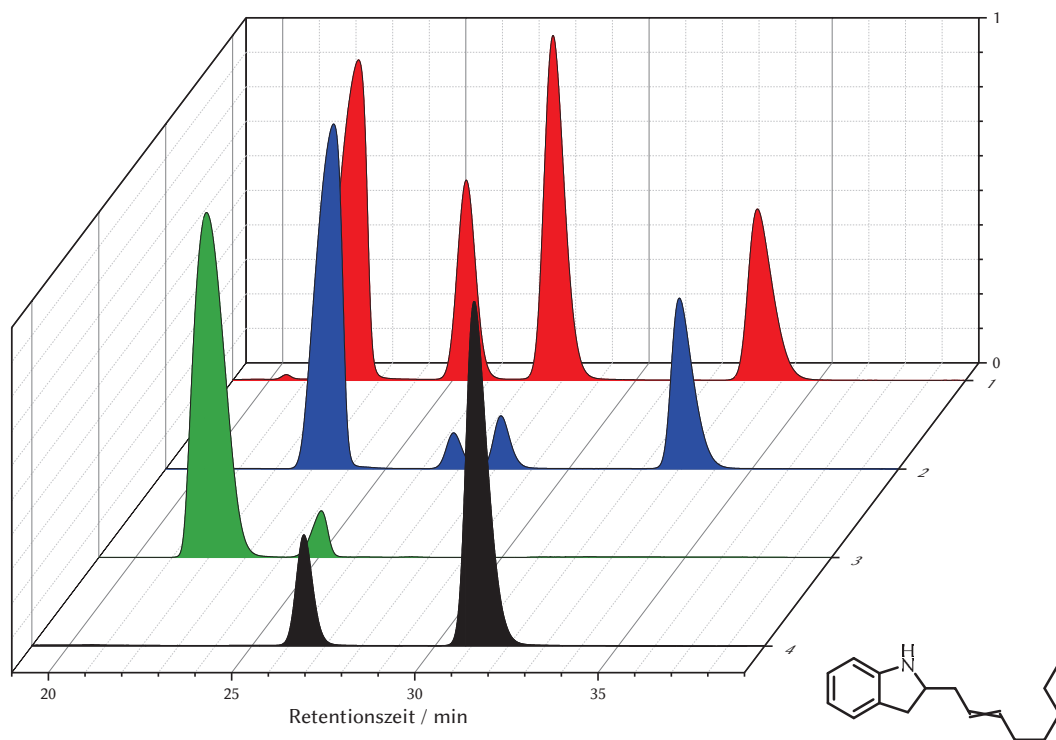
HPLC (Chiracel OD-H, 250 × 4.6 mm, 25 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 300 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99.8:0.2):  $t_R$  (*R,E*) 22.4 min,  $t_R$  (*S,E*) 25.4 min,  $t_R$  (*R,Z*) 27.7 min,  $t_R$  (*S,Z*) 33.3 min.



| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E:Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S:R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|-----------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                          | von <i>E</i>          | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | rot   | 35.59                                            | 15.90     | 30.43     | 18.08     | 51:49                    | 70:30                 | 39:61        |
| 2 <sup>b</sup> | blau  | 62.54                                            | 4.13      | 6.37      | 26.96     | 67:33                    | 7:93                  | 80:20        |
| 3 <sup>c</sup> | grün  | 14.65                                            | 30.69     | 48.14     | 6.51      | 45:55                    | 67:33                 | 12:88        |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurden verwendet



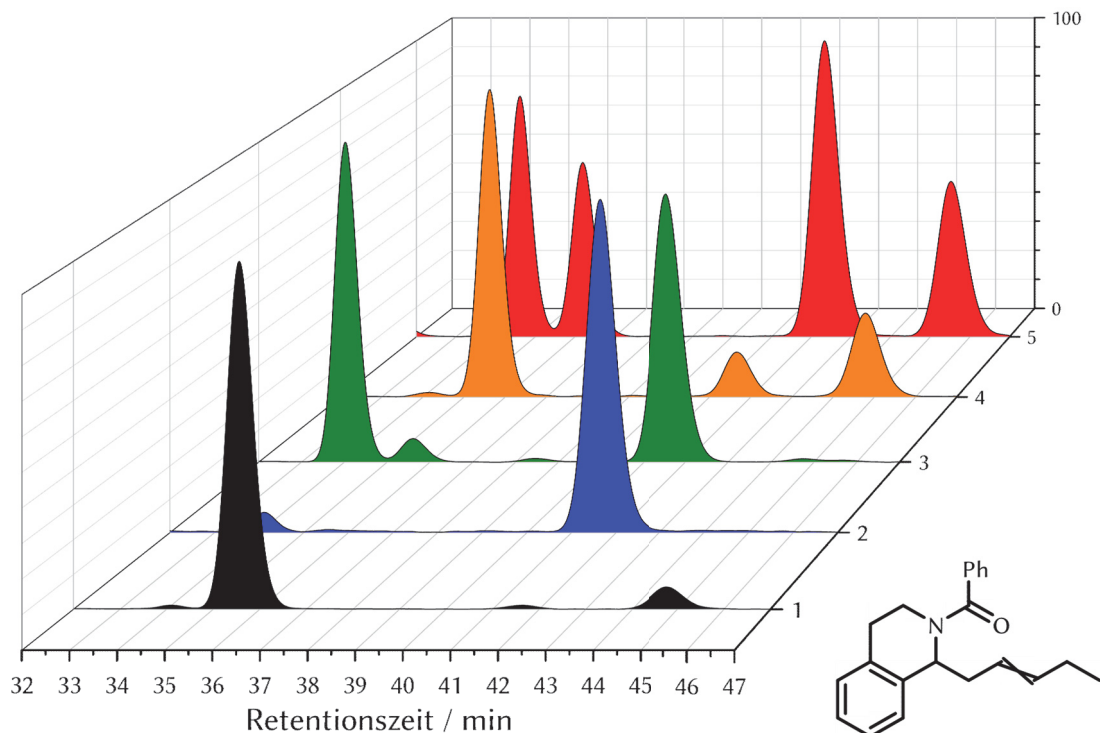
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( $E:Z$ ) | $e.r.$ ( $S:R$ ) |         |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|------------------|---------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                     | von $E$          | von $Z$ |
| 1 <sup>a</sup> | rot     | 35.59                                            | 15.90     | 30.43     | 18.08     | 51:49               | 70:30            | 39:61   |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 62.54                                            | 4.13      | 6.37      | 26.96     | 67:33               | 7:93             | 80:20   |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 93.33                                            | 6.67      | –         | –         | >99:1               | 7:93             | –       |
| 4 <sup>c</sup> | schwarz | –                                                | –         | 19.87     | 80.13     | >1:99               | –                | 80:20   |

<sup>a</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**,

<sup>b</sup> ( $S,R,R,S$ )-**69c** wurden verwendet, <sup>c</sup> getrennte Diastereomere aus Eintrag 2

[1-(Pent-2-en-1-yl)-3,4-dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl](phenyl)methanon (**118a**)

HPLC (Lux Amylose-1, 250 × 4.6 mm, 45 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 207 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 95:5):  $t_R(R,Z)$  = 34.0 min,  $t_R(R,E)$  = 35.5 min,  $t_R(S,E)$  = 40.1 min,  $t_R(S,Z)$  = 44.9 min.



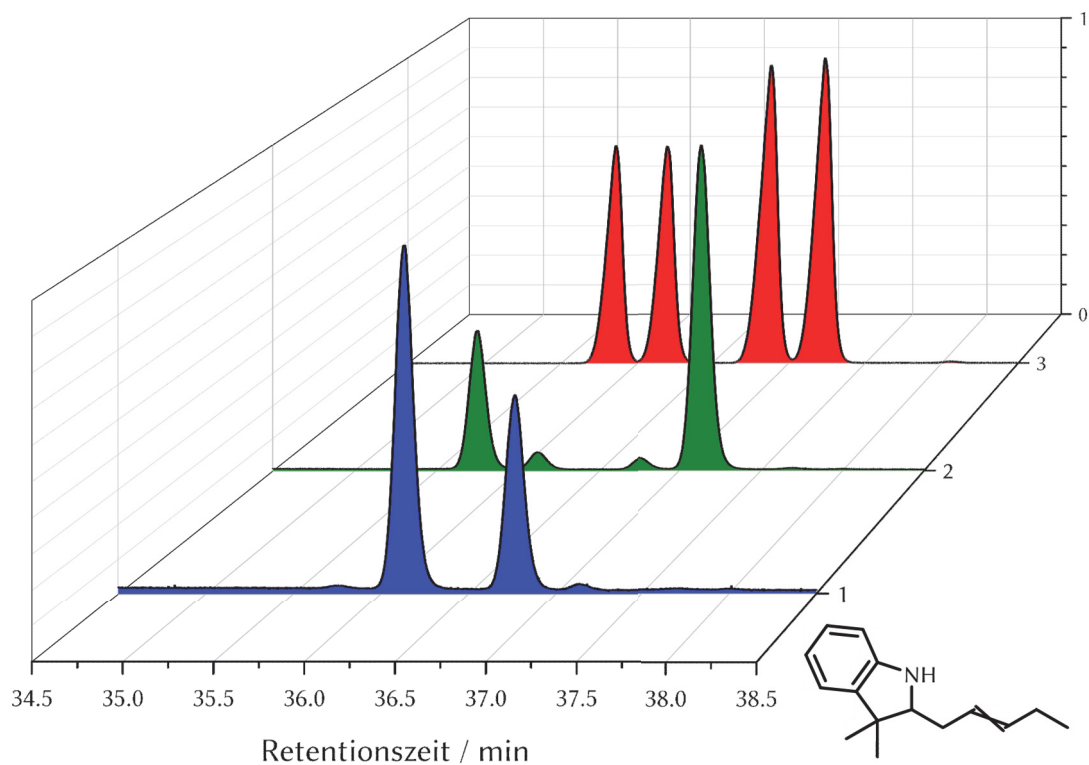
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | <i>d.r.</i><br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | <i>e.r.</i> ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|----------------------------------------|-------------------------------------|--------------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                        | von <i>E</i>                        | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | schwarz | 0.60                                             | 91.13     | 1.18      | 7.10      | 92:8                                   | 1:99                                | 92:8         |
| 2 <sup>b</sup> | blau    | 4.32                                             | 0.48      | 94.95     | 0.26      | 95:5                                   | 99:1                                | 6:94         |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 46.64                                            | 3.77      | 48.74     | 0.85      | 52:48                                  | 94:6                                | 2:98         |
| 4 <sup>d</sup> | orange  | 0.66                                             | 65.73     | 10.95     | 22.66     | 77:23                                  | 14:86                               | 97:3         |
| 5 <sup>e</sup> | rot     | 24.12                                            | 18.60     | 36.87     | 20.40     | 55:45                                  | 66:34                               | 54:46        |

<sup>a</sup> (*S,R,R,S*)-**69a**, <sup>b</sup> (*R,S,S,R*)-**69a**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69a**, <sup>d</sup> (*S,S,S,S*)-**69a** wurde verwendet,

<sup>e</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69a**

3,3-Dimethyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**123**)

GC (FS-Hydrodex- $\beta$ 3P, 25 m  $\times$  0.25 mm, 60 °C–5 min, 5 °C min<sup>-1</sup> auf 150 °C, 1 °C min<sup>-1</sup> auf 170 °C–5 min, H<sub>2</sub>, FID):  $t_R$  (*R,Z*) = 35.8 min,  $t_R$  (*S,Z*) = 36.2 min,  $t_R$  (*R,E*) = 36.8 min,  $t_R$  (*S,E*) = 37.2 min.



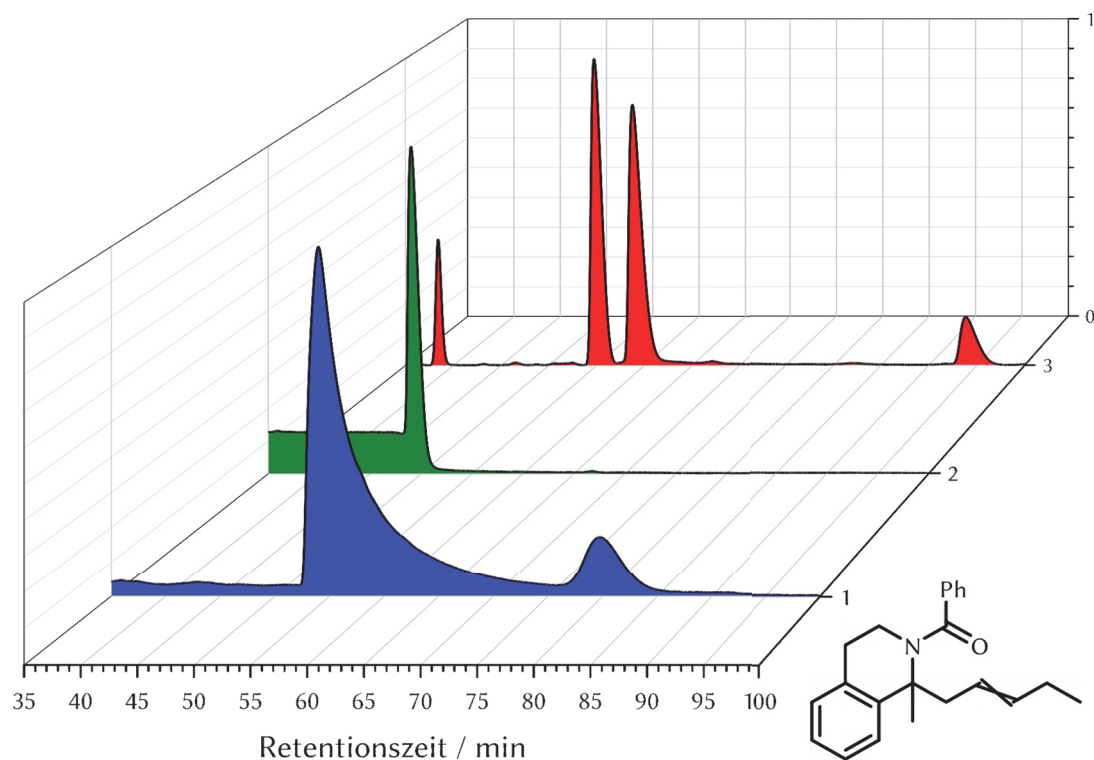
| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | <i>d.r.</i><br>( <i>E:Z</i> ) | <i>e.r.</i> ( <i>S:R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                               | von <i>E</i>               | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | blau  | 0.65                                             | 62.34     | 36.20     | 0.82      | 37:63                         | 2:98                       | 99:1         |
| 2 <sup>b</sup> | grün  | 27.65                                            | 3.03      | 1.88      | 67.44     | 69:31                         | 97:3                       | 10:90        |
| 3 <sup>c</sup> | rot   | 20.18                                            | 20.12     | 29.62     | 29.95     | 60:40                         | 51:49                      | 50:50        |

<sup>a</sup> (*S,R,R,S*)-**69a**, <sup>b</sup> (*R,R,R,R*)-**69a** wurde eingesetzt,

<sup>c</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69a**

[1-Methyl-1-(pent-2-en-1-yl)-3,4-dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl](phenyl)methanon  
(124aBz)

HPLC (Lux Amylose-1, 250 × 4.6 mm, 45 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 214 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 99:1):  $t_R(R,Z)$  = 38.4 min,  $t_R(R,E)$  = 54.8 min,  $t_R(S,E)$  = 58.8 min,  $t_R(S,Z)$  = 93.8 min.



| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | <i>d.r.</i><br>( <i>E:Z</i> ) | <i>e.r.</i> ( <i>S:R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                               | von <i>E</i>               | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | blau  | 0.26                                             | 88.72     | 0.02      | 11.00     | 89:11                         | <1:99                      | >99:1        |
| 2 <sup>b</sup> | grün  | 30.25                                            | –         | 69.75     | –         | 70:30                         | >99:1                      | <1:99        |
| 3 <sup>c</sup> | rot   | 9.15                                             | 39.96     | 41.27     | 9.62      | 81:19                         | 51:49                      | 52:48        |

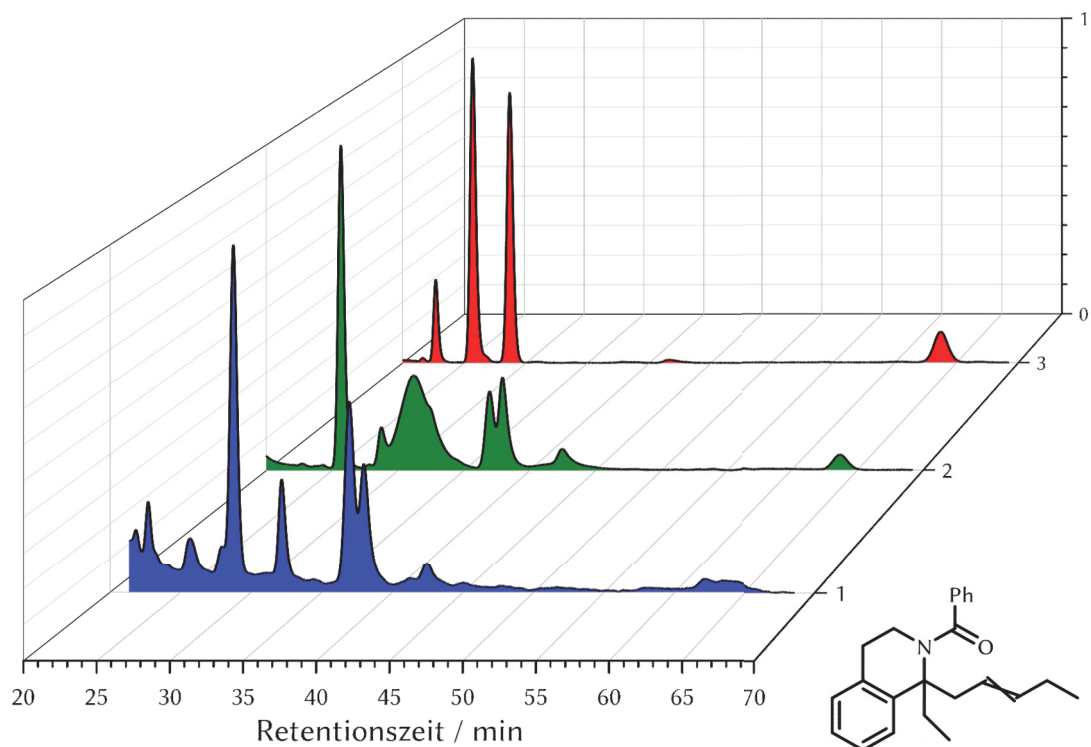
<sup>a</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>b</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurde eingesetzt,

<sup>c</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**



[1-Ethyl-1-(pent-2-en-1-yl)-3,4-dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl](phenyl)methanon  
(**124bBz**)

HPLC (Lux Amylose-1, 250 × 4.6 mm, 20 °C, 5 µL, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 208 nm, <sup>n</sup>Heptan:<sup>i</sup>Propanol 95:5):  $t_R(R,Z) = 22.7$  min,  $t_R(R,E) = 25.7$  min,  $t_R(S,E) = 28.7$  min,  $t_R(S,Z) = 63.7$  min.

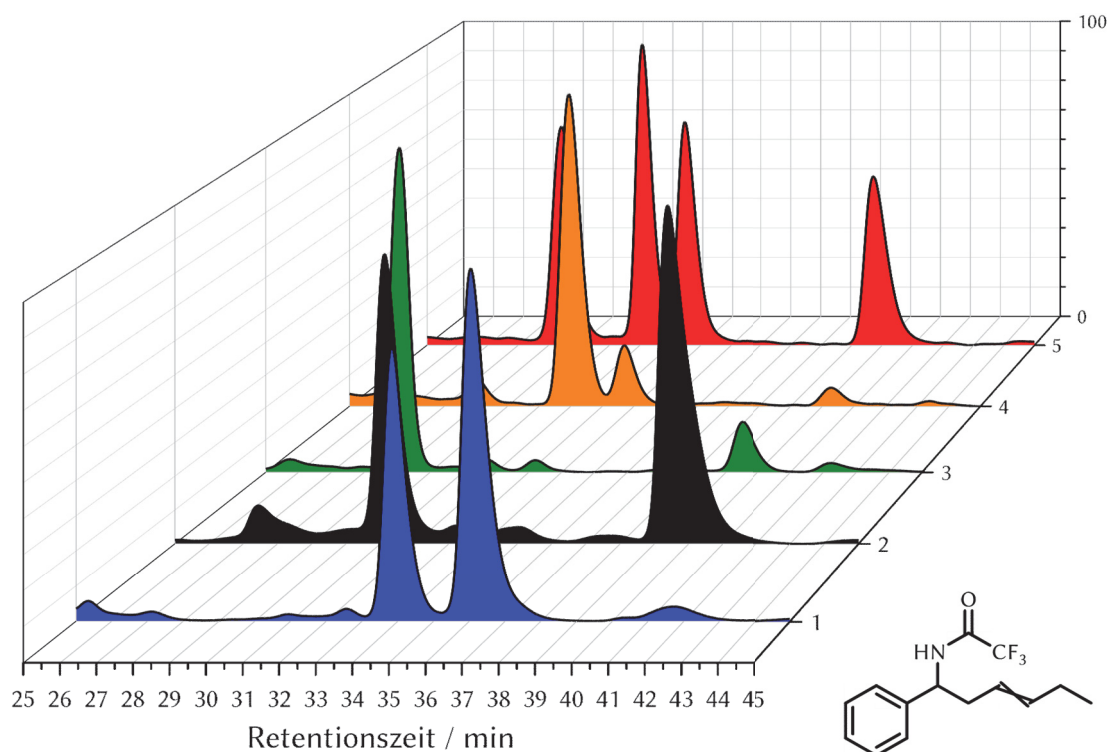


| Eintrag        | Farbe | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | $d.r.$<br>( <i>E</i> : <i>Z</i> ) | $e.r.$ ( <i>S</i> : <i>R</i> ) |              |
|----------------|-------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------------------------------|--------------------------------|--------------|
|                |       | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                                   | von <i>E</i>                   | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | blau  | 8.23                                             | 63.92     | 11.58     | 16.27     | 75:25                             | 15:85                          | 65:35        |
| 2 <sup>b</sup> | grün  | 0.50                                             | 84.61     | 6.32      | 8.58      | 91:9                              | 93:7                           | 95:5         |
| 3 <sup>c</sup> | rot   | 9.21                                             | 42.48     | 38.57     | 9.75      | 81:19                             | 48:52                          | 51:49        |

<sup>a</sup> (*S,R,R,S*)-**69c**, <sup>b</sup> (*R,R,R,R*)-**69c** wurde eingesetzt,  
<sup>c</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69c**

2,2,2-Trifluor-*N*-(1-phenylhex-3-en-1-yl)acetamid (**129c**)

HPLC (Chiracel IA, 250 × 4.6 mm, 20 °C, 5  $\mu$ L, 0.5 mL min<sup>-1</sup>, UV 205 nm, <sup>n</sup>Heptan:Propa-  
nol 98:2):  $t_R$  (*R,Z*) = 29.4 min,  $t_R$  (*S,Z*) = 32.1 min,  $t_R$  (*R,E*) = 33.5 min,  $t_R$  (*S,E*) = 39.7 min.



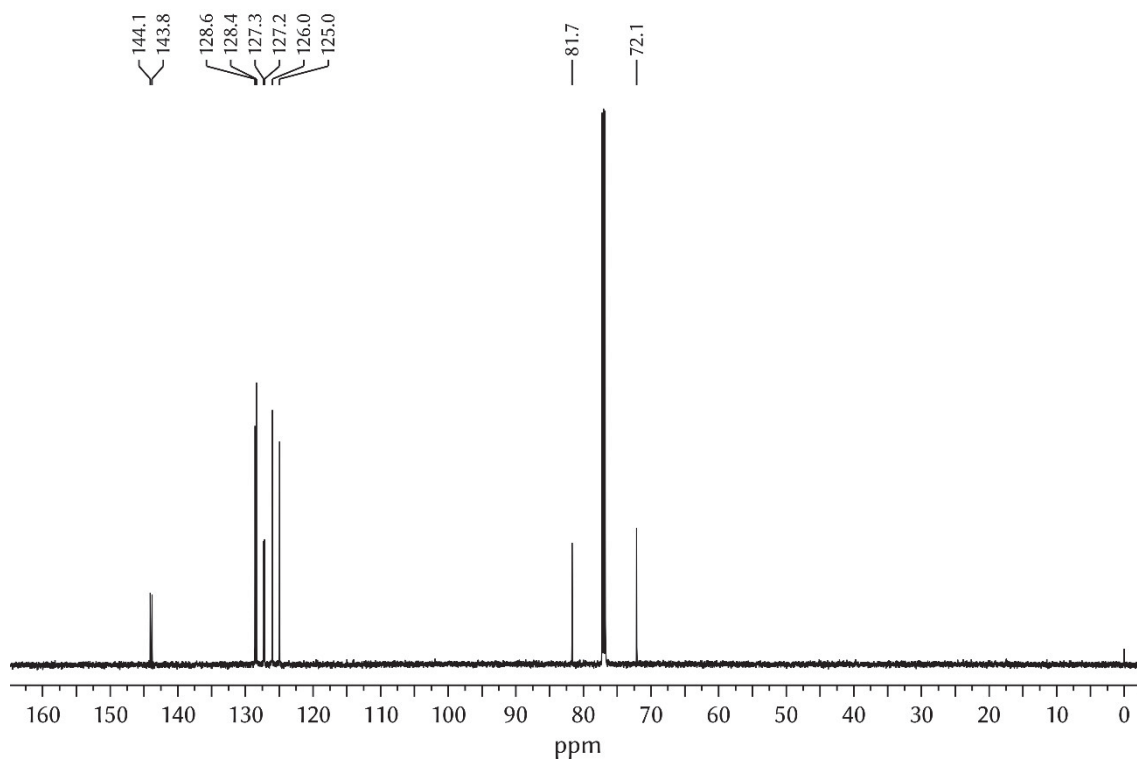
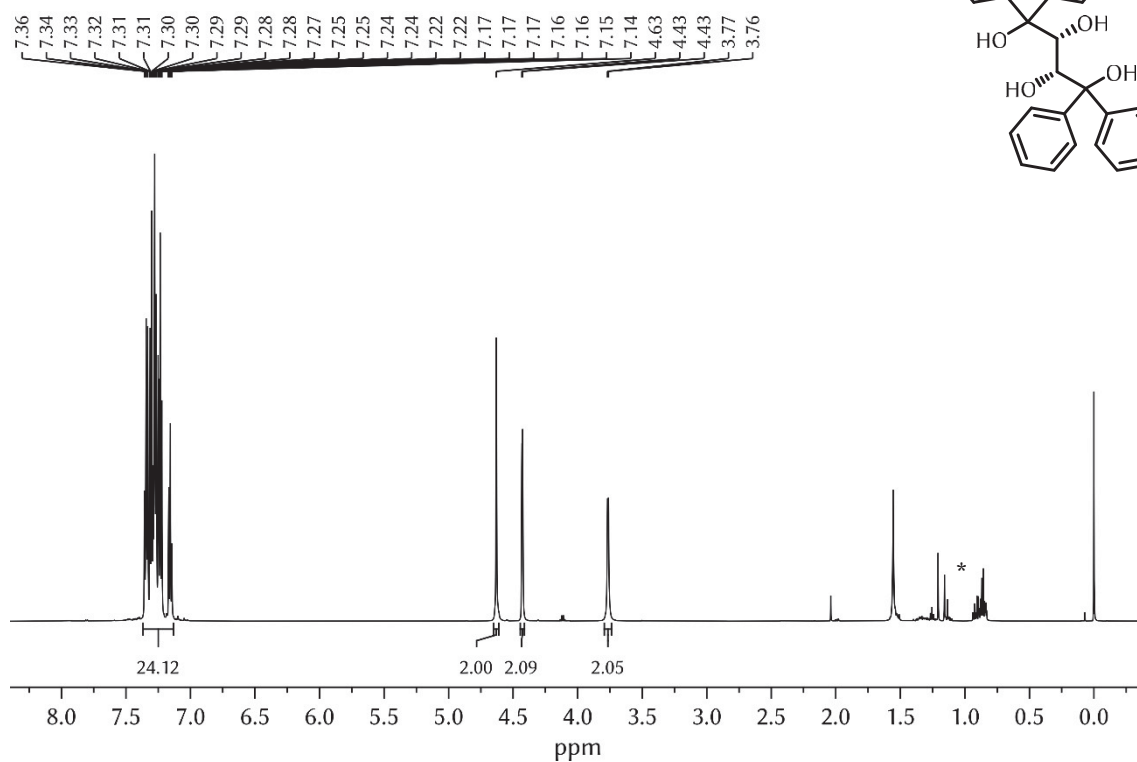
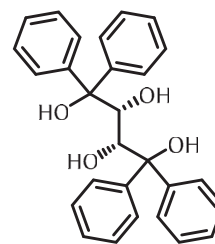
| Eintrag        | Farbe   | relative Fläche der Signale zur jeweiligen $t_R$ |           |           |           | <i>d.r.</i><br>( <i>E:Z</i> ) | <i>e.r.</i> ( <i>S:R</i> ) |              |
|----------------|---------|--------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-------------------------------|----------------------------|--------------|
|                |         | $t_R$ (1)                                        | $t_R$ (2) | $t_R$ (3) | $t_R$ (4) |                               | von <i>E</i>               | von <i>Z</i> |
| 1 <sup>a</sup> | blau    | 0.35                                             | 38.37     | 58.43     | 2.86      | 61:39                         | 5:95                       | 99:1         |
| 2 <sup>b</sup> | schwarz | 34.69                                            | 5.91      | 0.63      | 58.77     | 60:40                         | 98:2                       | 15:85        |
| 3 <sup>c</sup> | grün    | 79.94                                            | 2.03      | 2.82      | 15.21     | 18:82                         | 84:16                      | 2:98         |
| 4 <sup>d</sup> | orange  | 5.16                                             | 79.45     | 11.09     | 4.30      | 16:84                         | 27:73                      | 95:5         |
| 5 <sup>e</sup> | rot     | 25.53                                            | 28.73     | 23.75     | 21.99     | 46:54                         | 48:52                      | 53:47        |

<sup>a</sup> (*S,R,R,S*)-**69a**, <sup>b</sup> (*R,S,S,R*)-**69a**, <sup>c</sup> (*R,R,R,R*)-**69a**, <sup>d</sup> (*S,S,S,S*)-**69a** wurde eingesetzt,

<sup>e</sup> eine äquimolare Menge der vier Stereoisomere der Allylboronsäureester **69a**

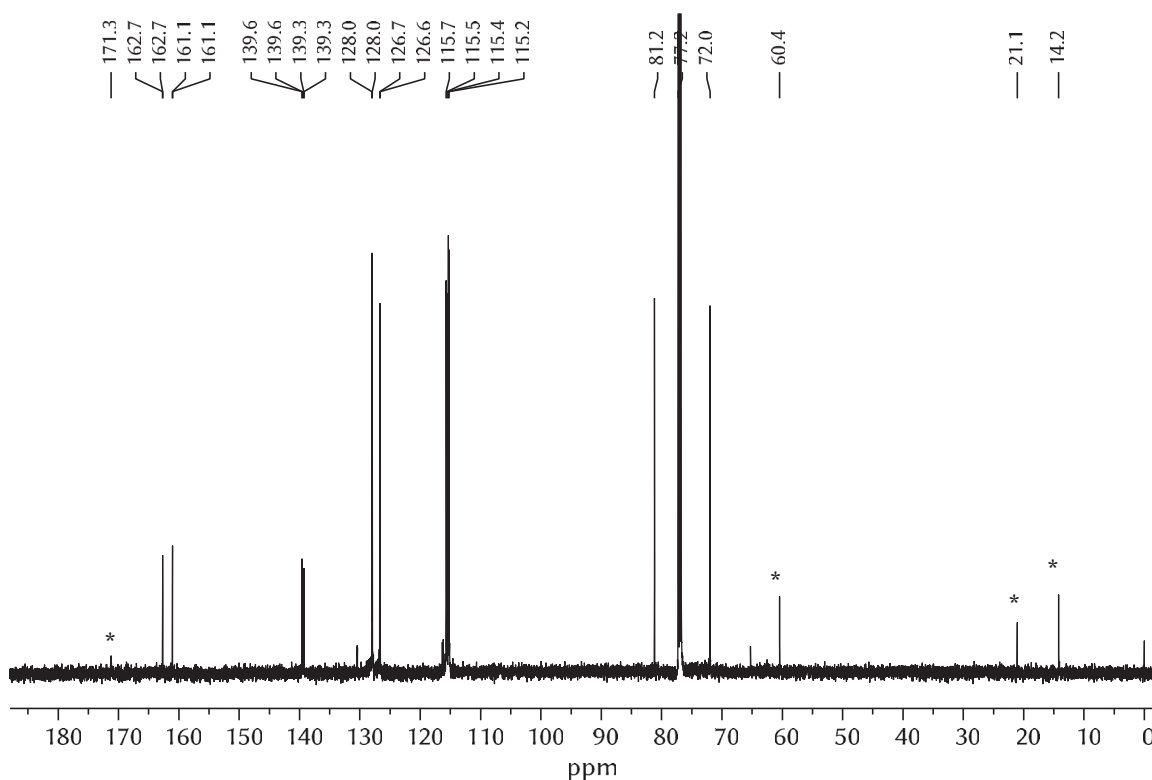
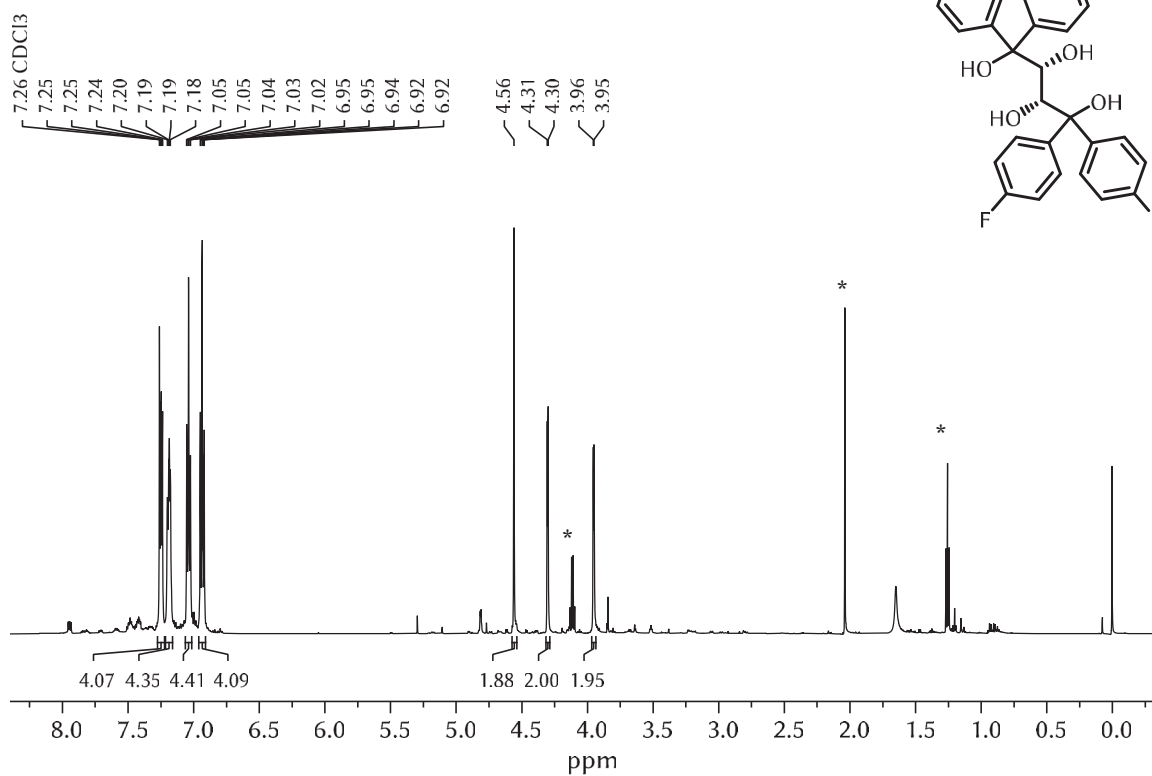
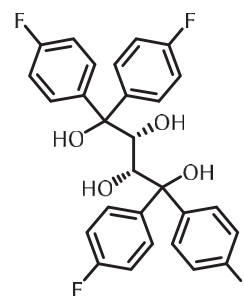
# NMR-Spektren

## (2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol (**84a**)



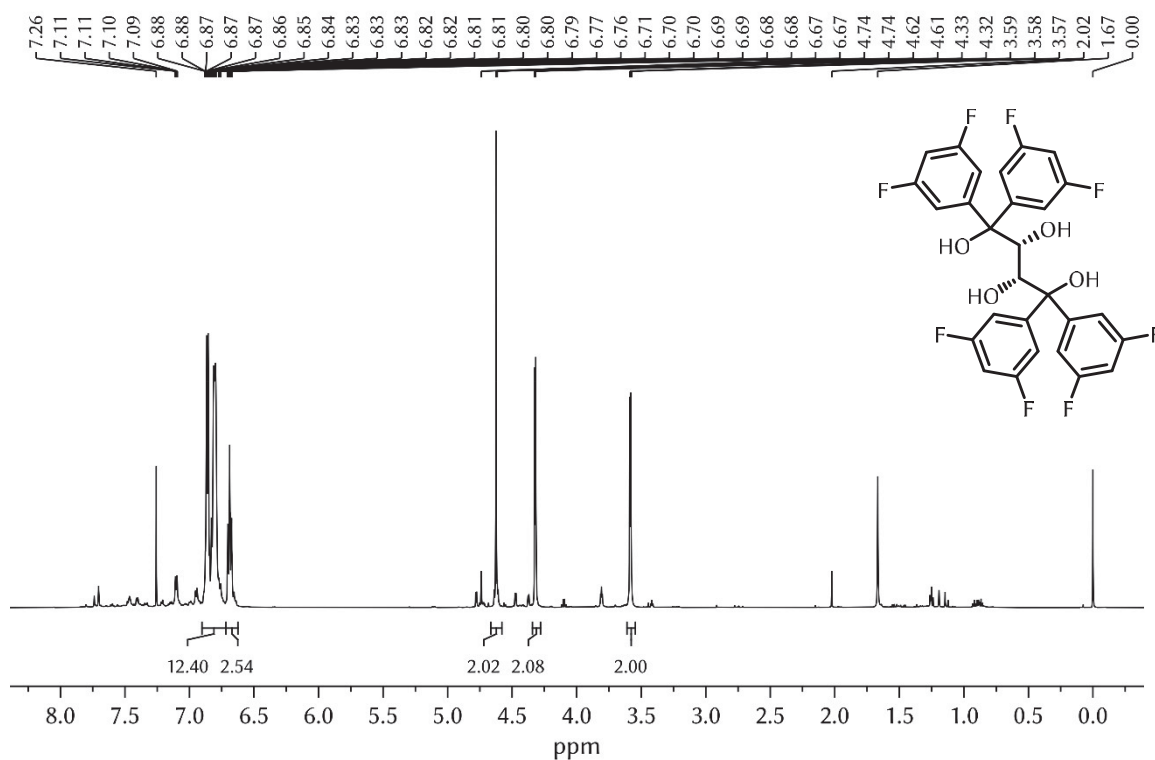
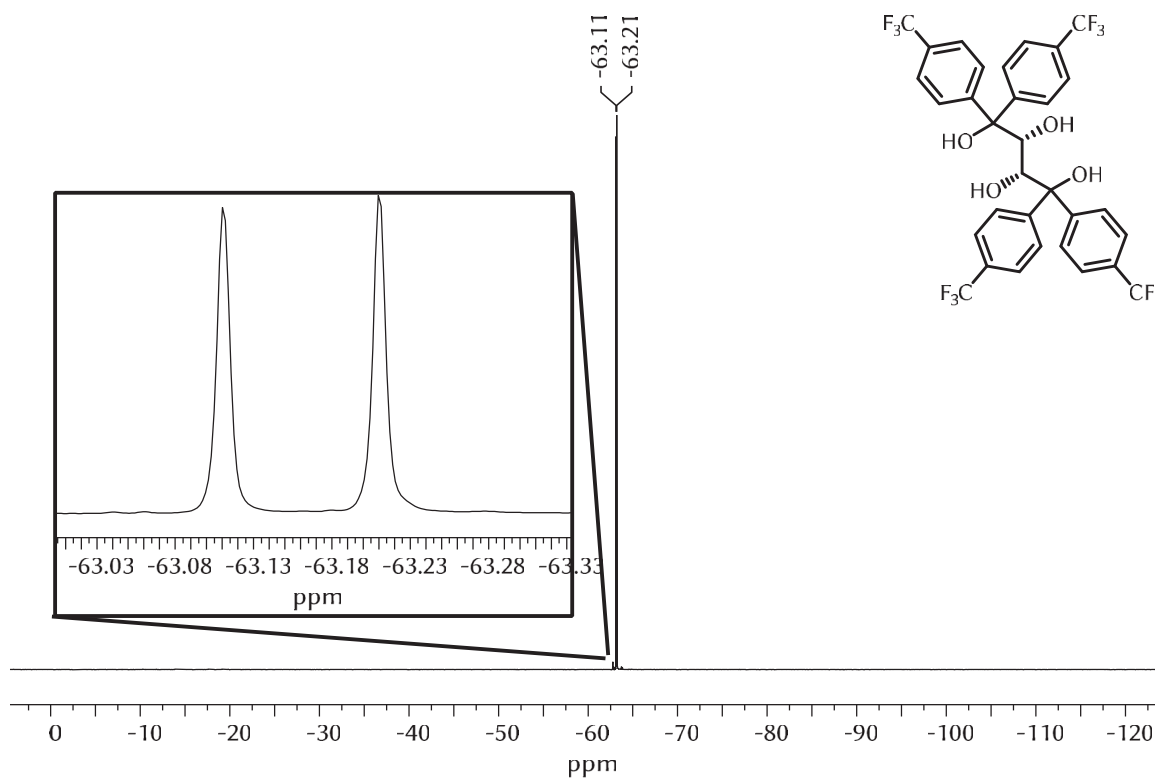
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung und Schliff fett (\*).

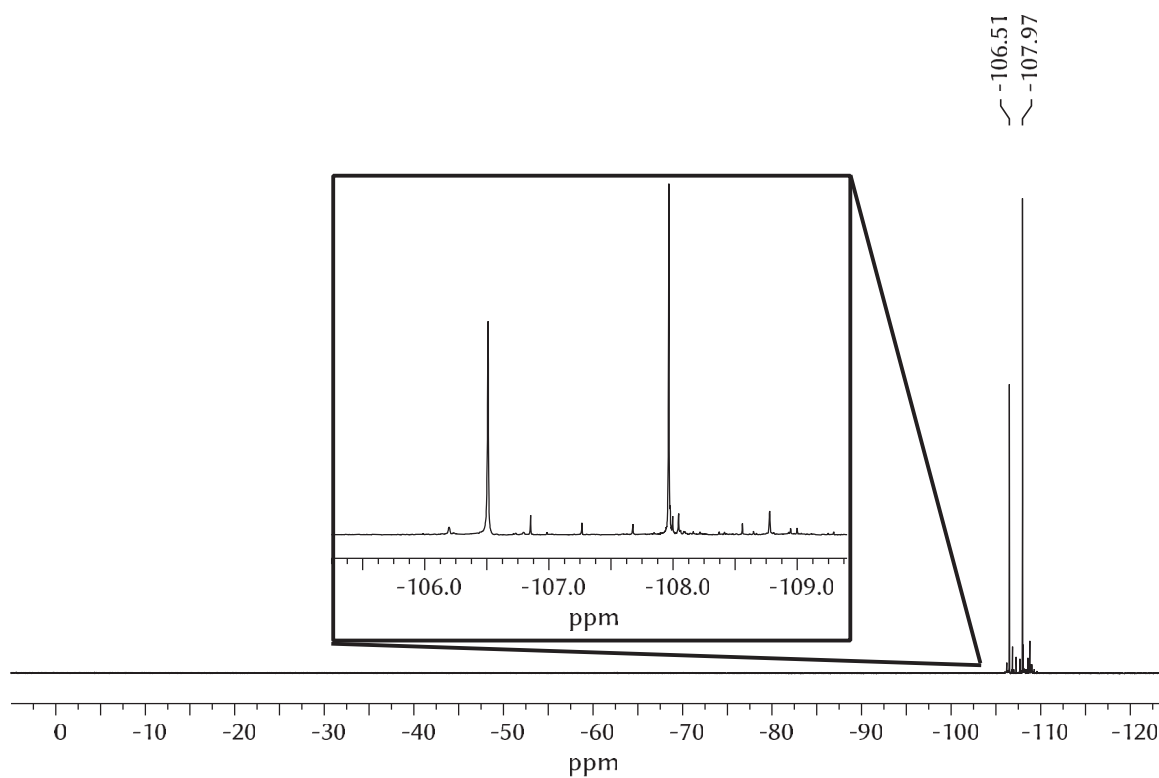
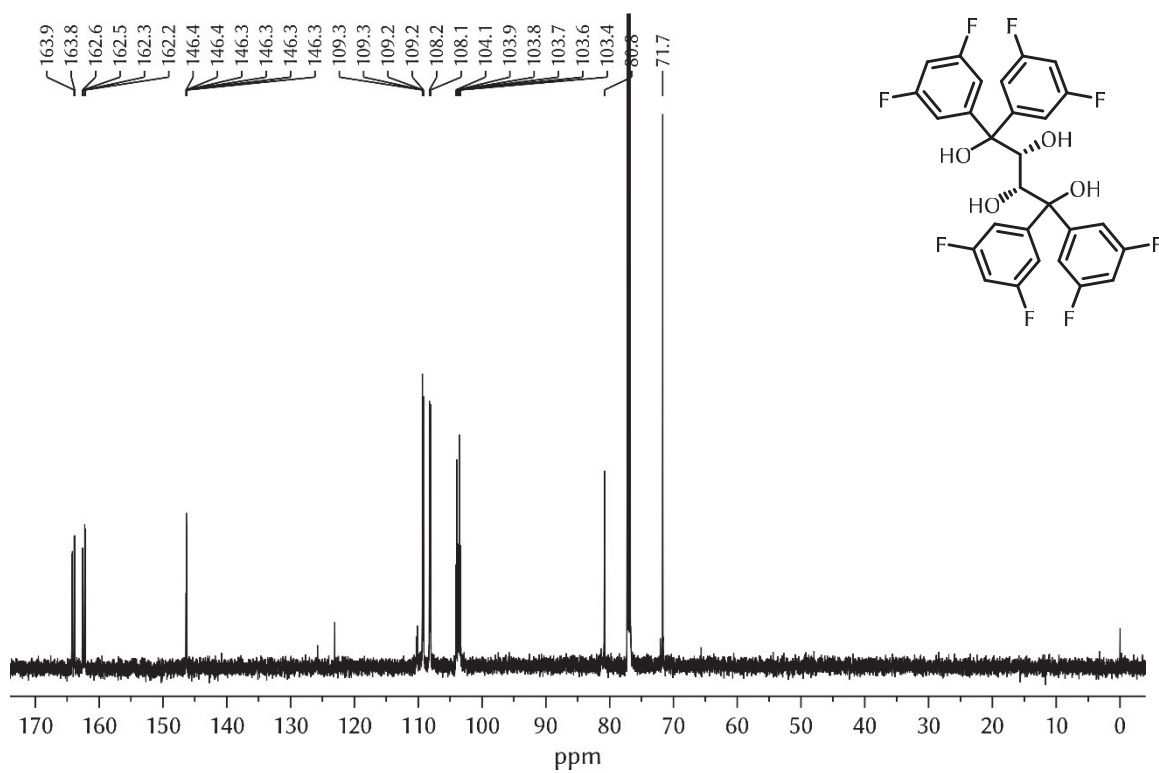
(2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(4-fluorophenyl)butan-1,2,3,4-tetraol (**84b**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung und Essigsäureethylester (\*).

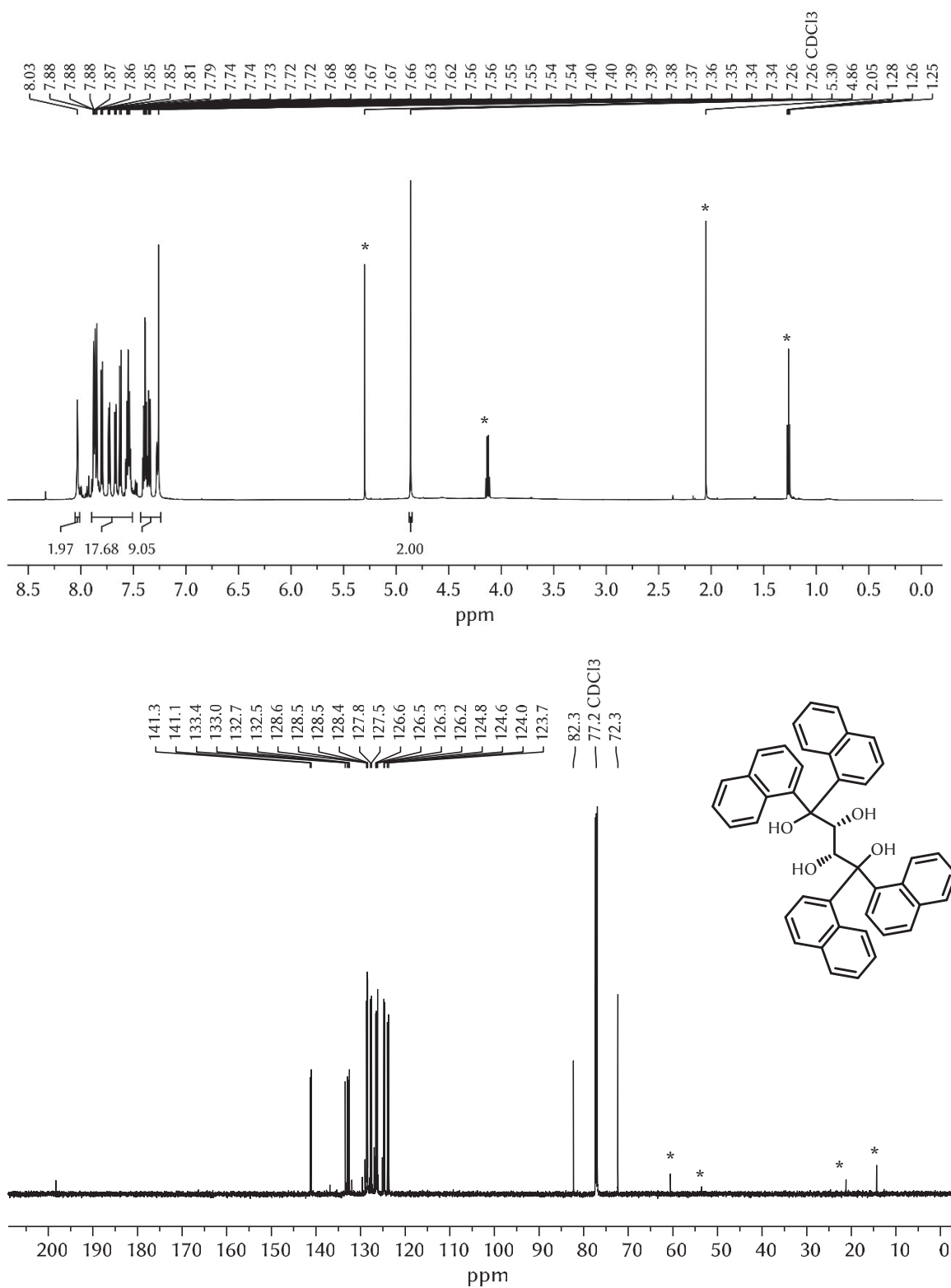






<sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (151 / 282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

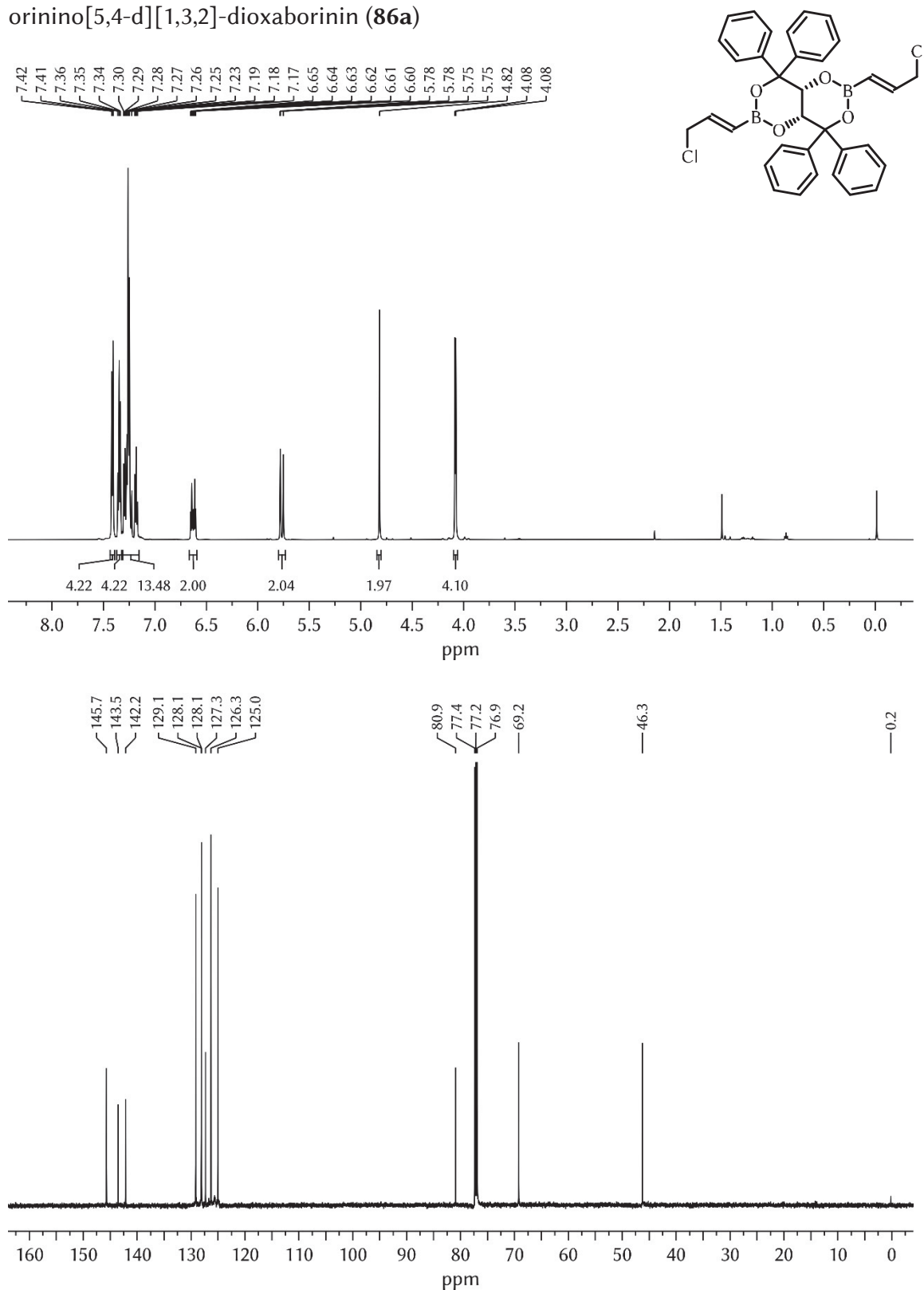
(2*R*,3*R*)-1,1,4-Tetra(naphthalin-1-yl)butan-1,2,3,4-tetraol (**84e**)



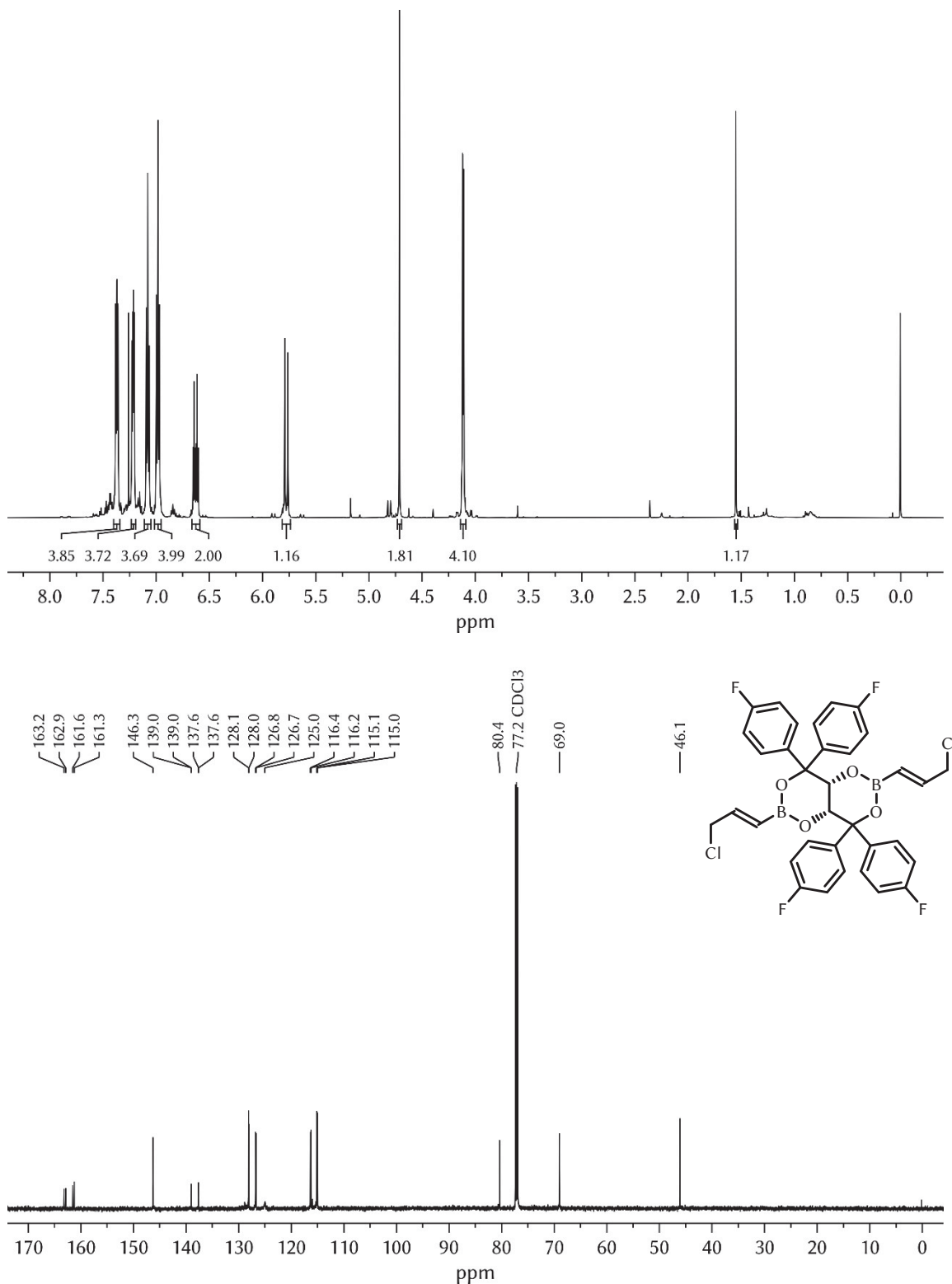
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung, sowie den Lösungsmitteln Essigsäureethylester und Dichlormethan (\*).



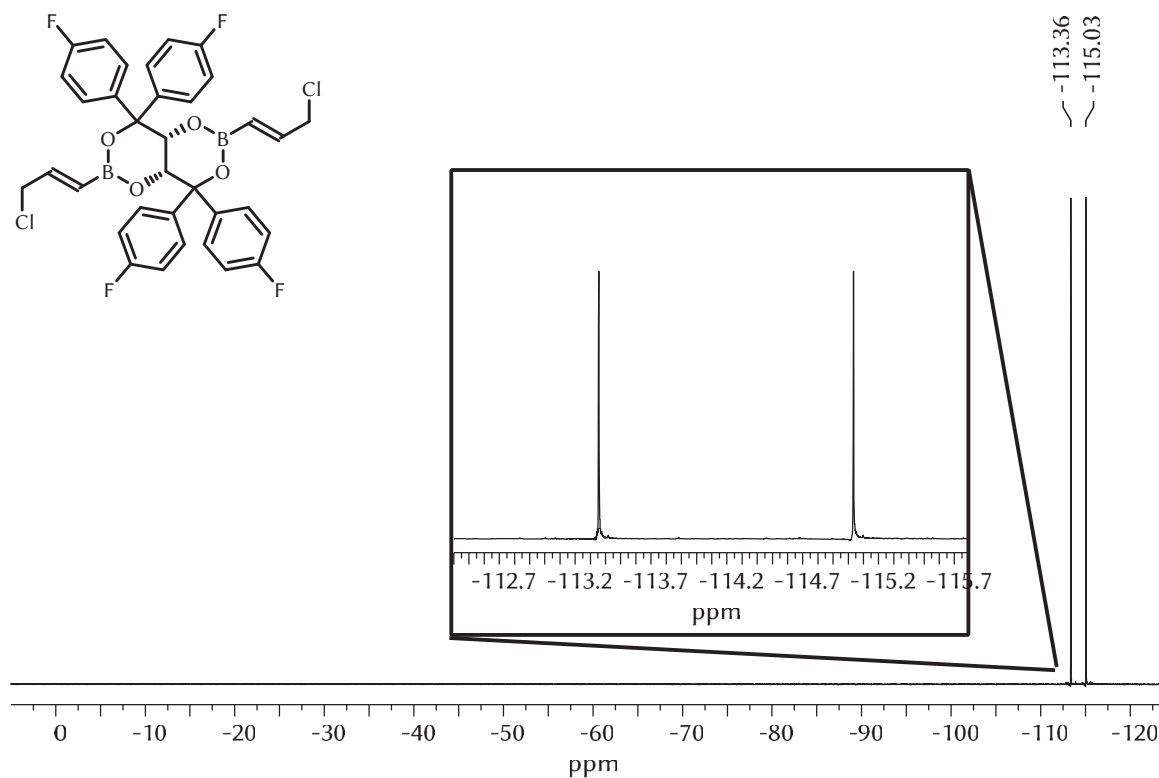
(4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (**86a**)



(4*aR*,8*aR*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra(4-fluorophenyl)tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (**86b**)

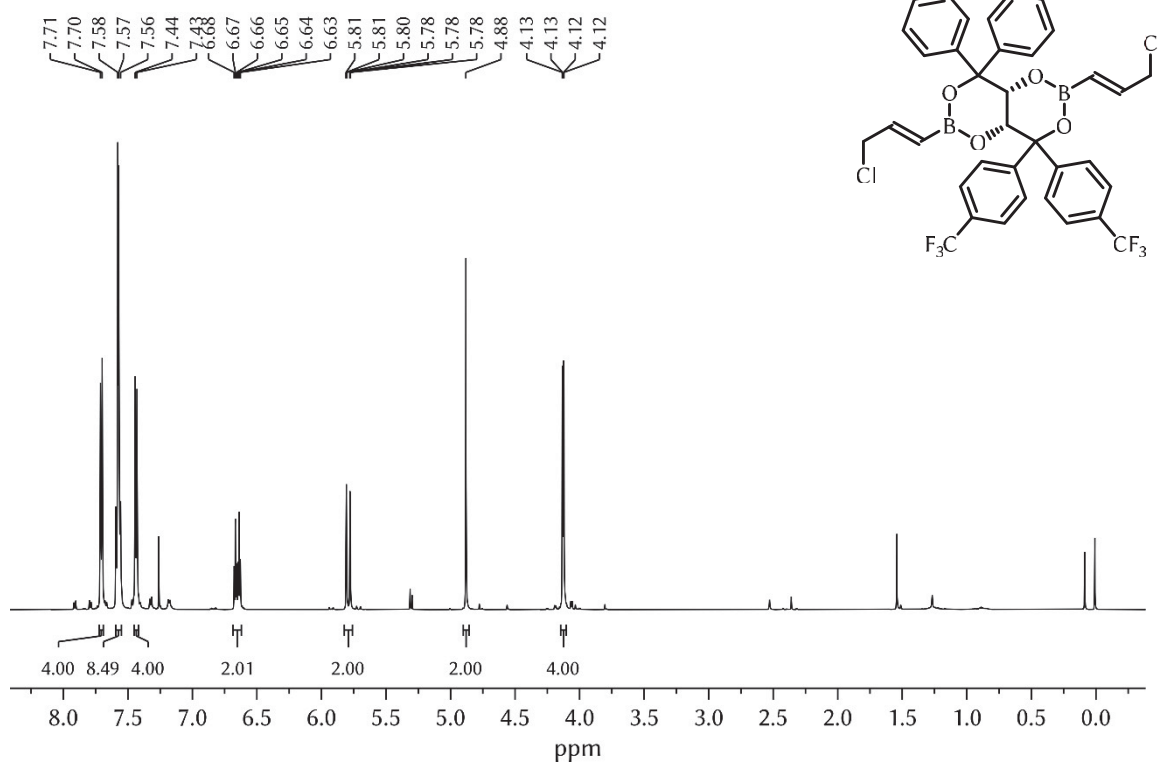


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

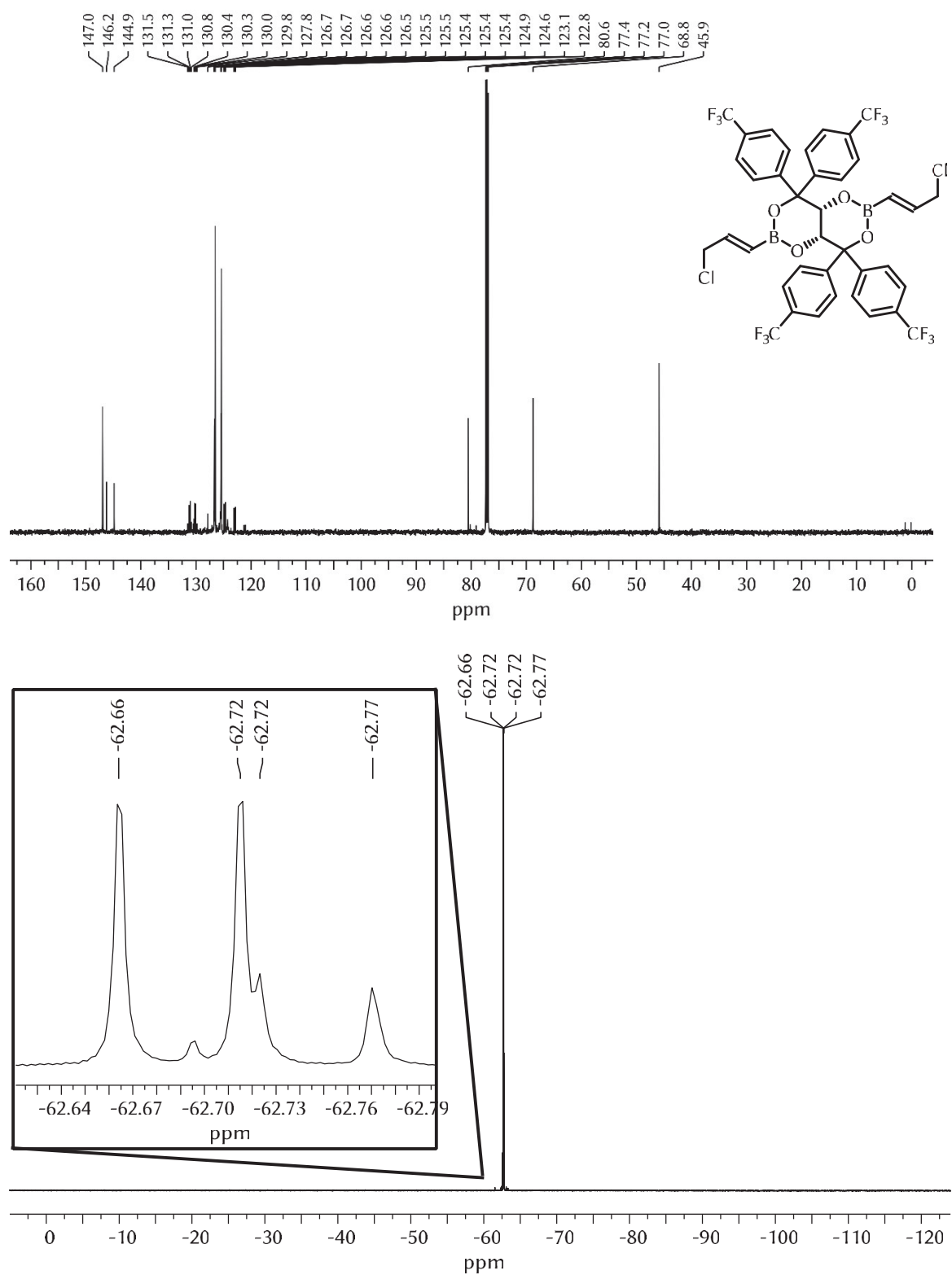


<sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4a*R*,8a*R*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinin[5,4-*d*][1,3,2]-dioxaborinin (**86c**)



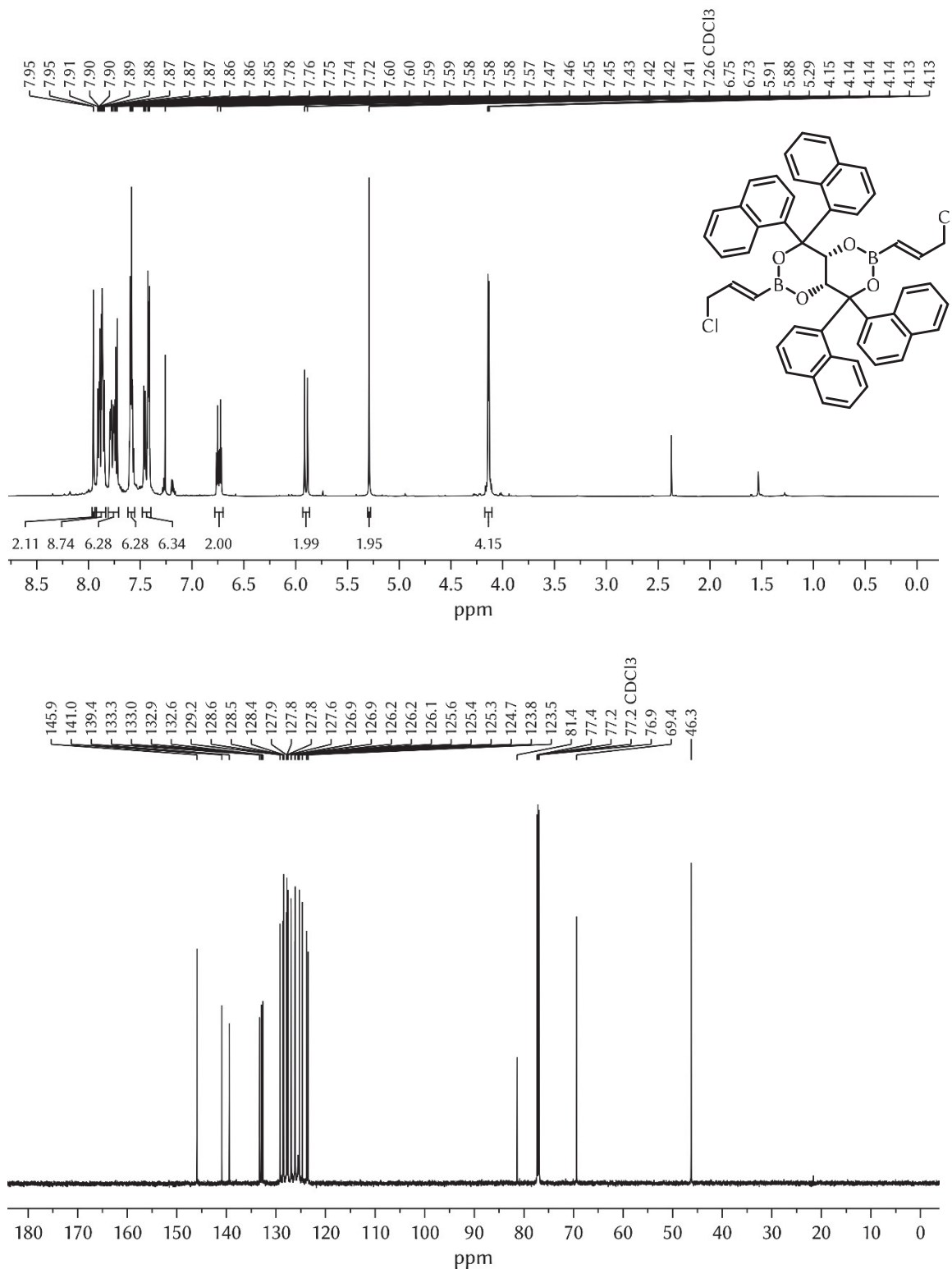
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.



<sup>13</sup>C- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum (151 / 282 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

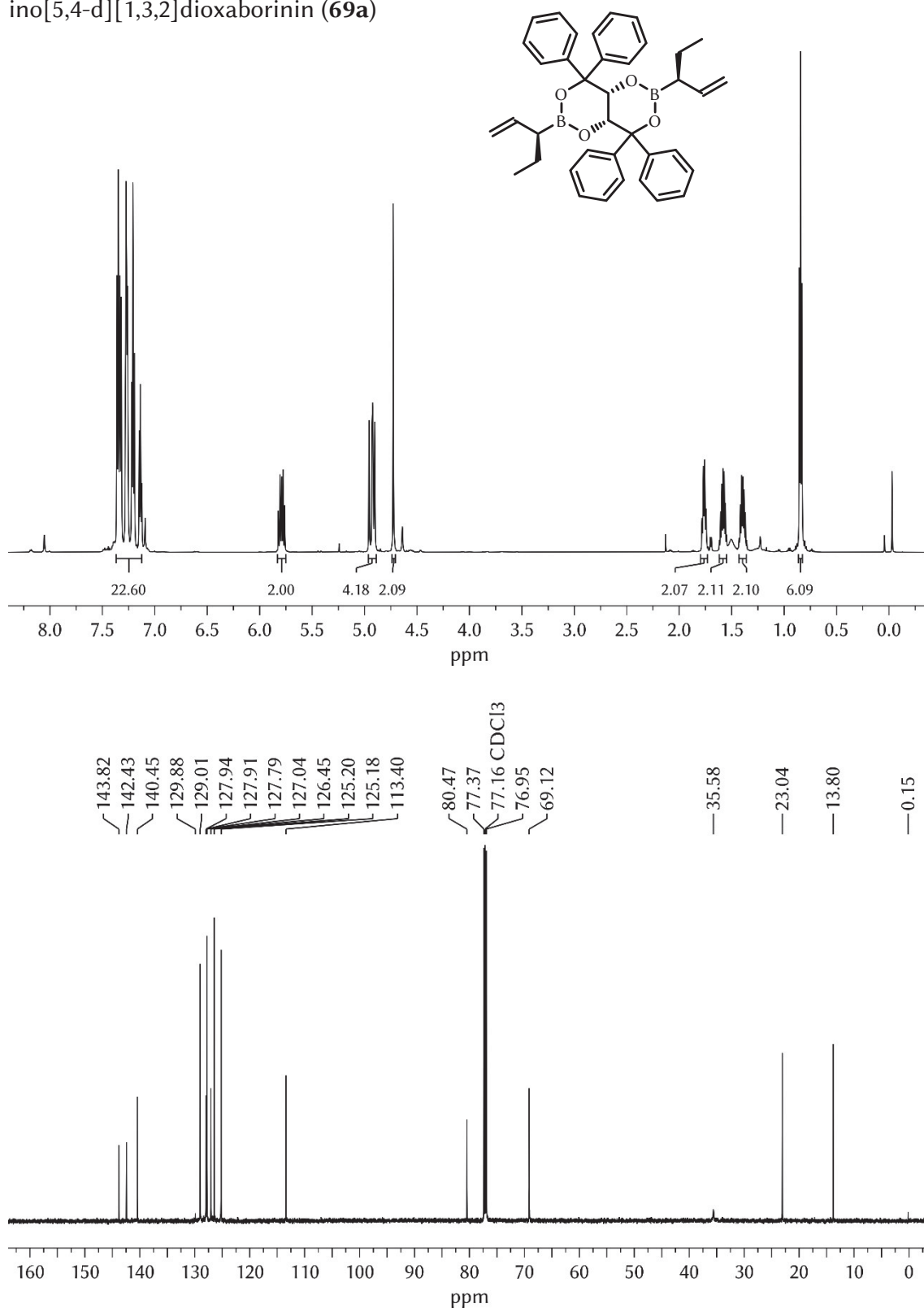


(4*aR*,8*aR*)-2,6-Bis[(*E*)-3-chlorprop-1-en-1-yl]-4,4,8,8-tetra(naphthalen-1-yl)tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**86e**)



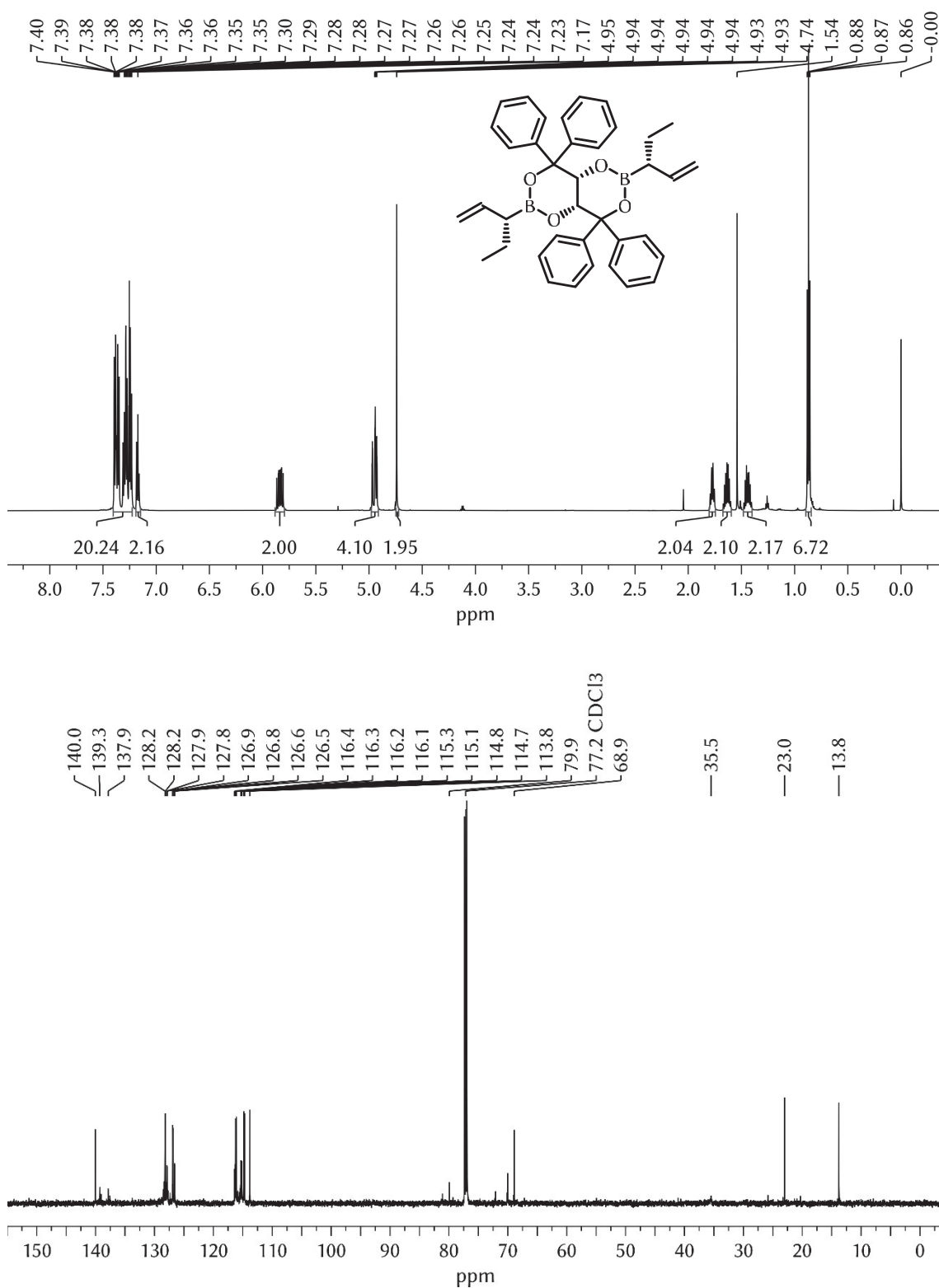
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**69a**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

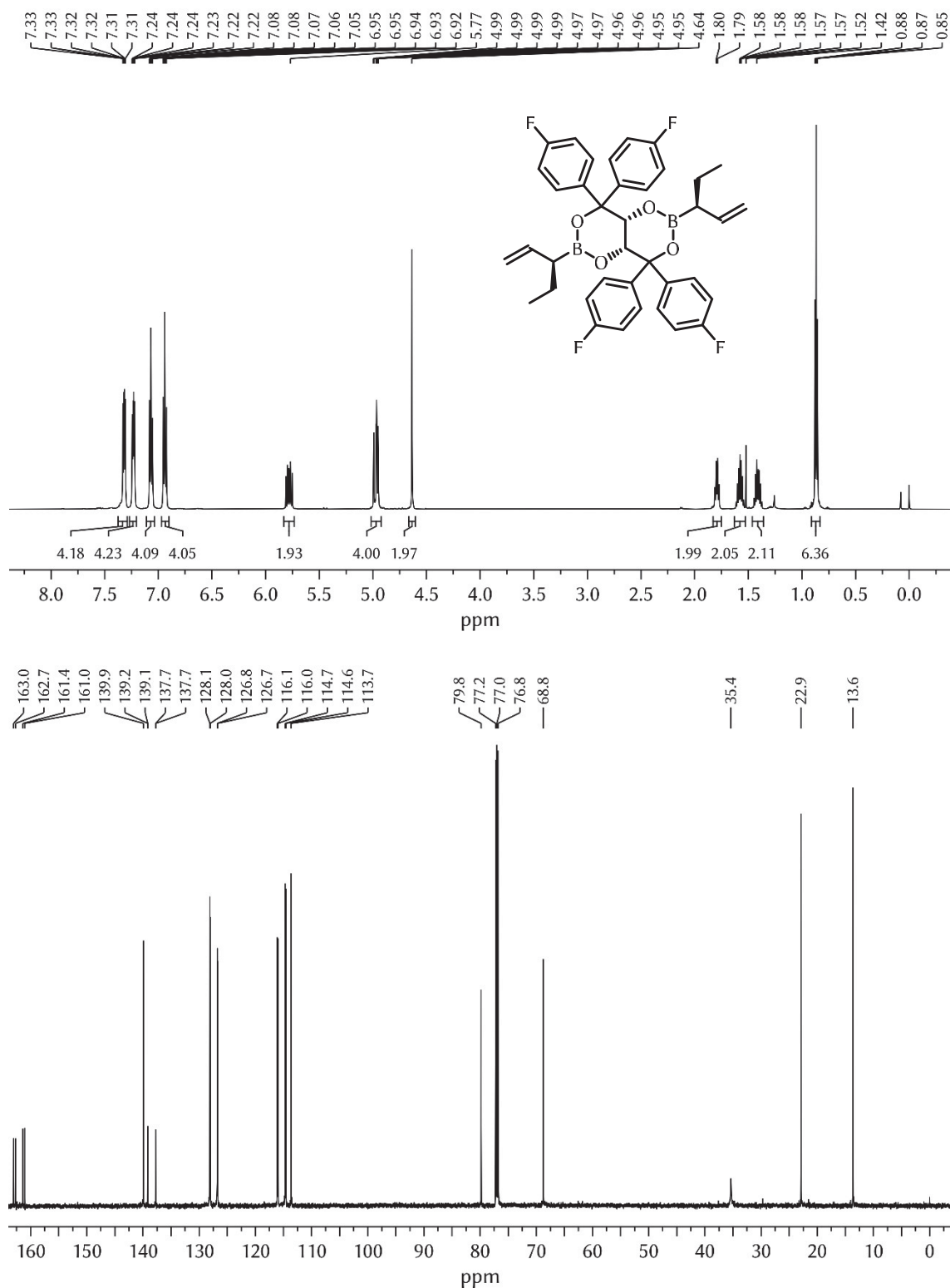
(4*R*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborin-  
ino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**69a**)



$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung.

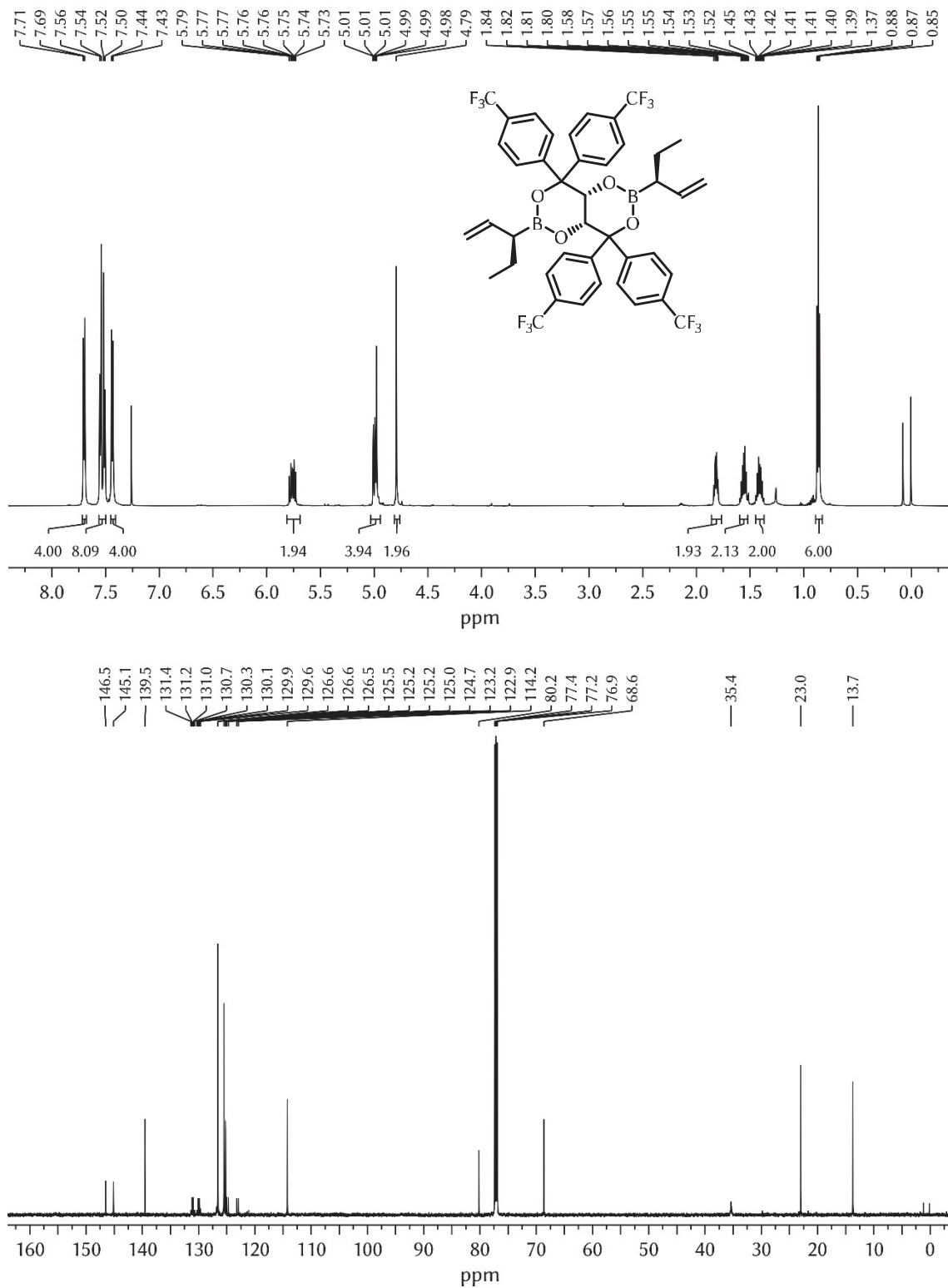


(4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (**69b**)



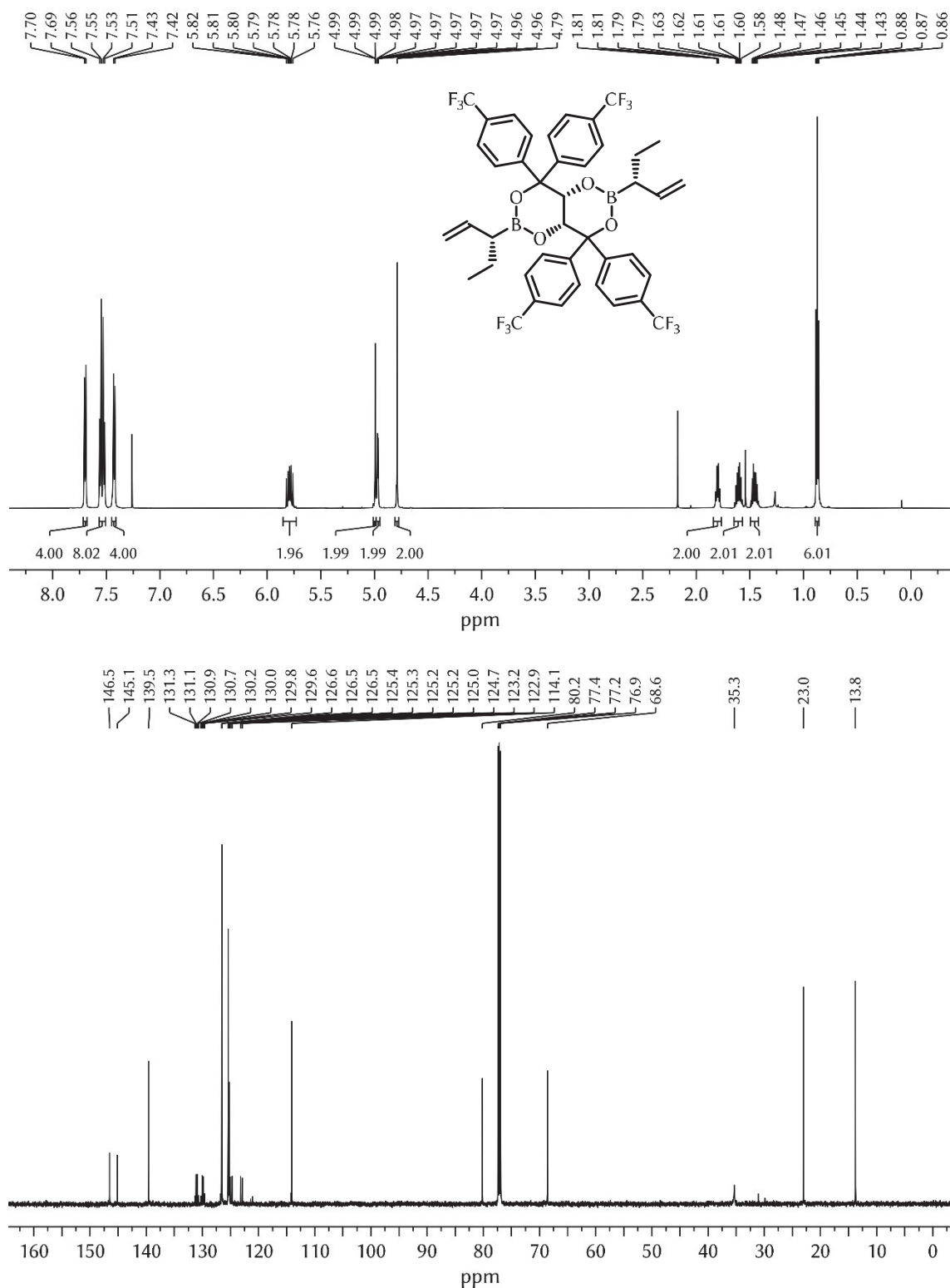
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*R*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*S*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**69c**)



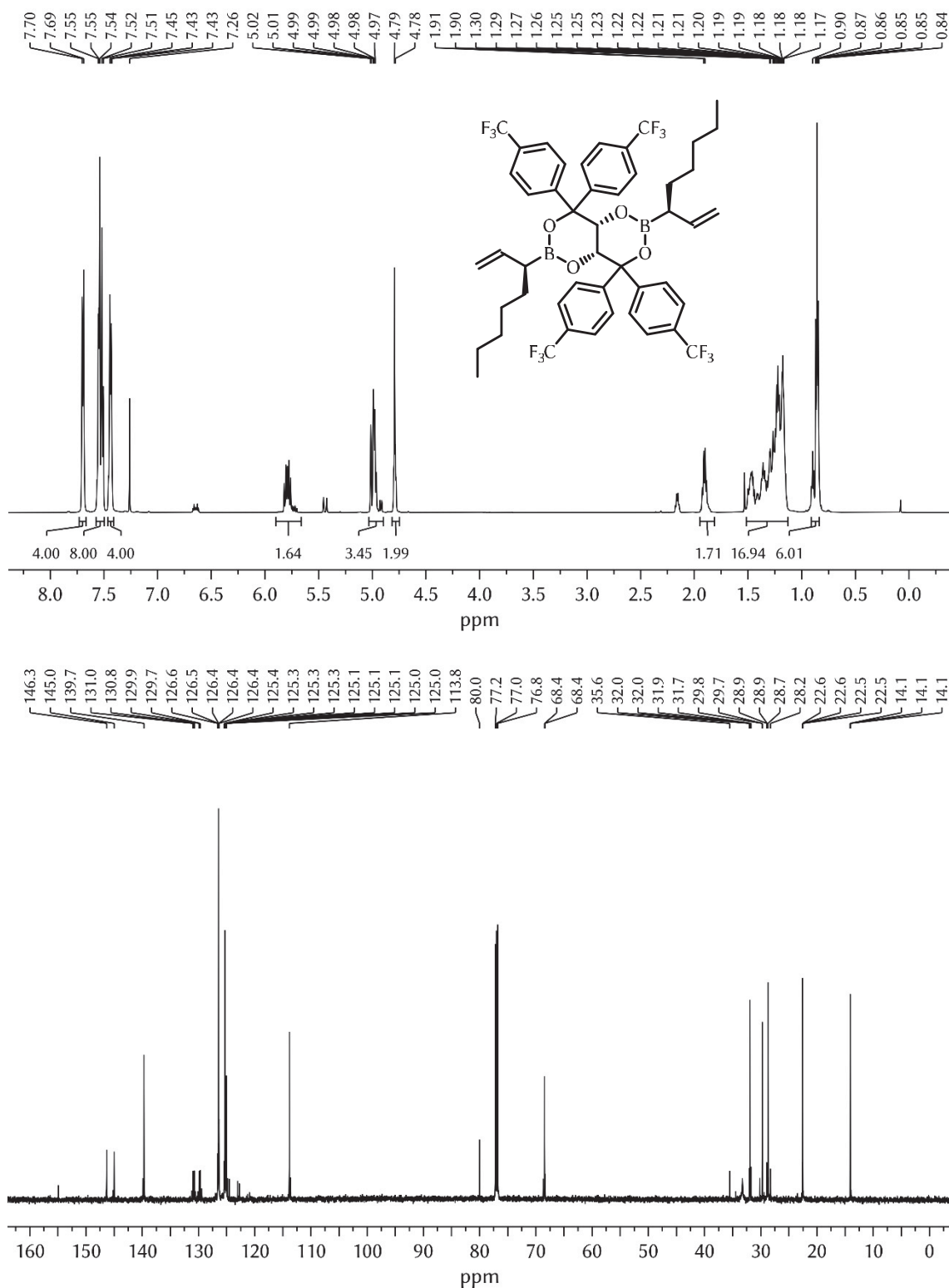
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**69c**)



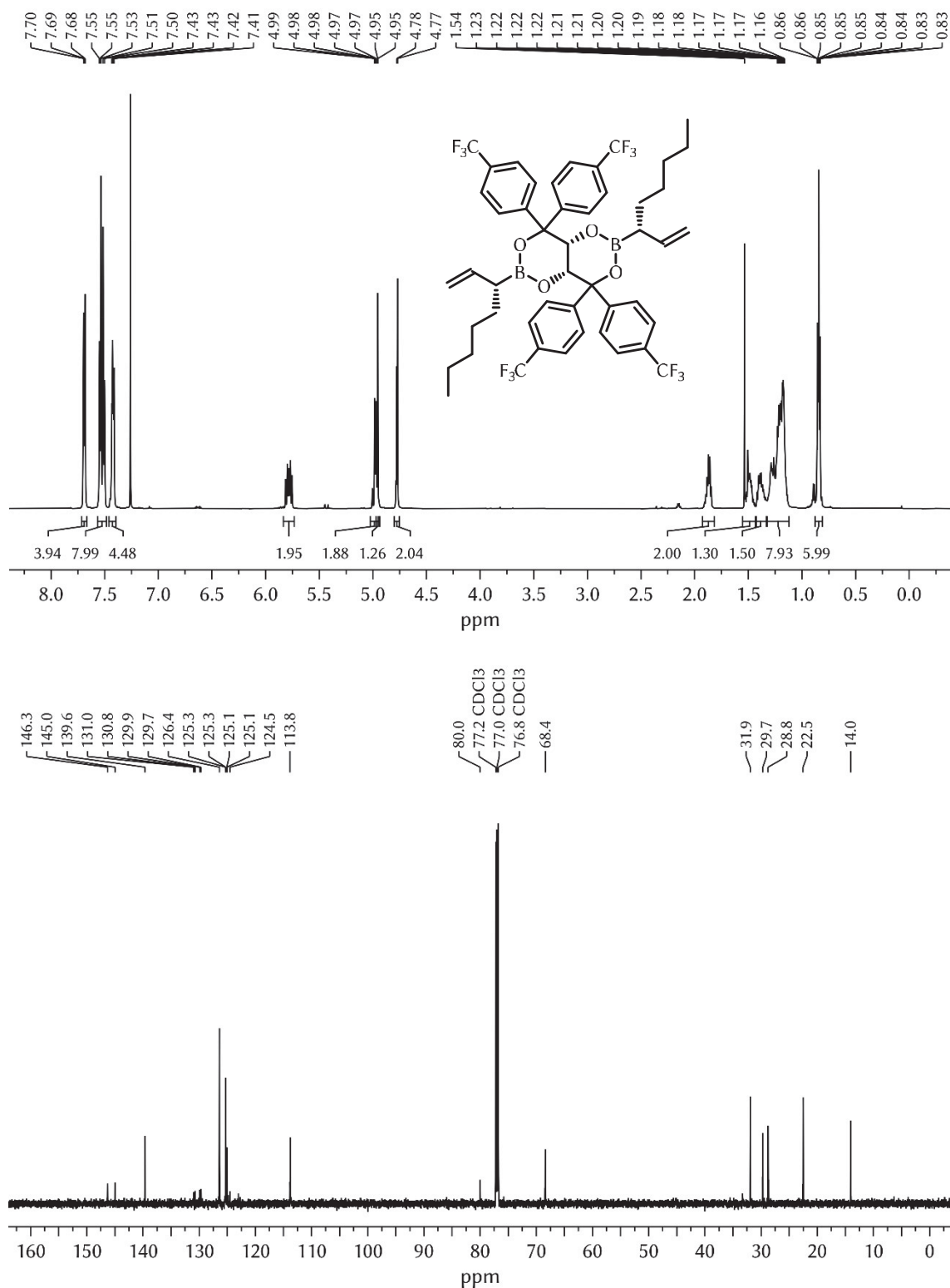
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*R*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*S*)-oct-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**101c**)



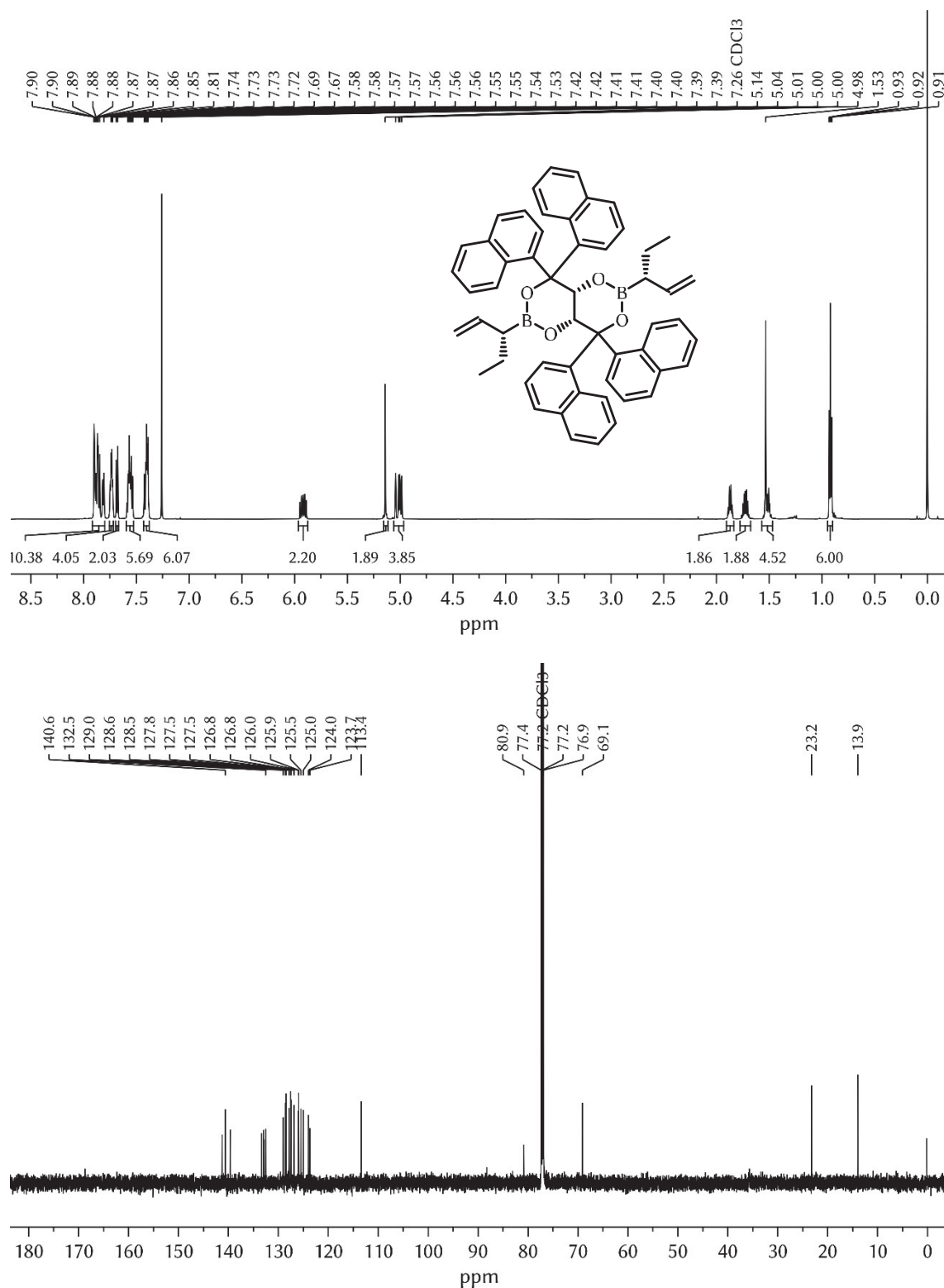
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung.

(4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetra[4-(trifluormethyl)phenyl]-2,6-di[(*R*)-oct-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**101c**)



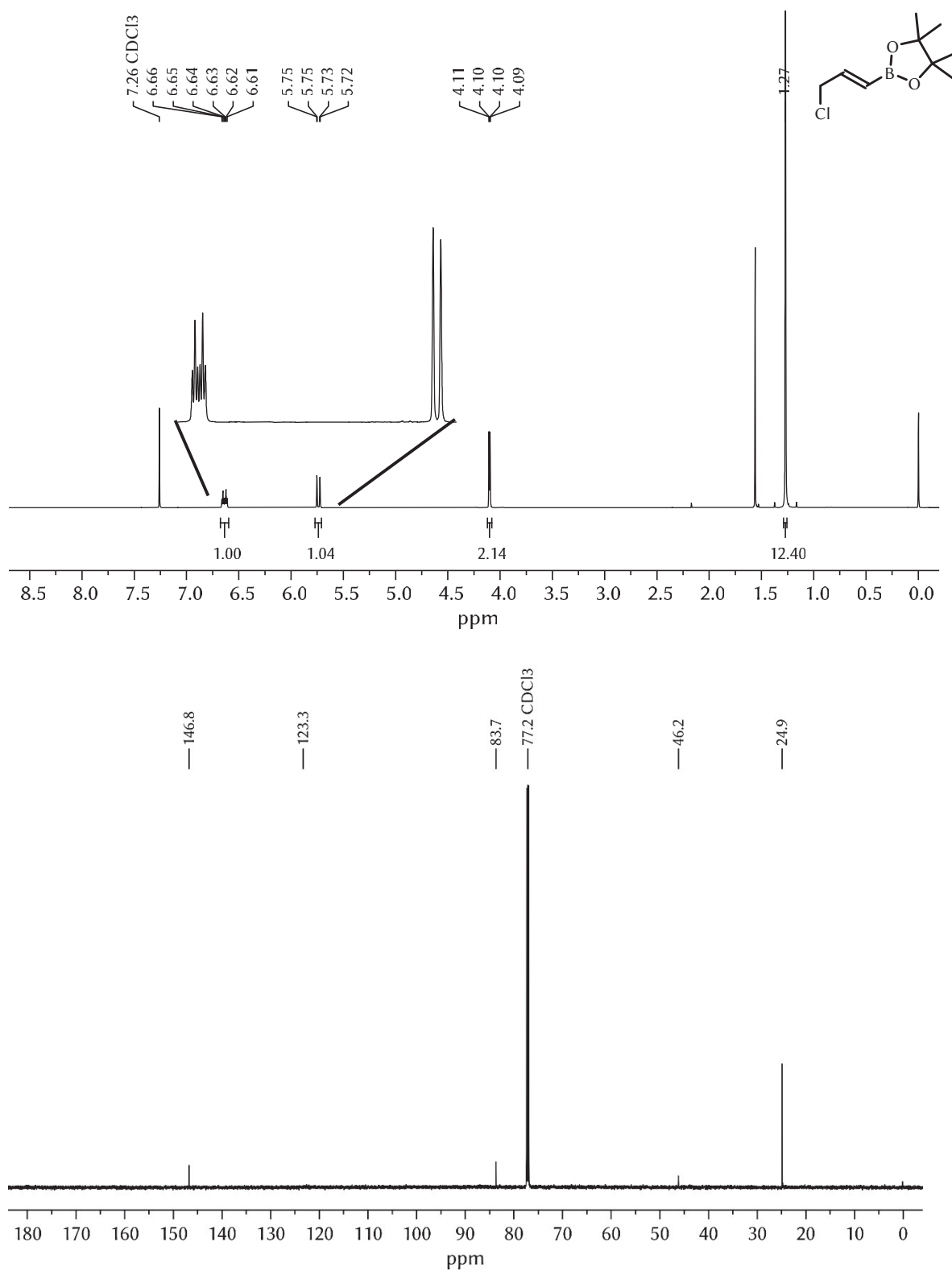
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra(naphthalen-1-yl)-2,6-di[(*R*)-pent-1-en-3-yl]tetrahydro[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (**69e**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

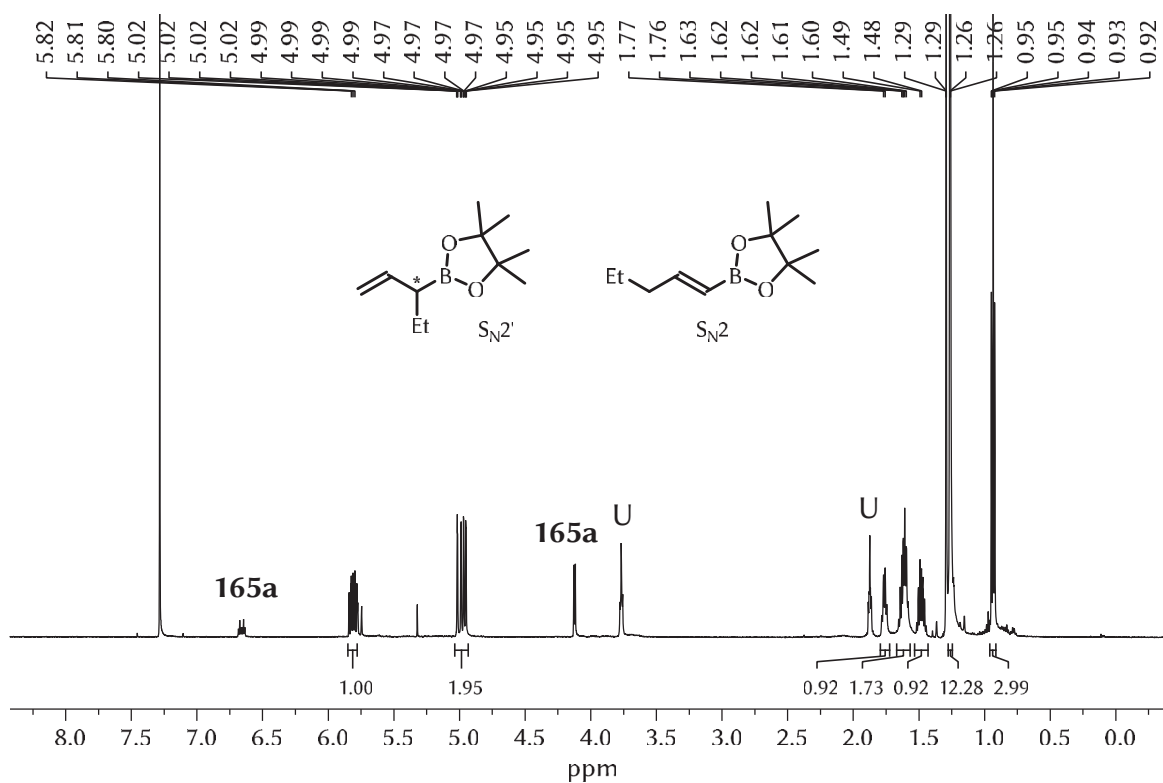
(*E*)-2-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**164**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

2-(Pent-1-en-3-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**82a**) und

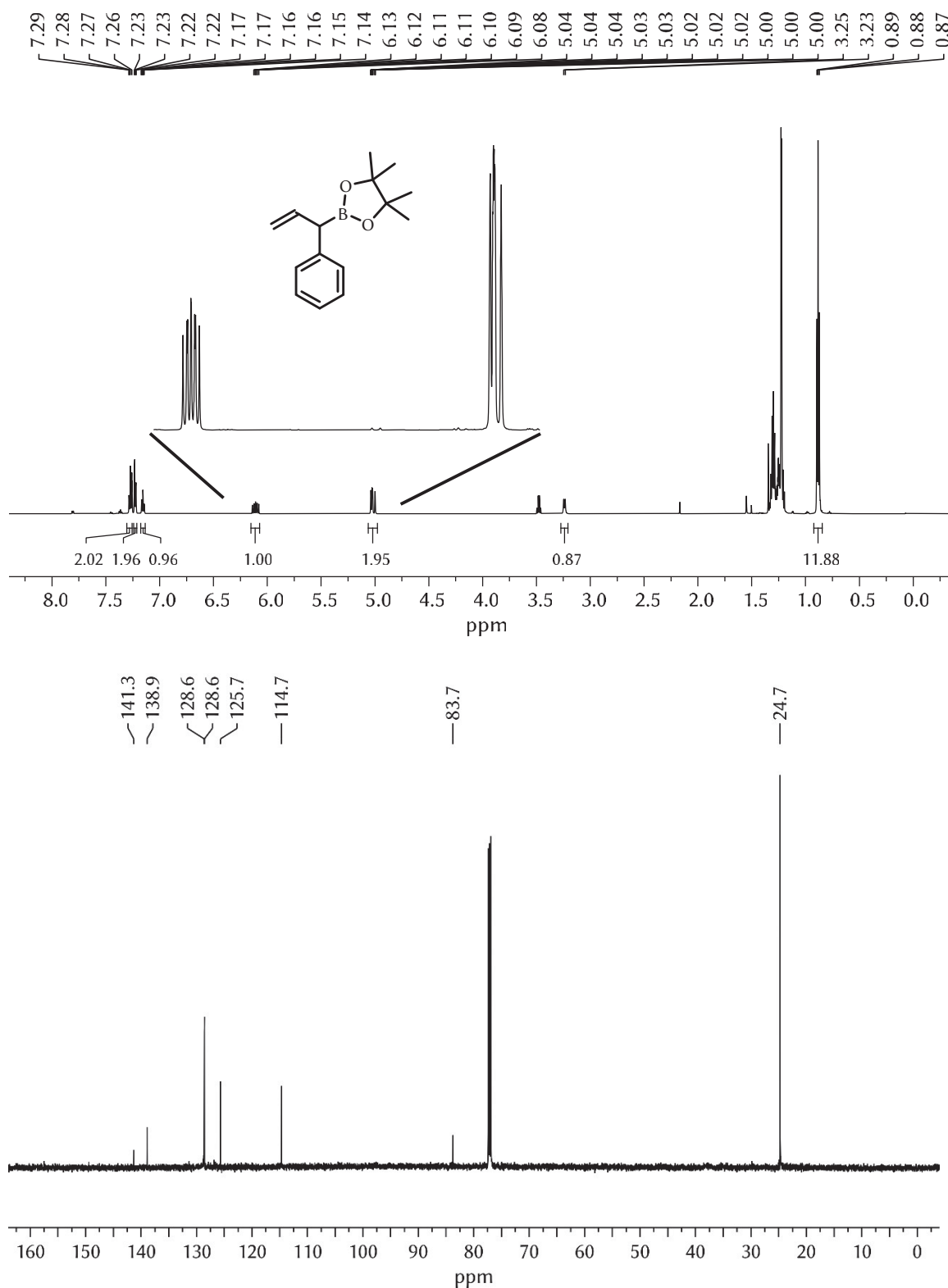
2-(Pent-1-en-1-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**165a**)



$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des  $\text{S}_{\text{N}}2'$ - und  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Produktes (**165a**) sowie einer unbekannten Verunreinigung; im Hochfeld ist keine eindeutige Unterscheidung der unterschiedlichen Produktsignale gelungen.

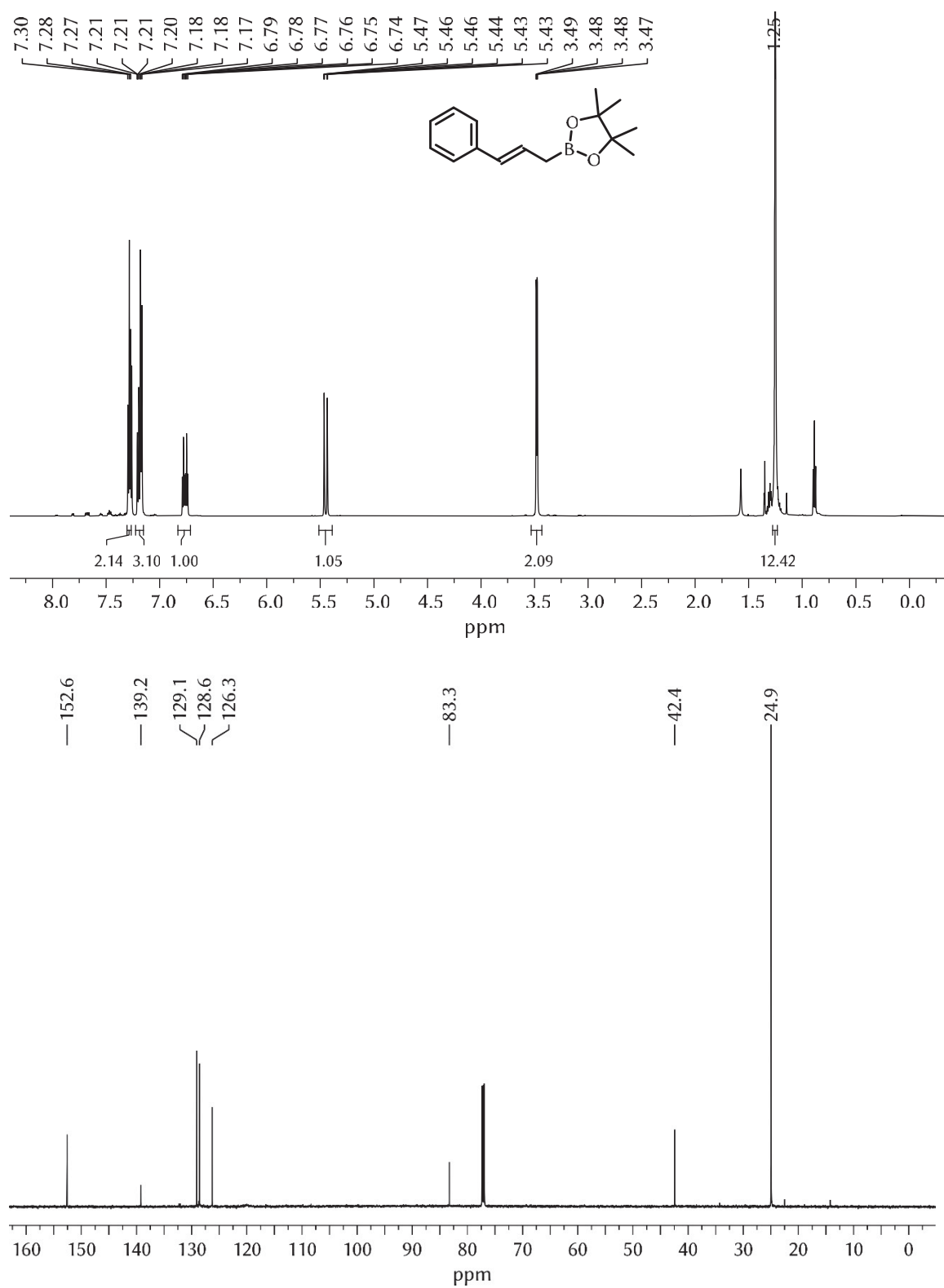


4,4,5,5-Tetramethyl-2-(1-Phenylprop-1-en-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**82h**)



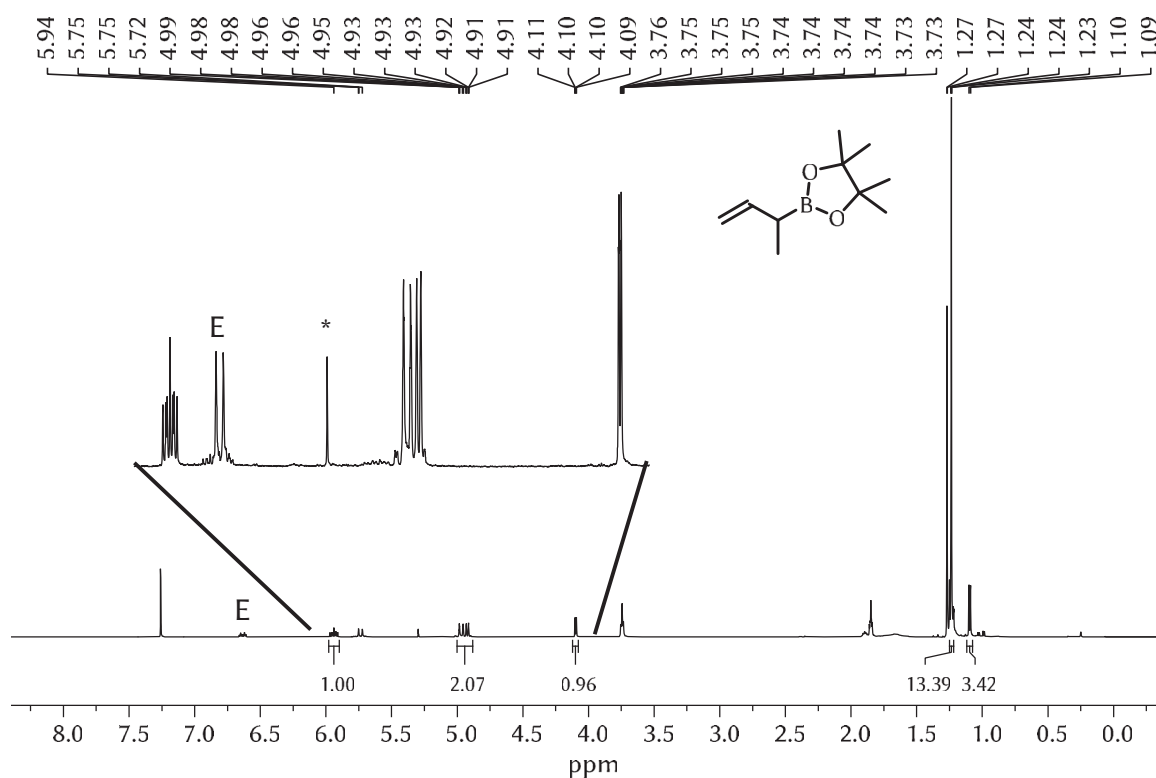
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(3-Phenylprop-1-en-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**165h**)

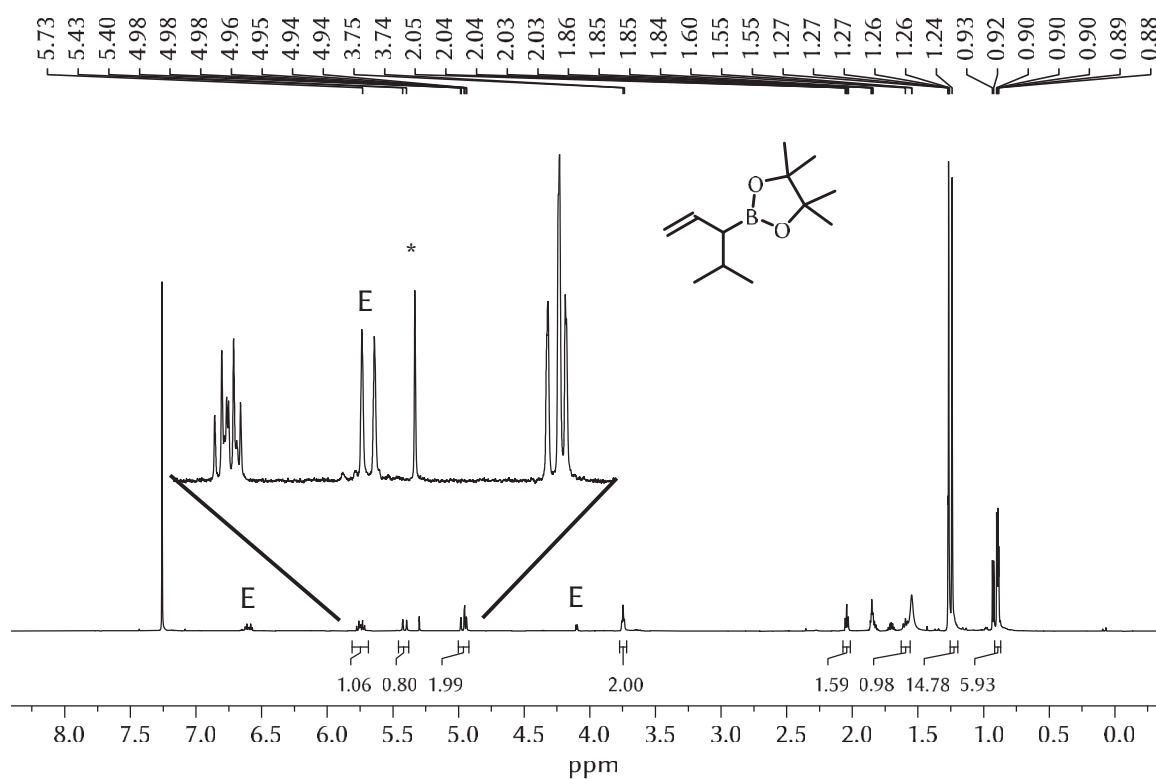


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

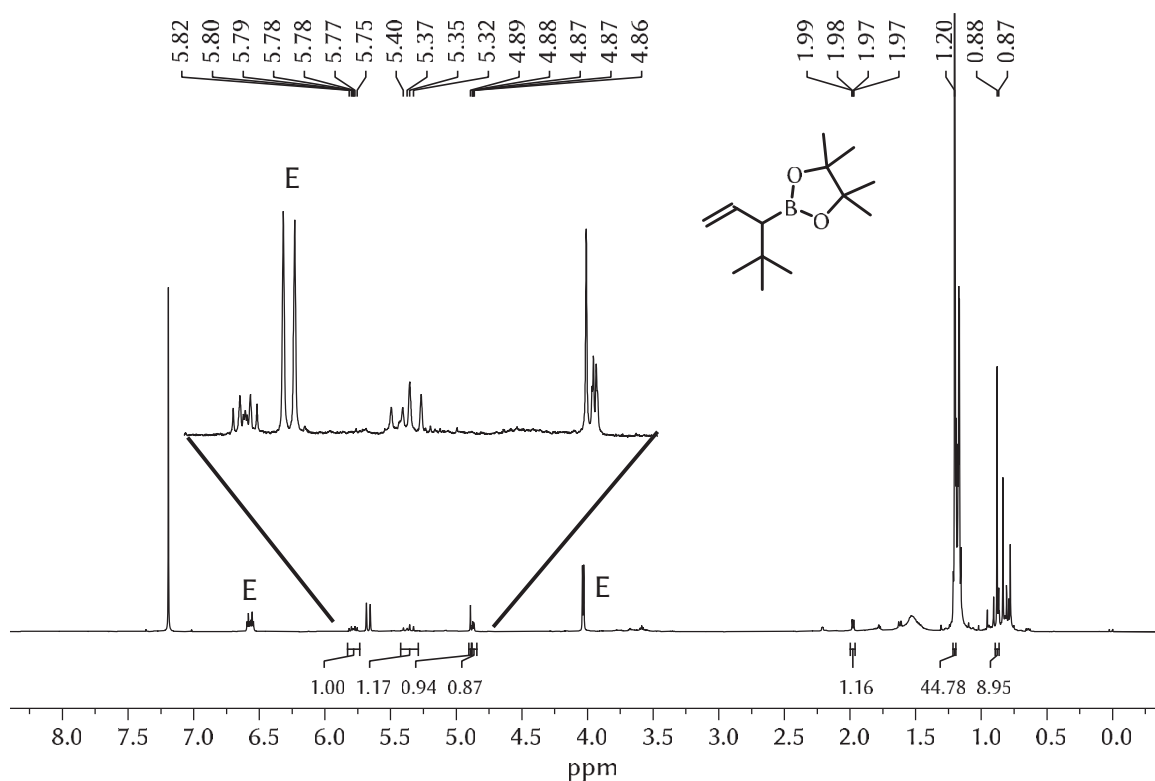
2-(But-3-en-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**82b**)



4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-methylpent-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**82c**)

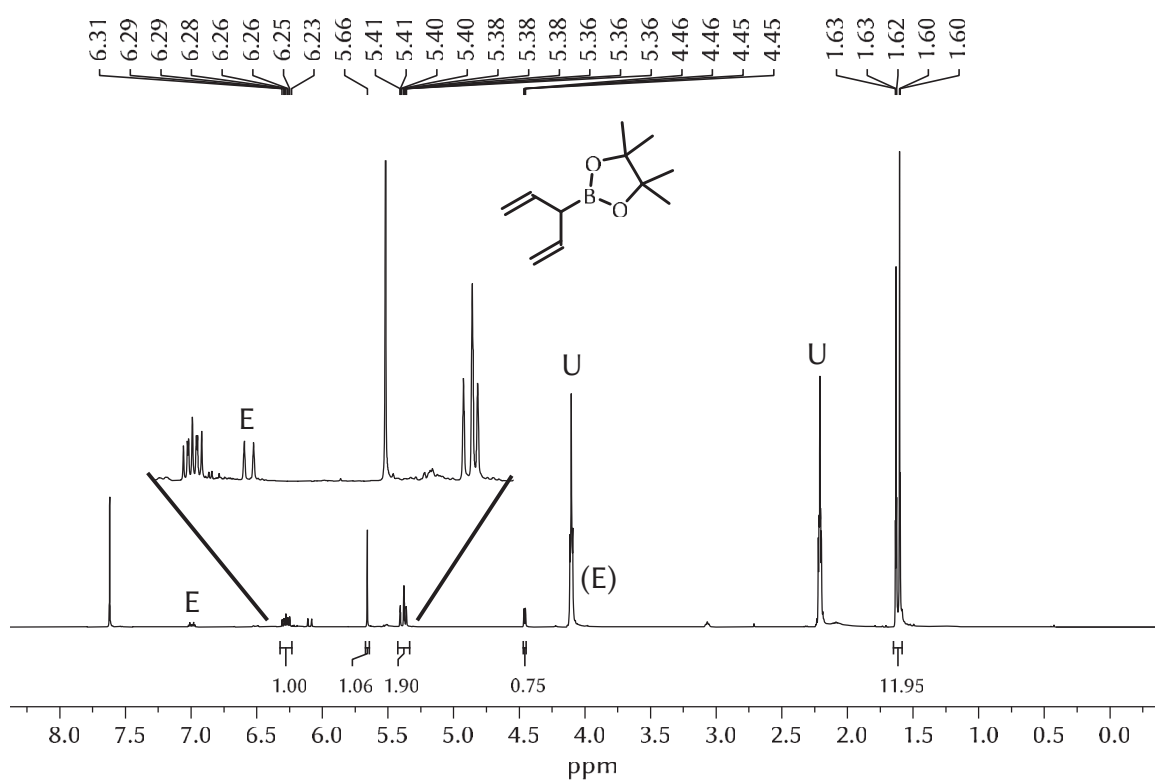


4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4,4-dimethylpent-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**82d**)



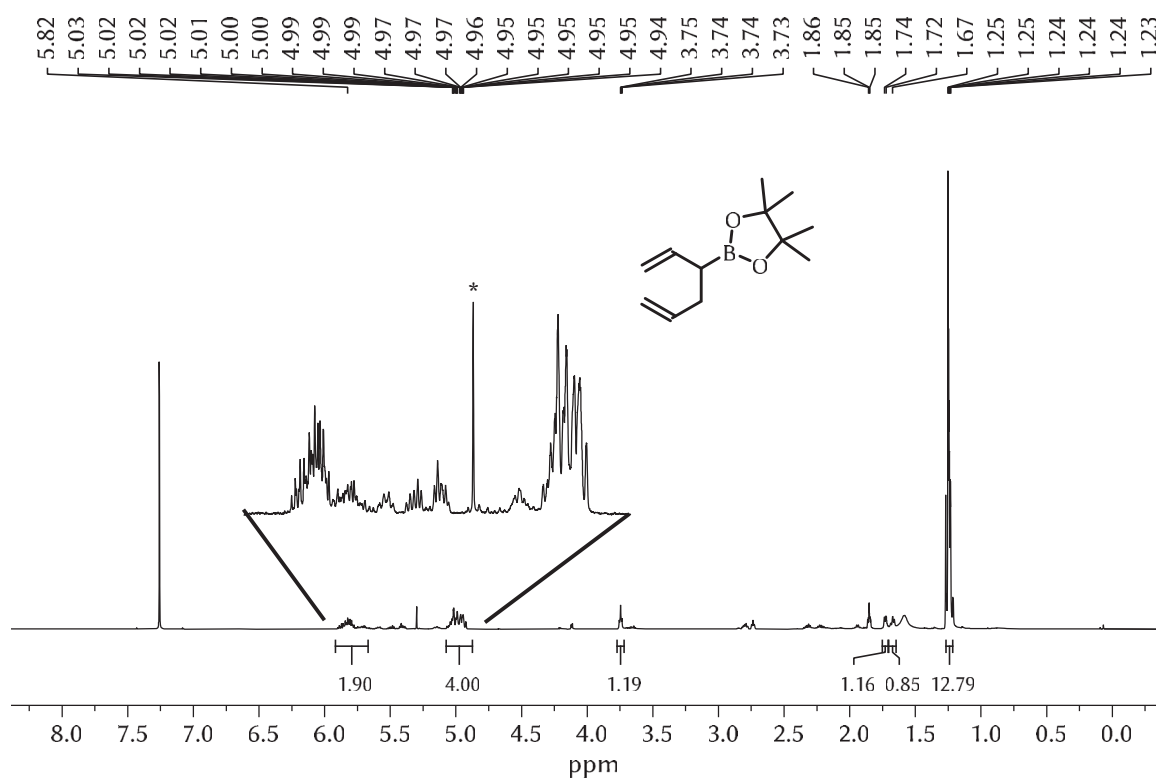
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung und dem Edukt **164** (E).

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(penta-1,4-dien-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**82e**)



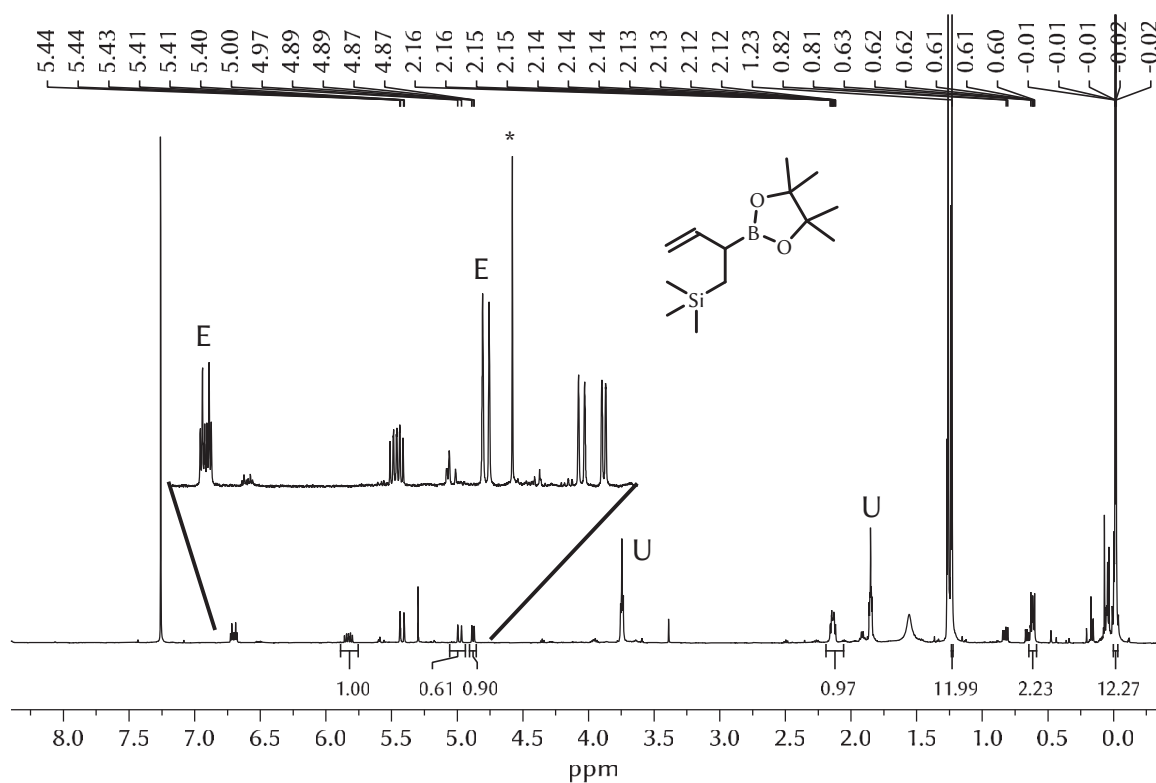
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung, dem Edukt **164** (E) sowie einer unbekannten Verunreinigung (U).

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(hexa-1,5-dien-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan (**82f**)



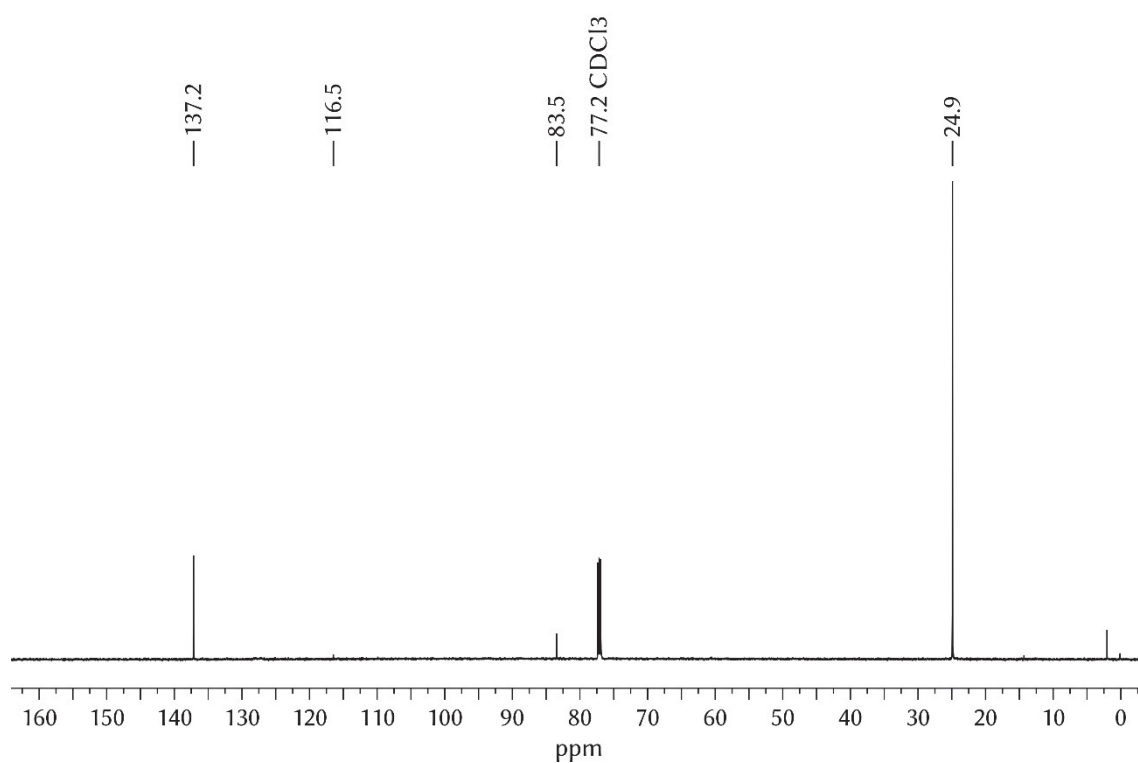
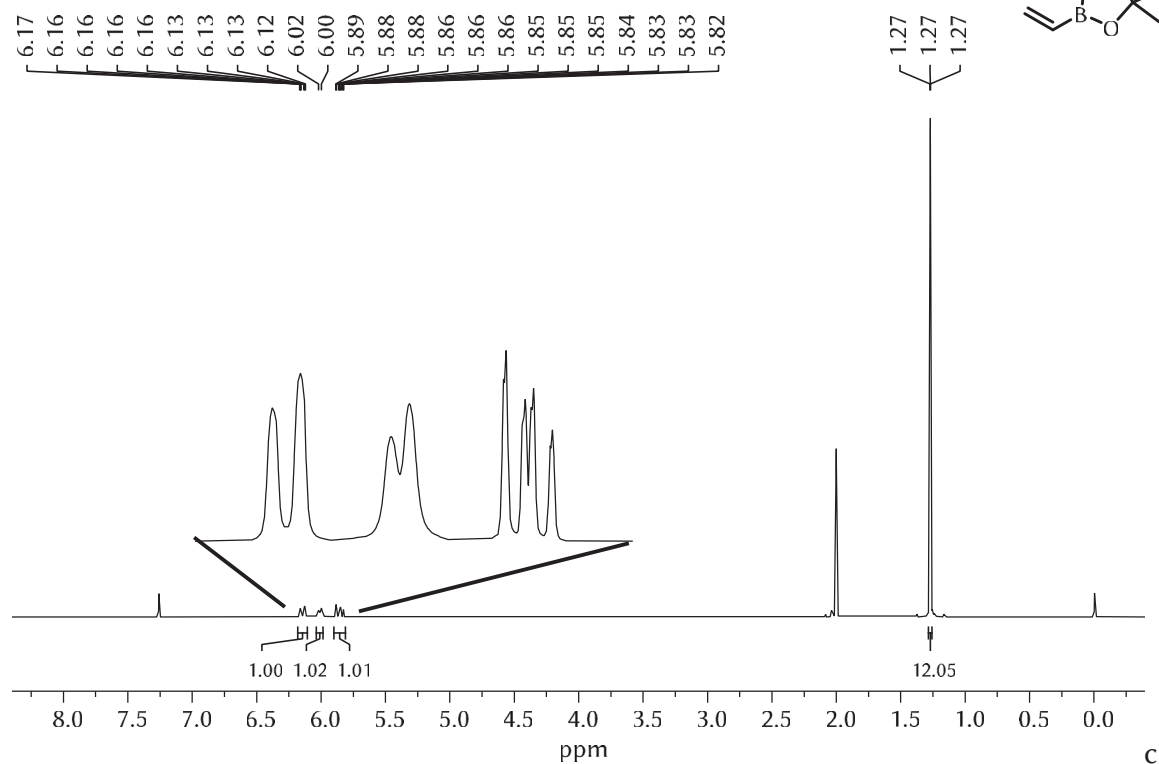
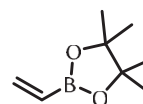
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung und Dichlormethan (\*).

Trimethyl(2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)but-3-en-1-yl)silan (**82g**)



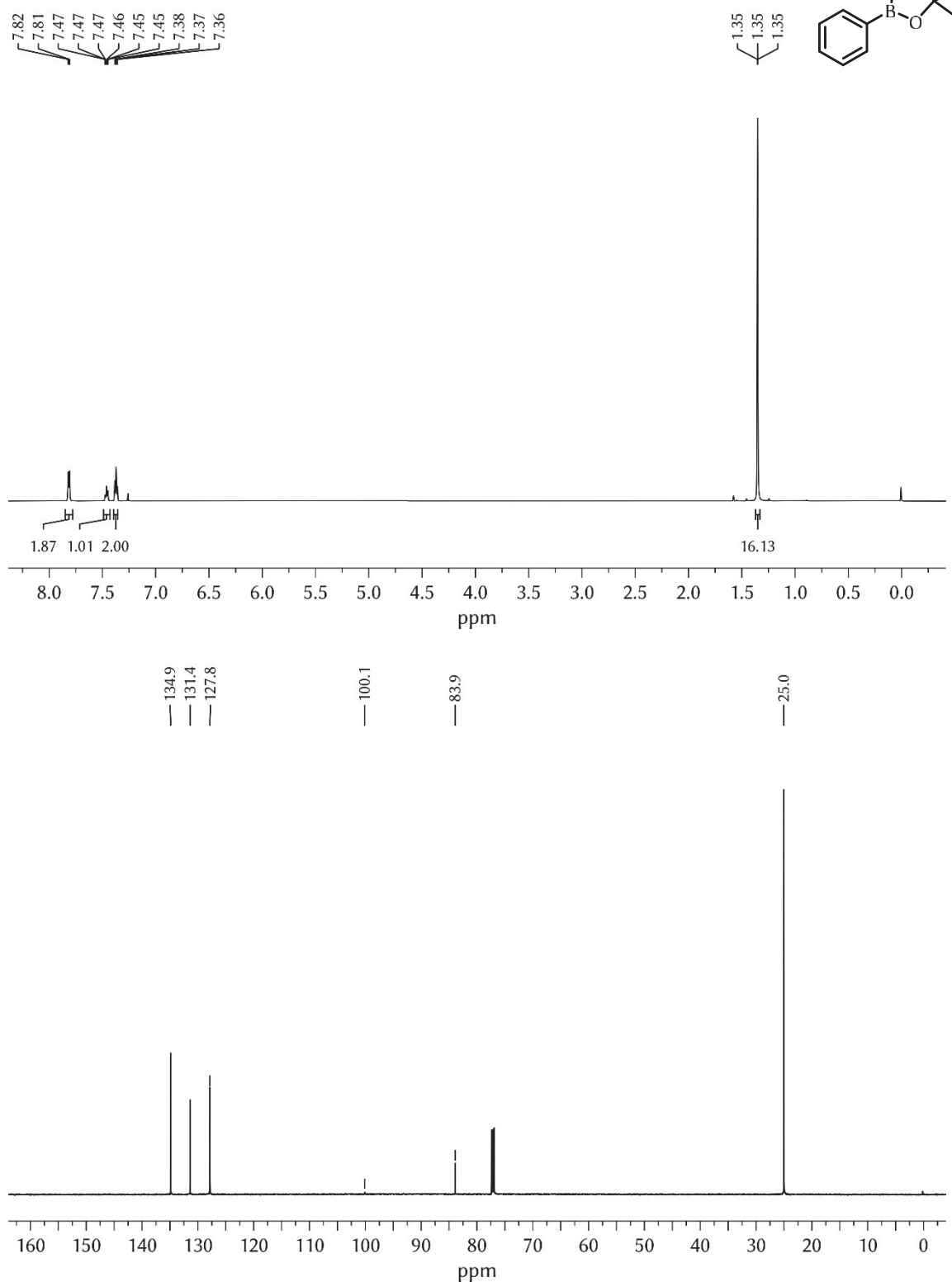
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung und dem Edukt **164** und Dichlormethan (\*) sowie einer unbekannten Verunreinigung (U).

2-Vinyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**174**)



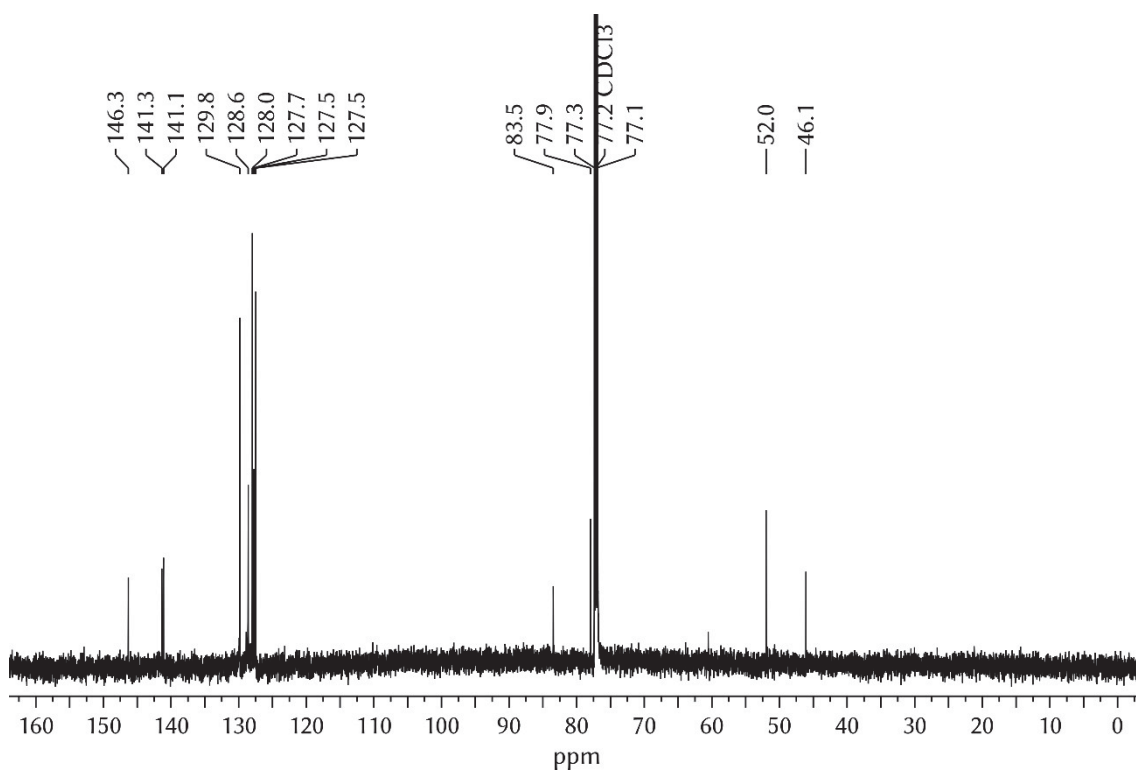
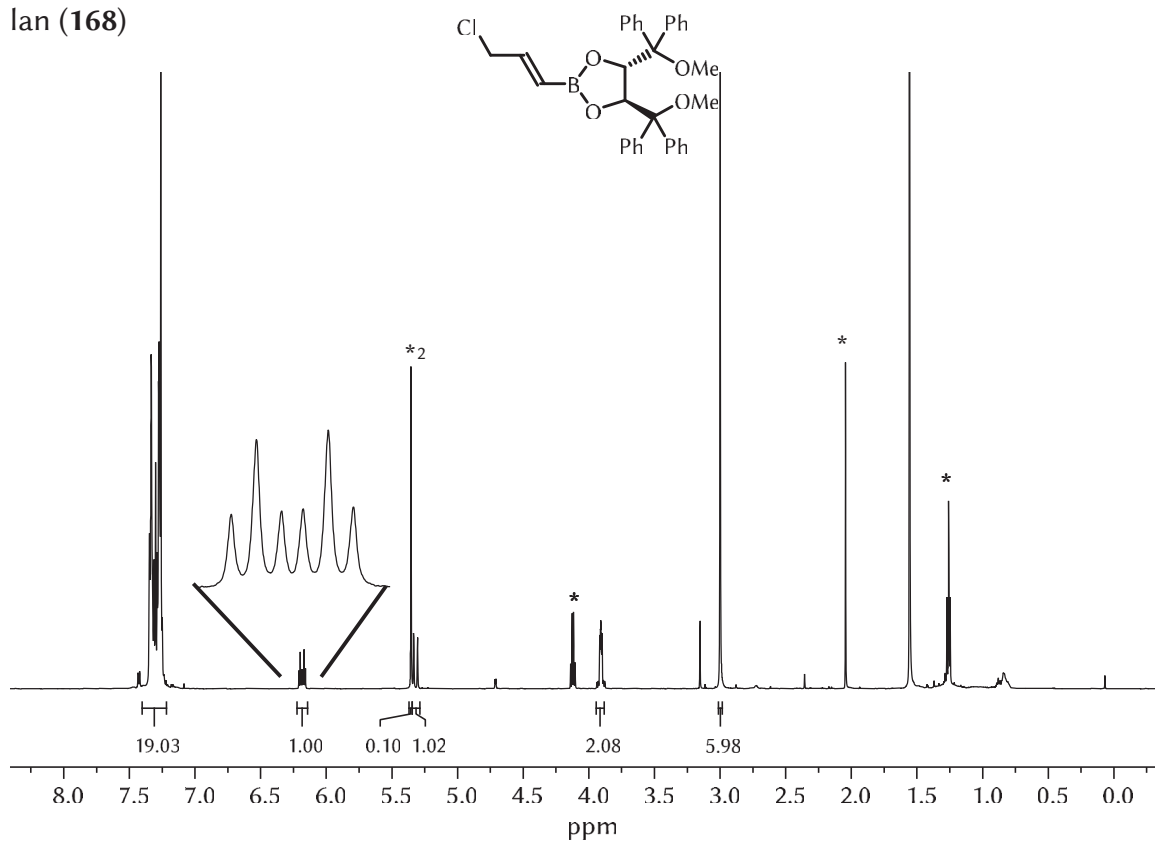
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

2-Phenyl-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**179**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

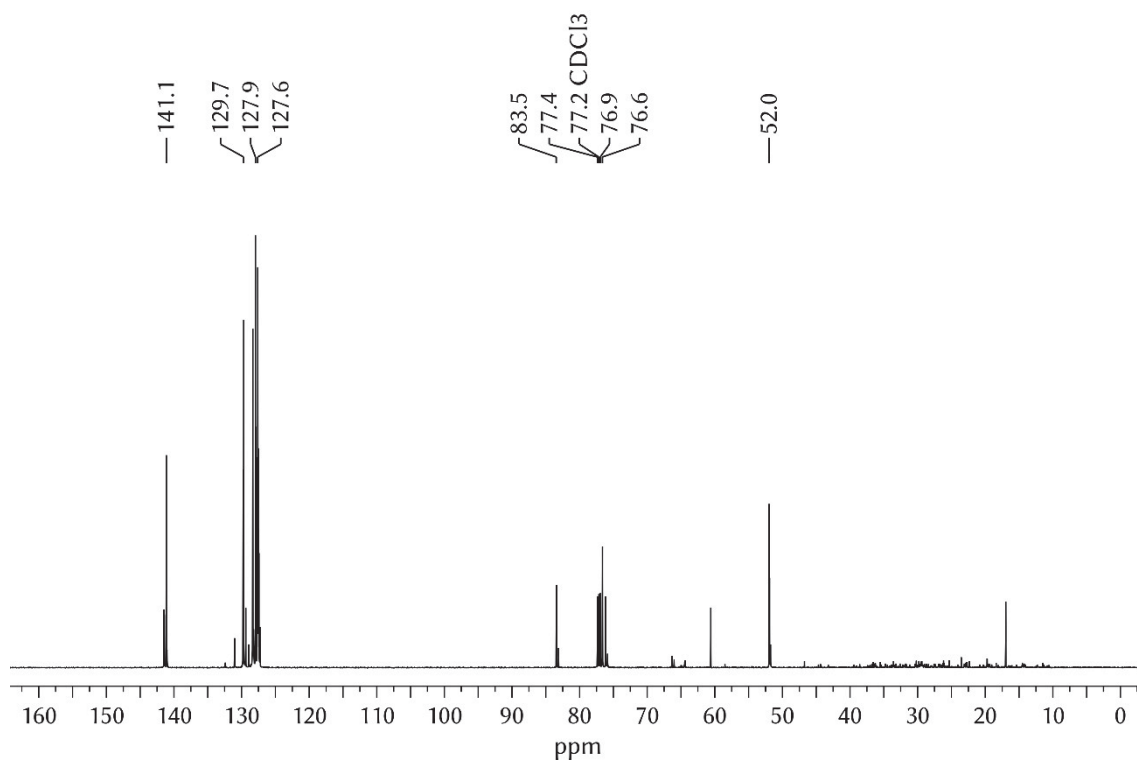
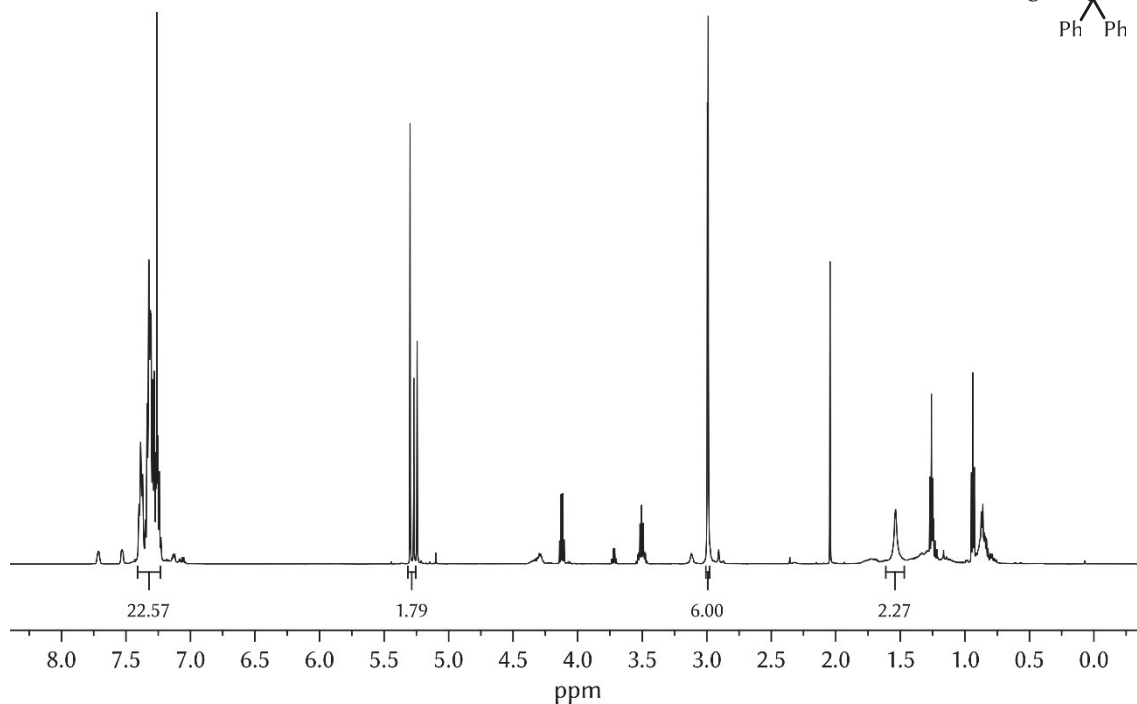
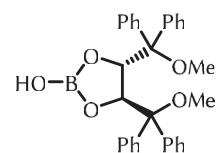
(4*S*,5*S*)-2-[(*E*)-3-Chlorprop-1-en-1-yl]-4,5-bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan (**168**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung sowie Essigsäureethylester (\*) und Dichlormethan (\*<sup>2</sup>).

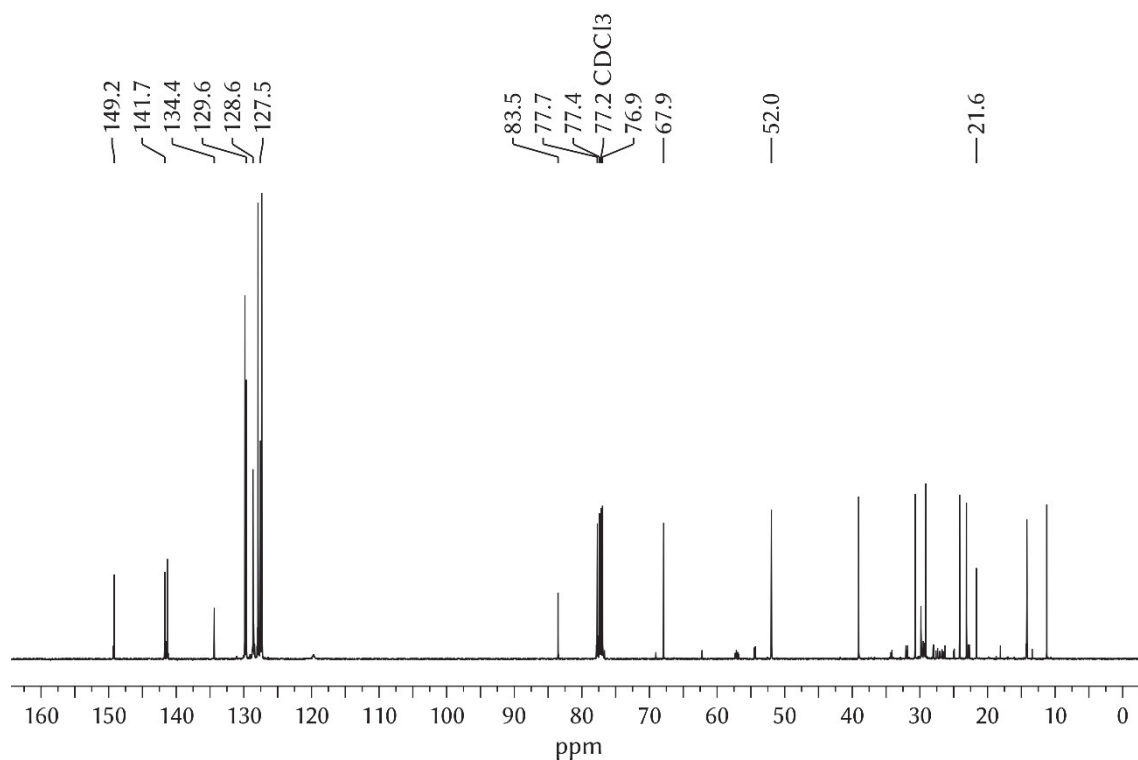
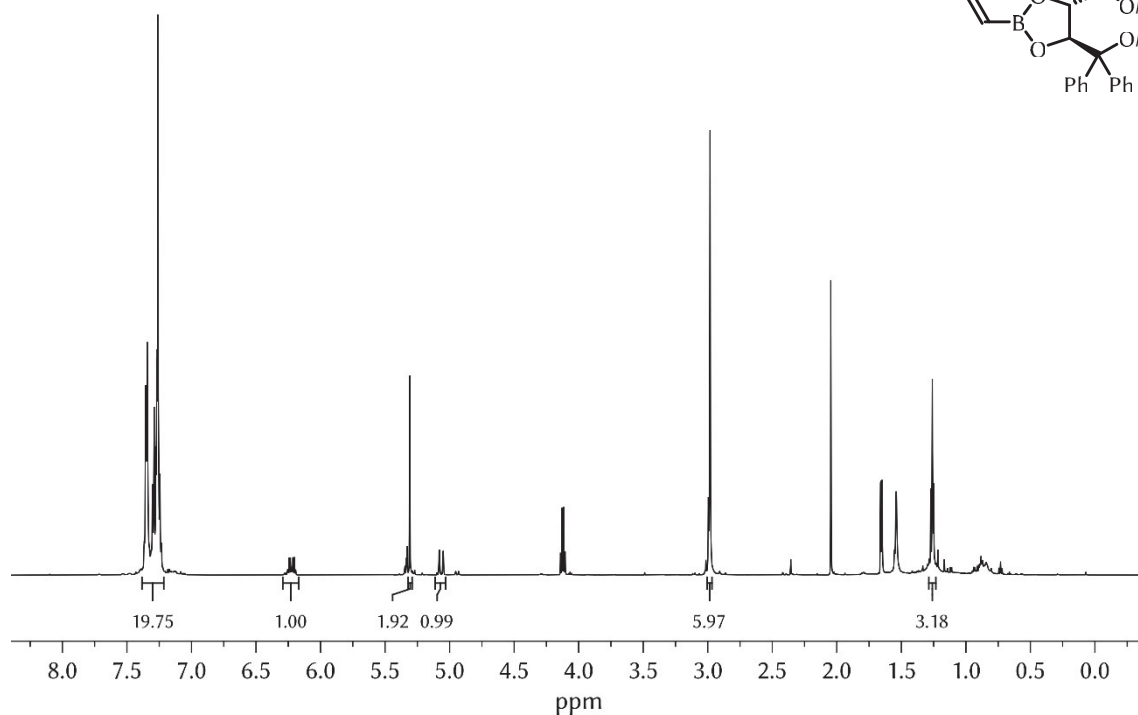
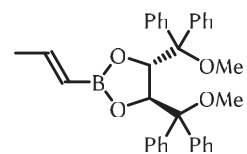


(4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan-2-ol (**169**)



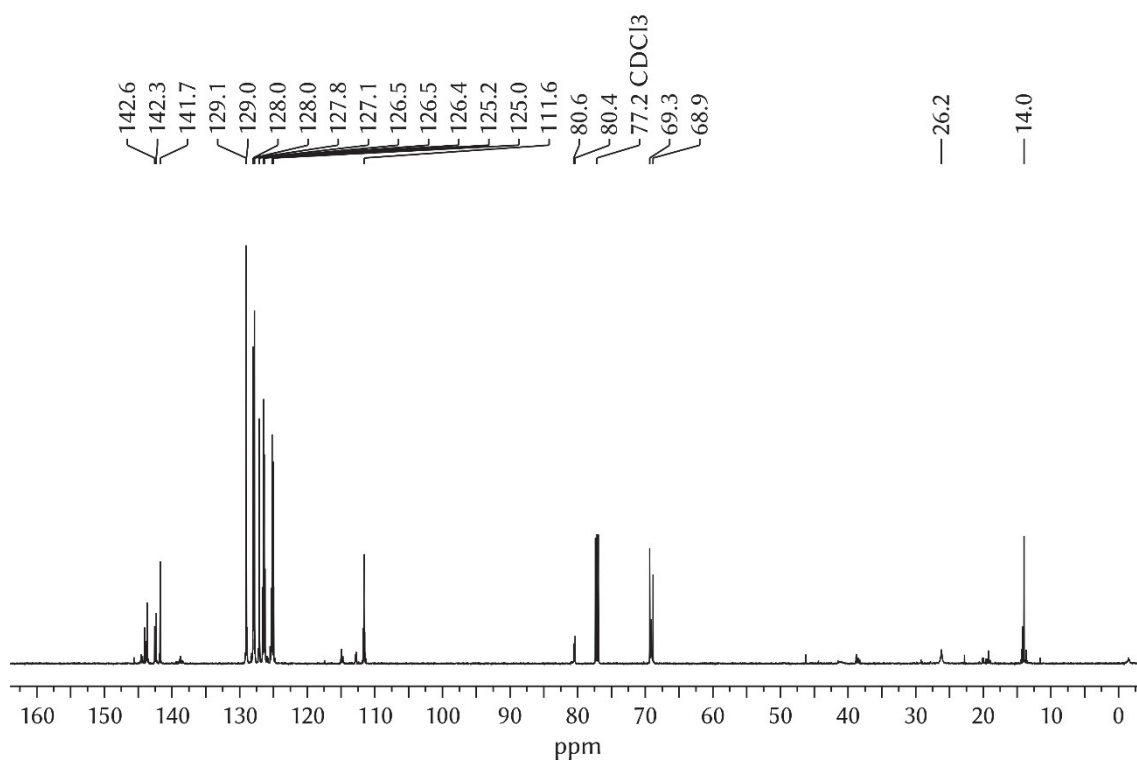
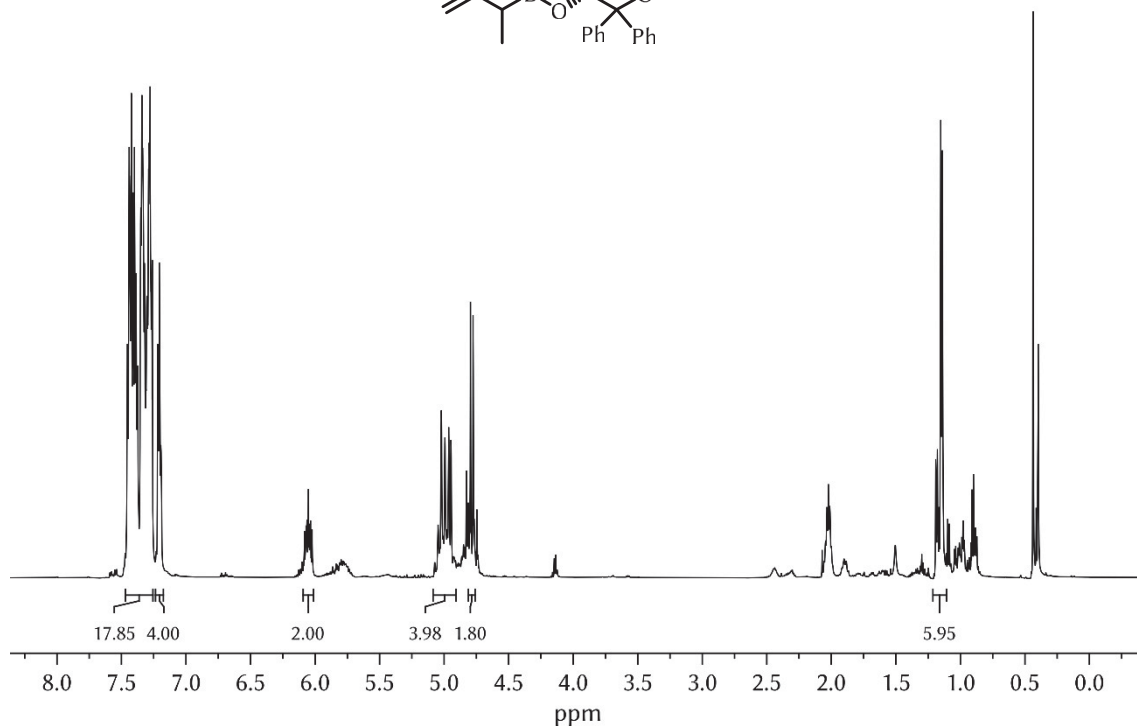
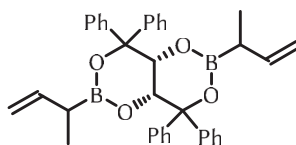
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung.

(4*S*,5*S*)-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-[(*E*)-prop-1-en-1-yl]-1,3,2-dioxaborolan (**170**)



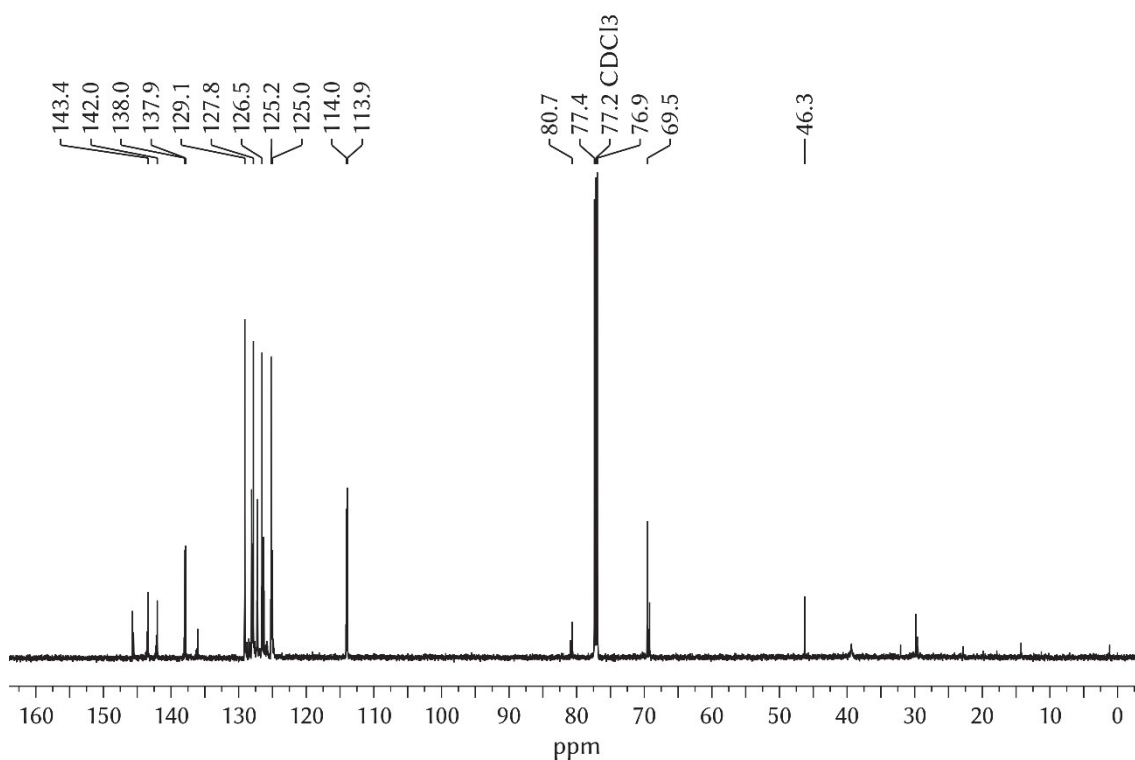
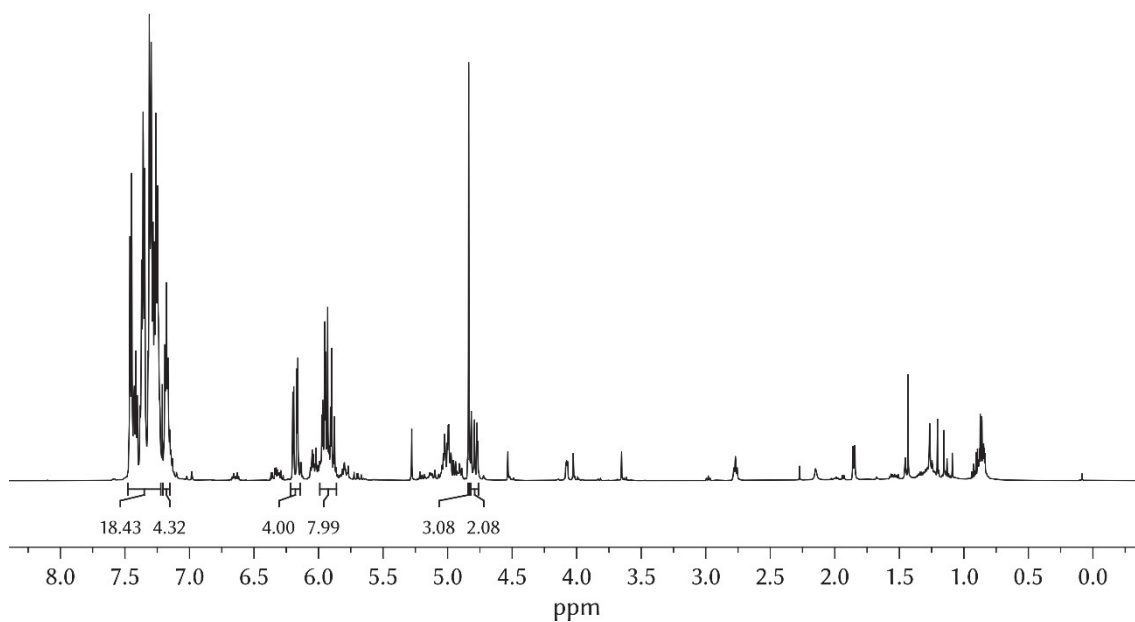
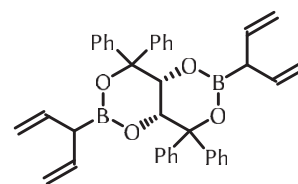
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung.

(4*aR*,8*aR*)-2,6-Di(but-3-en-2-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (**167b**)



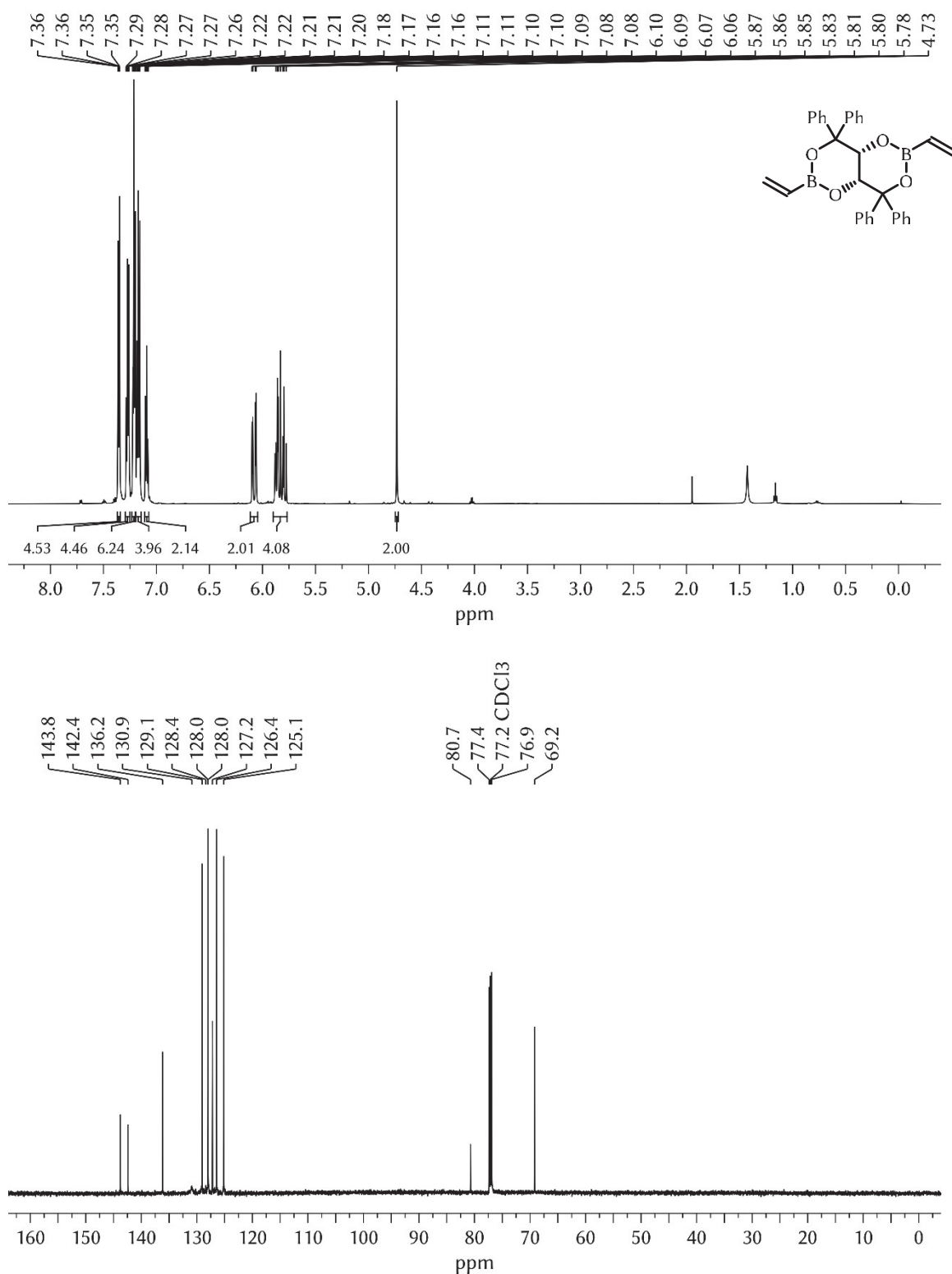
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*aR*,8*aR*)-2,6-Di(penta-1,4-dien-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin (**167e**) und Verunreinigungen



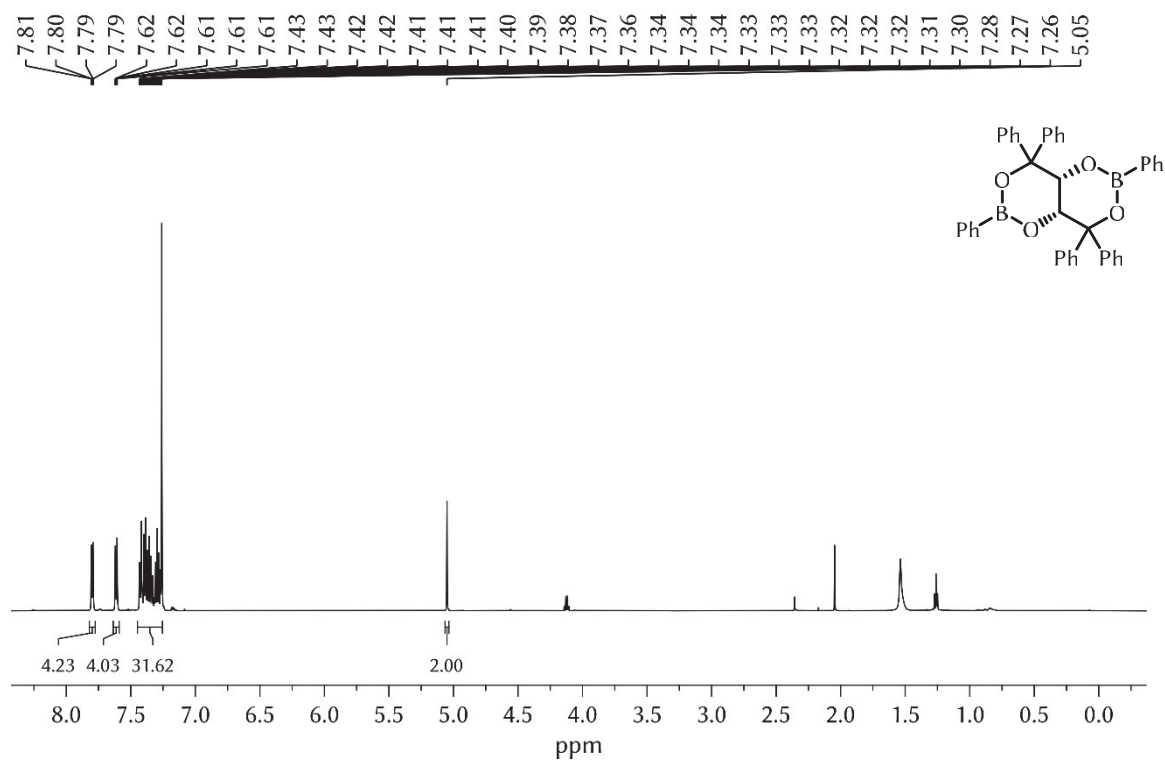
$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der verunreinigten Verbindung.

(4a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-divinyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**173**)



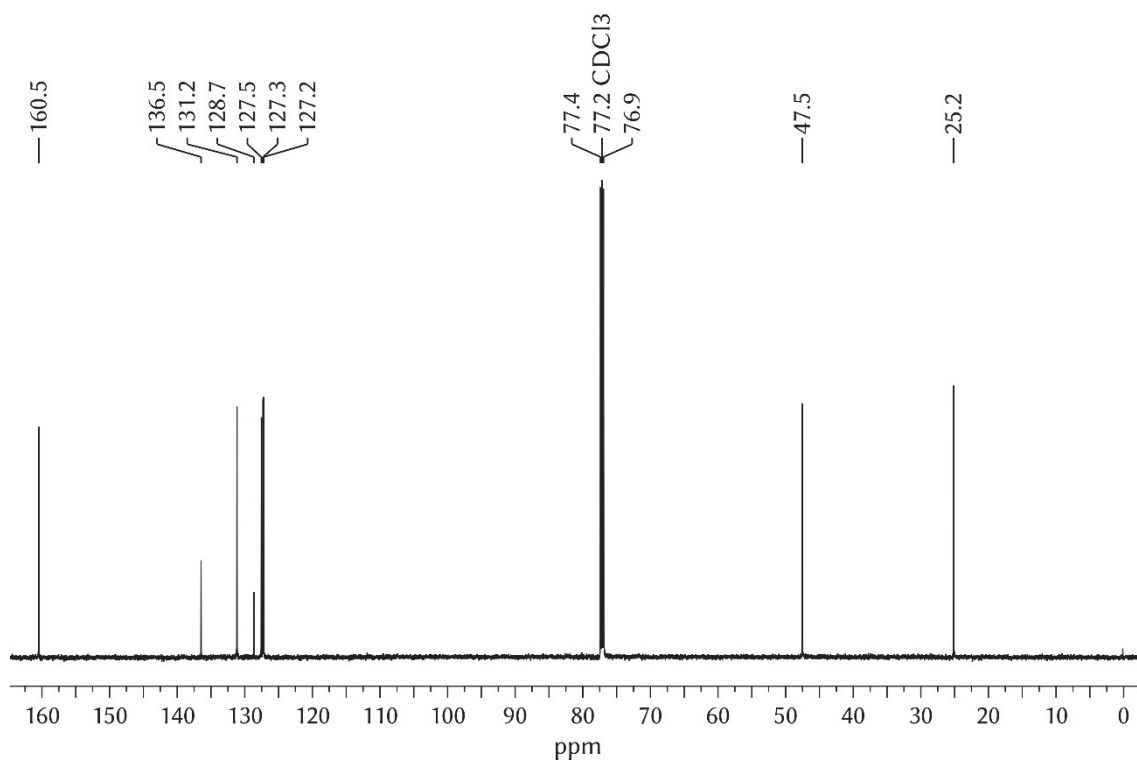
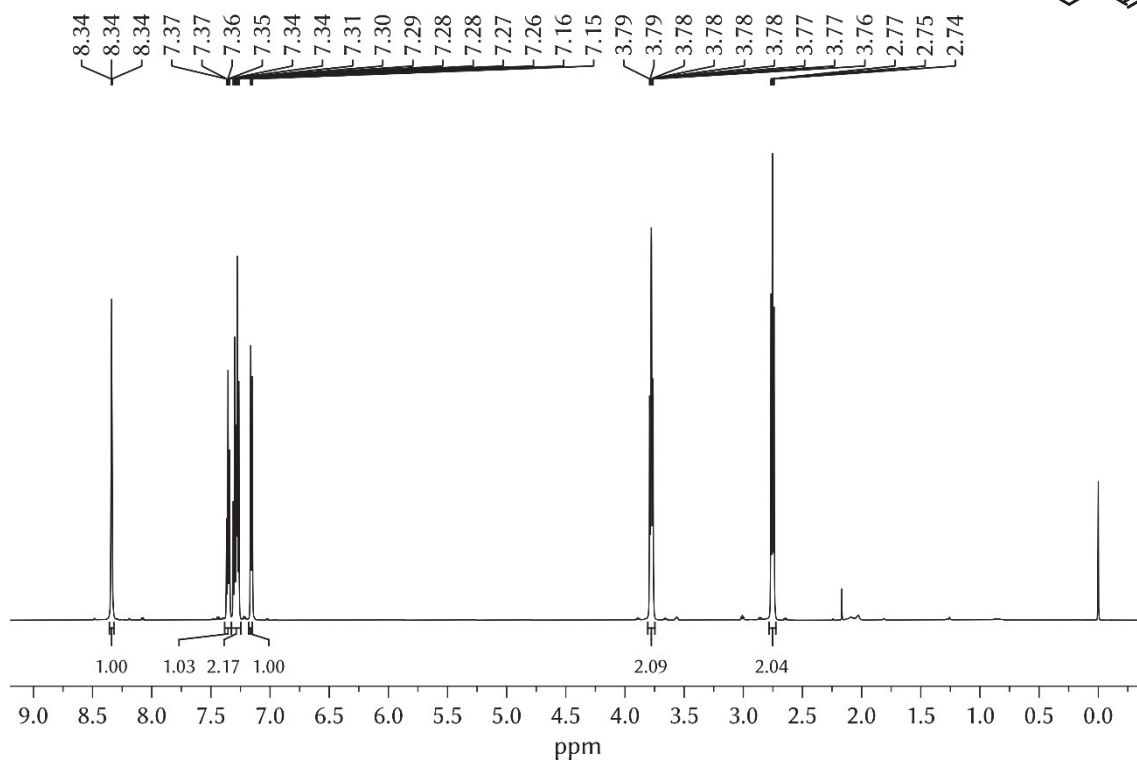
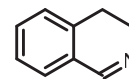
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(4*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-2,6-diphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-*d*][1,3,2]dioxaborinin (**175**)



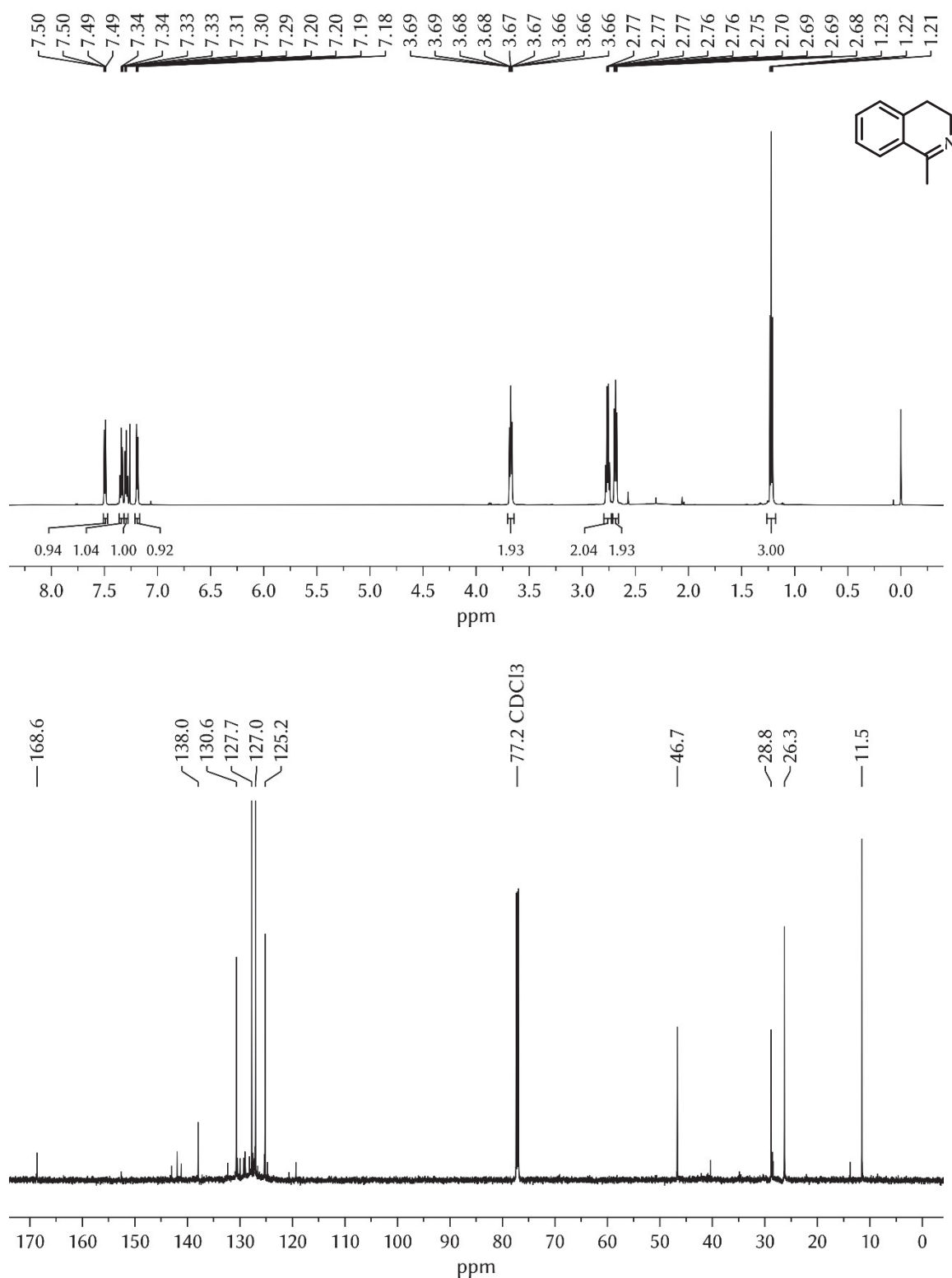
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

3,4-Dihydroisochinolin (**111**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

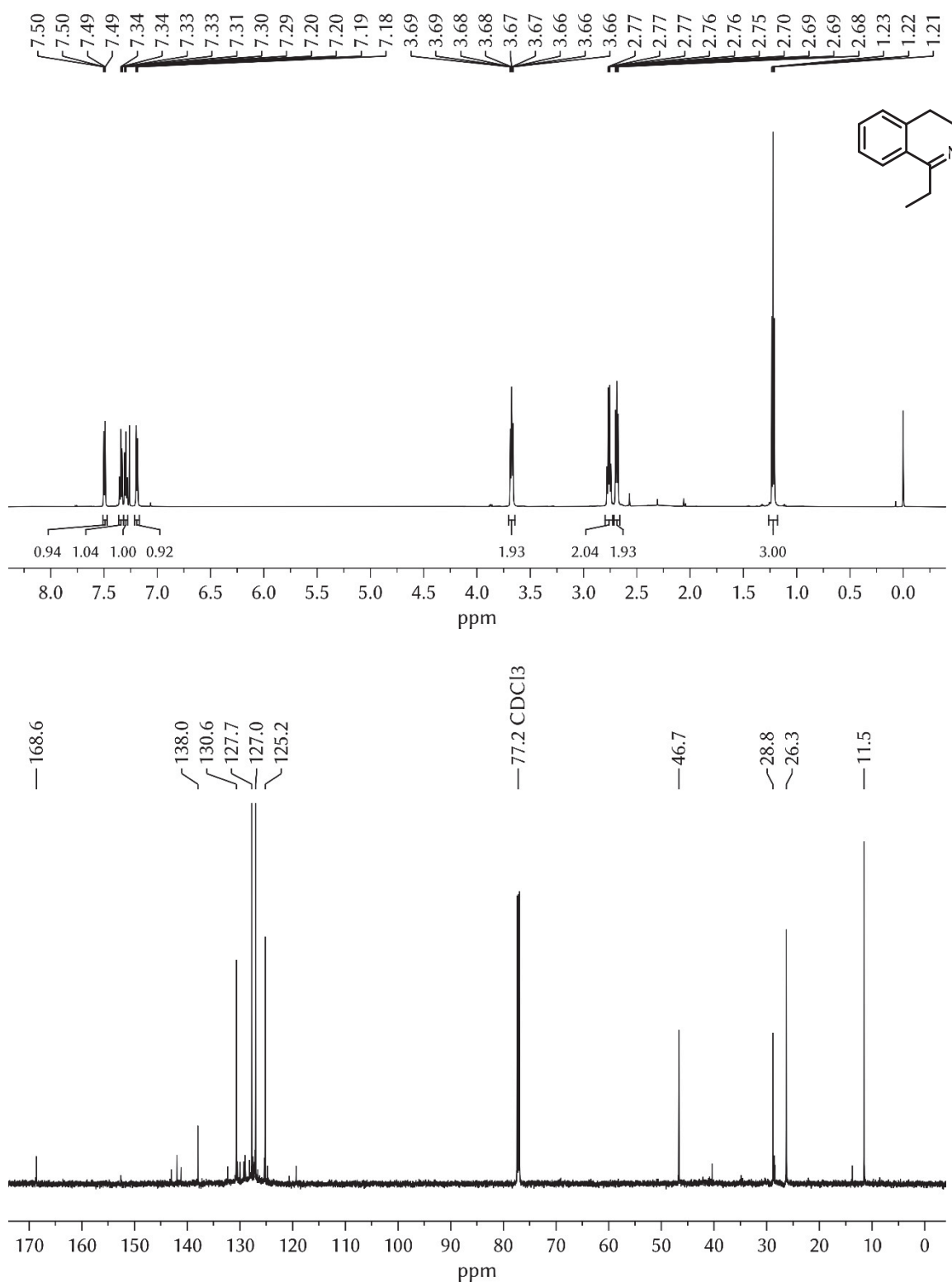
1-Methyl-3,4-dihydroisochinolin (**121a**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

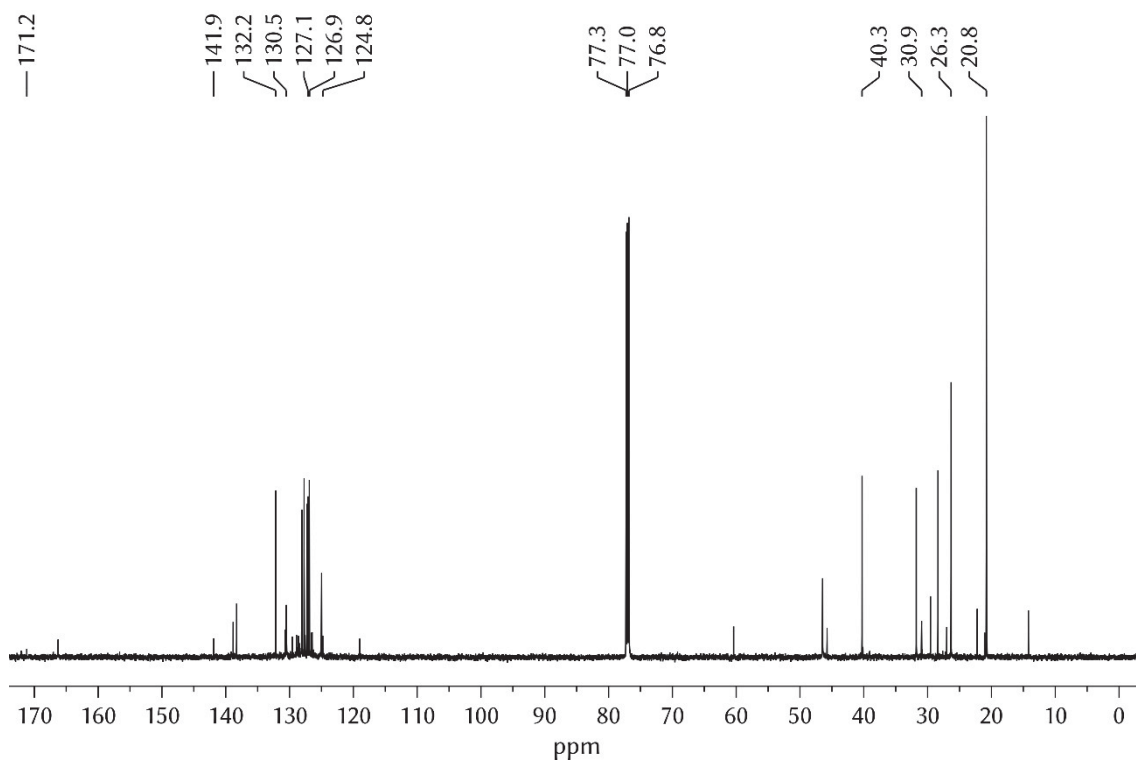
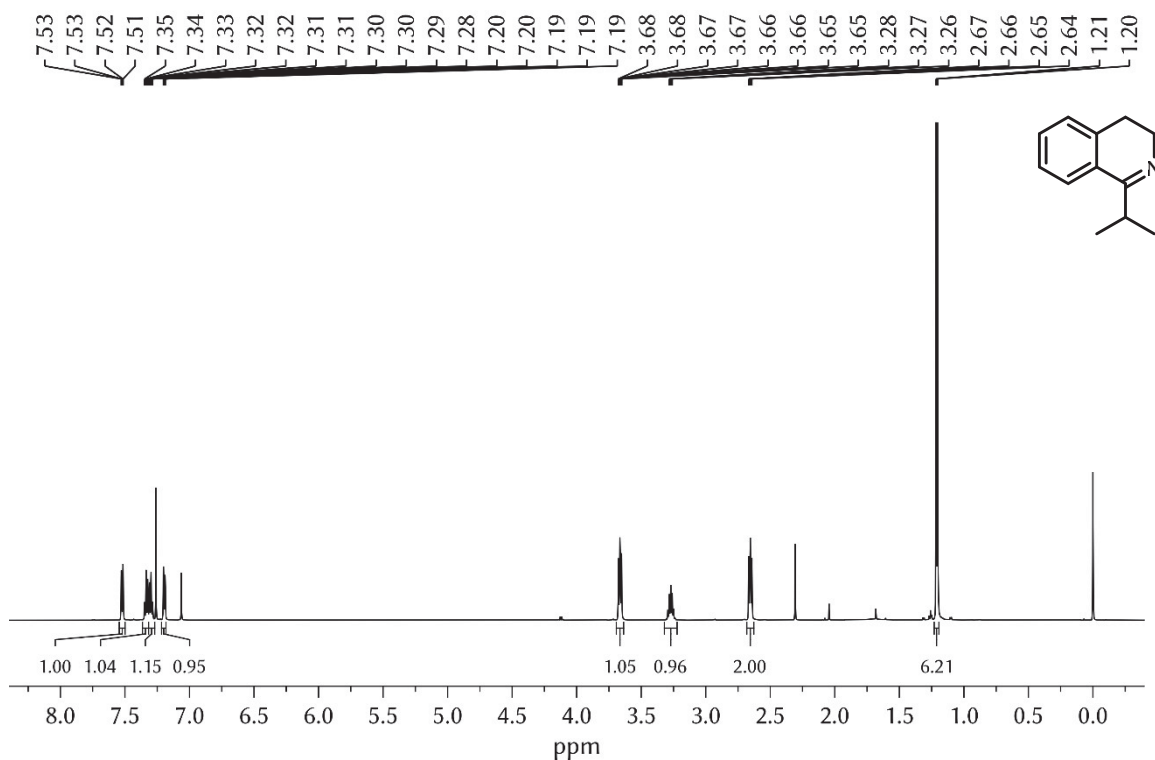


1-Ethyl-3,4-dihydroisochinolin (**121b**)

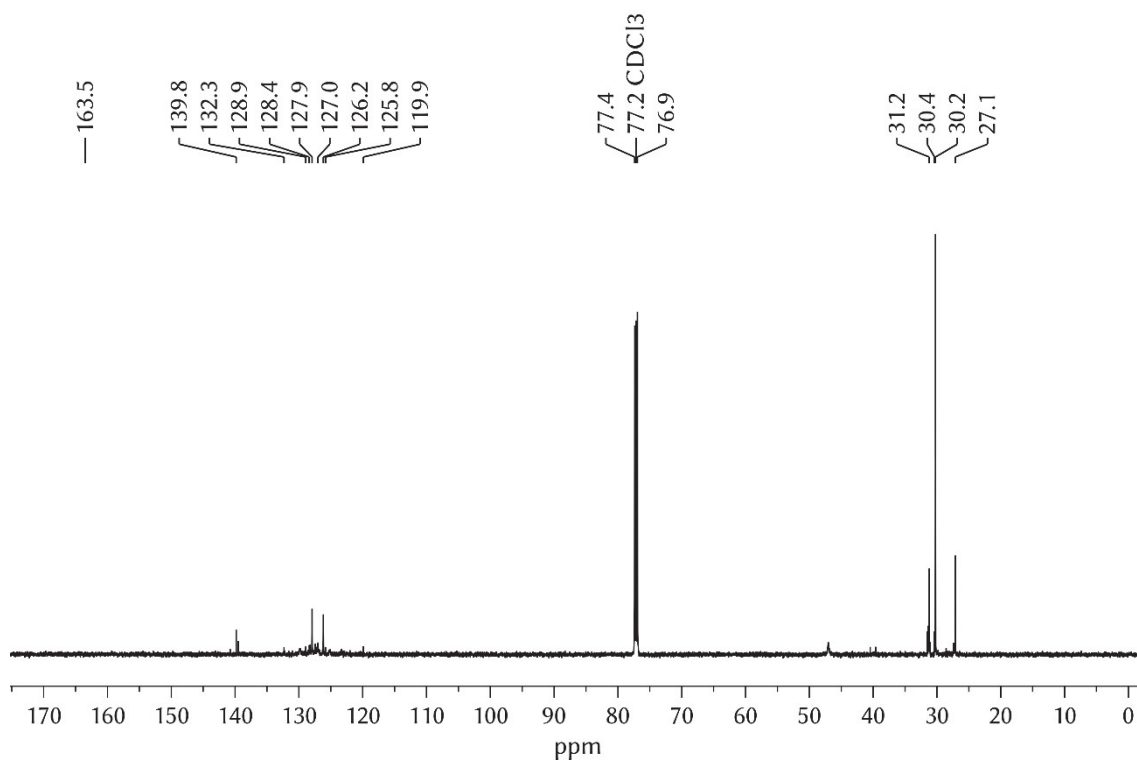
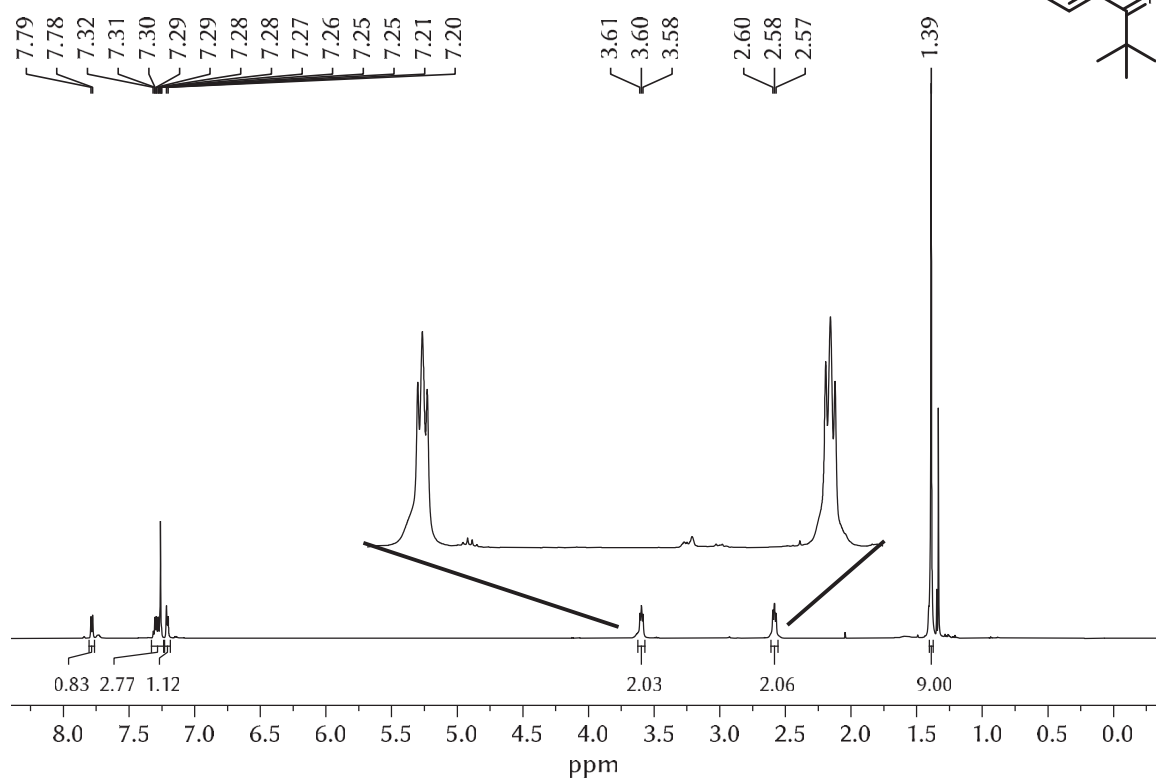
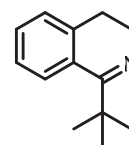


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-*i*-Propyl-3,4-dihydroisochinolin (**121c**)

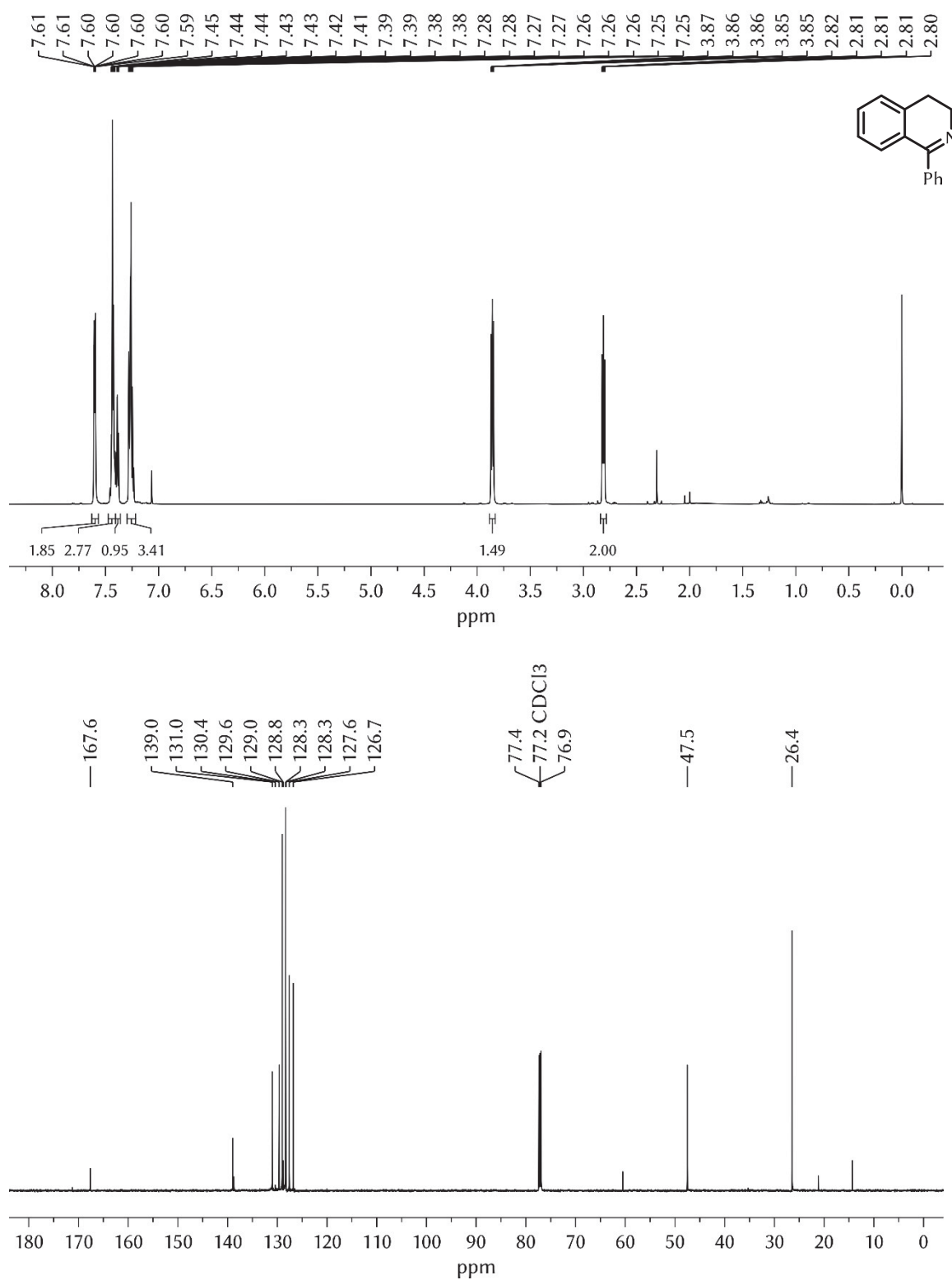


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-*t*-Butyl-3,4-dihydroisochinolin (**121d**)

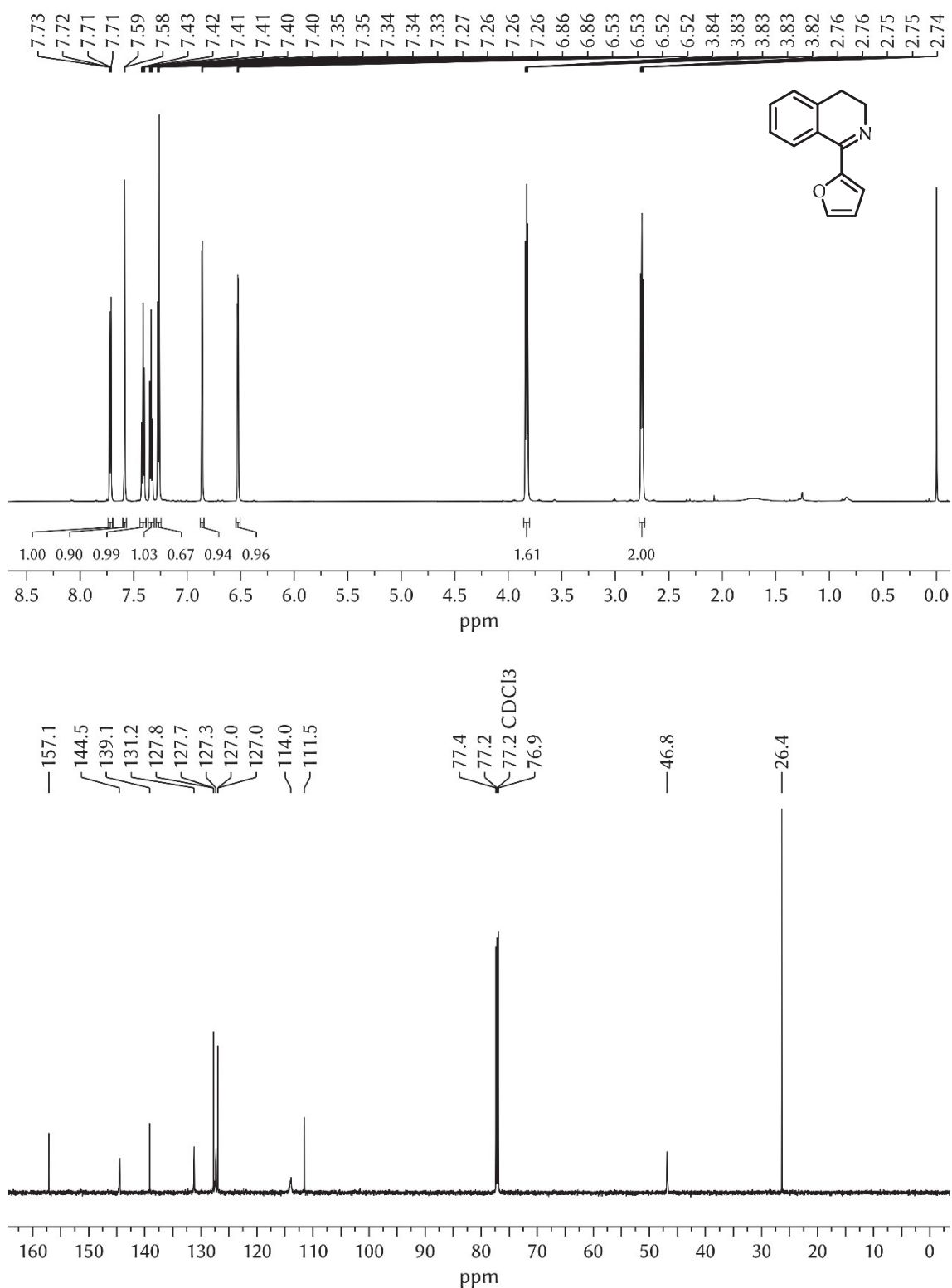
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-Phenyl-3,4-dihydroisochinolin (**121e**)



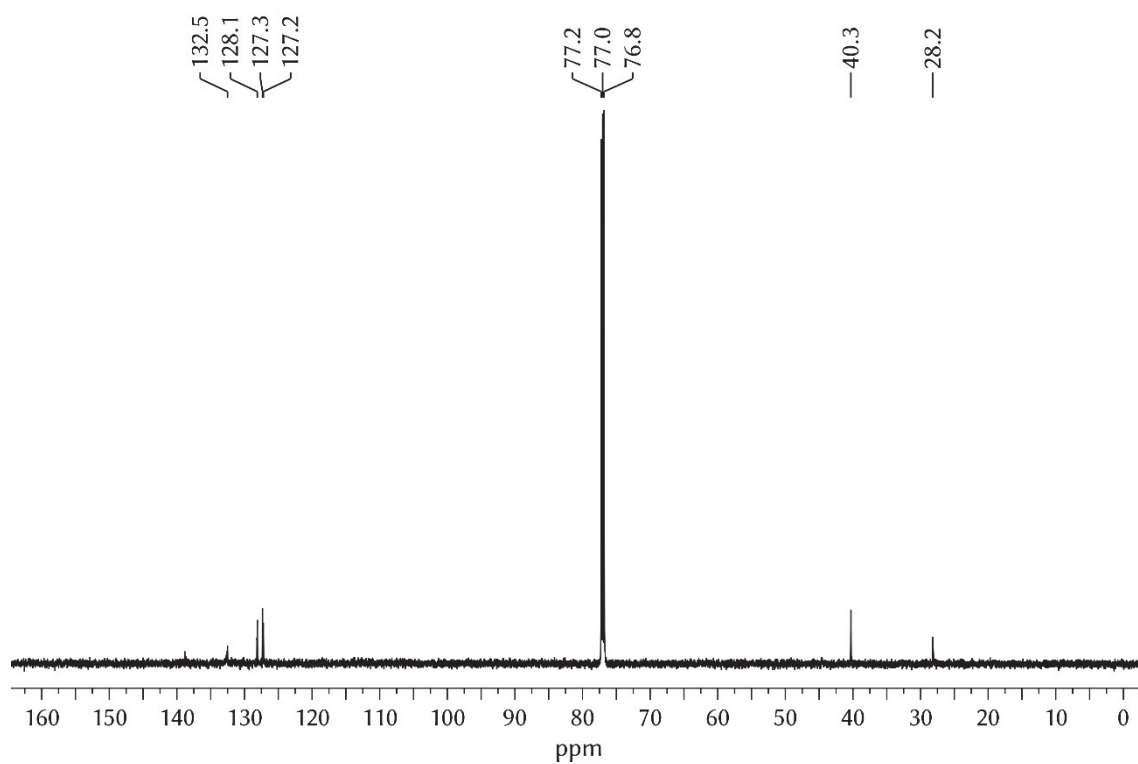
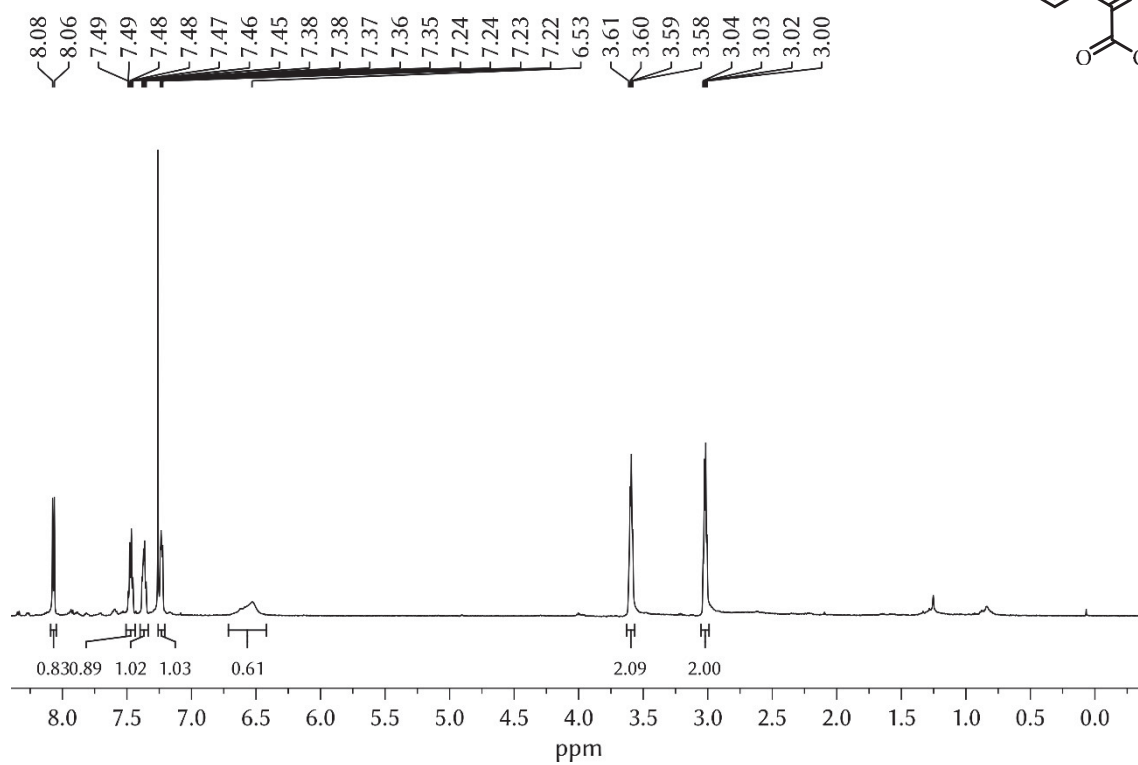
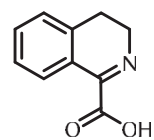
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-(Furan-2-yl)-3,4-dihydroisochinolin (**121f**)



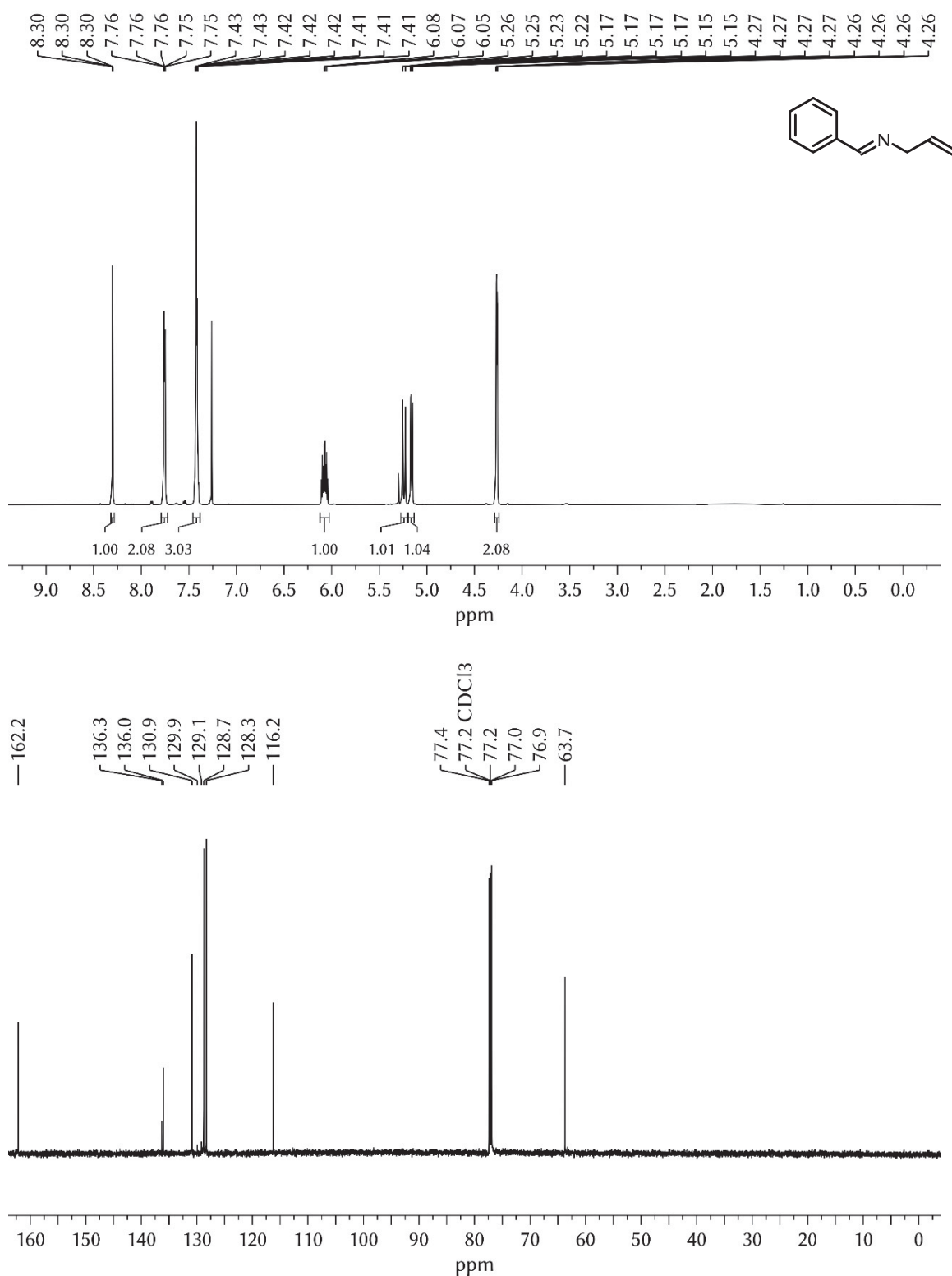
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

3,4-Dihydroisochinolin-1-carbonsäure (**121g**)



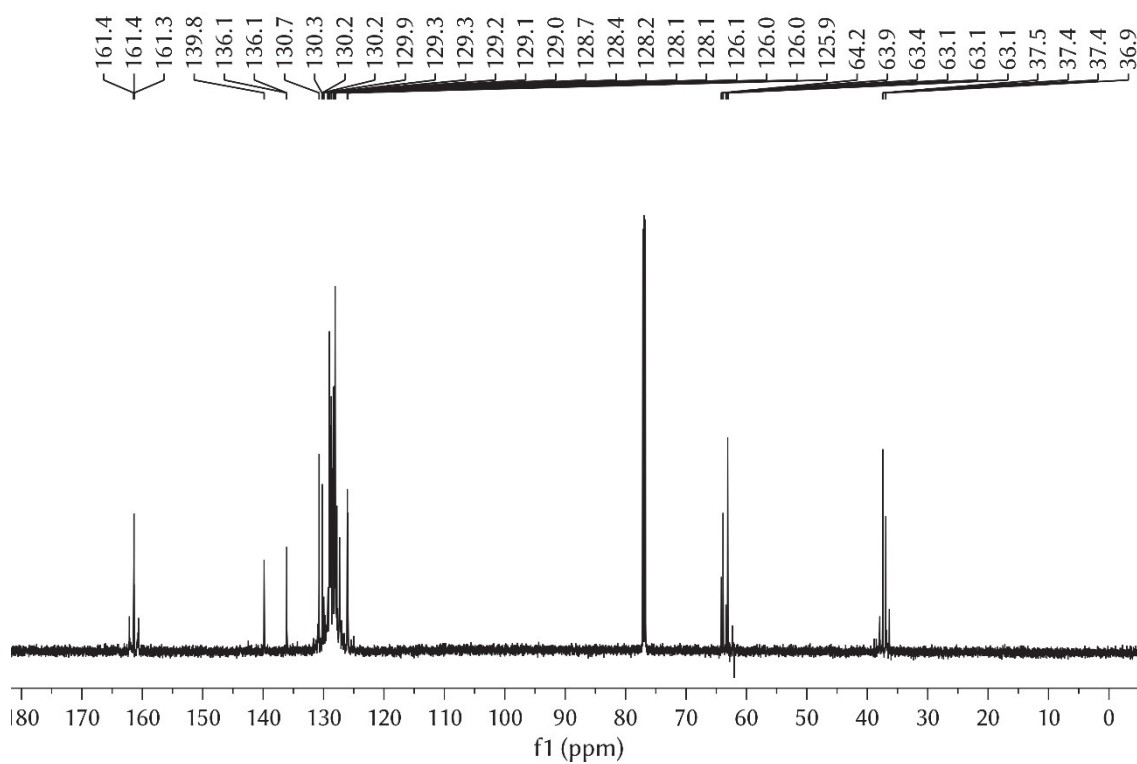
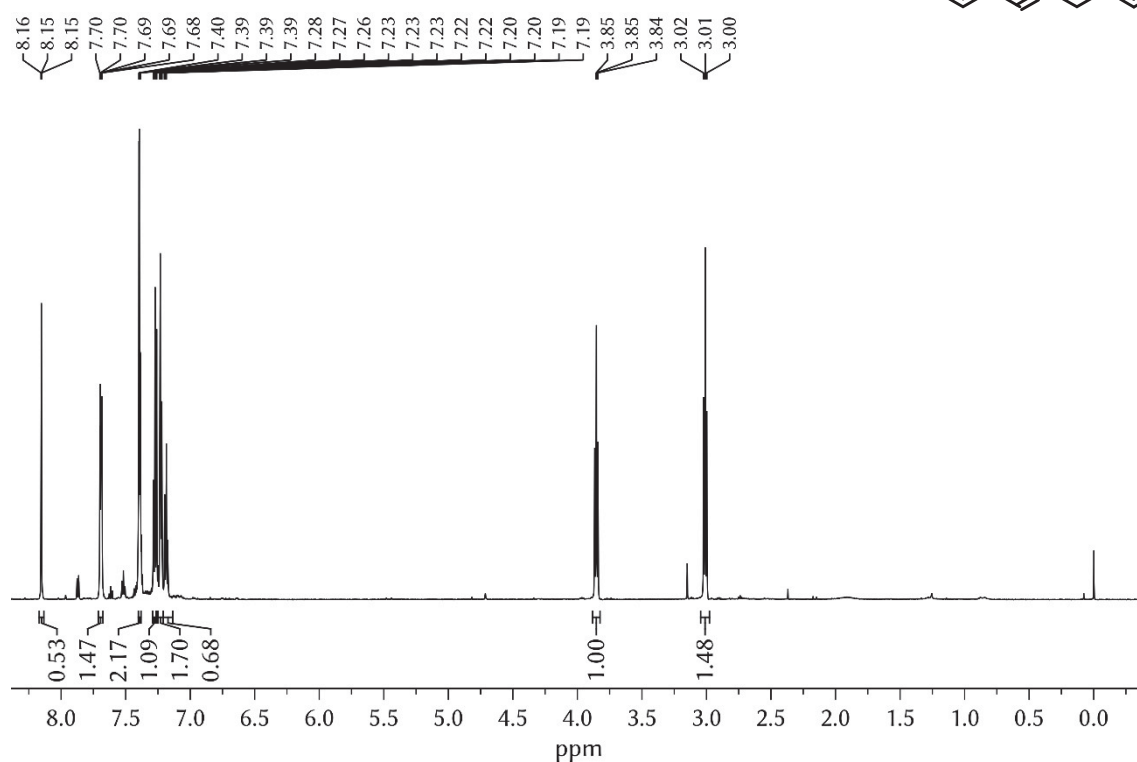
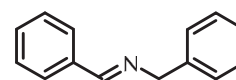
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

*N*-Allyl-1-phenylmethanimin (**37f**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

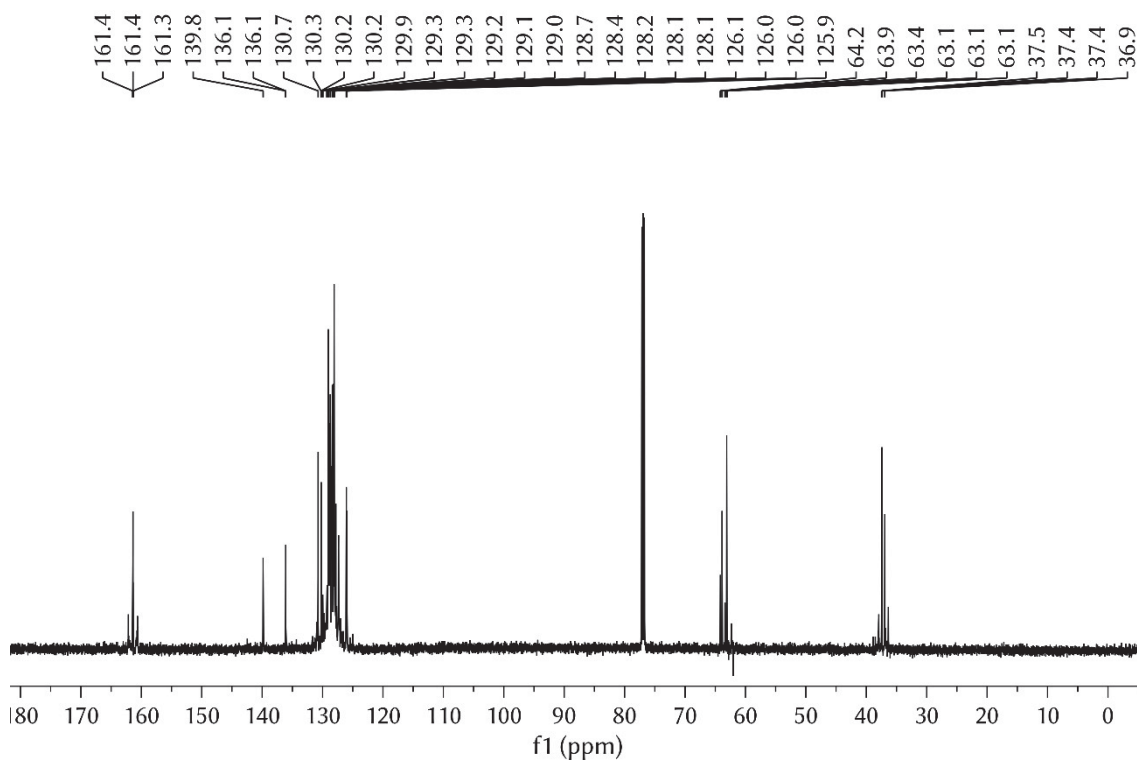
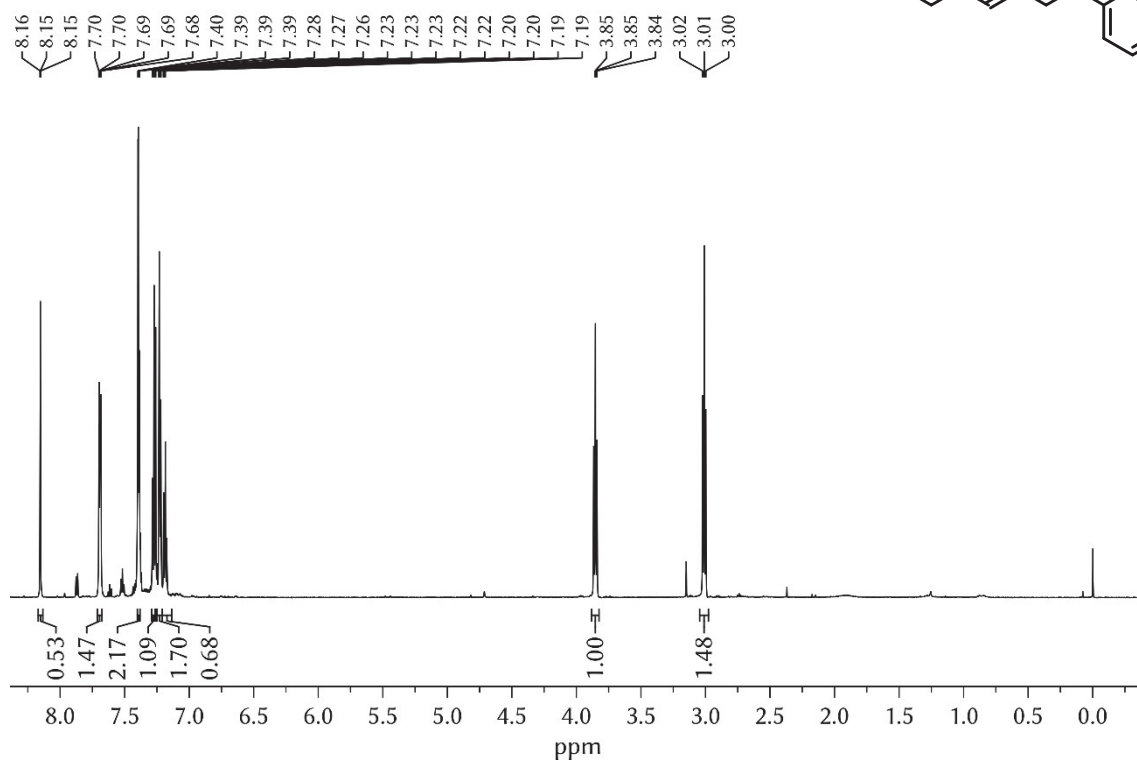
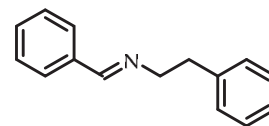
*N*-Benzyl-1-phenylmetahanimin (**37e**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

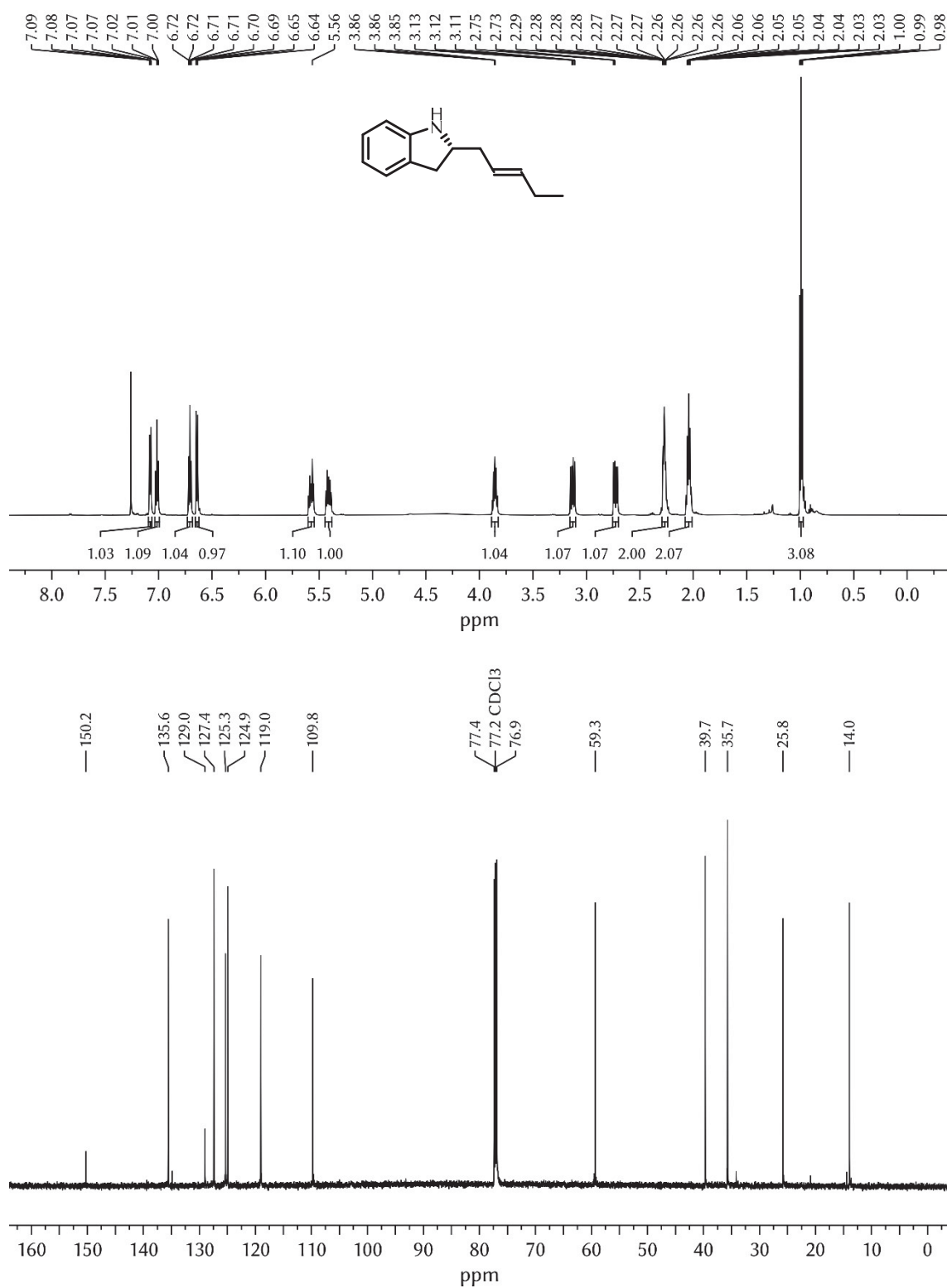


**N-Phenethyl-1-phenylmethanimin (37d)**



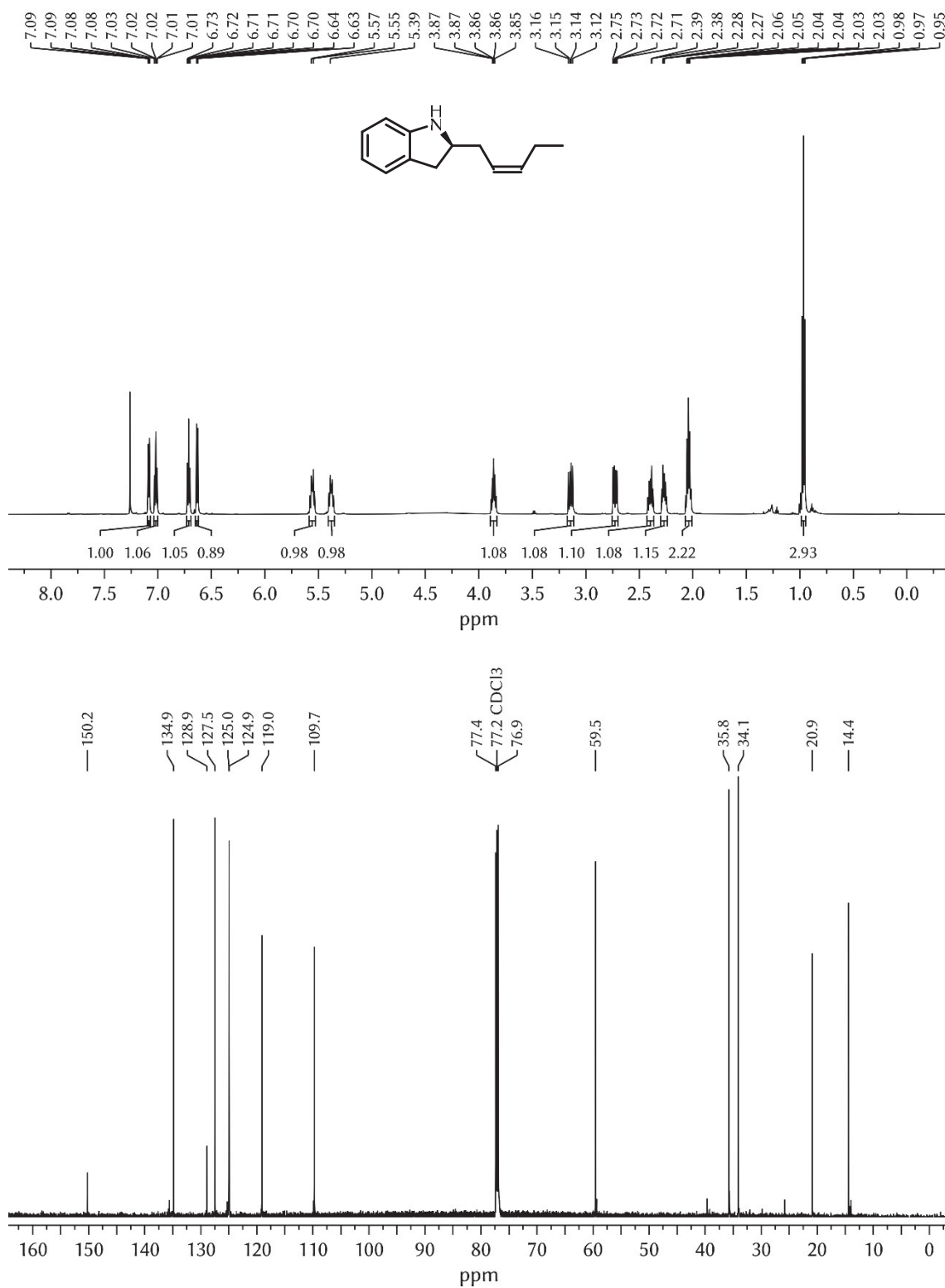
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (**100**)



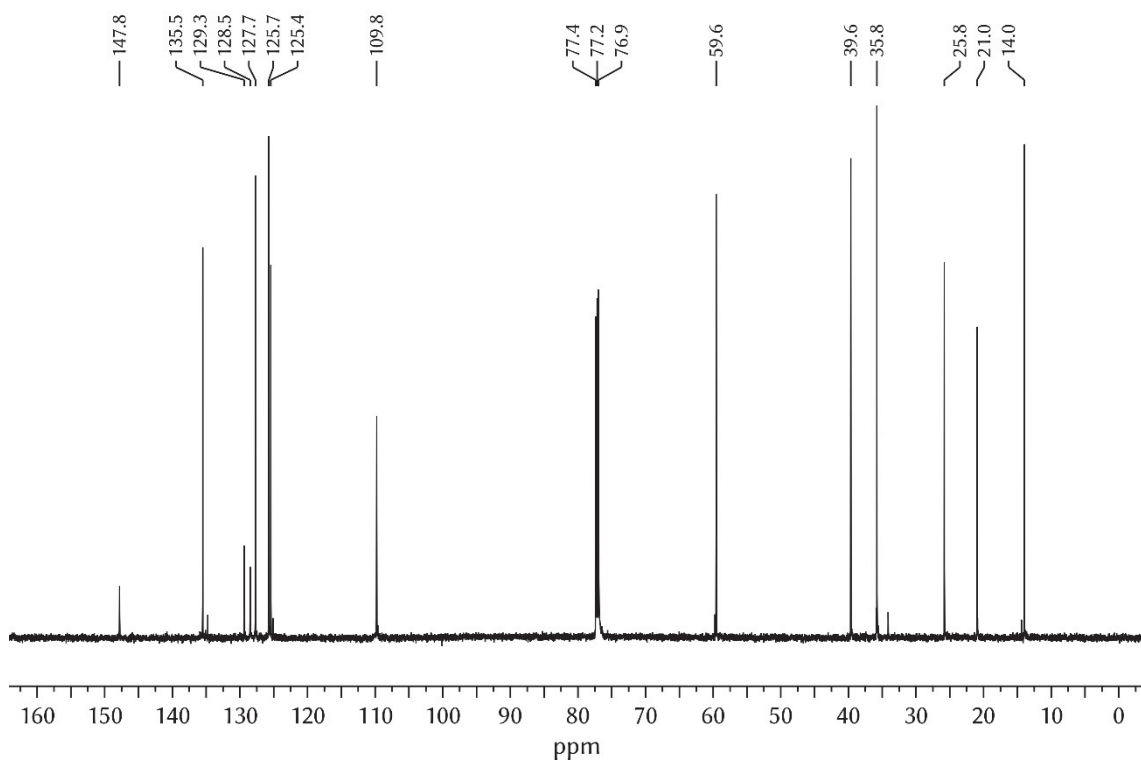
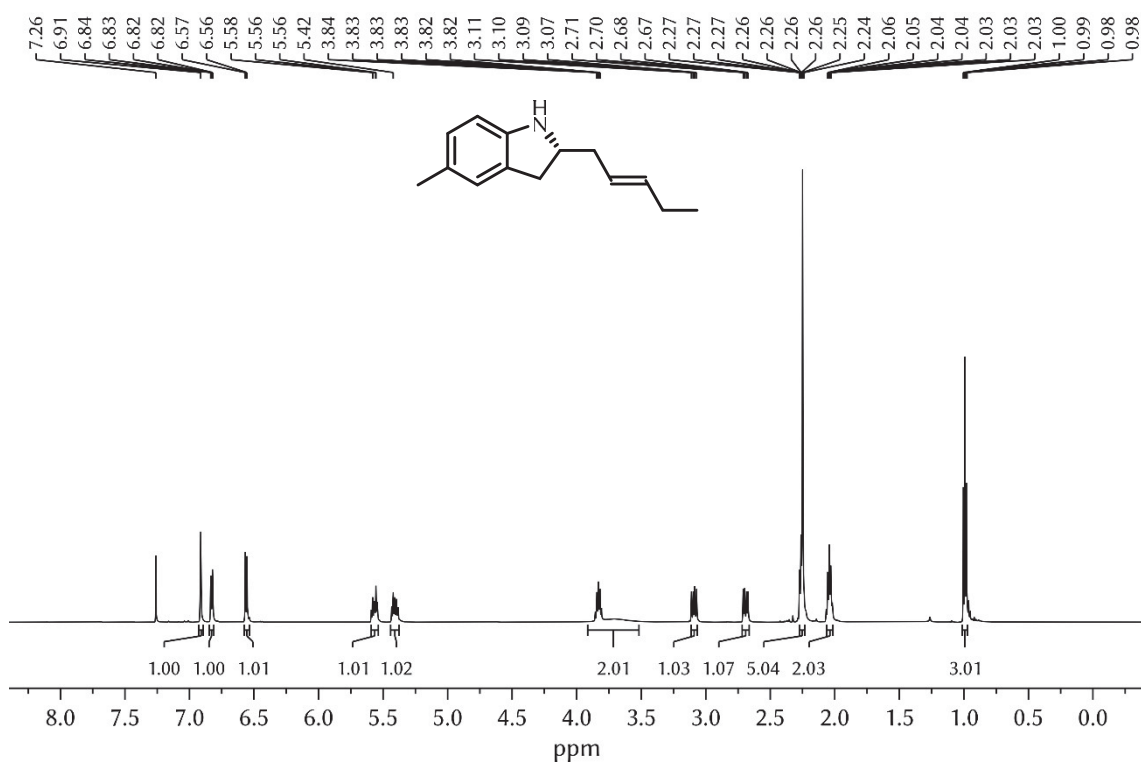
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*S,Z*)-2-(Pent-2-en-1-yl)indolin (**100**)



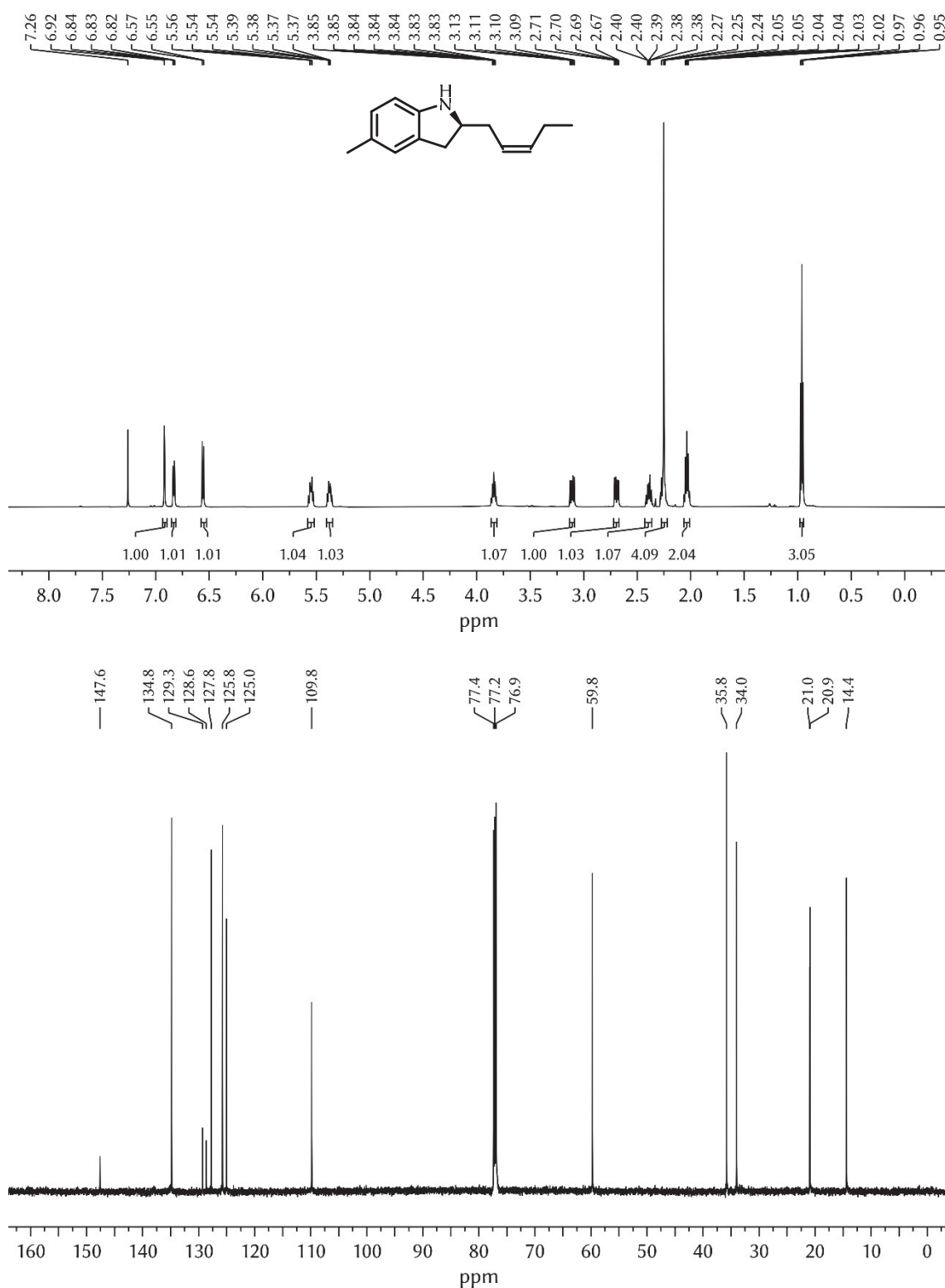
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-5-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104a**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

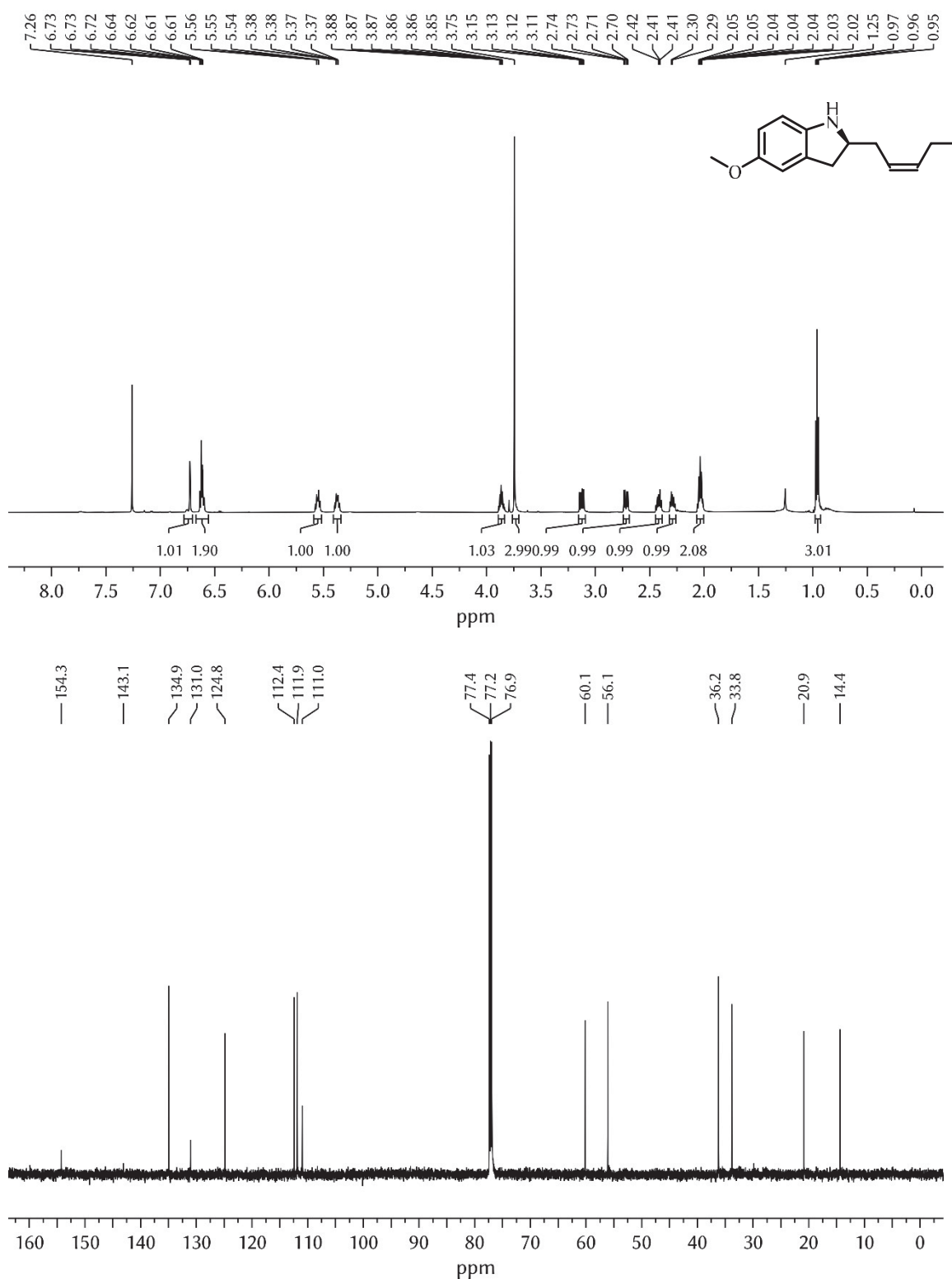
(*S,Z*)-5-Methyl-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104a**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

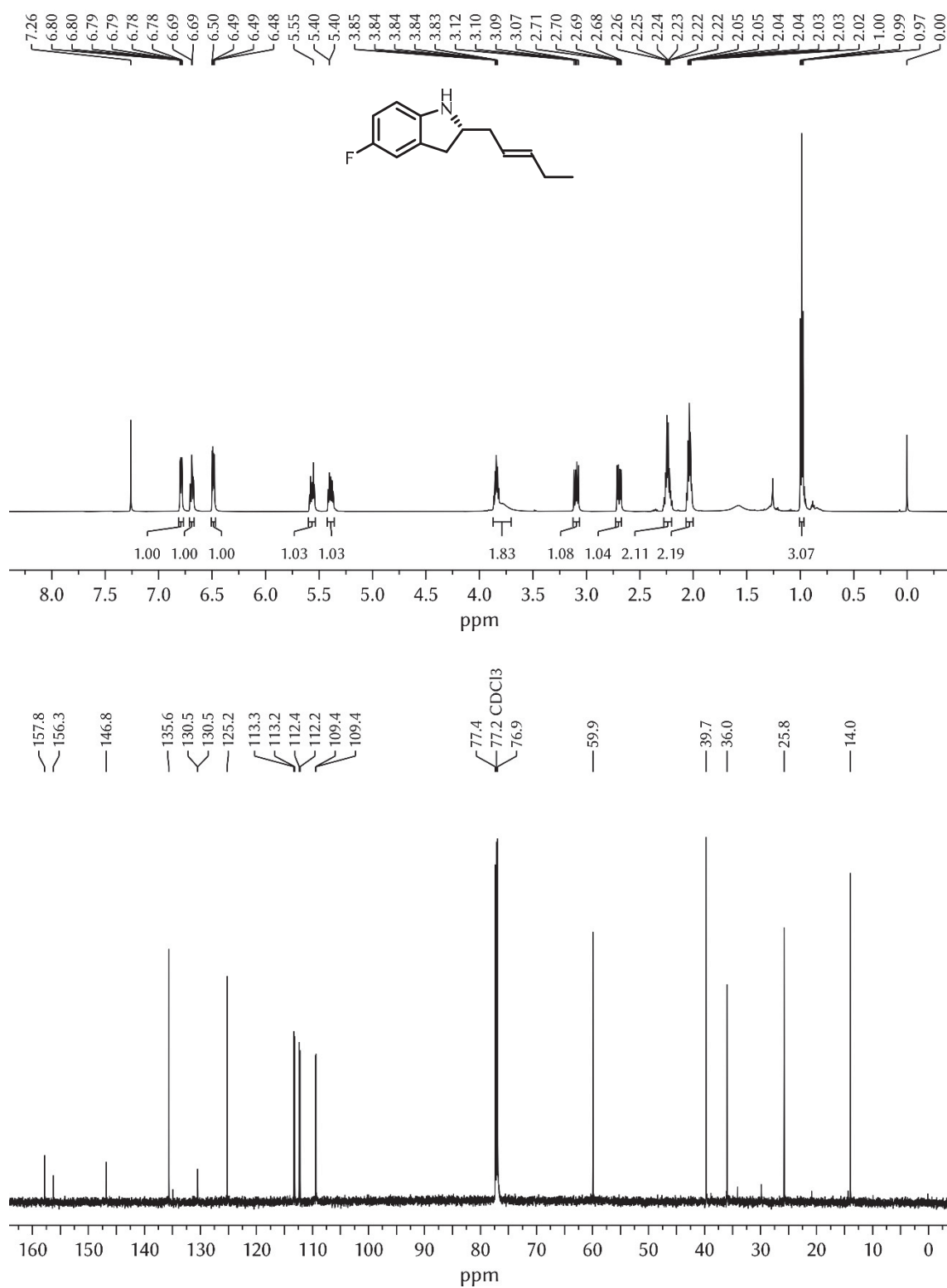


(*S,Z*)-5-Methoxy-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104b**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

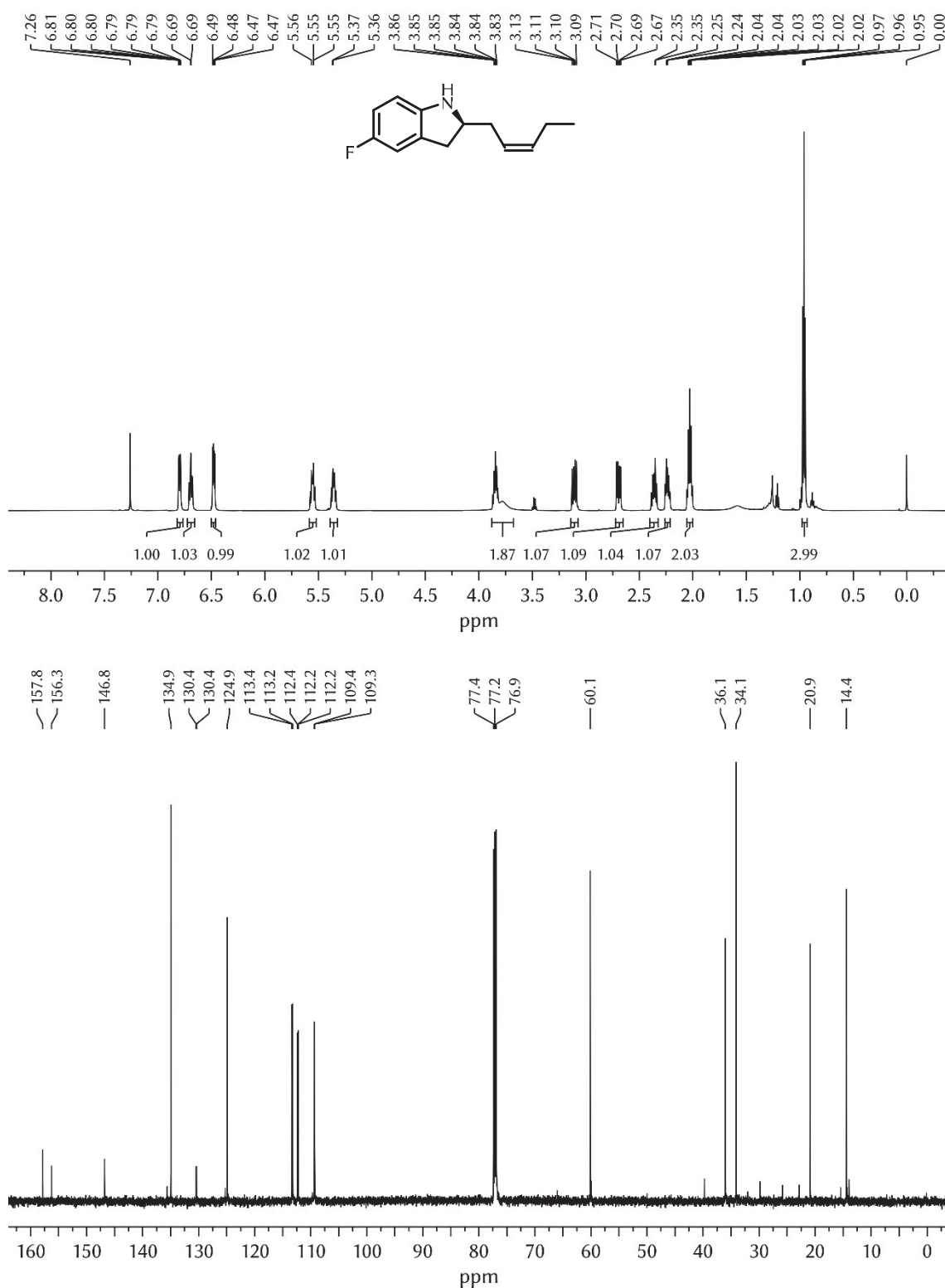
(*R,E*)-5-Fluor-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104c**)



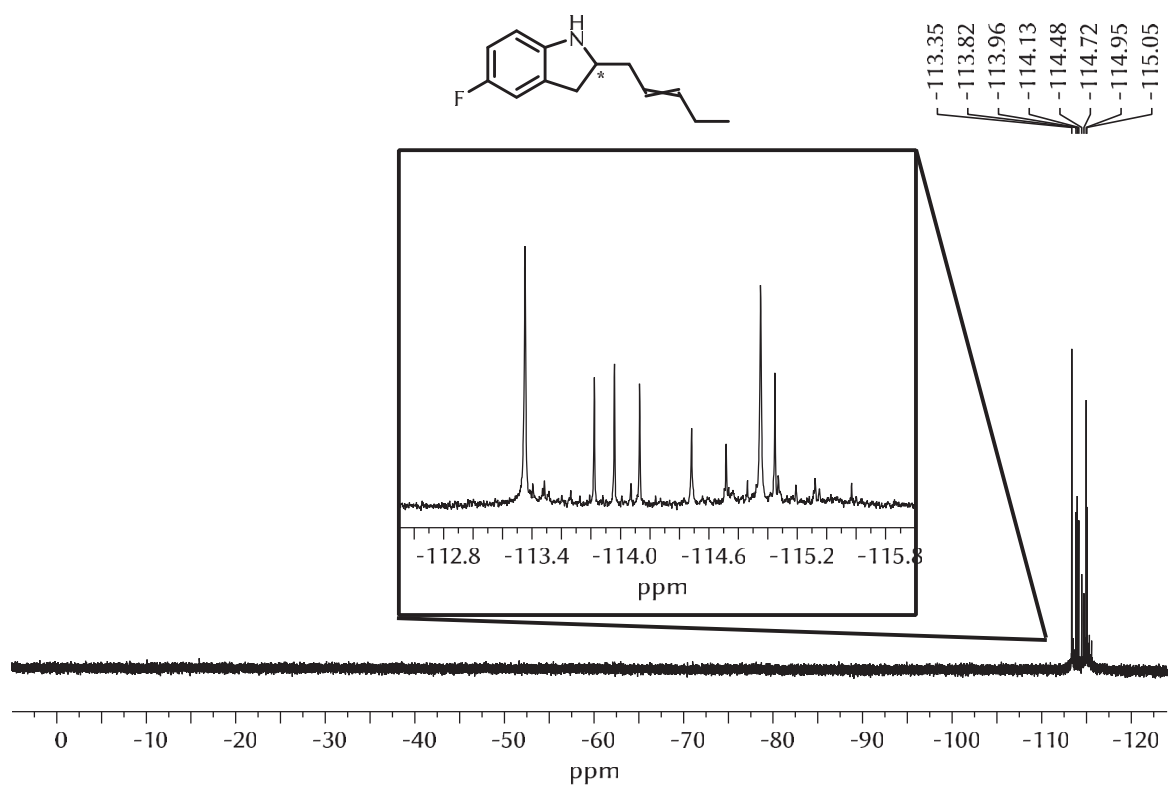
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.



(*S,Z*)-5-Fluor-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104c**)

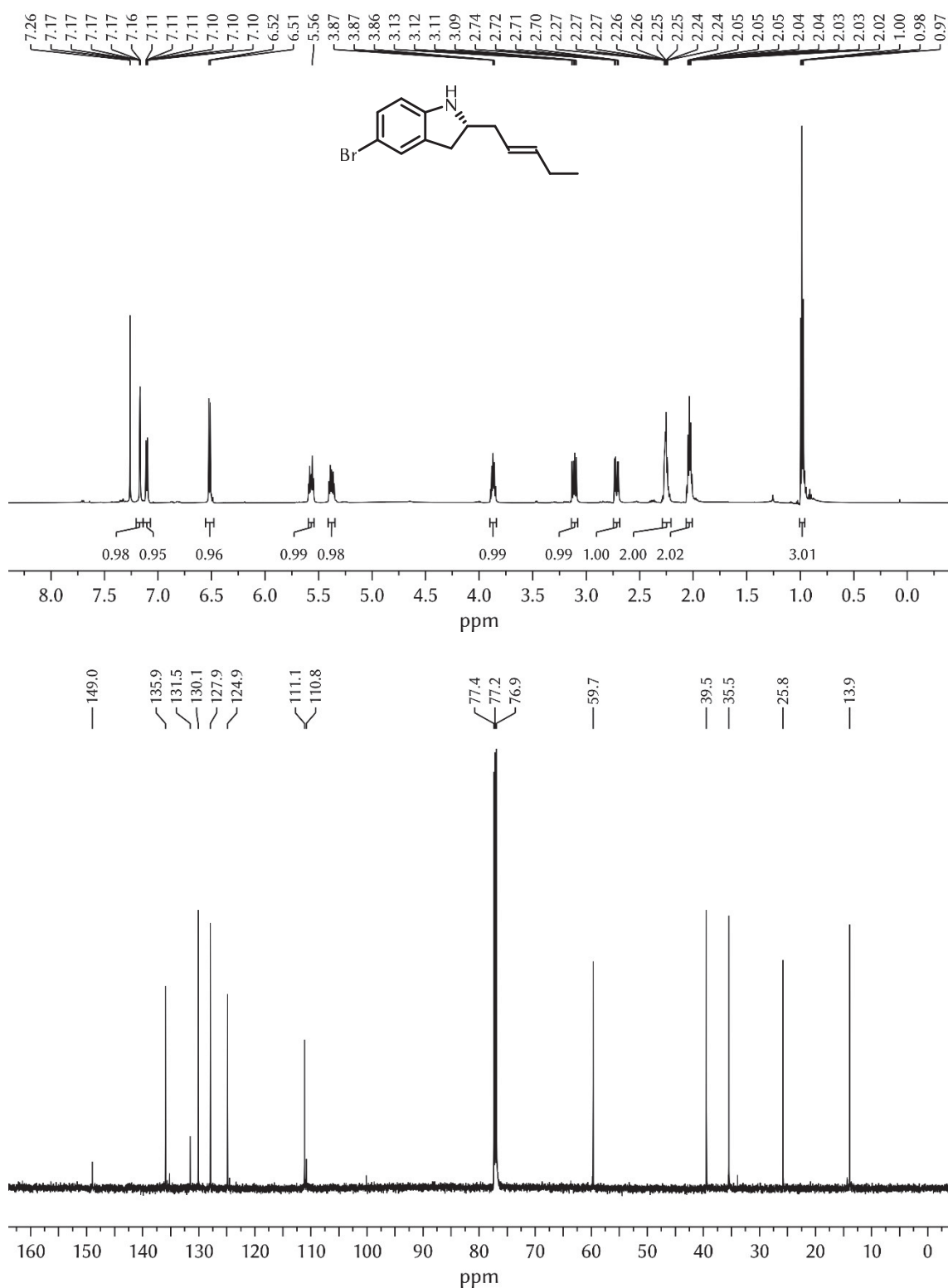


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.



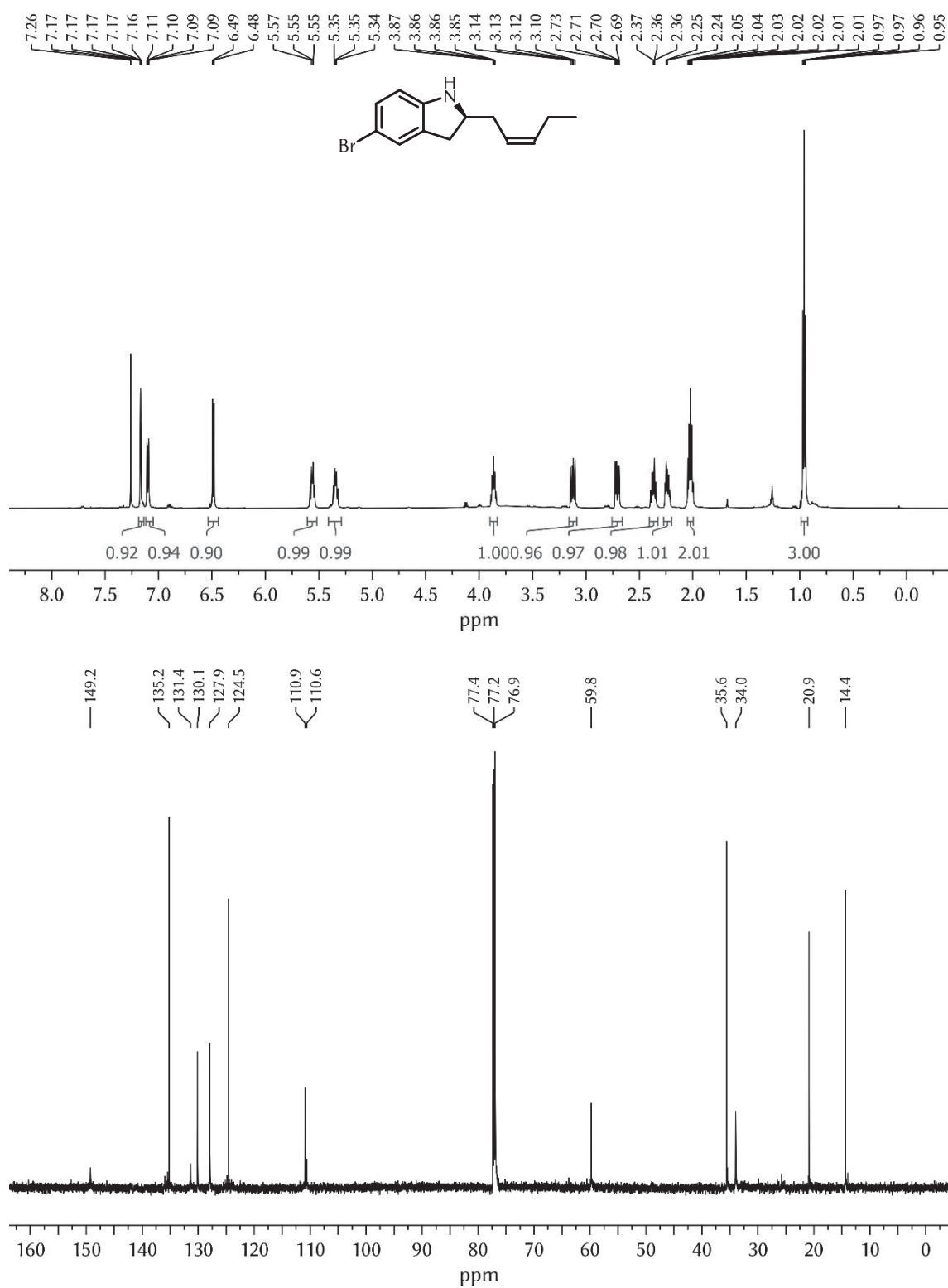
$^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) des verunreinigten Diastereomergemisches der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-5-Brom-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104d**)



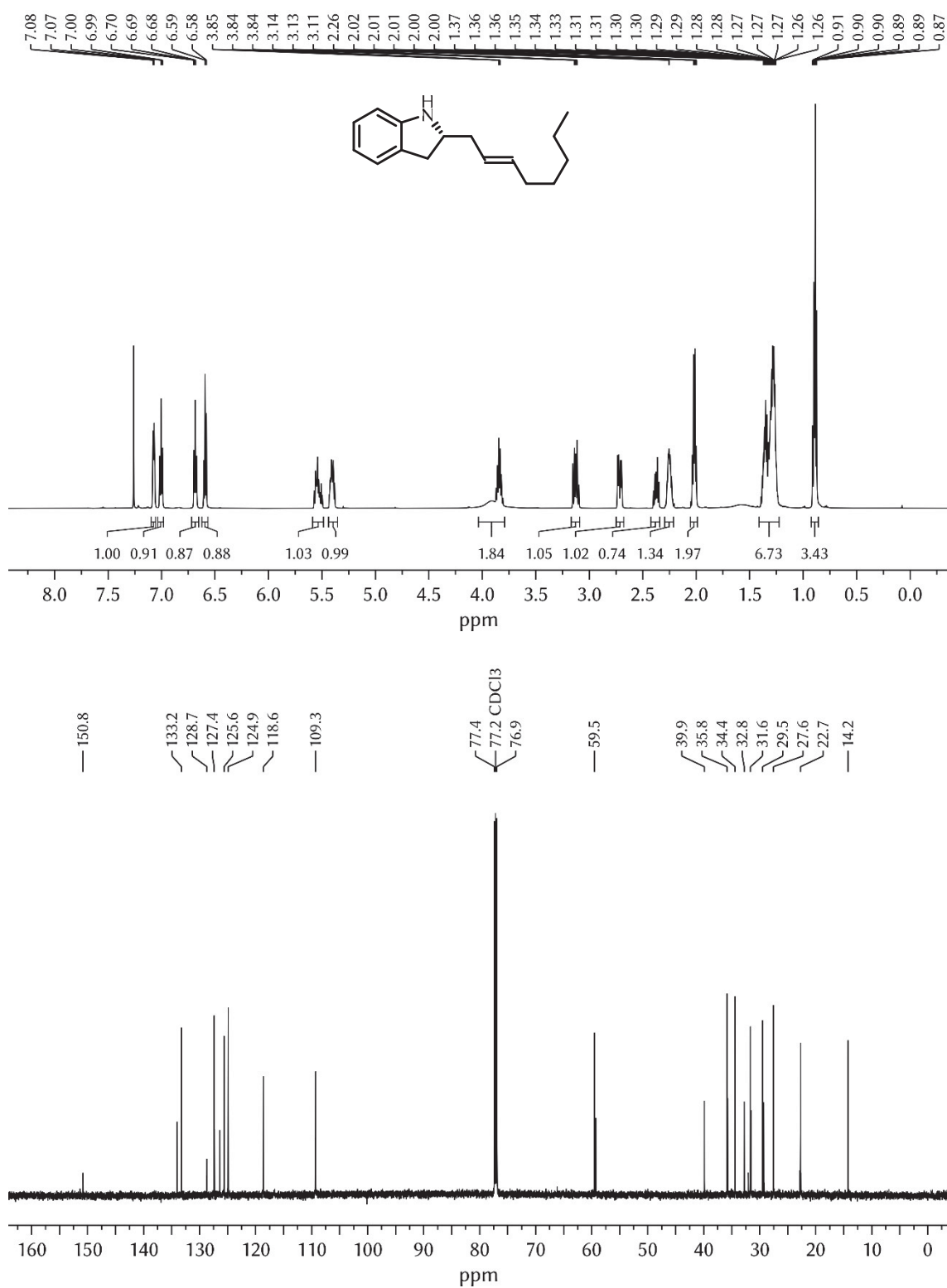
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*S,Z*)-5-Brom-(pent-2-en-1-yl)indolin (**104d**)



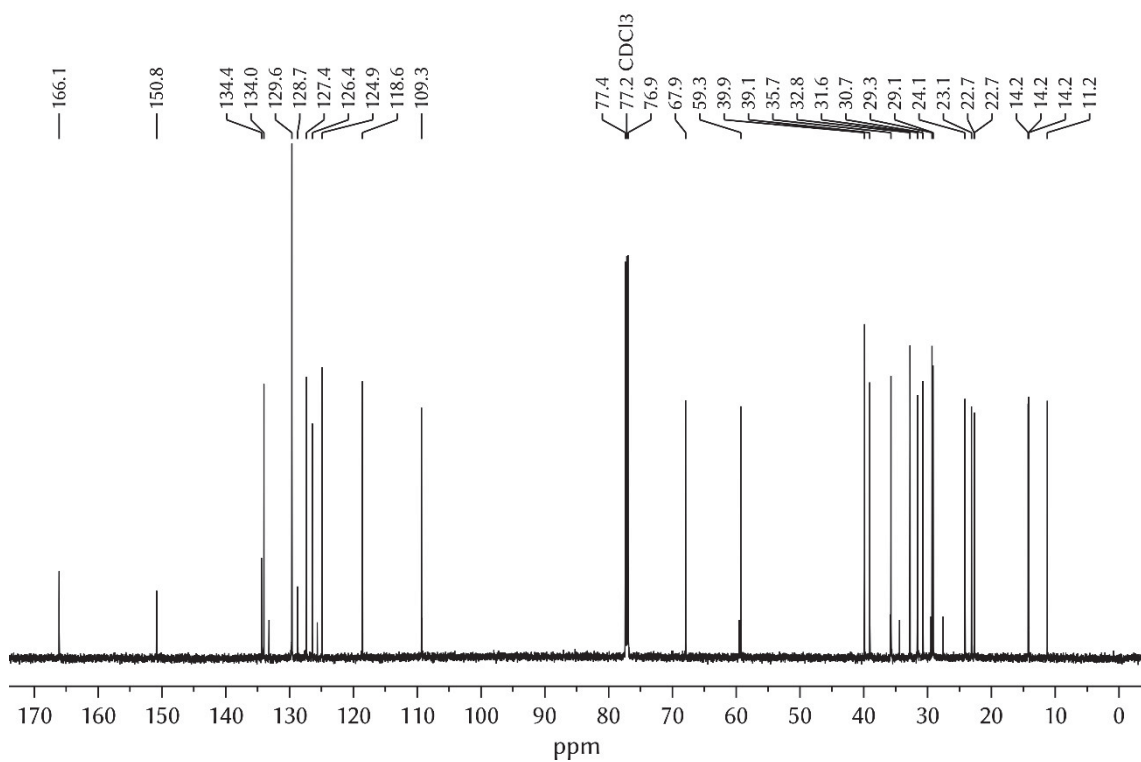
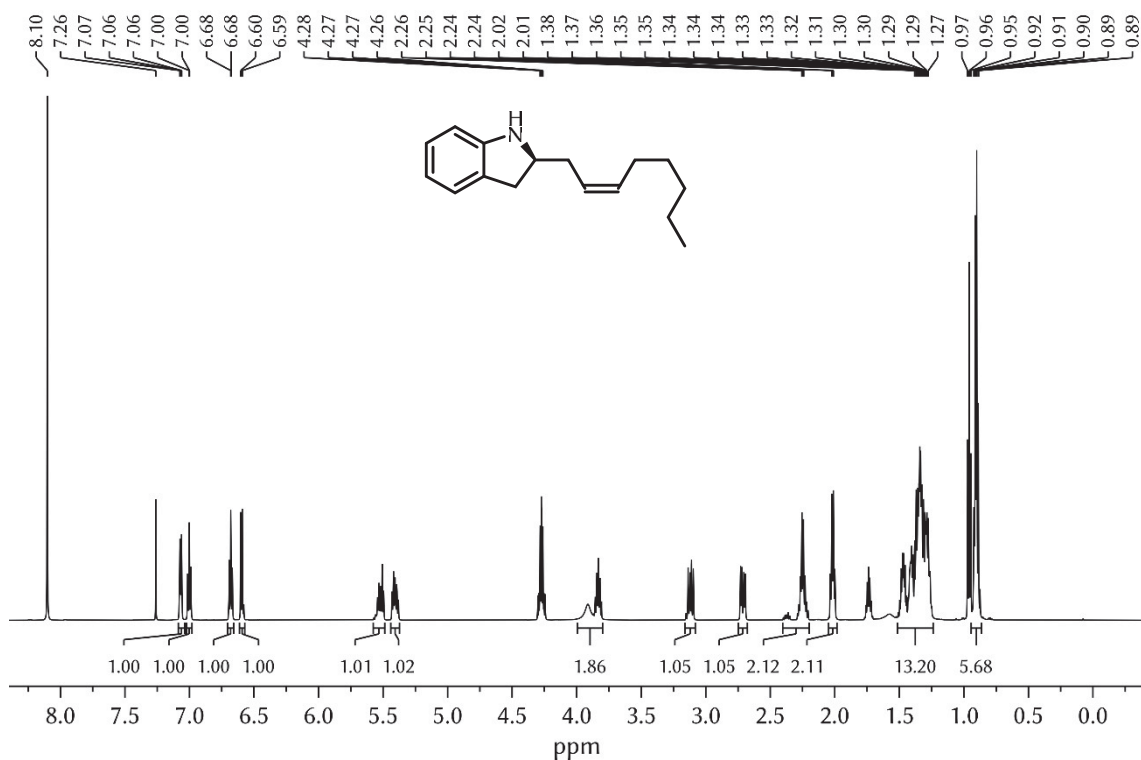
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (**102**)



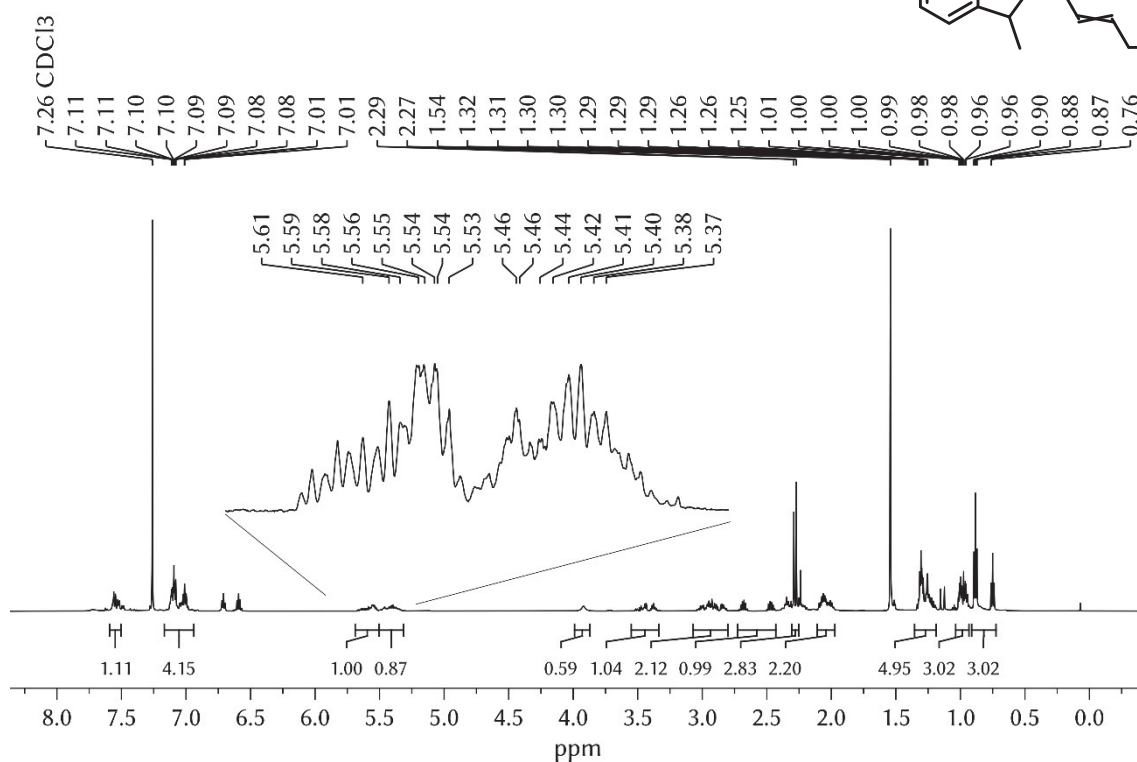
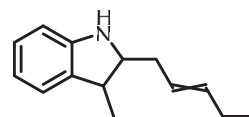
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*S,Z*)-2-(Oct-2-en-1-yl)indolin (**102**)



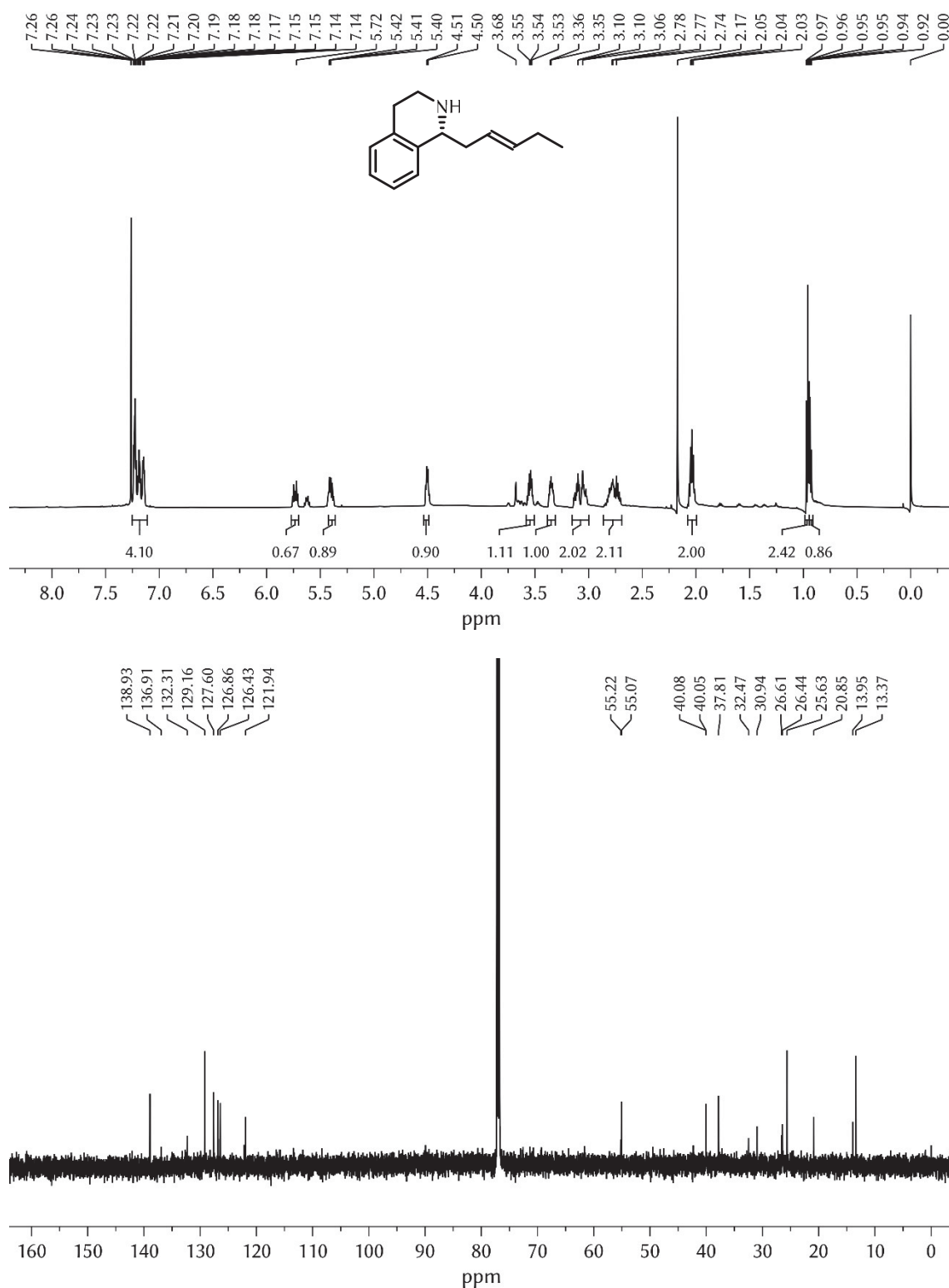
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

3-Methyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**105**)



<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

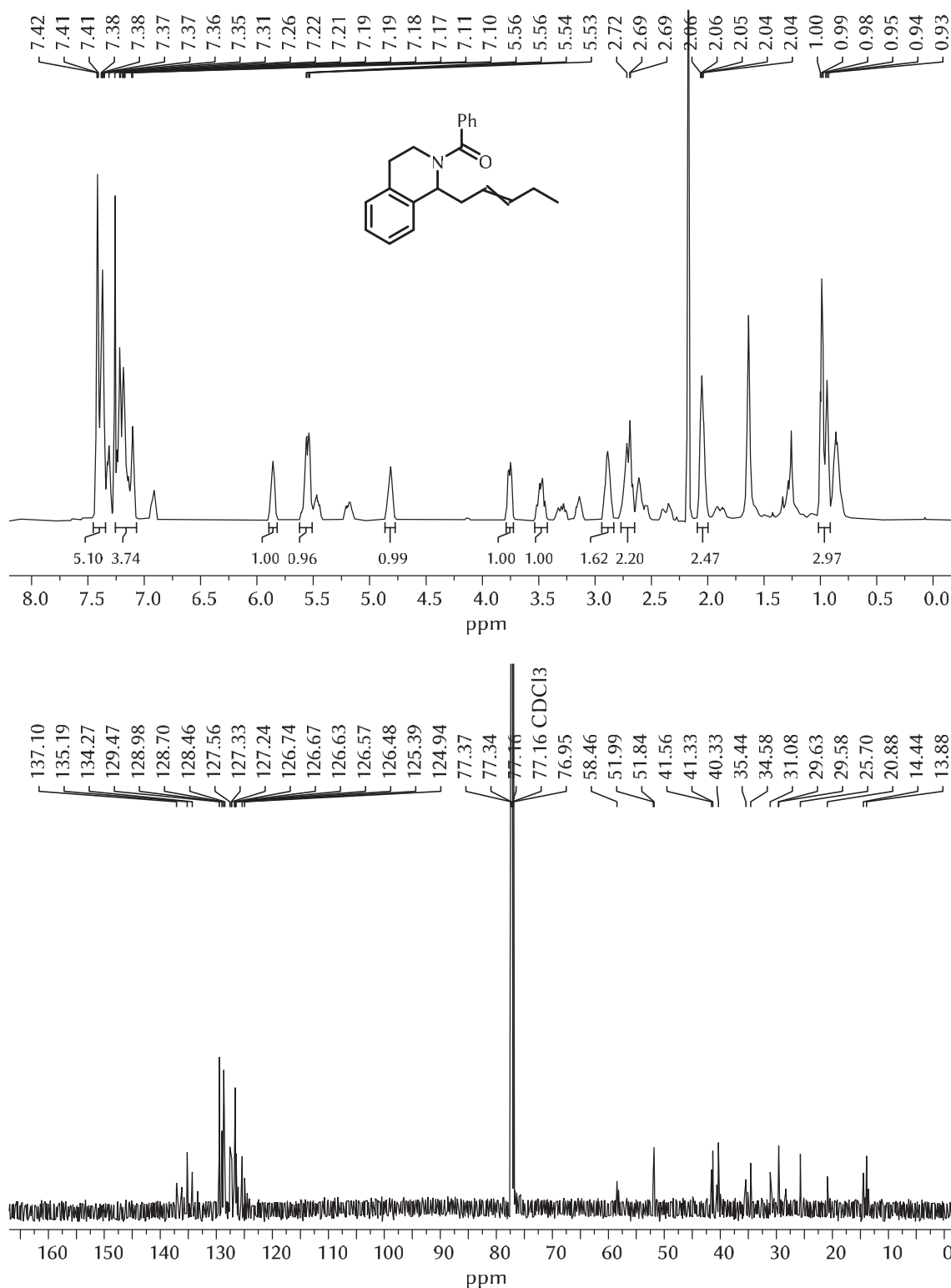
(*R,E*)-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**117**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

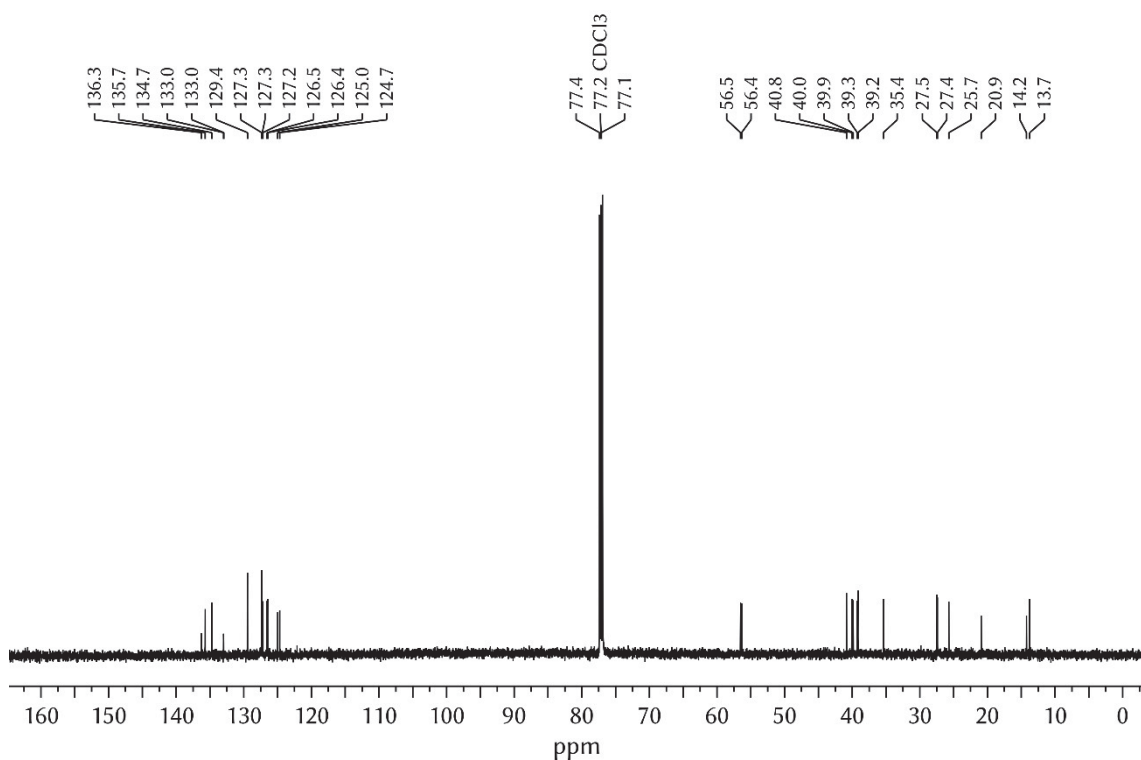
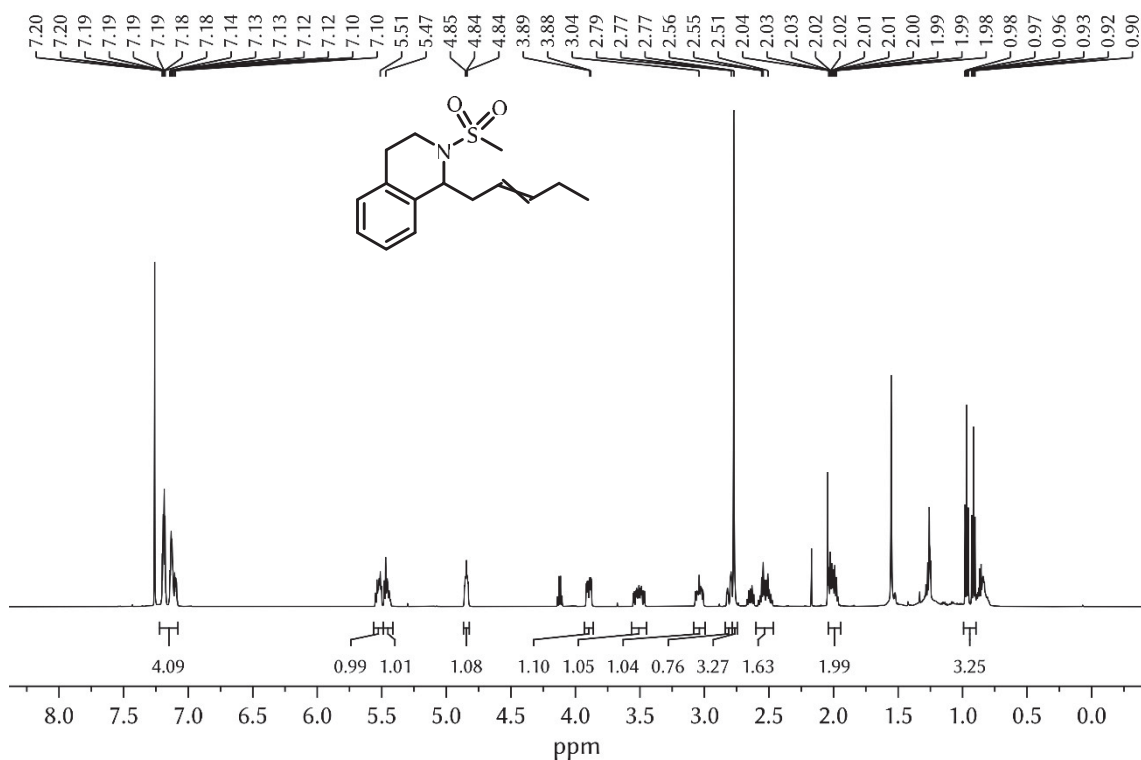


[1-(Pent-2-en-1-yl)-3,4-dihydroisochinolin-2(1*H*)-yl](phenyl)methanon (**118a**) und Verunreinigungen

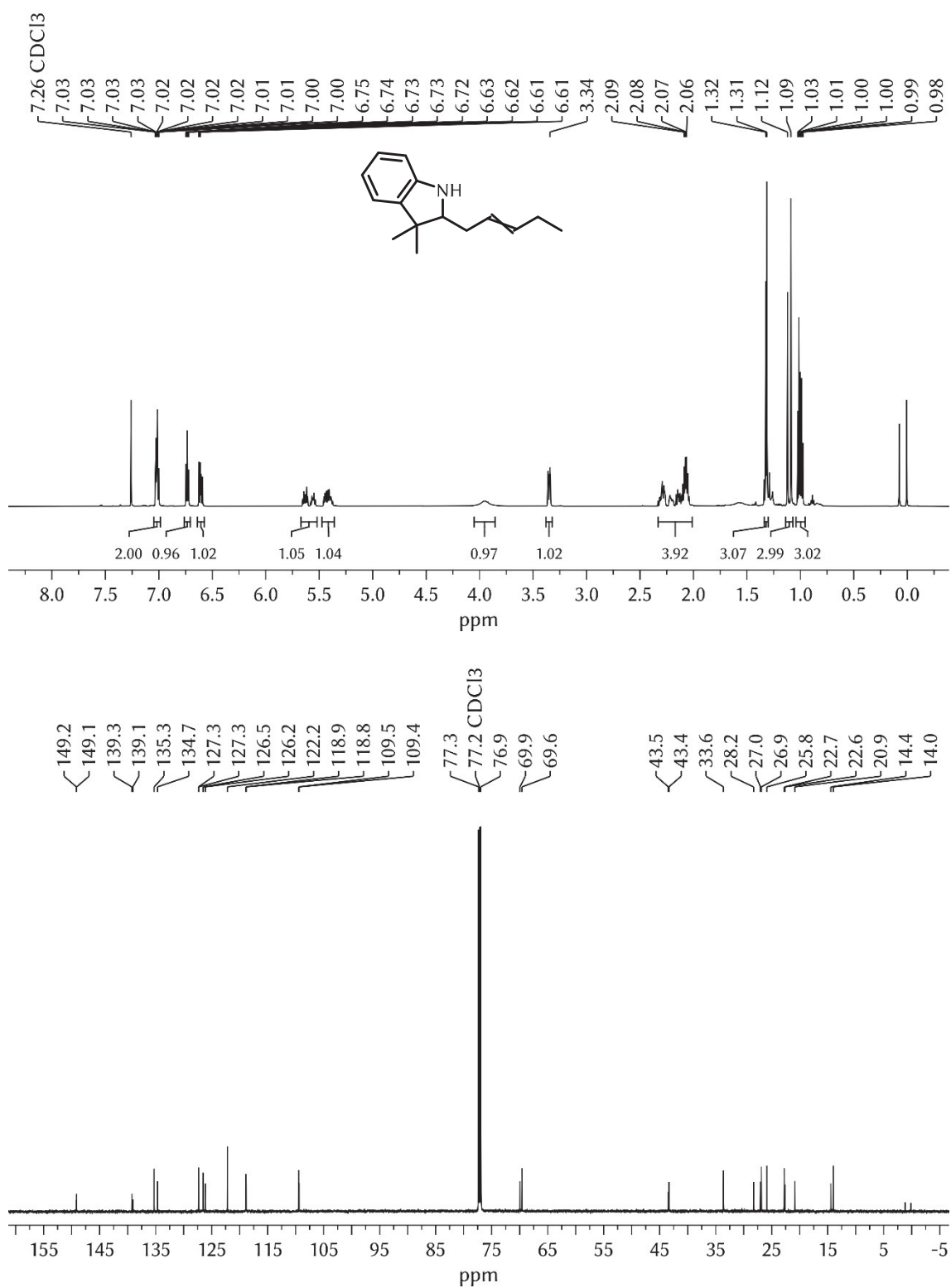


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der verunreinigten Verbindung.

2-(Methylsulfonyl)-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**118d**)

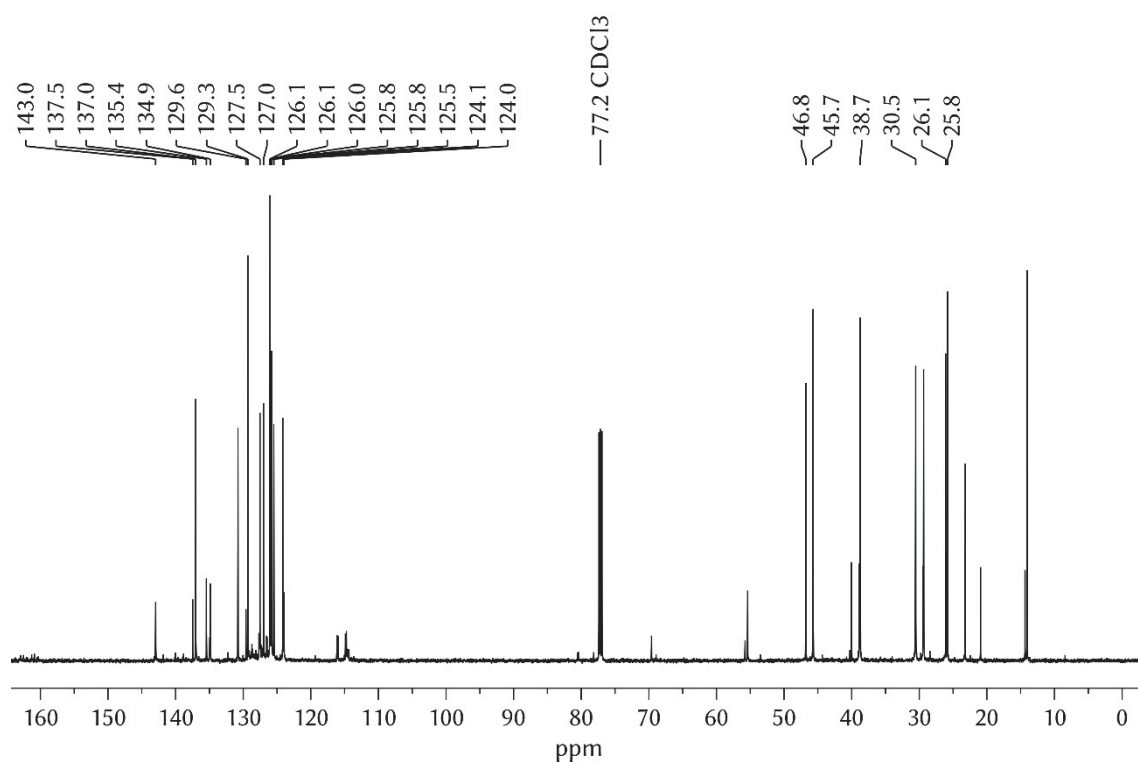
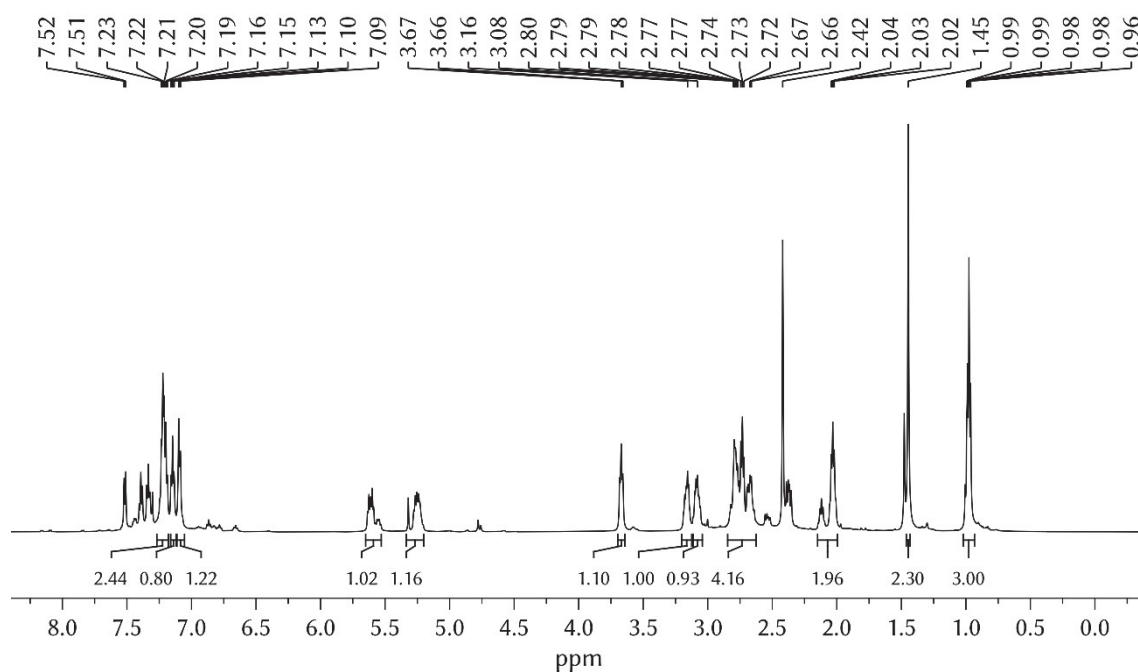
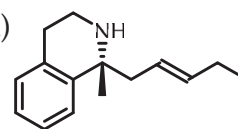


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

3,3-Dimethyl-2-(pent-2-en-1-yl)indolin (**123**)

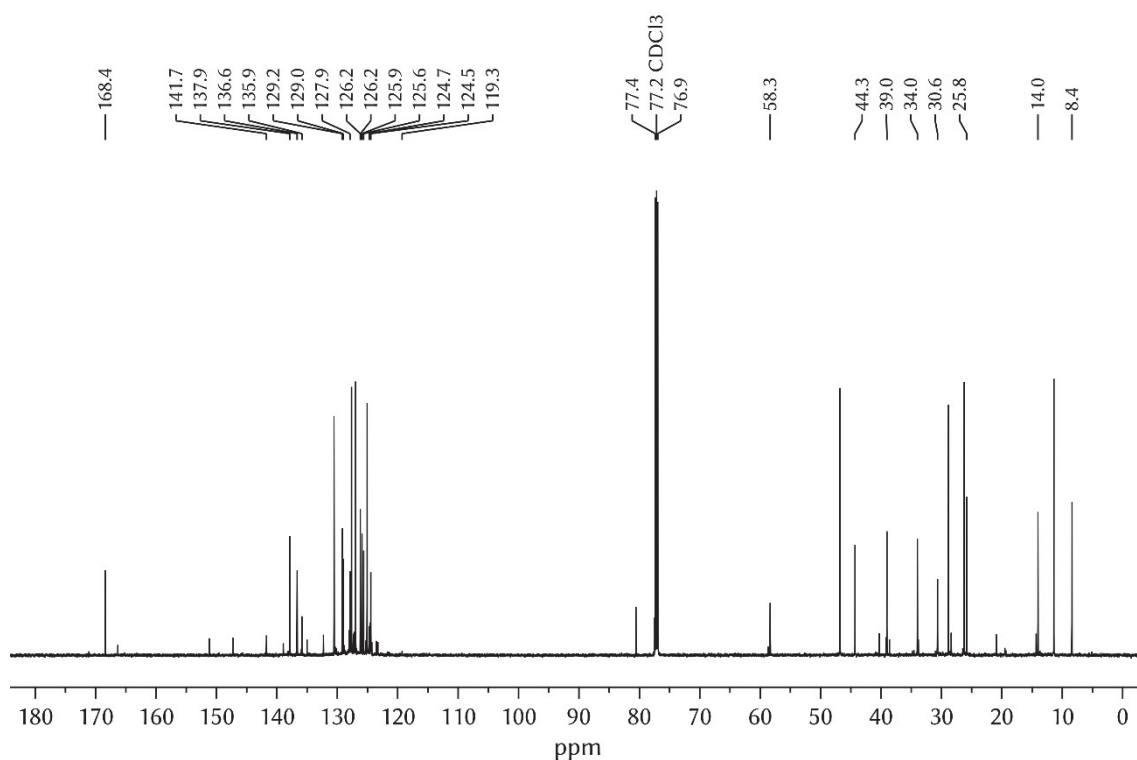
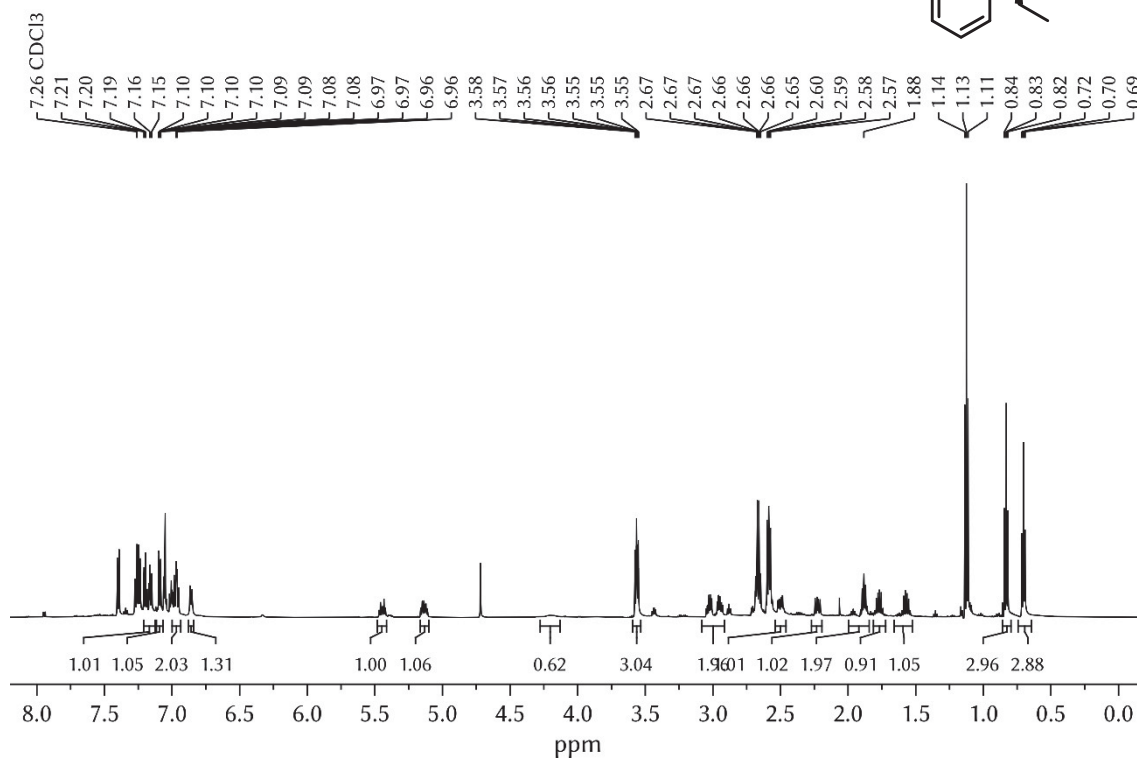
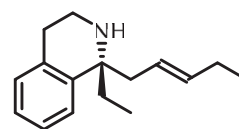
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-1-Methyl-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**124a**)



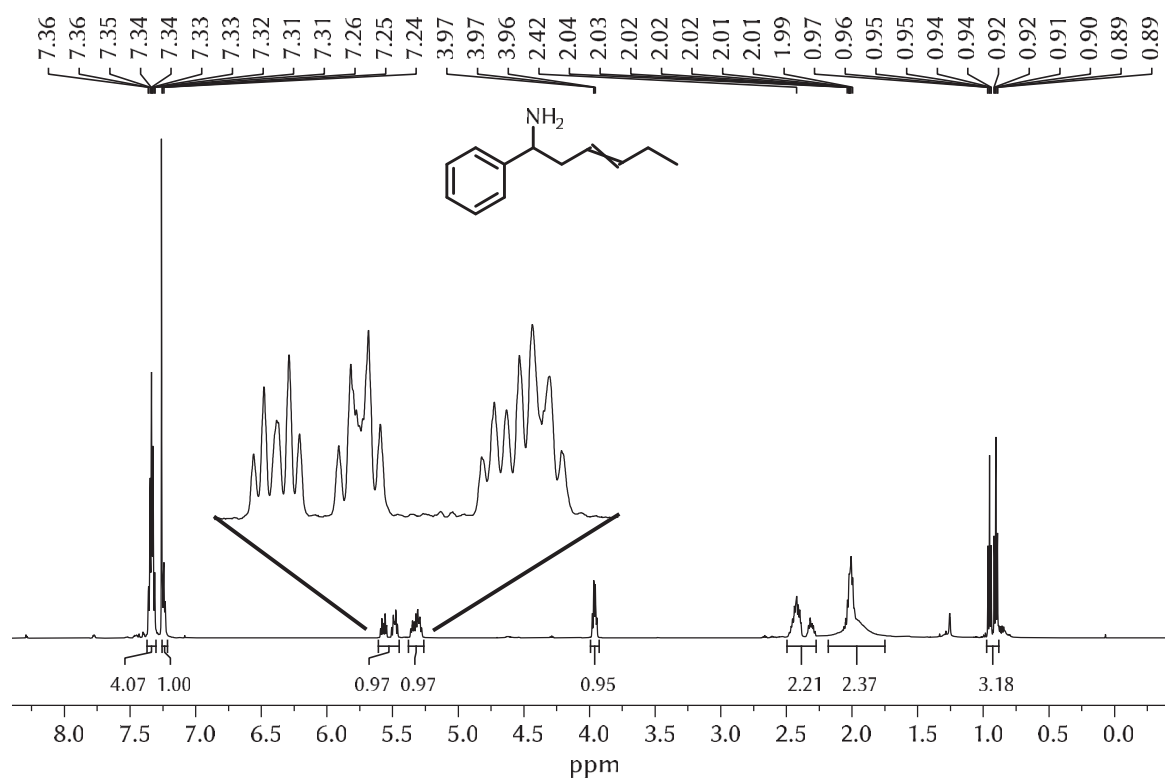
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-1-Ethyl-1-(pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**124b**)

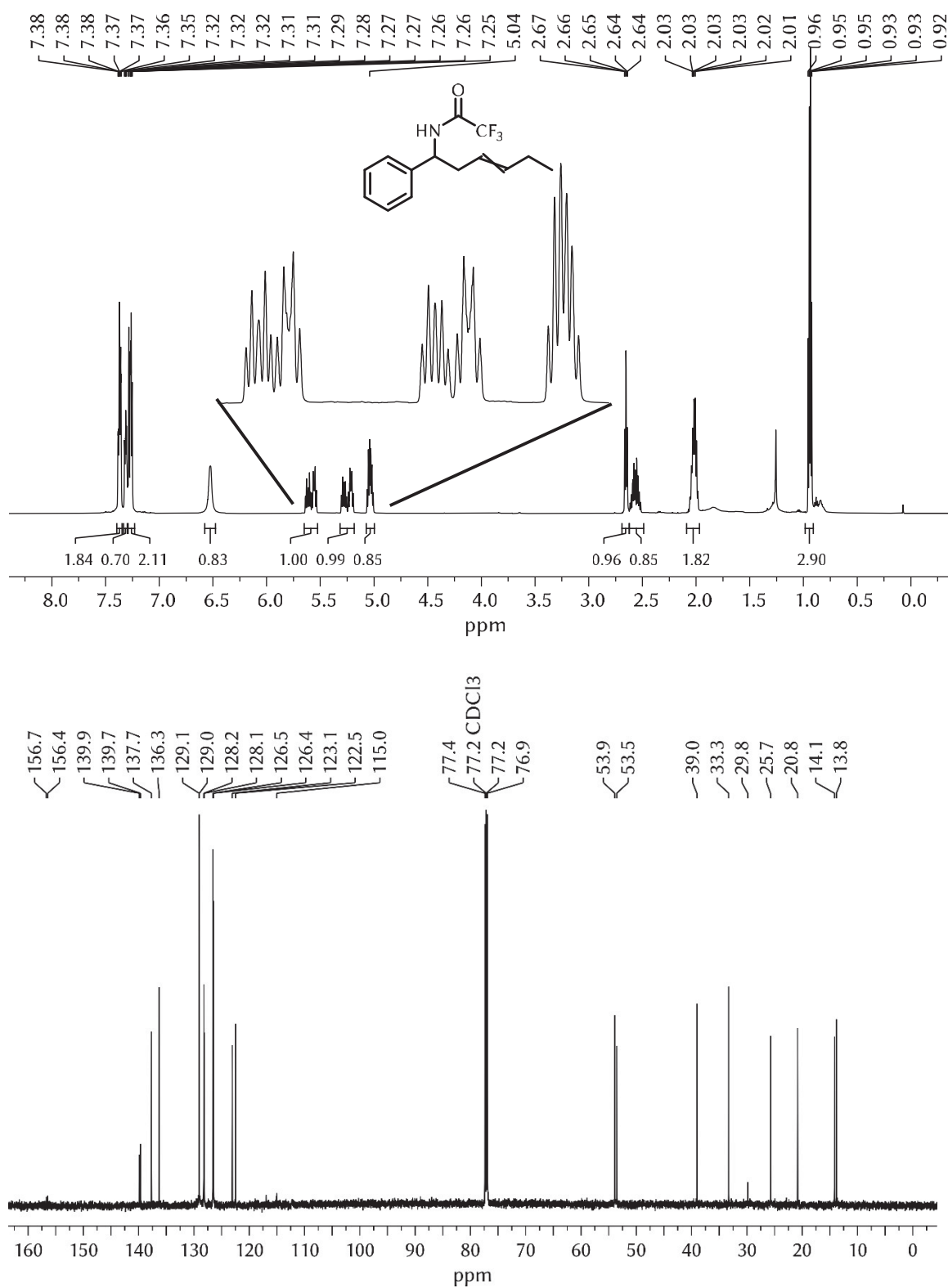


<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-Phenylhex-3-en-1-amin (**127**)

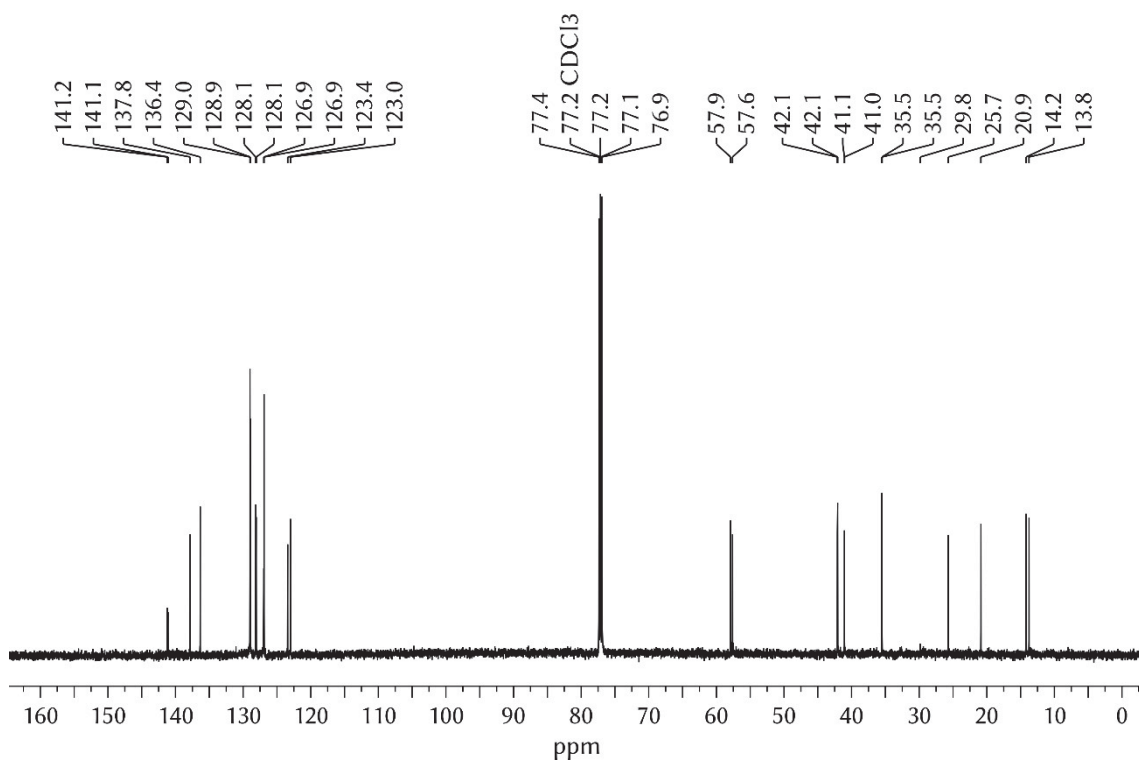
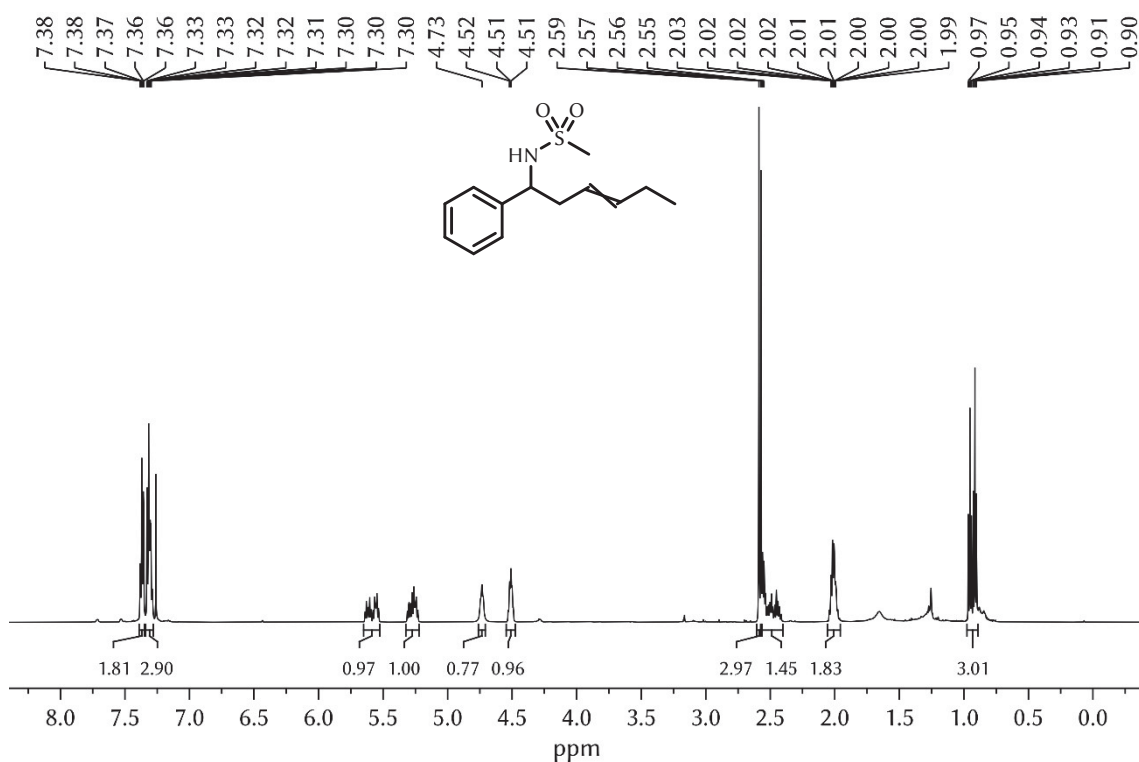


<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

2,2,2-Trifluor-*N*-(1-phenylhex-3-en-1-yl)acetamid (**129c**)

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

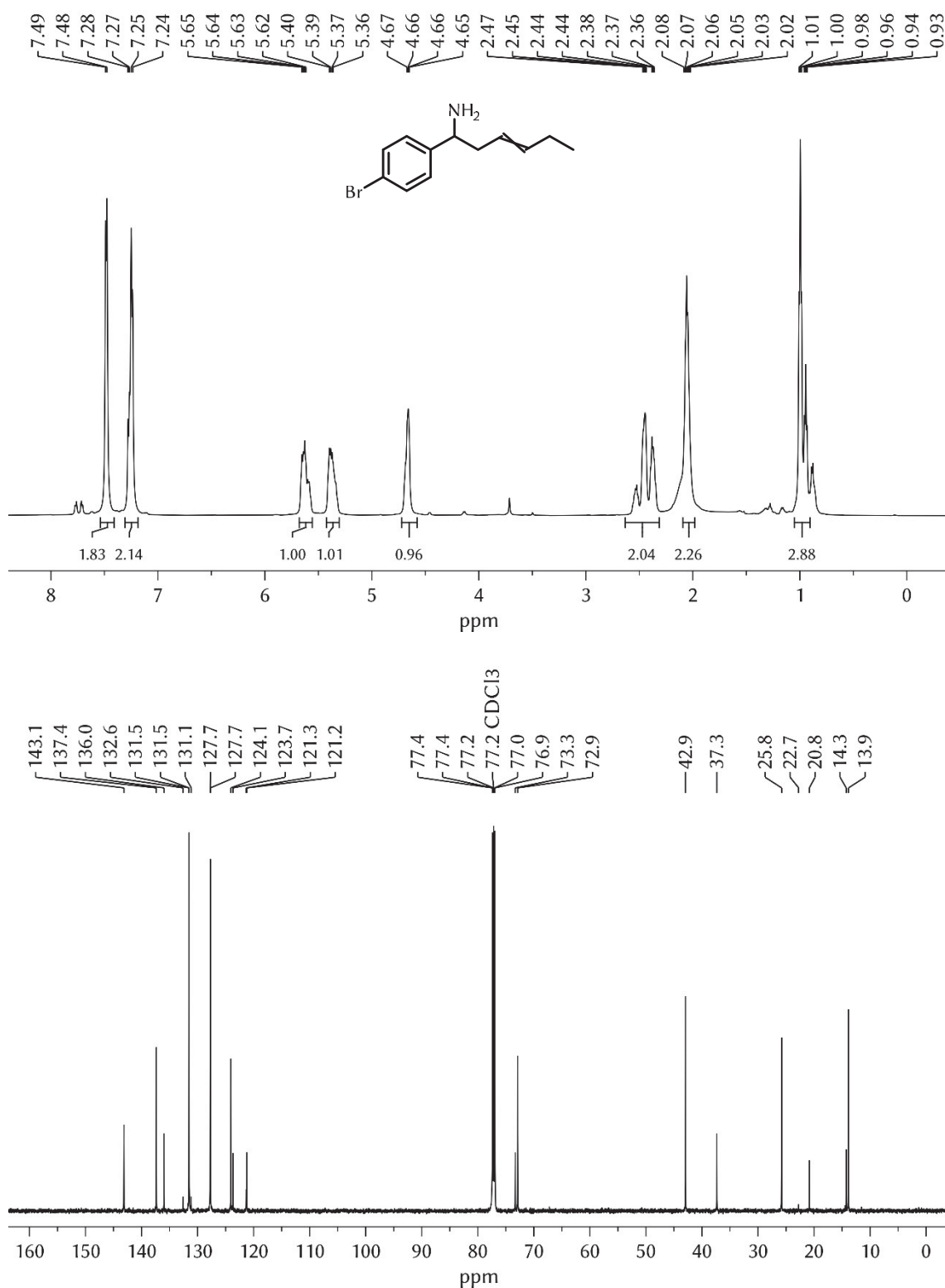
*N*-(1-Phenylhex-3-en-1-yl)methansulfonamid (**129d**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

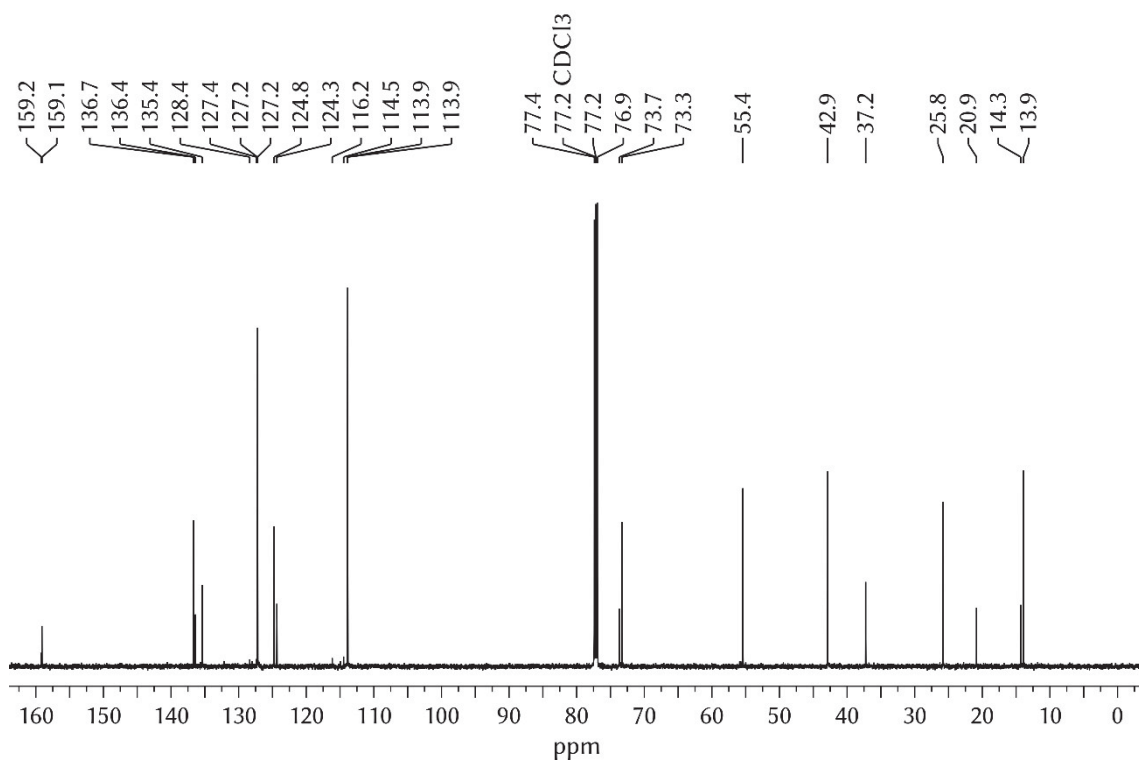
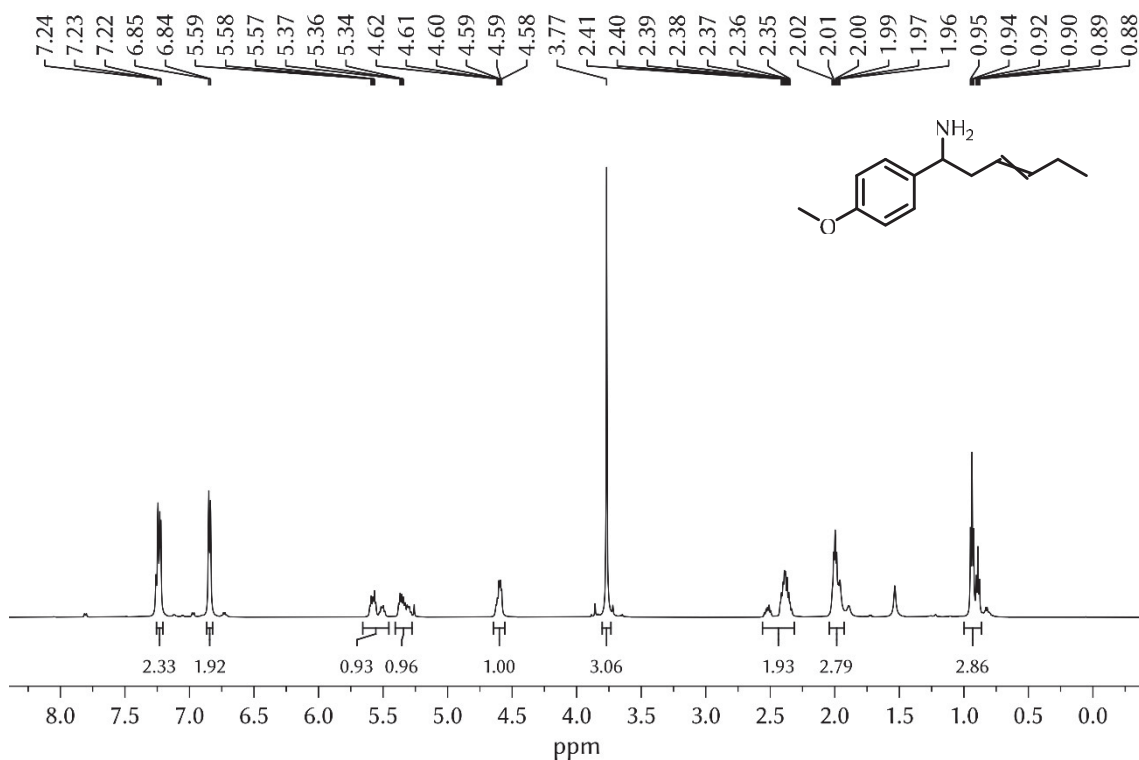


1-(4-Bromphenyl)hex-3-en-1-amin (**130g**)



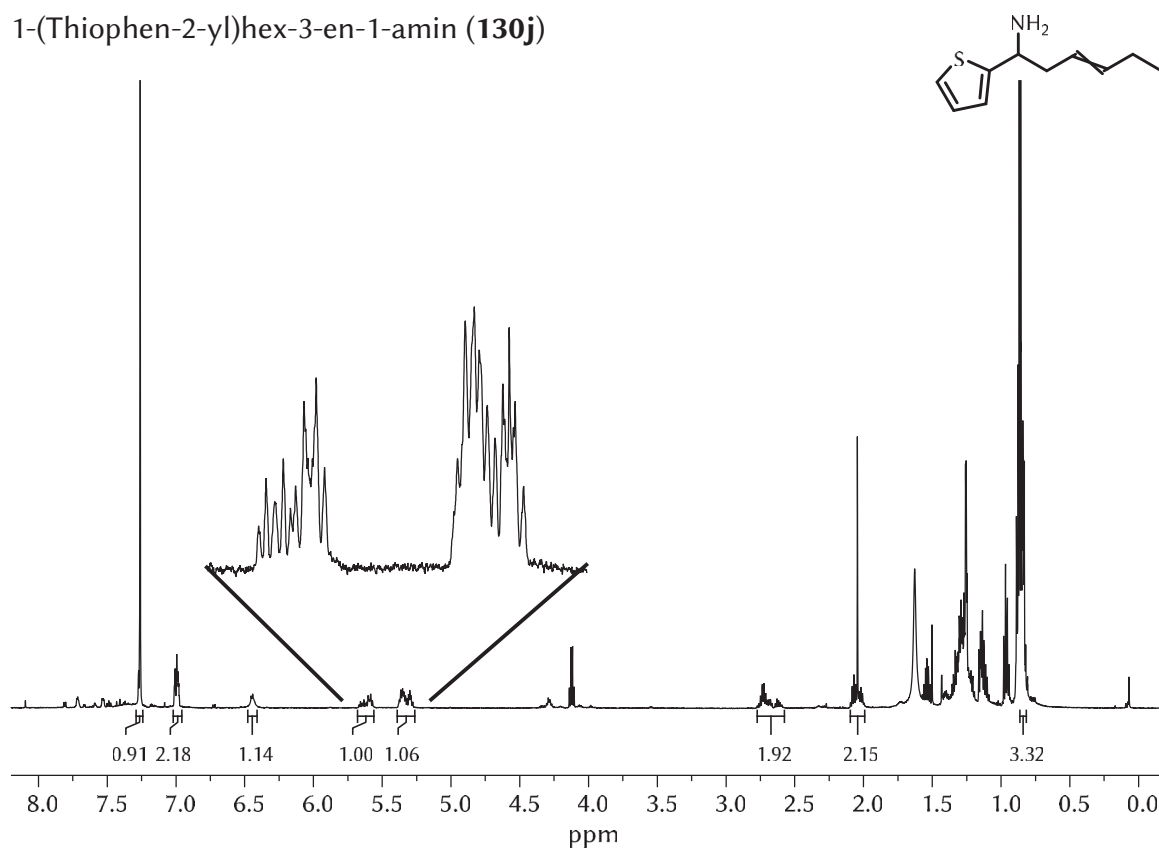
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-(4-Methoxyphenyl)hex-3-en-1-amin (**130h**)



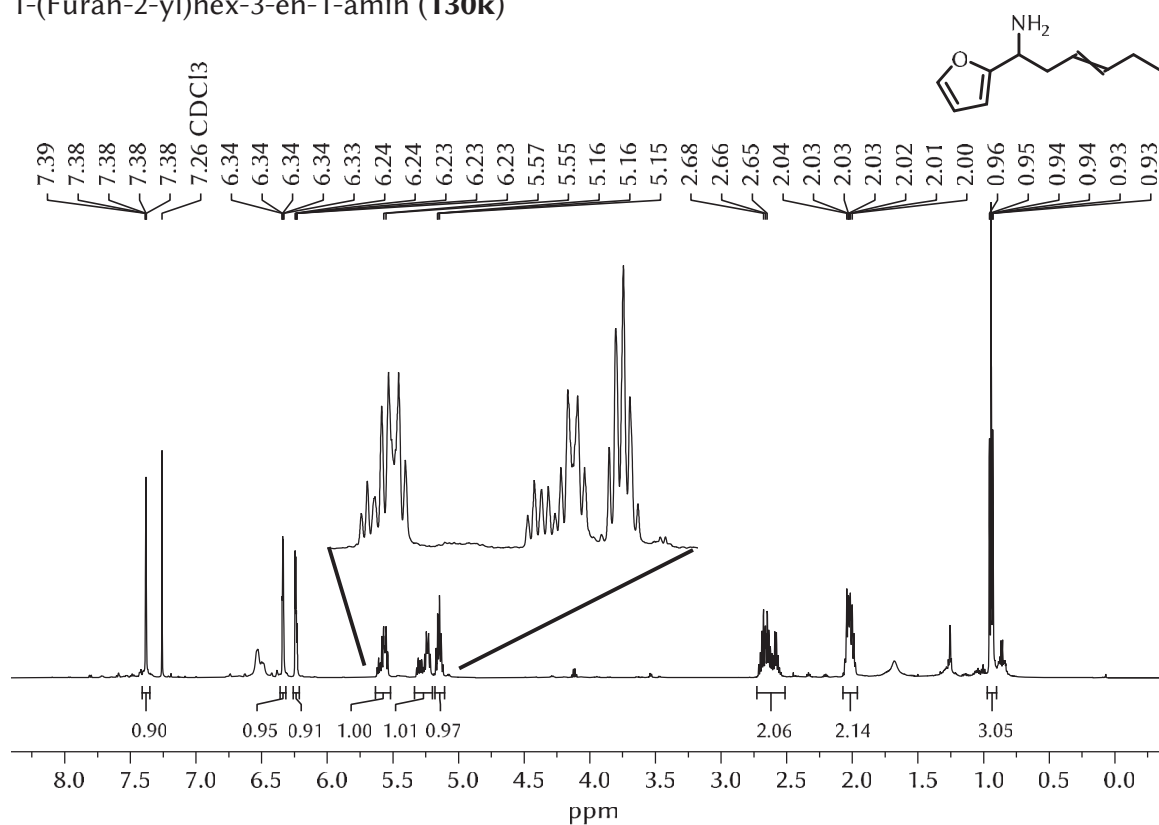
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-amin (**130j**)



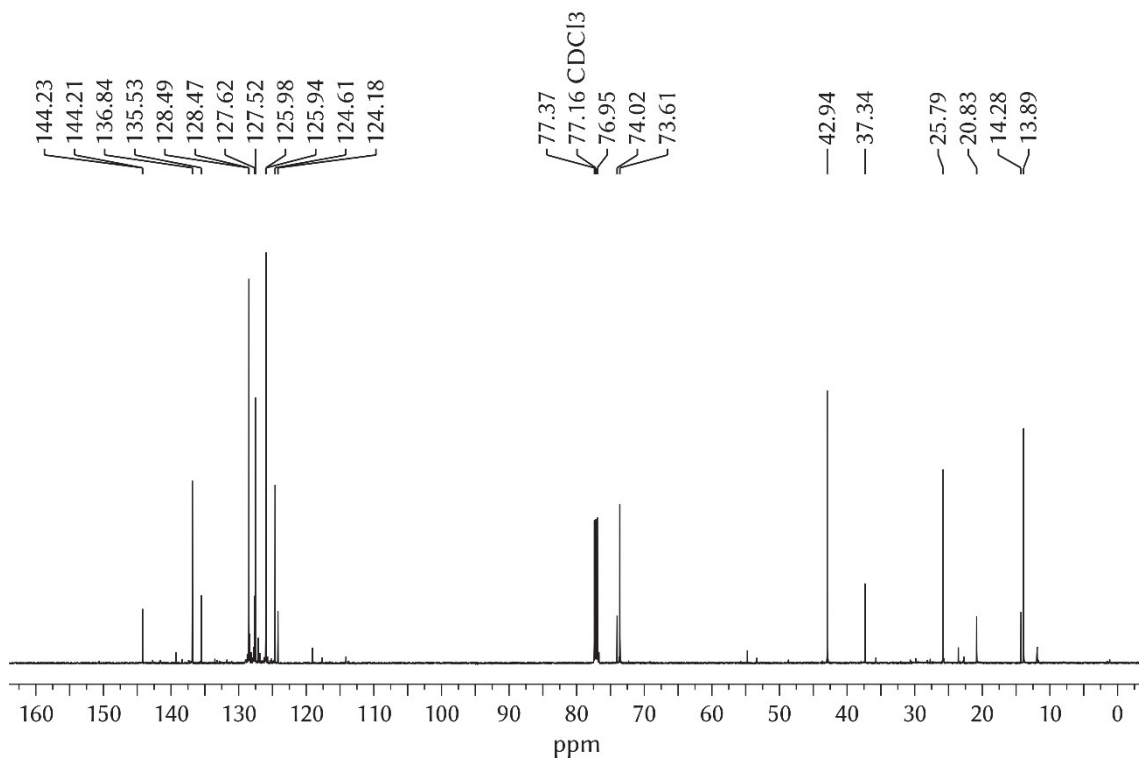
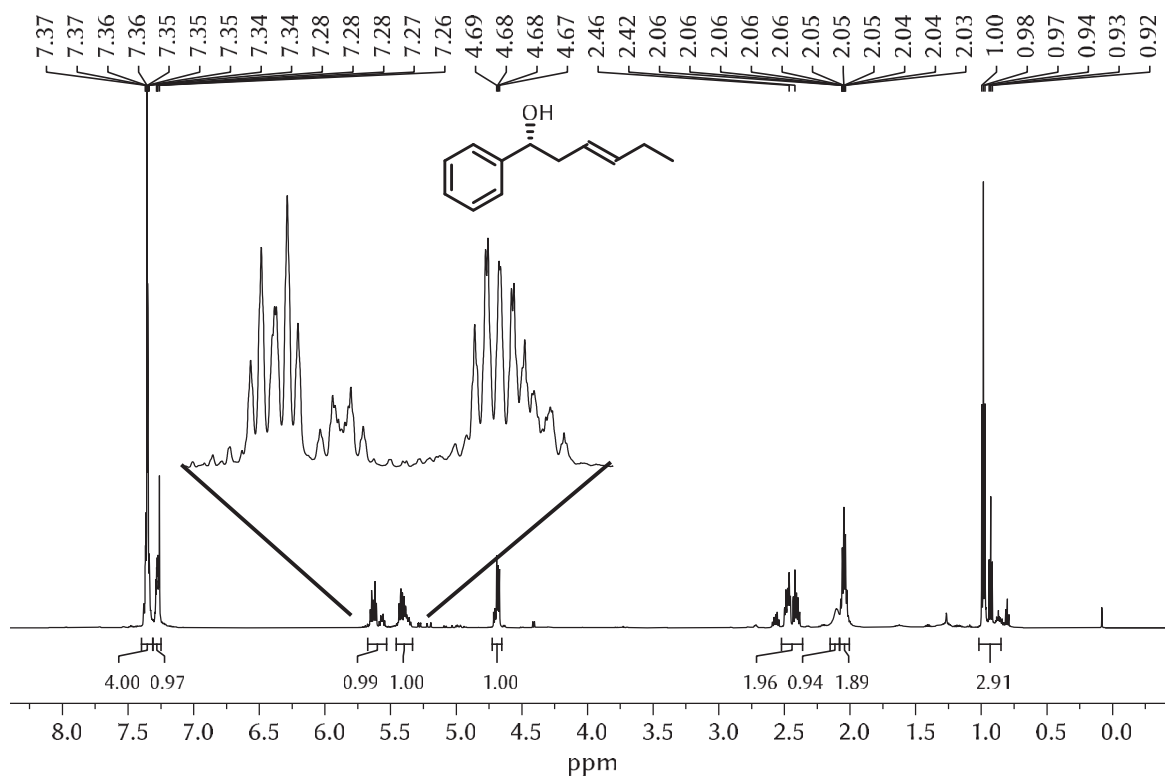
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-(Furan-2-yl)hex-3-en-1-amin (**130k**)



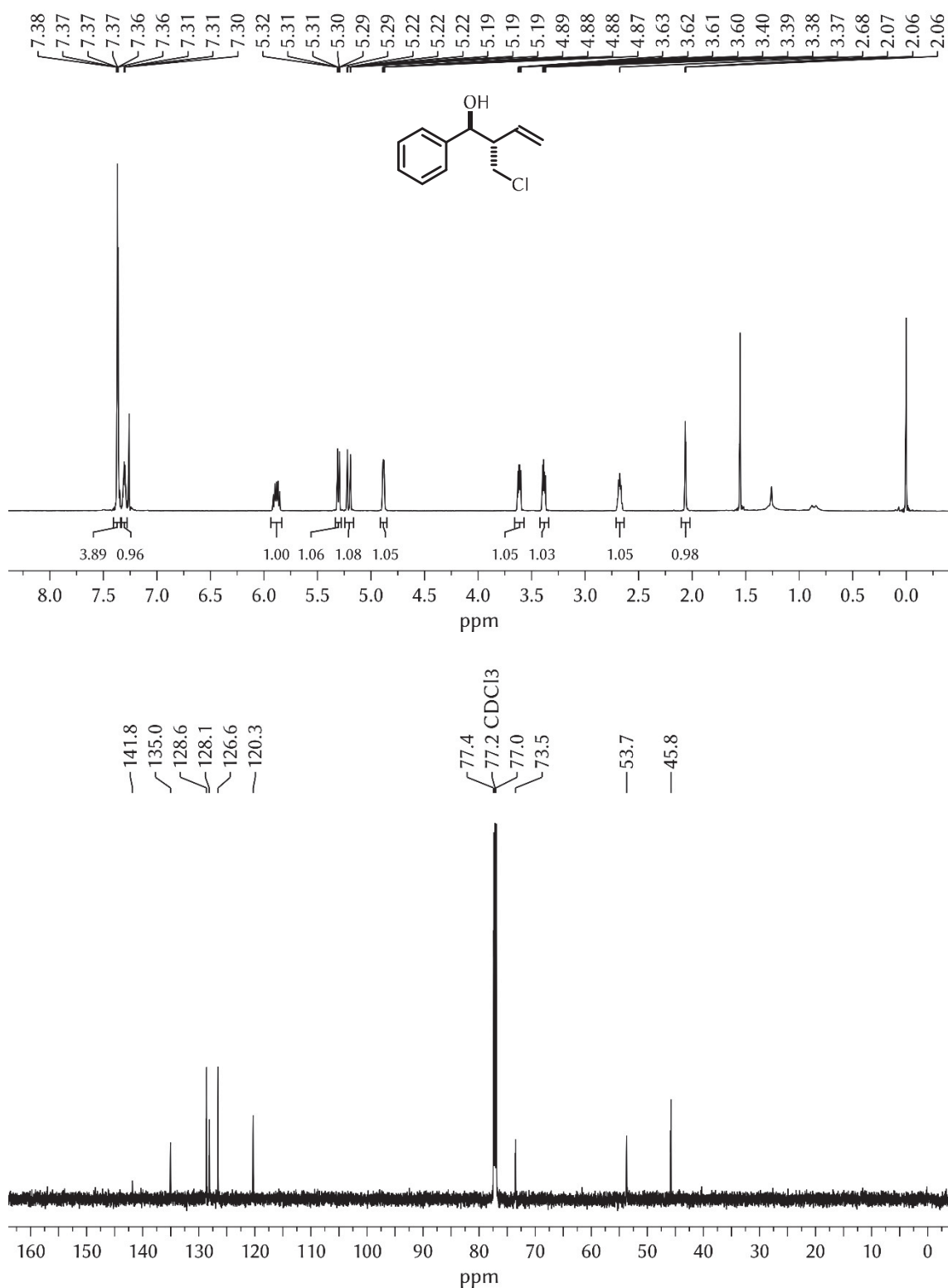
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*R,E*)-1-Phenylhex-3-en-1-ol (**78a**)



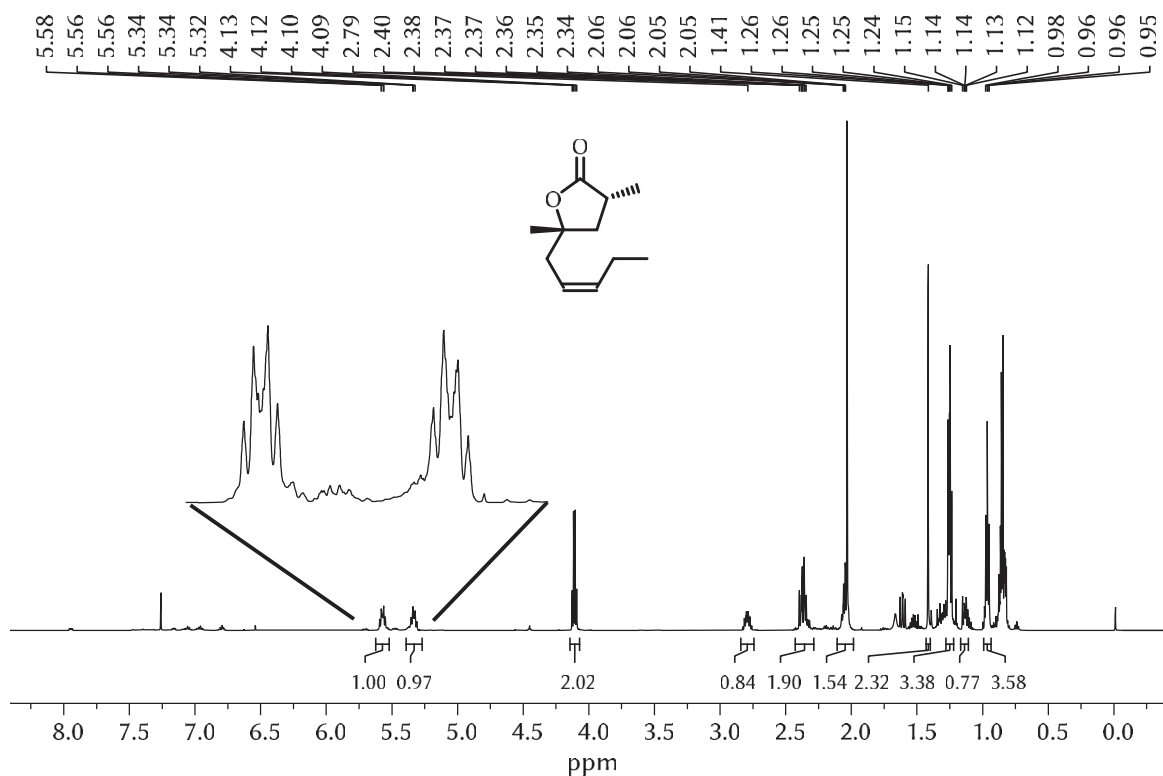
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*rel*-1*S*,2*S*)-2-(Chlormethyl)-1-phenylbut-3-en-1-ol (**178**)



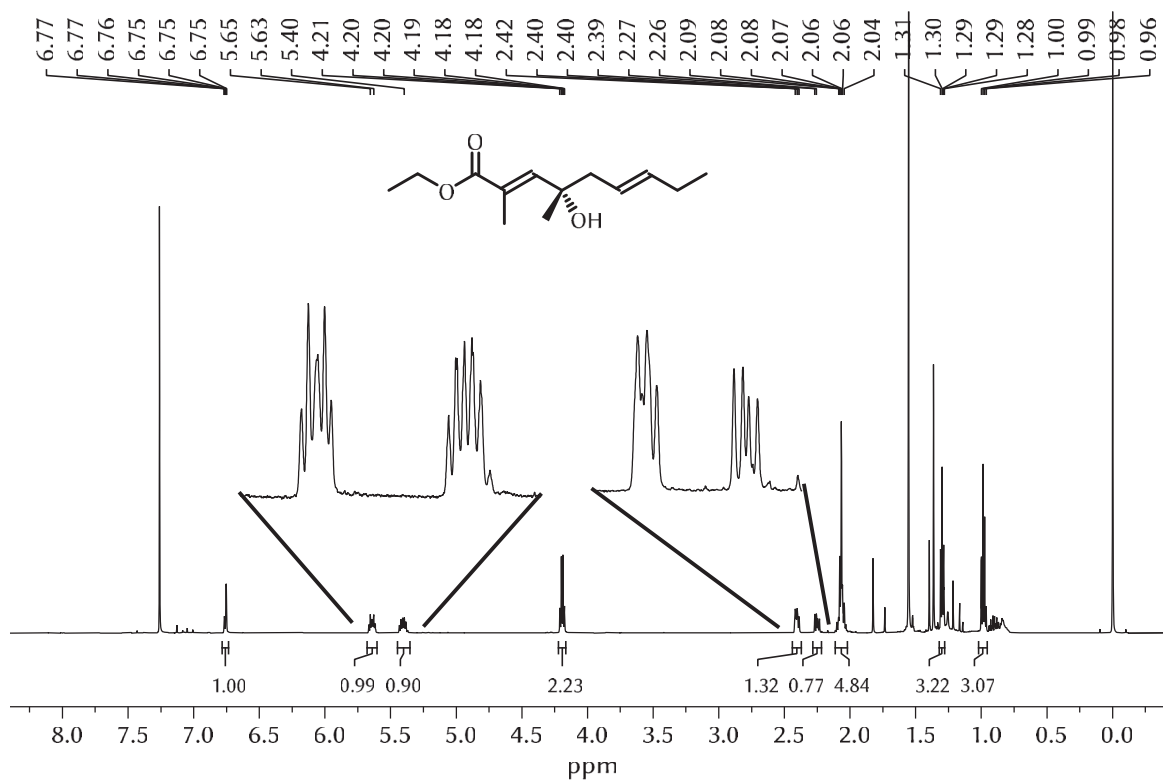
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(3*R*,5*R*)-3,5-Dimethyl-5-[(*Z*)-pent-2-en-1-yl]dihydrofuran-2(3*H*)-on (**147**)



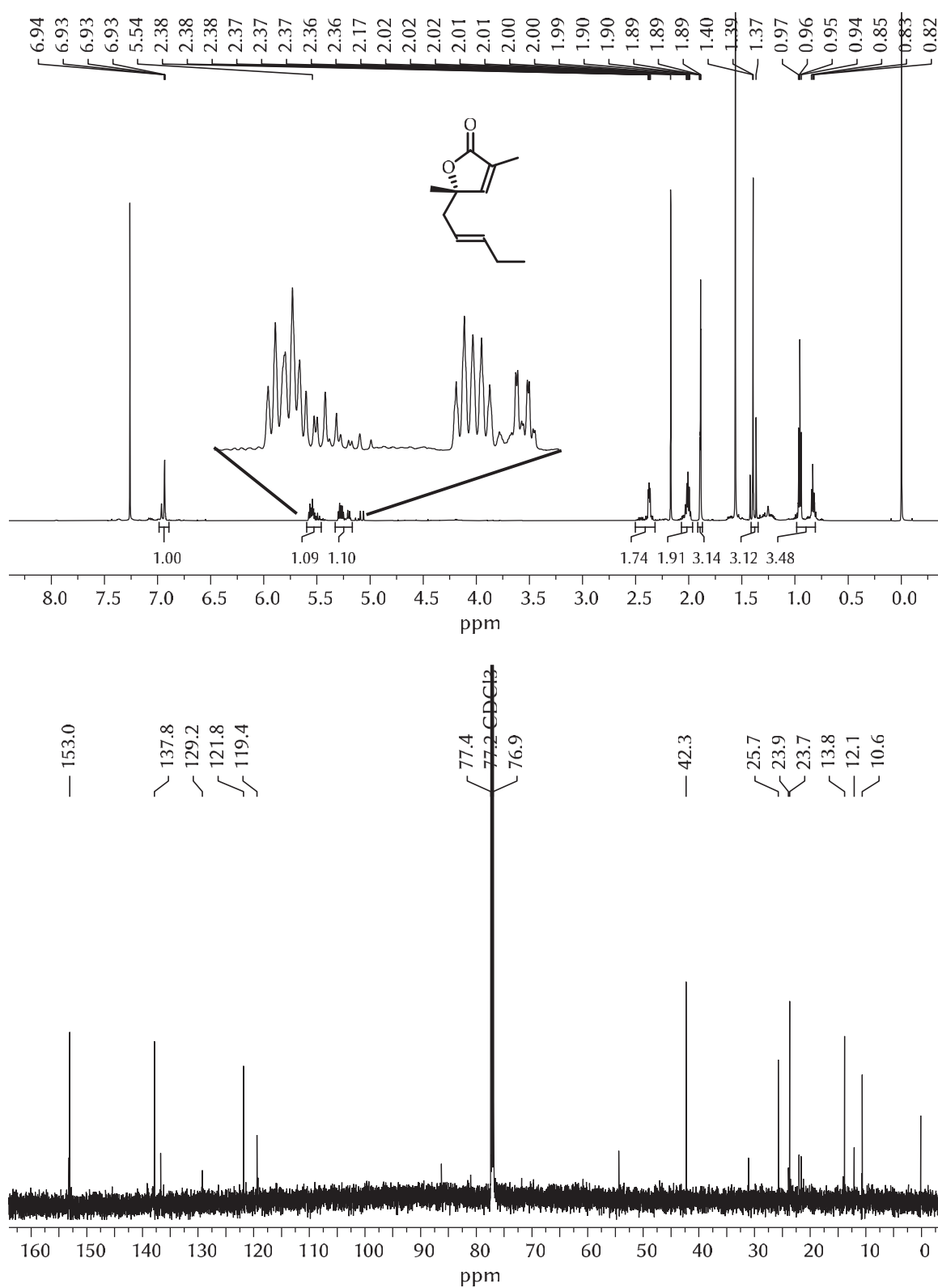
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*S*,2*E*,6*E*)-4-Hydroxy-2,4-dimethylnona-2,6-diensäureethylester (**154**)



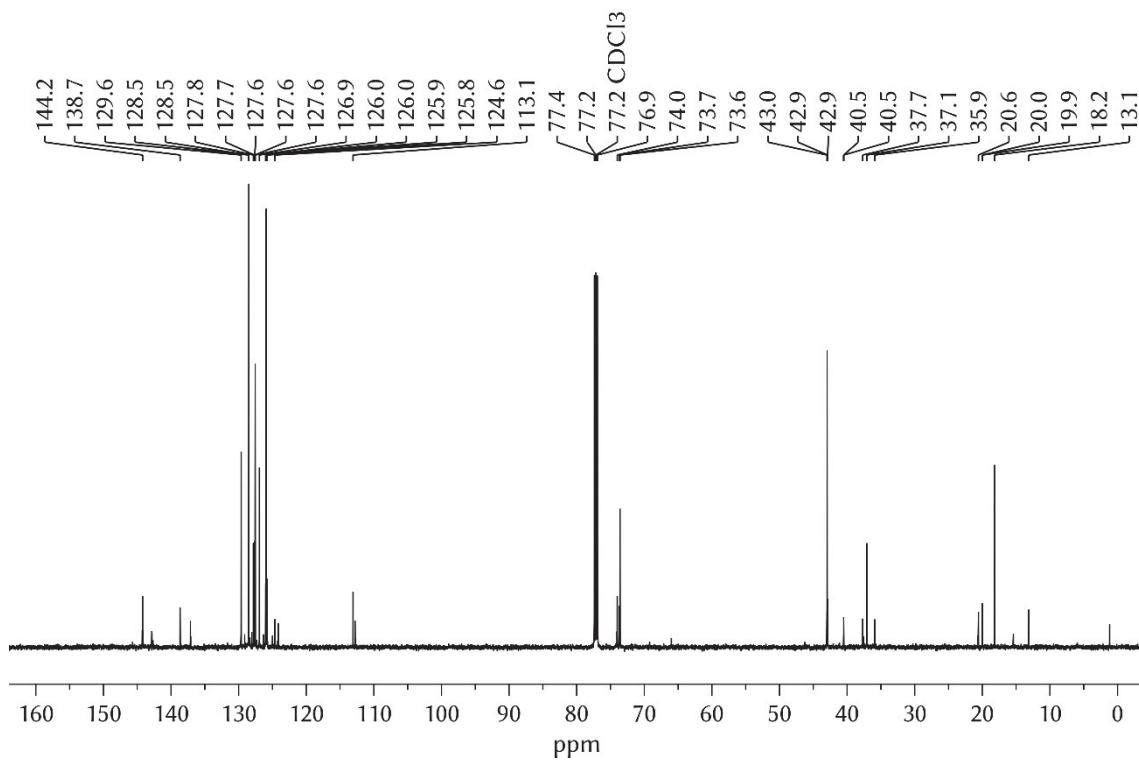
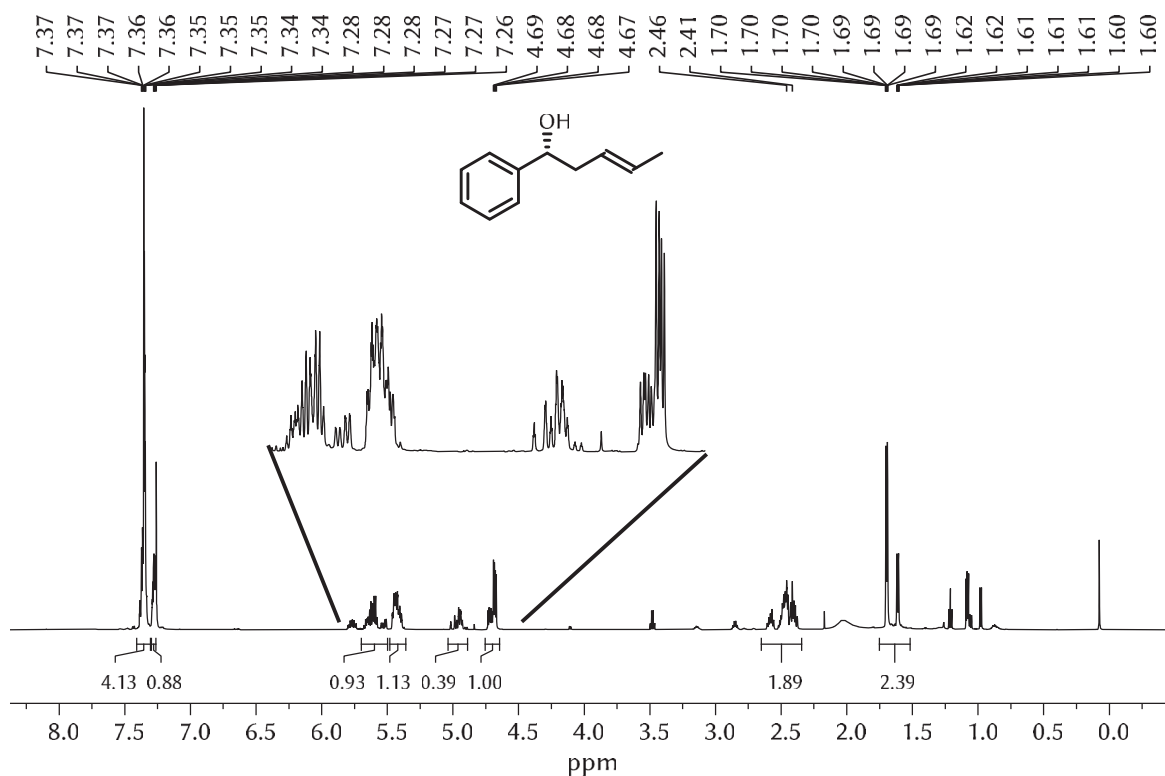
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

## (S,E)-3,5-Dimethyl-5-(pent-2-en-1-yl)furan-2(5H)-on (155)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

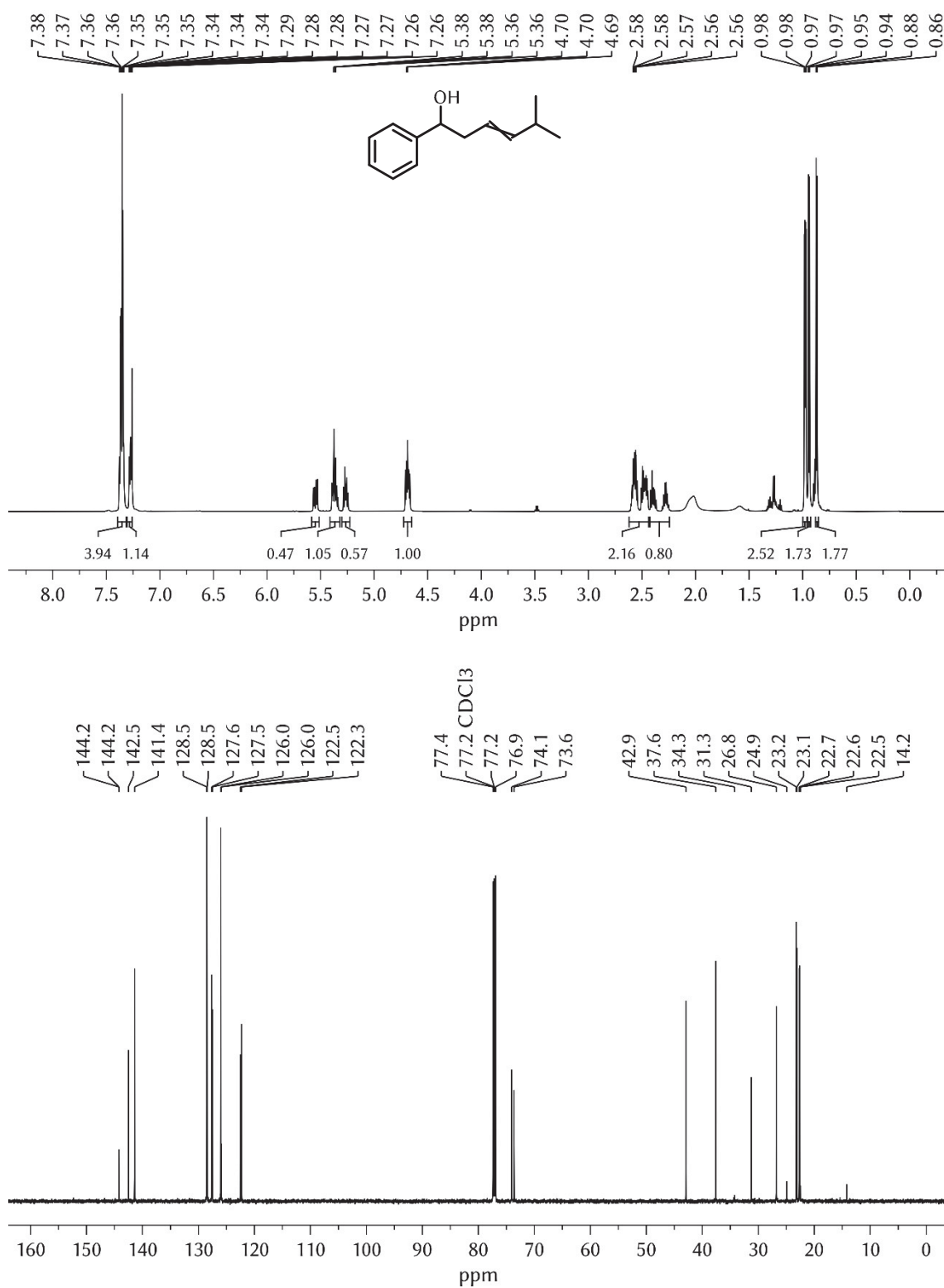
(*R,E*)-1-Phenylpent-3-en-1-ol (**78b**)



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.



5-Methyl-1-phenylhex-3-en-1-ol (78c)



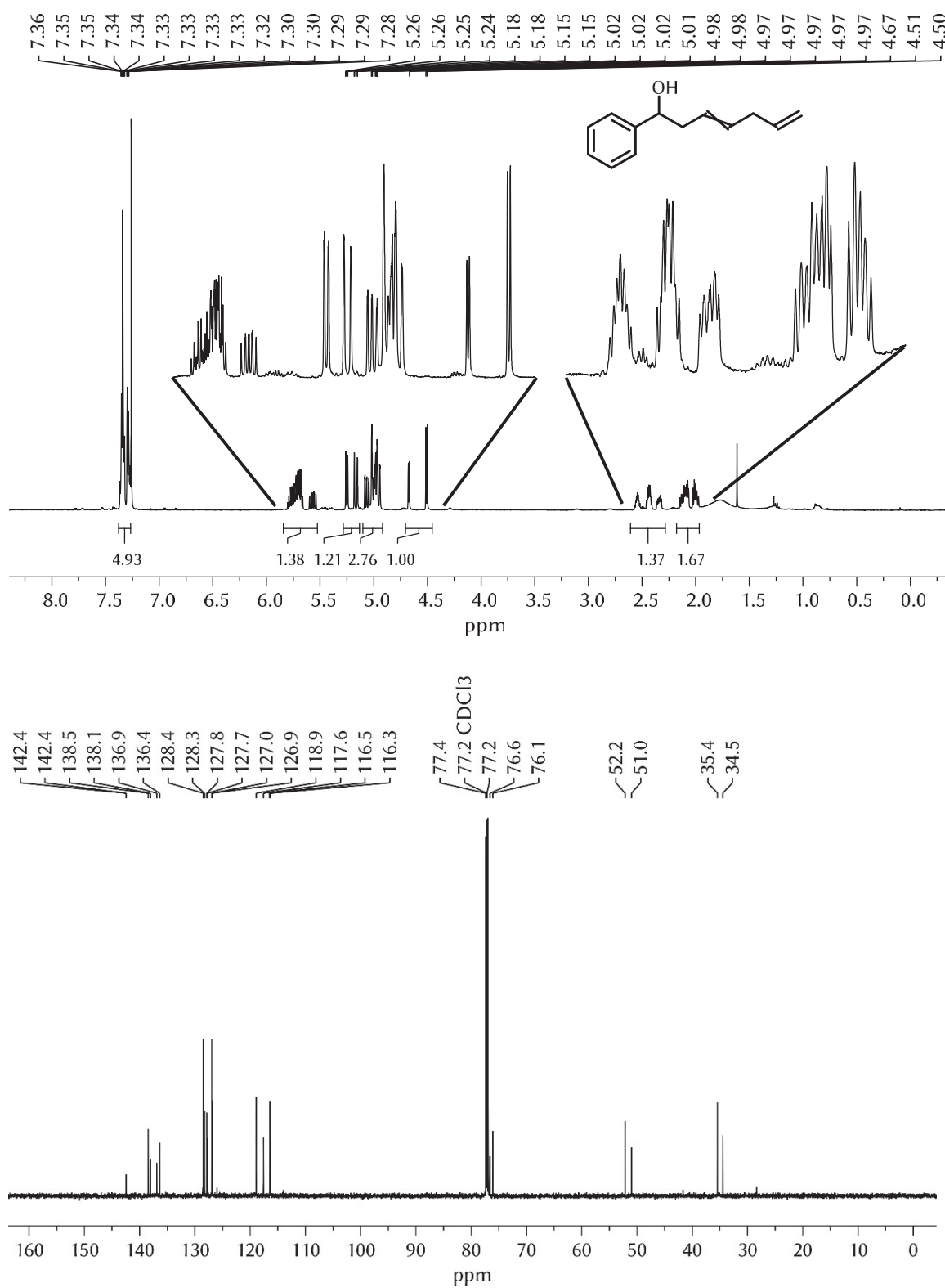
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.



### 1,4-Diphenylbut-3-en-1-ol (78h)

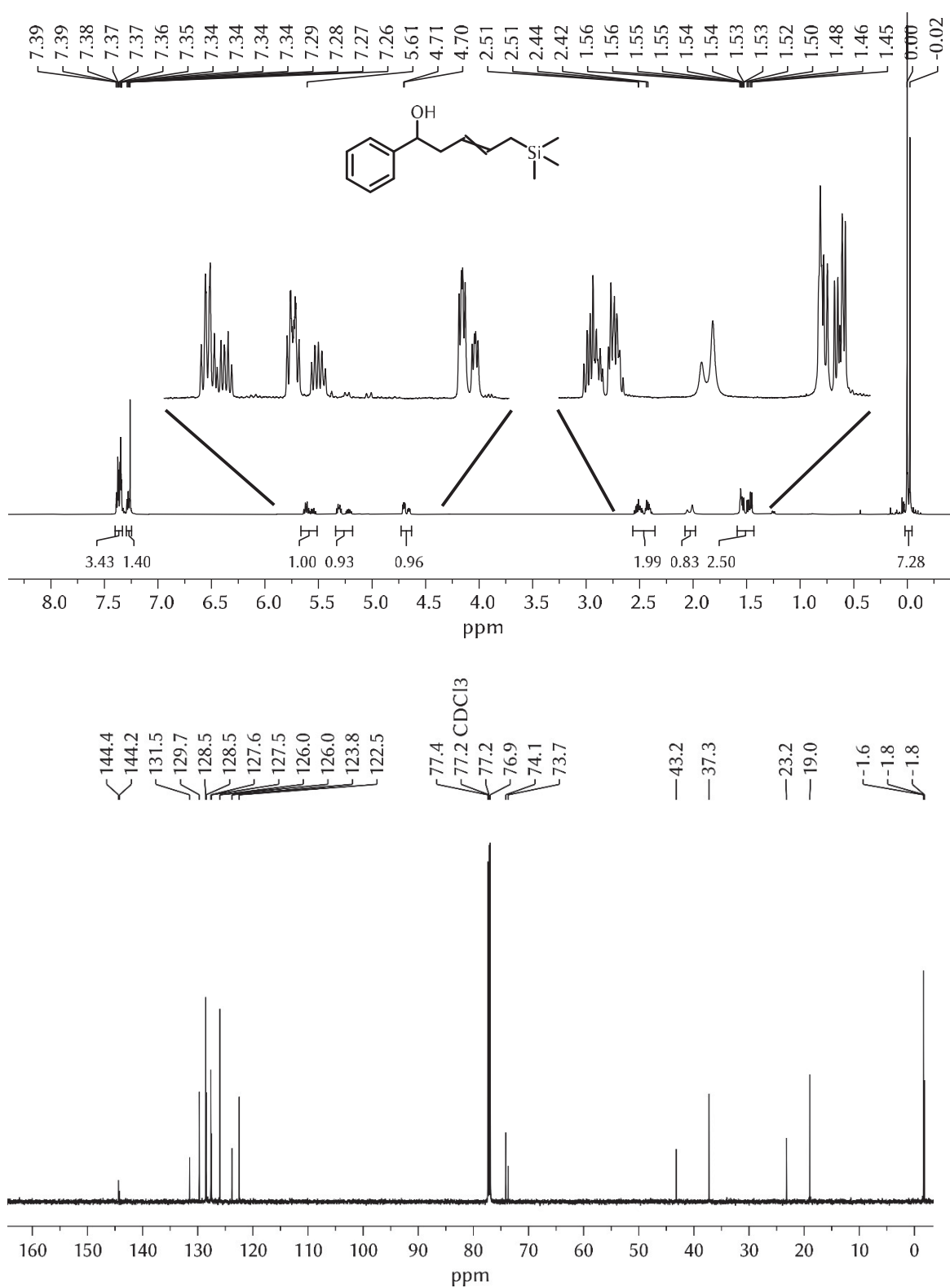


1-Phenylhapta-3,6-dien-1-ol (**78f**)



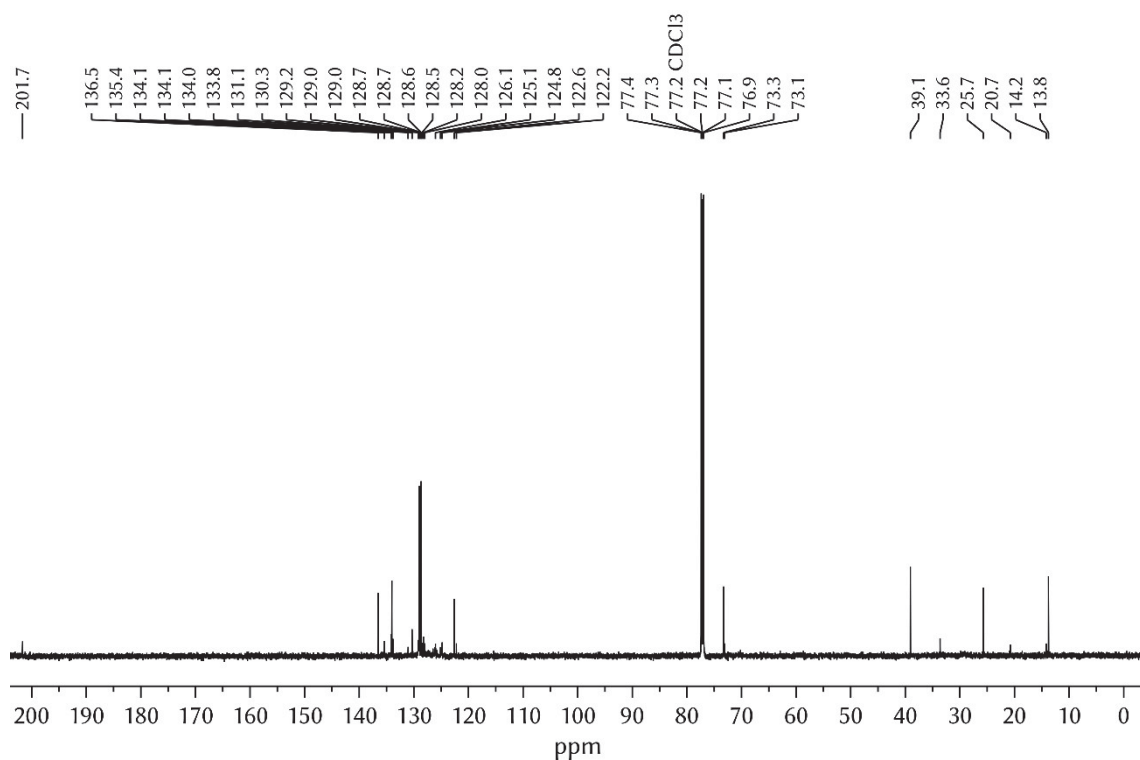
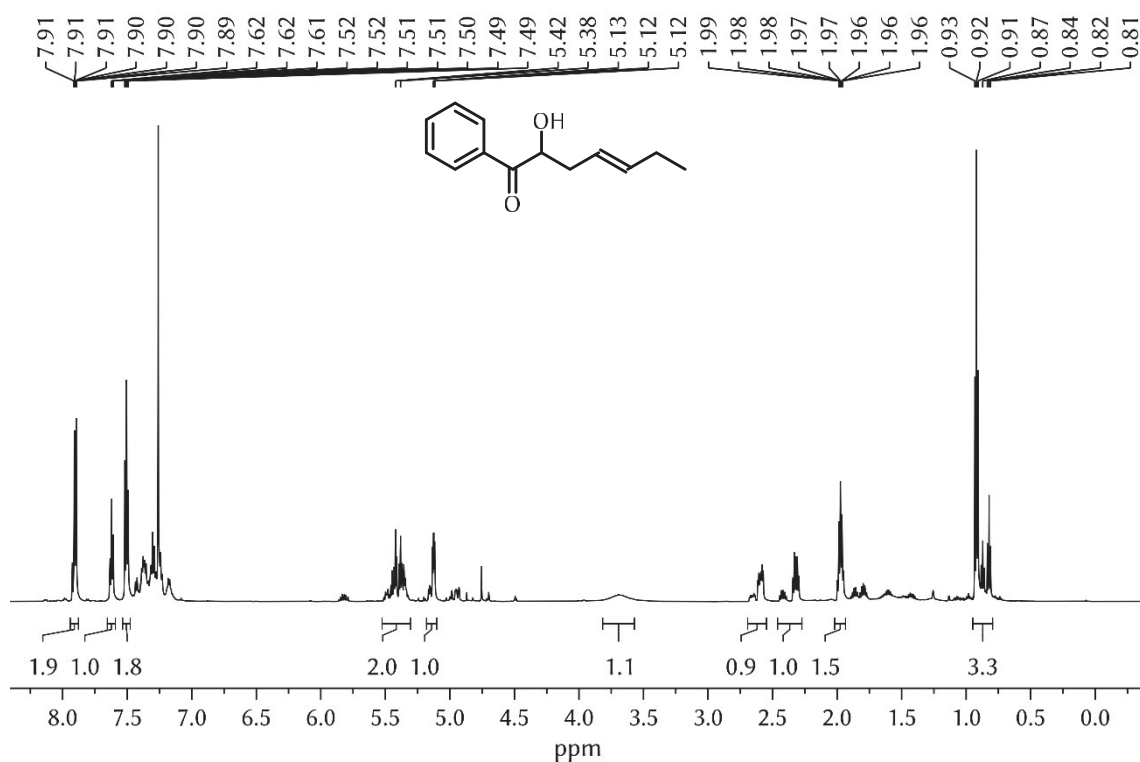
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

1-Phenyl-5-(trimethylsilyl)pent-3-en-1-ol (**78g**)



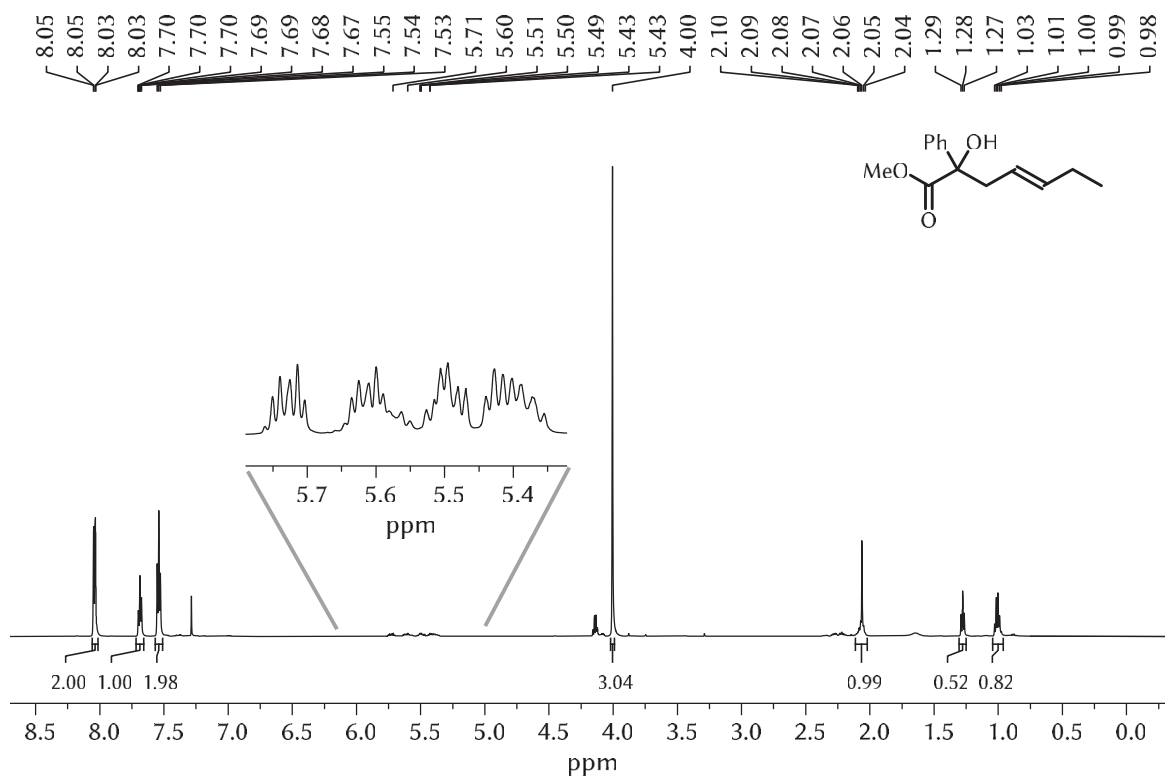
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*E*)-2-Hydroxy-1-phenylhept-4-en-1-on (**139**)



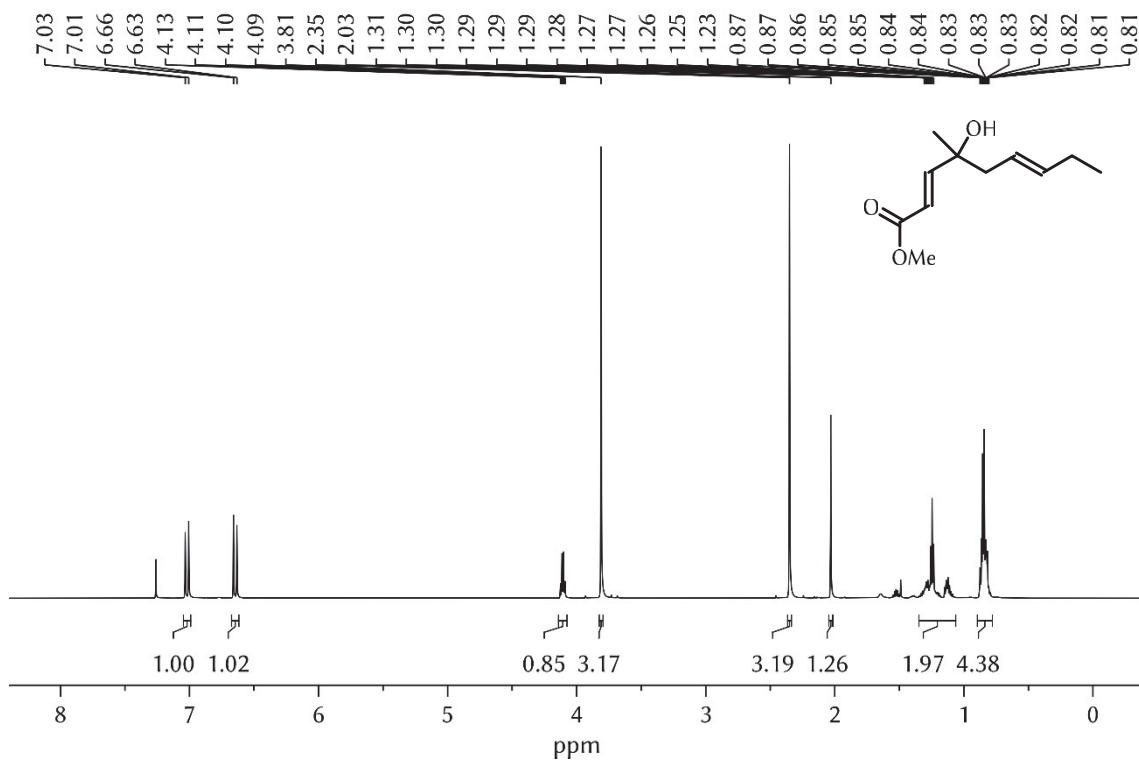
<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(*E*)-2-Hydroxy-2-phenylhept-4-ensäuremethylester (**143**)



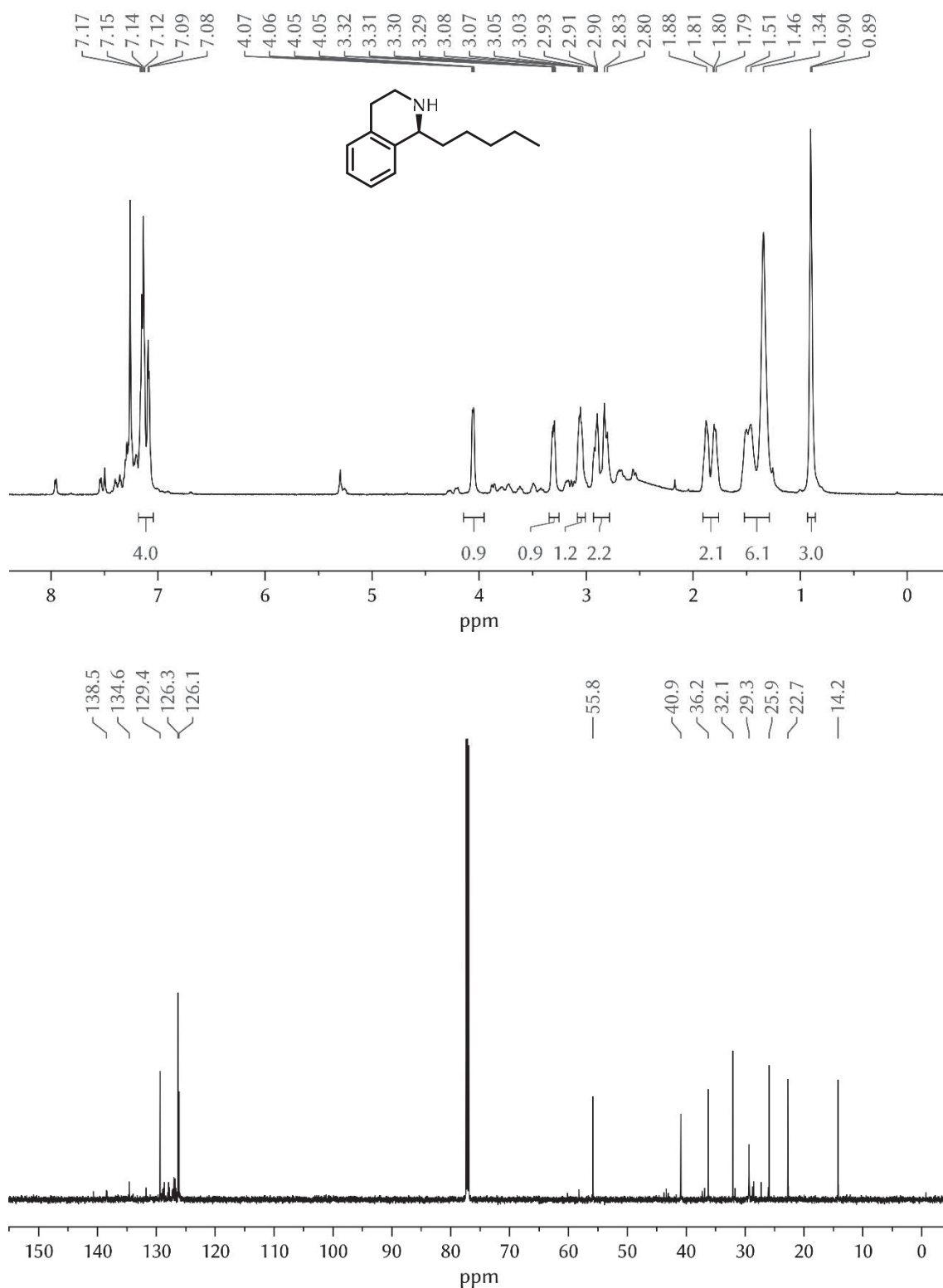
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(2*E*,6*E*)-4-Hydroxy-4-methylnona-2,6-diensäuremethylester (**144**)



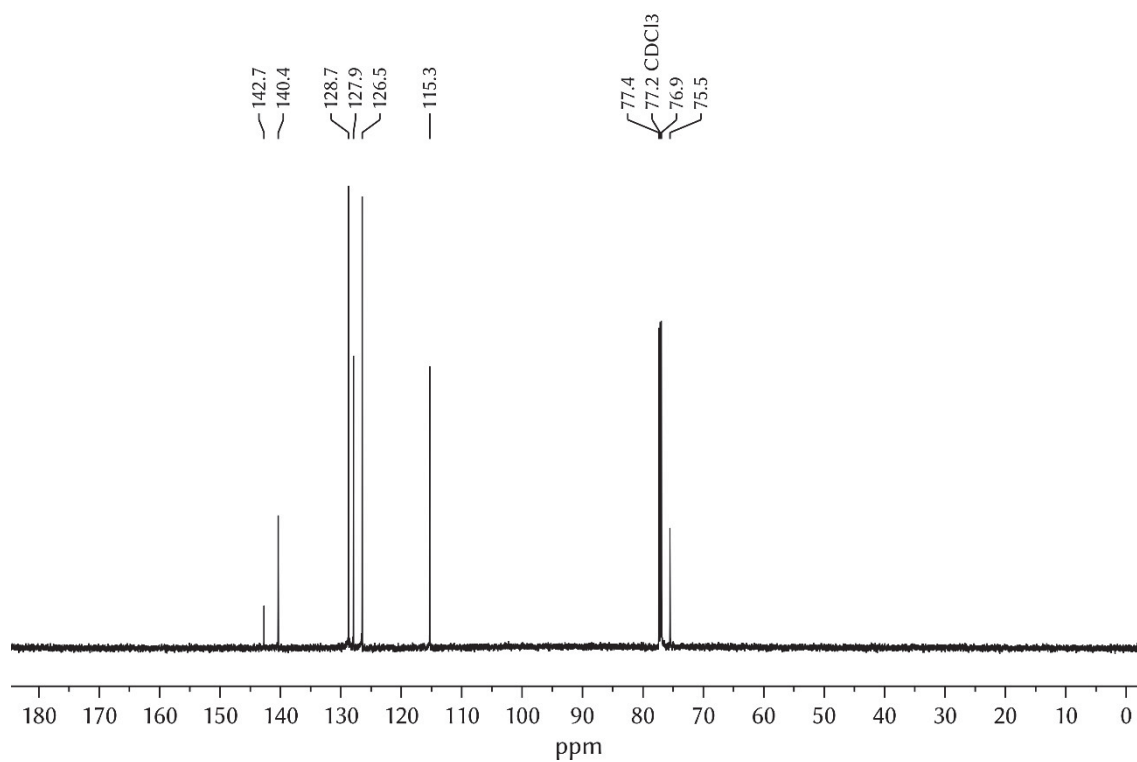
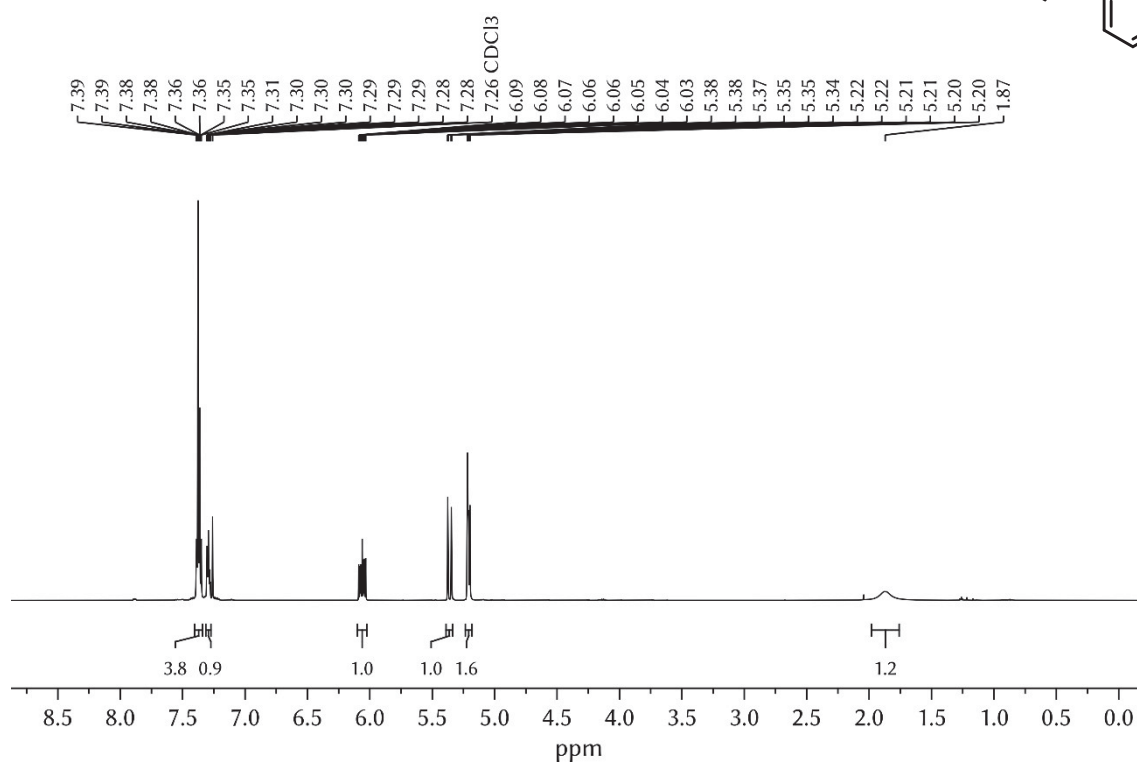
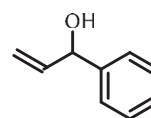
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der gezeigten Verbindung.

(S)-1-Pentyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin (**119**) und Verunreinigungen



<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (600 / 151 MHz, CDCl<sub>3</sub>) der verunreinigten Verbindung.

1-Phenylprop-2-en-1-ol (**166**)



$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (600 / 151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) der gezeigten Verbindung.



# Literaturverzeichnis

*Lesen ist eine intelligente Methode,  
sich selber das Denken zu ersparen.*

Walter Moers  
aus dem Roman »Die Stadt der träumenden Bücher«

- [1] P. Ullrich, J. Schmauck, M. Brauns, M. Mantel, M. Breugst, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 1894–1905; »Enantioselective Allylation of Indoles: A Surprising Diastereoselectivity«.
- [2] P. Ullrich, M. A. Schlamkow, C.-Y. Choi, H. Kerkenpaß, B. Henßen, J. Pietruszka, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 2021, 6254–6257; »Enantioselective Allylation of Cyclic and *in situ* Formed *N*-Unsubstituted Imines with Tetraol-Protected Allylboronates«.
- [3] C.-Y. Choi, B. Sc., Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2018**; »Vergleichende Experimente zur selektiven Allylierung cyclischer und acyclischer Imine mit enantiomerenreinen Boronsäureestern«.
- [4] W. Klaus, B. Sc., Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2019**; »Versuche zur stereoselektiven Synthese von  $\gamma$ -Butyrolactonen durch Kombination von Allylboronsäureestern und Enzymkatalyse«.
- [5] G. Sivalingam, M. Sc., Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2021**; »Neue fluorierte Diol-Auxiliare für die Borchemie – Synthese, mechanistische Untersuchungen und Anwendungen«.
- [6] E. J. Corey, in *Name Reactions for Functional Group Transformations* (Hrsg.: J. J. Li), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, **2006**.
- [7] N. Richter, in *Süddeutsche Zeitung*, München, **2015**.
- [8] M. Bauchmüller, in *Süddeutsche Zeitung*, München, **2019**.
- [9] A. Merkel, O. Krischer, *Deutscher Bundestag – Stenografischer Bericht* **2021**, 30424; »Befragung der Bundesregierung«.
- [10] E. Amelingmeier, M. Berger, U. Bergsträßer, A. Blume, H. Bockhorn, P. Botschwina *et al.*, *RÖMPP Lexikon Chemie*, 10. Auflage. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1996**.
- [11] B. M. Mikhailov, Y. N. Bubnov, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1964**, 13, 1774–1776; »Reaction of Triallylboron with Carbonyl Compounds«.
- [12] E. M. Carreira, L. Kvaerno, *Classics in Stereoselective Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.

- [13] J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, in *Boronic Acids: Preparation and Application in Organic Synthesis and Medicine* (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 241–277.
- [14] N. G. Almstead, E. M. Carreira, S. R. Chemler, C. J. Cowden, J. M. Coxon, S. E. Denmark *et al.*, *Modern Carbonyl Chemistry* (Hrsg.: J. Otera), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [15] 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«.
- [16] R. W. Hoffmann, G. Niel, A. Schlapbach, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1993–1998; »Stereocontrol in Allylboration Reactions«.
- [17] W. R. Roush, M. A. Adam, A. E. Walts, D. J. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3422–3434; »Stereochemistry of the Reactions of Substituted Allylboronates with Chiral Aldehydes. Factors Influencing Aldehyde Diastereofacial Selectivity«.
- [18] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920–1923; »The Stereochemistry of the Ivanov and Reformatsky Reactions. I«.
- [19] S. E. Denmark, E. J. Weber, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1655–1660; »On the Stereochemistry of Allylmetal-Aldehyde Condensations. Preliminary Communication«.
- [20] C. Gennari, E. Fioravanzo, A. Bernardi, A. Vulpetti, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8815–8826; »Origins of Stereoselectivity in the Addition of Allyl- and Crotylboronates to Aldehydes : the Development and Application of a Force Field Model of the Transition State«.
- [21] Y. Li, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1236–1240; »Transition Structures for the Allylboration Reactions of Formaldehyde by Allylborane and Allylboronic Acid«.
- [22] Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Naruta, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7107–7109; »*Erythro*-Selective Addition of Crotyltrialkyltins to Aldehydes Regardless of the Geometry of the Crotyl Unit. Stereoselection Independent of the Stereochemistry of Precursors«.
- [23] Y. Yamamoto, K. Maruyama, *Heterocycles* **1982**, *18*, 357–386; »Organometallic Compounds for Stereoregulated Synthesis of Acyclic Systems. Their Application to the Synthesis of the Prelog-Djerassi Lactonic Acid«.
- [24] Y. Yamamoto, H. Yatagai, Y. Ishihara, N. Maeda, K. Maruyama, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2239–2246; »Stereo- and Regiocontrol of Acyclic Systems via the Lewis Acid Mediated Reaction of Allylic Stannanes with Aldehydes«.
- [25] G. E. Keck, K. A. Savin, E. N. K. Cressman, D. E. Abbott, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7889–7896; »Effects of Olefin Geometry on the Stereochemistry of Lewis Acid Mediated Additions of Crotylstannanes to Aldehydes«.

- [26] S. E. Denmark, E. J. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7970–7971; »Stereochemistry of Allylmetal-Aldehyde Condensations. 2. Allylstannanes«.
- [27] G. E. Keck, S. M. Dougherty, K. A. Savin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6210–6223; »Intramolecular Allylstannane-Aldehyde Cyclizations: Stereochemical Results with Flexible Tethers for Reactions Forming Vinylcyclohexanols«.
- [28] F. Sato, K. Iida, S. Iijima, H. Moriya, M. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1981**, 1140–1141; »*Threo*-Selective Synthesis of  $\beta$ -Methylhomoallyl Alcohols via But-2-enyltitanium Compounds«.
- [29] M. T. Reetz, M. Sauerwald, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2292–2293; »Reversal of Diastereoselectivity in the  $\text{BF}_3$ -Promoted Addition of Halobis(cyclopentadienyl)crotyltitanium Compounds to Aldehydes«.
- [30] Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, C45–C48; »Concerning Reversal of Diastereoselectivity in the  $\text{BF}_3$  Promoted Addition of Crotyl–Organometallic Compounds to Aldehydes«.
- [31] J. Krüger, R. W. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7499–7504; »Substituted Oxocanes by Intramolecular Allylboration Reactions. Entry to an Efficient Synthesis of (+)-Laurencin«.
- [32] G. E. Keck, D. E. Abbott, E. P. Boden, E. J. Enholm, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3927–3930; »Observations on the Choice of Lewis Acid and Mode of Addition for the Lewis Acid Mediated Reaction of Crotyltri-*n*-butylstannane with Aldehydes: Convenient and Highly Selective Access to Both *erythro* and *threo* Products«.
- [33] T. Nakamura, M. Oshida, T. Nomura, A. Nakazaki, S. Kobayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5533–5536; »Synthetic Study of Diversifolin: The Construction of 11-Oxabicyclo[6.2.1]undec-3-ene Core Using Ring-Closing Metathesis«.
- [34] K. Tsuboi, T. Nakamura, T. Suzuki, A. Nakazaki, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1876–1879; »Second-Generation Total Synthesis of (–)-Diversifolin«.
- [35] D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, Band 1*, second, completely revised Ed. (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [36] D. G. Hall, *Boronic Acids: Preparation and Applications in Organic Synthesis, Medicine and Materials, Band 2*, second, completely revised Ed. (Hrsg.: D. G. Hall), Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [37] H. C. Brown, U. S. Racherla, P. J. Pellechia, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1868–1874; »Organoboranes. 53. A high-Field Variable-Temperature  $^1\text{H}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR Study of the Effects of Solvent and Structure on Reactivity in Allylboration«.
- [38] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 822–823; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 768–769; »Enantioselective Synthesis of Homoallyl Alcohols via Chiral Allylboronic Esters«.

- [39] 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«.
- [40] 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«.
- [41] R. Haruta, M. Ishiguro, N. Ikeda, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7667–7669; »Chiral Allenylboronic Esters: a Practical Reagent for Enantioselective Carbon-Carbon Bond Formation«.
- [42] 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«.
- [43] W. R. Roush, P. T. Grover, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3806–3813; »*N,N'*-Bis(2,2,2-trifluoroethyl)-*N,N'*-ethylenetartramide: An Improved Chiral Auxiliary for the Asymmetric Allylboration Reaction«.
- [44] E. J. Corey, R. Imwinkelried, S. Pikul, Y. B. Xiang, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5493–5495; »Practical Enantioselective Diels-Alder and Aldol Reactions Using a New Chiral Controller System«.
- [45] 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«.
- [46] G. Conole, R. J. Mears, H. De Silva, A. Whiting, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1825–1836; »The Mechanism of Directed Remote Asymmetric Reduction of Carbonyl Groups via Homochiral Boronate Esters«.
- [47] R. J. Mears, H. De Silva, A. Whiting, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 17395–17406; »Synthesis of a New *C*<sub>2</sub>-Symmetric Chiral Diol: Application to Asymmetric Allylboration«.
- [48] S. Itsuno, K. Watanabe, K. Ito, A. A. El-Shehawy, A. A. Sarhan, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 105–107; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 109–110; »Enantioselective Synthesis of Homoallylamines by Nucleophilic Addition of Chirally Modified Allylboron Reagents to Imines«.
- [49] S. Itsuno, K. Watanabe, T. Matsumoto, S. Kuroda, A. Yokoi, A. El-Shehawy, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1999**, 2011–2016; »Enantioselective Synthesis of Optically Active Homoallylamines by Nucleophilic Addition of Chirally Modified Allylboranes to *N*-Silylimines«.
- [50] 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«.

- [51] G. W. Kramer, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2292–2299; »Organoboranes. 20. The Facile Allylboration of Representative Carbonyl Compounds with *B*-Allyl Derivatives of 9-Borabicyclo[3.3.1]nonane«.
- [52] 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«.
- [53] R. P. Short, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1892–1894; »Asymmetric Allylboration with *B*-Allyl-2-(trimethylsilyl)borolane«.
- [54] 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]decane«.
- [55] 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]decane: Strategically Designed for the Asymmetric Allylboration of Ketones«.
- [56] L. Muñoz-Hernández, L. A. Seda, B. Wang, J. A. Soderquist, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4052–4055; »Highly Functionalized *tertiary*-Carbinols and Carbinamines from the Asymmetric  $\gamma$ -Alkoxyallylboration of Ketones and Ketimines with the Borabicyclodecane«.
- [57] J. W. J. Kennedy, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11586–11587; »Dramatic Rate Enhancement with Preservation of Stereospecificity in the First Metal-Catalyzed Additions of Allylboronates«.
- [58] S. H. Yu, M. J. Ferguson, R. McDonald, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12808–12809; »Brønsted Acid-Catalyzed Allylboration: Short and Stereodivergent Synthesis of All Four Eupomatilone Diastereomers with Crystallographic Assignments«.
- [59] D. G. Hall, *Synlett* **2007**, *2007*, 1644–1655; »Lewis and Brønsted Acid Catalyzed Allylboration of Carbonyl Compounds: From Discovery to Mechanism and Applications«.
- [60] 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«.
- [61] K. Omoto, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8331–8336; »Theoretical Study of the Effects of Structure and Substituents on Reactivity in Allylboration«.
- [62] J. J. Gajewski, W. Bocian, N. L. Brichford, J. L. Henderson, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4236–4240; »Secondary Deuterium Kinetic Isotope Effects in Irreversible Additions of Allyl Reagents to Benzaldehyde«.
- [63] 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«.
- [64] 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«.
- [65] V. Rauniyar, H. Zhai, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8481–8490; »Catalytic Enantioselective Allyl- and Crotylboration of Aldehydes Using Chiral Diol•SnCl<sub>4</sub> Complexes. Optimization, Substrate Scope and Mechanistic Investigations«.
- [66] S. Lou, P. N. Moquist, S. E. Schaus, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12660–12661; »Asymmetric Allylboration of Ketones Catalyzed by Chiral Diols«.
- [67] 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«.
- [68] R. Alam, C. Diner, S. Jonker, L. Eriksson, K. J. Szabó, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 14629–14633; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 14417–14421; »Catalytic Asymmetric Allylboration of Indoles and Dihydroisoquinolines with Allylboronic Acids: Stereodivergent Synthesis of up to Three Contiguous Stereocenters«.
- [69] G. Huang, C. Diner, K. J. Szabó, F. Himo, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5904–5907; »Mechanism and Stereoselectivity of the BINOL-Catalyzed Allylboration of Skatoles«.
- [70] P. Jain, J. C. Antilla, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11884–11886; »Chiral Brønsted Acid-Catalyzed Allylboration of Aldehydes«.
- [71] H. Wang, P. Jain, J. C. Antilla, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1208–1215; »Origins of Stereoselectivities in Chiral Phosphoric Acid Catalyzed Allylboration and Propargylations of Aldehydes«.
- [72] M. N. Grayson, S. C. Pellegrinet, J. M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2716–2722; »Mechanistic Insights into the BINOL-Derived Phosphoric Acid-Catalyzed Asymmetric Allylboration of Aldehydes«.
- [73] C.-H. Xing, Y.-X. Liao, Y. Zhang, D. Sabarova, M. Bassous, Q.-S. Hu, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1115–1118; »Asymmetric Allylboration of Aldehydes with Pinacol Allylboronates Catalyzed by 1,1'-Spirobiindane-7,7'-diol (SPINOL) Based Phosphoric Acids«.
- [74] D. L. Silverio, S. Torker, T. Pilyugina, E. M. Vieira, M. L. Snapper, F. Haeffner, A. H. Hoveyda, *Nature* **2013**, *494*, 216–221; »Simple Organic Molecules as Catalysts for Enantioselective Synthesis of Amines and Alcohols«.
- [75] H. Wu, F. Haeffner, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3780–3783; »An Efficient, Practical, and Enantioselective Method for Synthesis of Homoallenylamides Catalyzed by an Aminoalcohol-Derived, Boron-Based Catalyst«.

- [76] F. W. van der Mei, H. Miyamoto, D. L. Silverio, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 4779–4784; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 4701–4706; »Lewis Acid Catalyzed Borotropic Shifts in the Design of Diastereo- and Enantioselective  $\gamma$ -Additions of Allylboron Moieties to Aldimines«.
- [77] 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  $\alpha$ -Ketoesters«.
- [78] K. Lee, D. L. Silverio, S. Torker, D. W. Robbins, F. Haeffner, F. W. van der Mei, A. H. Hoveyda, *Nature Chemistry* **2016**, *8*, 768–777; »Catalytic Enantioselective Addition of Organoboron Reagents to Fluoroketones Controlled by Electrostatic Interactions«.
- [79] R. A. Batey, A. N. Thadani, D. V. Smil, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4289–4292; »Potassium Allyl- and Crotyltrifluoroborates: Stable and Efficient Agents for Allylation and Crotylation«.
- [80] F. Nowrouzi, A. N. Thadani, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2631–2634; »Allylation and Crotylation of Ketones and Aldehydes Using Potassium Organotrifluoroborate Salts under Lewis Acid and Montmorillonite K10 Catalyzed Conditions«.
- [81] T. R. Couto, J. C. R. Freitas, I. H. Cavalcanti, R. A. Oliveira, P. H. Menezes, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 7006–7010; »Allylation of Aldehydes with Potassium Allyltrifluoroborate Catalyzed by Amberlyst A-15«.
- [82] D. S. Matteson, D. Majumdar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7588–7590; » $\alpha$ -Chloro Boronic Esters from Homologation of Boronic Esters«.
- [83] D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *Organometallics* **1983**, *2*, 236–241; »Pinanediol [ $\alpha$ -(Trimethylsilyl)allyl]boronate and Related Boronic Esters«.
- [84] D. S. Matteson, D. Majumdar, *Organometallics* **1983**, *2*, 1529–1535; »Homologation of Boronic Esters to  $\alpha$ -Chloro Boronic Esters«.
- [85] K. M. Sadhu, D. S. Matteson, G. D. Hurst, J. M. Kurosky, *Organometallics* **1984**, *3*, 804–806; »(*R,R*)-2,3-Butanediol as Chiral Directing Group in the Synthesis of (*S*)- $\alpha$ -Chloro Boronic Esters«.
- [86] D. S. Matteson, A. A. Kandil, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3831–3834; »(*S,S*)-Diisopropylethanediol ("DIPED"): A New Chiral Director for the  $\alpha$ -Chloro Boronic Ester Synthesis«.
- [87] D. S. Matteson, K. M. Sadhu, M. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 810–819; »99% Chirally Selective Synthesis via Pinanediol Boronic Esters: Insect Pheromones, Diols, and an Amino Alcohol«.
- [88] D. S. Matteson, R. W. H. Mah, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2599–2603; »Neighboring Boron in Nucleophilic Displacement«.

- [89] E. J. Corey, D. Barnes-Seeman, T. W. Lee, *Tetrahedron: Asym.* **1997**, *8*, 3711–3713; »The Mechanistic Basis for Diastereoselectivity in the Matteson Rearrangement«.
- [90] M. Burns, S. Essafi, J. R. Bame, S. P. Bull, M. P. Webster, S. Balieu *et al.*, *Nature* **2014**, *513*, 183–188; »Assembly-line Synthesis of Organic Molecules with Tailored Shapes«.
- [91] T. Bootwicha, J. M. Feilner, E. L. Myers, V. K. Aggarwal, *Nature Chemistry* **2017**, *9*, 896–902; »Iterative Assembly Line Synthesis of Polypropionates with Full Stereocontrol«.
- [92] J. M. Bateman, V. K. Aggarwal, in *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*, **2019**, S. 1–96.
- [93] D. S. Matteson, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10009–10023; »Boronic Esters in Asymmetric Synthesis«.
- [94] R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 137–146; »Zur “cis-Präferenz” bei der Addition von Butenyl-Metallverbindung an Ketone und Aldehyde«.
- [95] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1039–1053; »Stereoselective Synthesis of Alcohols, XXII. *E/Z*-Selectivity on Addition of  $\alpha$ -Substituted Allylboronates to Aldehydes«.
- [96] K. Ditrich, T. Bube, R. Stürmer, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1016–1018; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1028–1030; »Total Synthesis of Mycinolide V, the Aglycone of a Macrolide Antibiotic of the Mycinamycin Series«.
- [97] R. W. Hoffmann, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 123–130; » $\alpha$ -Chiral Allylboronates: Reagents for Asymmetric Synthesis«.
- [98] W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T.-T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 741–743; »Simple Stereoselective Version of the Claisen Rearrangement Leading to *trans*-Trisubstituted Olefinic Bonds. Synthesis of Squalene«.
- [99] J. Pietruszka, N. Schöne, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5796–5799; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5638–5641; »[3,3] Sigmatropic Rearrangement of Boron-Containing Allyl Alcohols: Synthesis of Allyl Addition Reagents«.
- [100] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön, G. Stopp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *641*, 1–39; »Über Säureamidacetale, Harnstoffacetale und Lactamacetale«.
- [101] A. E. Wick, D. Felix, K. Steen, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1964**, *47*, 2425–2429; »CLAISEN'sche Umlagerungen bei Allyl- und Benzylalkoholen mit Hilfe von Acetalen des *N,N*-Dimethylacetamids. Vorläufige Mitteilung«.
- [102] E. Fernández, J. Pietruszka, *Synlett* **2009**, *2009*, 1474–1476; »Palladium-Catalyzed Carbonyl Allylation: Synthesis of Enantiomerically Pure  $\alpha$ -Substituted Allylboronic Esters«.



- [103] D. Böse, P. Niesobski, M. Lübcke, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 4699–4703; »A Diastereoselective One-Pot, Three-Step Cascade toward  $\alpha$ -Substituted Allylboronic Esters«.
- [104] E. Fernández, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, **2010**; »Enantiomerically Pure Allyl- and Oxiranylboronic Esters: Synthesis and Applications«.
- [105] L. Carosi, D. G. Hall, *Angew. Chem.* **2007**, 118, 6017–6019; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 5913–5915; »Catalytic Enantioselective Preparation of  $\alpha$ -Substituted Allylboronates: One-Pot Addition to Functionalized Aldehydes and a Route to Chiral Allylic Trifluoroborate Reagents«.
- [106] L. Carosi, D. G. Hall, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 650–661; »Chiral  $\alpha$ -Substituted Allylboronates in a One-Pot Three-Component Asymmetric Allylic Alkylation/Carbonyl Allylation Reaction Sequence — Applications to the Syntheses of (+)-(3*R*,5*R*)-3-Hydroxy-5-decanolide and (–)-Massoialactone«.
- [107] M. Chen, W. R. Roush, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2706–2709; »Highly (*E*)-Selective  $\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$ -Promoted Allylboration of Chiral Nonracemic  $\alpha$ -Substituted Allylboronates and Analysis of the Origin of Stereocontrol«.
- [108] C. A. Incerti-Pradillos, M. A. Kabeshov, A. V. Malkov, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5446–5449; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 5338–5341; »Highly Stereoselective Synthesis of *Z*-Homoallylic Alcohols by Kinetic Resolution of Racemic Secondary Allyl Boronates«.
- [109] L. Villar, N. V. Orlov, N. S. Kondratyev, U. Uria, J. L. Vicario, A. V. Malkov, *Chem. Eur. J.* **2018**, 24, 16262–16265; »Kinetic Resolution of Secondary Allyl Boronates and Their Application in the Synthesis of Homoallylic Amines«.
- [110] J. L.-Y. Chen, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 11172–11176; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 10992–10996; »Highly Diastereoselective and Enantiospecific Allylation of Ketones and Imines Using Borinic Esters: Contiguous Quaternary Stereogenic Centers«.
- [111] M. Brauns, M. Sc., Heinrich-Heine-Universität, **2013**; »Versuche zur Synthese von enantiomerenreinen Allylboronsäureestern mittels Cu-katalysierter allylischer Substitution«.
- [112] 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; »Enantioselective Catalysts for the Synthesis of  $\alpha$ -Substituted Allylboronates – An Accelerated Approach towards Isomerically Pure Homoallylic Alcohols«.
- [113] M. Brauns, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, **2016**; »Neue Allylboronsäureester zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylkoholen«.
- [114] M. Brauns, M. Mantel, J. Schmauck, M. Guder, M. Breugst, J. Pietruszka, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 12136–12140; »Highly Enantioselective Allylation of Ketones – An Efficient Approach to all Stereoisomers of Tertiary Homoallylic Alcohols«.

- [115] A. Baeyer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1866**, 140, 295–296; »Ueber die Reduction aromatischer Verbindungen mittelst Zinkstaub«.
- [116] T. Eicher, S. Hauptmann, A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles : Structure, Reactions, Synthesis and Applications*, 3., completely rev. and enl. Ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [117] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Auflage. John Wiley & Sons, Chichester, **2010**.
- [118] R. Sundberg, *The Chemistry of Indoles, Band 18*, Academic Press, New York, **1970**.
- [119] R. Möhlau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 171–175; »Ueber die Einwirkung primärer aromatischer Aminbasen auf Acetophenonbromid«.
- [120] A. Bischler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1892**, 25, 2860–2879; »Ueber die Entstehung einiger substituierter Indole«.
- [121] E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2241–2245; »Über die Hydrazine der Brenztraubensäure«.
- [122] A. Reissert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1897**, 30, 1030–1053; »Einwirkung von Oxalester und Natriumäthylat auf Nitrotoluole. Synthese nitrirter Phenylbrenztraubensäuren«.
- [123] W. Madelung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, 45, 1128–1134; »Über eine neue Darstellungsweise für substituierte Indole. I«.
- [124] C. D. Nenitzescu, *Bull. Soc. Chim. Romania* **1929**, 11, 37–43; »Derivates of 2-Methyl-5-hydroxyindole«.
- [125] A. D. Batcho, W. Leimgruber, **1973**, »Process and Intermediates for the Preparation of Indoles from *ortho*-Nitrotoluenes«, USA, Hoffman-La Roche Inc.,
- [126] P. G. Gassman, T. J. Van Bergen, G. Gruetzmacher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 6508–6509; »Use of Halogen-Sulfide Complexes in the Synthesis of Indoles, Oxindoles, and Alkylated Aromatic Amines«.
- [127] I. I. Grandberg, V. I. Sorokin, *Russian Chemical Reviews* **1974**, 43, 115–128; »The Mode of Cyclisation of the Arylhydrazones and *O*-Phenyl Ethers of the Oximes of Asymmetric Ketones Under the Conditions of the Fischer Reaction«.
- [128] G. Bartoli, G. Palmieri, M. Bosco, R. Dalpozzo, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 2129–2132; »The Reaction of Vinyl Grignard Reagents with 2-Substituted Nitroarenes: A New Approach to the Synthesis of 7-Substituted Indoles«.
- [129] A. Fürstner, D. N. Jumbam, H. Weidmann, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6695–6696; »Titanium-Induced Syntheses of Furans and Indoles«.
- [130] H. Tokuyama, T. Yamashita, M. T. Reding, Y. Kaburagi, T. Fukuyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3791–3792; »Radical Cyclization of 2-Alkenylthioanilides: A Novel Synthesis of 2,3-Disubstituted Indoles«.

- [131] I. G. Gut, J. Wirz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1240–1243; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1153–1156; »3*H*-Indole«.
- [132] J. A. Forni, S.-H. Lau, J.-S. Poh, C. Battilocchio, S. V. Ley, J. C. Pastre, *Synlett* **2018**, 29, 825–829; »Diastereoselective Synthesis of Functionalized Indolines Using in situ Generated Allyl Boronic Species«.
- [133] Yury N. Bubnov, Ilya V. Zhun', Elena V. Klimkina, Anatoly V. Ignatenko, Zoya A. Starikova, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *19*, 3323–3327; »Reductive 1,2-Allylboration of Indoles by Triallyl- and Triprenylborane – Synthesis of 2-Allylated Indolines«.
- [134] R. Alam, A. Das, G. Huang, L. Eriksson, F. Himo, K. J. Szabó, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2732–2738; »Stereoselective Allylboration of Imines and Indoles under Mild Conditions. An *in situ* *E/Z* Isomerization of Imines by Allylboroxines«.
- [135] F. Nowrouzi, R. A. Batey, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 926–929; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 892–895; »Regio- and Stereoselective Allylation and Crotylation of Indoles at C2 Through the Use of Potassium Organotrifluoroborate Salts«.
- [136] P. Ullrich, M. Sc., Heinrich-Heine-Universität, **2017**; »Versuche zur asymmetrischen Allylierung cyclischer Imine mit Allylboronsäureestern«.
- [137] M. R. Mantel, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Chemie ohne Grenzen – Biokatalysatoren und Bororganyle als wertvolle Hilfsmittel für die zielmolekülorientierte, enantioselektive Synthese«.
- [138] 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«.
- [139] M. Breugst, *Nachr. Chem.* **2015**, *63*, 1180–1183; »Mit molekularem Iod katalysieren«.
- [140] M. Breugst, E. Detmar, D. von der Heiden, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 3203–3212; »Origin of the Catalytic Effects of Molecular Iodine: A Computational Analysis«.
- [141] S. Lakhdar, M. Westermaier, F. Terrier, R. Goumont, T. Boubaker, A. R. Ofial, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9088–9095; »Nucleophilic Reactivities of Indoles«.
- [142] M. Yus, J. C. González-Gómez, F. Foubelo, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 7774–7854; »Catalytic Enantioselective Allylation of Carbonyl Compounds and Imines«.
- [143] 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«.
- [144] H.-X. Huo, J. R. Duvall, M.-Y. Huang, R. Hong, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 303–320; »Catalytic Asymmetric Allylation of Carbonyl Compounds and Imines with Allylic Boronates«.
- [145] R. W. Hoffmann, G. Eichler, A. Endesfelder, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, *1983*, 2000–2007; »Addition von Allylboronsäureestern an Schiffsche Basen und Oxime«.

- [146] R. Wada, T. Shibuguchi, S. Makino, K. Oisaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7687–7691; »Catalytic Enantioselective Allylation of Ketoimines«.
- [147] Y. Cui, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10319–10321; »Facile Preparation of Allylzinc Species from Allylboronates and Zinc Amide *via* a Boron-to-Zinc Exchange Process and their Reactions with Carbonyl Compounds, Imines and Hydrazones«.
- [148] Y. Cui, W. Li, T. Sato, Y. Yamashita, S. Kobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 1193–1205; »Catalytic Use of Zinc Amide for Transmetalation with Allylboronates: General and Efficient Catalytic Allylation of Carbonyl Compounds, Imines, and Hydrazones«.
- [149] M. Fujita, T. Nagano, U. Schneider, T. Hamada, C. Ogawa, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2914–2915; »Zn-Catalyzed Asymmetric Allylation for the Synthesis of Optically Active Allylglycine Derivatives. Regio- and Stereoselective Formal  $\alpha$ -Addition of Allylboronates to Hydrazono Esters«.
- [150] A. Chakrabarti, H. Konishi, M. Yamaguchi, U. Schneider, S. Kobayashi, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1882–1885; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *122*, 1882–1885; »Indium(I)-Catalyzed Asymmetric Allylation, Crotylation, and  $\alpha$ -Chloroallylation of Hydrazones with Rare Constitutional and High Configurational Selectivities«.
- [151] G.-M. Chen, P. V. Ramachandran, H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 828–829; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 825–826; »The Critical Importance of Water in the Asymmetric Allylboration of *N*-Trimethylsilylbenzaldimines with *B*-Allyldiisopinocampheylborane«.
- [152] T. R. Wu, J. M. Chong, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9646–9647; »Asymmetric Allylboration of Cyclic Imines and Applications to Alkaloid Synthesis«.
- [153] 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«.
- [154] H. Noda, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3958–3966; »Synthesis of Chemically and Configurationally Stable Monofluoro Acylboronates: Effect of Ligand Structure on their Formation, Properties, and Reactivities«.
- [155] Z.-Y. Ding, T. Wang, Y.-M. He, F. Chen, H.-F. Zhou, Q.-H. Fan, Q. Guo, A. S. C. Chan, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3727–3735; »Highly Enantioselective Synthesis of Chiral Tetrahydroquinolines and Tetrahydroisoquinolines by Ruthenium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation in Ionic Liquid«.
- [156] A. Bischler, B. Napieralski, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1903–1908; »Zur Kenntniss einer neuen Isochinolinsynthese«.
- [157] A. C. A. Muraca, G. P. Perecim, A. Rodrigues, C. Raminelli, *Synthesis* **2017**, *49*, 3546–3557; »Convergent Total Synthesis of ( $\pm$ )-Apomorphine *via* Benzyne Chemistry: Insights into the Mechanisms Involved in the Key Step«.

- [158] K. Okuda, Y. Kotake, S. Ohta, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 2853–2855; »Neuroprotective or Neurotoxic Activity of 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline and Related Compounds«.
- [159] W. M. Whaley, W. H. Hartung, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 650–654; »Synthesis of Isoquinoline Derivates«.
- [160] F. Sánchez-Sancho, E. Mann, B. Herradón, *Synlett* **2000**, *2000*, 509–513; »Efficient Syntheses of Polyannular Heterocycles Featuring Microwave-Accelerated Bischler-Napieralski Reaction, Stereoselective Heck Cyclization, and Claisen Rearrangement«.
- [161] F. Texier-Boullet, *Synthesis* **1985**, *1985*, 679–681; »A Simple, Convenient and Mild Synthesis of Imines on Alumina Surface without Solvent«.
- [162] G. Liu, D. A. Cogan, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9913–9914; »Catalytic Asymmetric Synthesis of *tert*-Butanesulfinamide. Application to the Asymmetric Synthesis of Amines«.
- [163] M. B. Tait, S. Butterworth, J. Clayden, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1236–1239; »2,2- and 2,6-Diarylpiperidines by Aryl Migration within Lithiated Urea Derivatives of Tetrahydropyridines«.
- [164] J. D. Sieber, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 74–75; »Sequential Pd-Catalyzed Asymmetric Allene Diboration/ $\alpha$ -Aminoallylation«.
- [165] B. Dhudshia, J. Tiburcio, A. N. Thadani, *Chem. Commun.* **2005**, *44*, 5551–5553; »Diastereoselective Allylation and Crotylation of *N*-Unsubstituted Imines Derived from Ketones«.
- [166] S. Kobayashi, T. Endo, U. Schneider, M. Ueno, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1260–1262; »Aldehyde Allylation with Allylboronates Providing  $\alpha$ -Addition Products«.
- [167] S. Kobayashi, T. Endo, T. Yoshino, U. Schneider, M. Ueno, *Chemistry – An Asian Journal* **2013**, *8*, 2033–2045; »Allylation Reactions of Aldehydes with Allylboronates in Aqueous Media: Unique Reactivity and Selectivity that are Only Observed in the Presence of Water«.
- [168] T. Classen, M. Korpak, M. Schölzel, J. Pietruszka, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1321–1331; »Stereoselective Enzyme Cascades: An Efficient Synthesis of Chiral  $\gamma$ -Butyrolactones«.
- [169] J. Bramski, *mündliche Mitteilung* **2020**; »Unter den passenden Flow-Bedingungen kommt es beo, DERA-Einsatz hauptsächlich zur Bildung der Doppelaldolprodukte.«.
- [170] G. Stork, A. F. Kreft, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3850–3851; »Stereochemistry of the  $S_N2'$  Reaction in Cyclohexenyl Systems«.
- [171] G. Stork, A. R. Schoofs, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5081–5082; »Concerted Intramolecular Displacement with Rearrangement in Allylic Systems. Displacement of an Allylic Ester with a Carbanion«.



- [172] J. E. Bäckvall, J. O. Vågberg, J. P. Genêt, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, 159–160; »Evidence for *syn* Stereochemistry in Intramolecular S<sub>N</sub>' Reaction of Allylic Acetates«.
- [173] R. M. Magid, O. S. Fruchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8368–8370; »Stereochemistry of the S<sub>N</sub>2' Reaction of an Acyclic Allylic Chloride with a Secondary Amine«.
- [174] R. M. Magid, O. S. Fruchey, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2107–2112; »*Syn* Stereospecificity in the S<sub>N</sub>2' Reaction of an Acyclic Allylic Chloride with Secondary Amines«.
- [175] R. M. Magid, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1901–1930; »Nucleophilic and Organometallic Displacement Reactions of Allylic Compounds: Stereo- and Regiochemistry«.
- [176] H. L. Goering, V. D. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7854–7855; »The Stereochemistry of Conversion of Allylic Esters to Olefins with Lithium Dialkylcuprates«.
- [177] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3063–3066; »*d*-Orbital Stereoelectronic Control of the Stereochemistry of S<sub>N</sub>2' Displacements by Organocuprate Reagents«.
- [178] P. Demel, M. Keller, B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6669–6683; »*o*-DPPB-Directed Copper-Mediated and -Catalyzed Allylic Substitution with Grignard Reagents«.
- [179] L. M. Stanley, in *Organotransition Metal Chemistry. From Bonding to Catalysis*. (Hrsg.: J. F. Hartwig), University Science Books, Mill Valley, Californien, **2010**, S. 999–1008.
- [180] M. Pérez, M. Fañanás-Mastral, P. H. Bos, A. Rudolph, S. R. Harutyunyan, B. L. Feringa, *Nature Chemistry* **2011**, *3*, 377–381; »Catalytic Asymmetric Carbon–Carbon Bond Formation *via* Allylic Alkylations with Organolithium Compounds«.
- [181] J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2538–2582; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486–2528; »Phosphoramidites: Privileged Ligands in Asymmetric Catalysis«.
- [182] P. B. Tripathy, D. S. Matteson, *Synthesis* **1990**, *1990*, 200–206; »Asymmetric Synthesis of the Four Stereoisomers of 4-Methyl-3-heptanol *via* Boronic Esters: Sequential Double Stereodifferentiation Leads to Very High Purity«.
- [183] C. Sandford, V. K. Aggarwal, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 5481–5494; »Stereospecific Functionalizations and Transformations of Secondary and Tertiary Boronic Esters«.
- [184] J. M. B. S. G. Aiken, V. K. Aggarwal in *Advances in Organoboron Chemistry towards Organic Synthesis* (Hrsg.: E. Fernández), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2020**.
- [185] H. Wang, C. Jing, A. Noble, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 17005–17018; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 16859–16872; »Stereospecific 1,2-Migrations of Boronate Complexes Induced by Electrophiles«.

- [186] Z. Lu, W. Kou, B. Du, Y. Wu, S. Zhao, O. A. Brusco, J. M. Morgan, D. M. Capuzzi, *Am. J. Cardiol.* **2008**, *101*, 1689–1693; »Effect of Xuezhikang, an Extract From Red Yeast Chinese Rice, on Coronary Events in a Chinese Population With Previous Myocardial Infarction«.
- [187] M. Yoshikawa, T. Murakami, T. Ueno, K. Yashiro, N. Hirokawa, N. Murakami *et al.*, *Chem. Pharm. Bull.* **1997**, *45*, 1039–1045; »Bioactive Saponins and Glycosides. VIII. Notoginseng (1) : New Dammarane-Type Triterpene Oligoglycosides, Notoginsenosides-A, -B, -C, and -D, from the Dried Root of *Panax notoginseng* (BURK.) F. H. CHEN«.
- [188] A. M. Moiseenkov, B. A. Czeskis, A. V. Semenovskiy, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1982**, 109–110; »Synthesis of ( $\pm$ )-Hotrienol and ( $\pm$ )-Santolina Alcohol via Cyclopropenes«.
- [189] D. Böse, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, **2014**; »Enantioselektive Allyladditionen und Diels-Alder Reaktionen – Effiziente Werkzeuge in der Synthese Tetrahydroanthrachinon- und Dihydro- $\alpha$ -pyron-haltiger Naturstoffe«.
- [190] E. I. Fernández, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität, **2010**; »Enantiomerically Pure Allyl- and Oxiranylboronic Esters: Synthesis and Applications«.
- [191] C. A. Berg, N. C. Eichenauer, J. Pietruszka, *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84*, 2339–2416; »(2*R*,3*R*)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutane-2,3-diol: Valuable Reagent in the Asymmetric Synthesis of Organoboronates«.
- [192] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9194–9200; »(2*R*,3*R*)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenyl-2,3-butanediol: Chiral Auxiliary and Efficient Protecting Group for Boronic Acids«.
- [193] M. Bishop, V. Cmrecki, V. Ophoven, J. Pietruszka, *Synthesis* **2008**, *2008*, 2488–2490; »Synthesis of (2*R*,3*R*)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutane-2,3-diol«.
- [194] F. Pape, J. F. Teichert, *Nachr. Chem.* **2017**, *65*, 879–883; »Blickpunkt Synthese: Polyketide am Fließband«.
- [195] B. J. Kim, D. S. Matteson, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3118–3120; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3056–3058; »Conversion of Alkyltrifluoroborates into Alkyldichloroboranes with Tetrachlorosilane in Coordinating Solvents«.
- [196] A. K. L. Yuen, C. A. Hutton, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7899–7903; »Deprotection of Pinacolyl Boronate Esters via Hydrolysis of Intermediate Potassium Trifluoroborates«.
- [197] E. Hohn, J. Paleček, J. Pietruszka, W. Frey, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 3765–3782; »Enantiomerically Pure Vinylcyclopropylboronic Esters«.
- [198] K. Kostka, B. Sc., Universität Duisburg Essen, **2018**; »Erprobung neuer chiraler Auxiliare für Matteson-Homologisierung«.
- [199] J. Gorges, U. Kazmaier, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 2033–2036; »Matteson Homologation-Based Total Synthesis of Lagunamide A«.

- [200] V. A. Morozova, I. P. Beletskaya, I. D. Titanyuk, *Tetrahedron: Asym.* **2017**, 28, 349–354; »Synthesis of Enantiopure Cyclic Amino Acid Derivatives *via* a Sequential Diastereoselective Petasis Reaction/Ring Closing Olefin Metathesis Process«.
- [201] T. Hirabe, M. Nojima, S. Kusabayashi, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4084–4086; »Lithium Aluminum Hydride Reduction of Allylic Substrates. Notable Leaving Group Effects on the Product Regiochemistry«.
- [202] M. Mahlau, B. List, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 540–556; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 518–533; »Asymmetric Counteranion-Directed Catalysis: Concept, Definition, and Applications«.
- [203] J.-S. Poh, S.-H. Lau, I. G. Dykes, D. N. Tran, C. Battilocchio, S. V. Ley, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6803–6807; »A Multicomponent Approach for the Preparation of Homoallylic Alcohols«.
- [204] K. Shirakawa, A. Arase, M. Hoshi, *Synthesis* **2004**, 2004, 1814–1820; »Preparation of (*E*)-1-Alkenylboronic Acid Pinacol Esters *via* Transfer of Alkenyl Group from Boron to Boron«.
- [205] L. Carosi, H. Lachance, D. G. Hall, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8981–8985; »Additions of Functionalized  $\alpha$ -Substituted Allylboronates to Aldehydes under the Novel Lewis and Brønsted Acid Catalyzed Manifolds«.
- [206] F. M. Dennis, C. C. Robertson, B. M. Partridge, *Synthesis* **2020**, 52, 1903–1914; »Nickel-Catalysed Allylboration of Aldehydes«.
- [207] H. Shimizu, T. Igarashi, T. Miura, M. Murakami, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11667–11671; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 11465–11469; »Rhodium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboronates with Aldehydes Leading to Allylation Products«.
- [208] M. J. Ardolino, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 7092–7100; »Congested C–C Bonds by Pd-Catalyzed Enantioselective Allyl–Allyl Cross-Coupling, a Mechanism-Guided Solution«.
- [209] 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  $\alpha$ -Substituted Allyl/Crotyl Pinacol Boronic Esters *via in situ* Generated Borinic Esters«.
- [210] J. K. Park, D. T. McQuade, *Synthesis* **2012**, 44, 1485–1490; »Chiral 6-NHC Ligand and Copper Complex: Properties, Application, and Mechanism«.
- [211] C. Zhu, M. Yamane, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4560–4563; »Transition-Metal-Free Borylation of Aryltriazene Mediated by  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ «.
- [212] J. Pietruszka, N. Schöne, W. Frey, L. Grundl, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5178–5197; »Diastereo- and Enantiomerically Pure Allylboronates: Their Synthesis and Scope«.
- [213] J. E. A. Luithle, J. Pietruszka, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8287–8297; »Synthesis of Enantiomerically Pure Cyclopropanes from Cyclopropylboronic Acids«.



- [214] J. R. Coombs, F. Haeffner, L. T. Kliman, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11222–11231; »Scope and Mechanism of the Pt-Catalyzed Enantioselective Diboration of Monosubstituted Alkenes«.
- [215] Y. Zhou, Z. Shan, B. Wang, P. Xie, *Organometallics* **2006**, *25*, 4917–4919; »Hydrolytically Stable Tricoordinate Chiral Bicyclo[4.4.0]diboronic Ester: Synthesis, Structural Characterization, and Theoretical Investigation«.
- [216] J. A. Hickin, A. Ahmed, K. Fucke, M. Ashcroft, K. Jones, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1238–1240; »The Synthesis and Structure Revision of NSC-134754«.
- [217] C. Huang, Y. Huang, C. Liu, Y. Yu, B. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 12014–12017; »Integrating Hydrogen Production with Aqueous Selective Semi-Dehydrogenation of Tetrahydroisoquinolines over a Ni<sub>2</sub>P Bifunctional Electrode«.
- [218] H.-T. Luu, S. Wiesler, G. Frey, J. Streuff, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2478–2481; »A Titanium(III)-Catalyzed Reductive Umpolung Reaction for the Synthesis of 1,1-Disubstituted Tetrahydroisoquinolines«.
- [219] U. Berger, G. Dannhardt, W. Wiegerebe, *Archiv der Pharmazie* **1984**, *317*, 488–495; »Zum Mechanismus der Bischler-Napieralski-Reaktion, 2. Mitt. *o*-Chlorierte  $\beta$ -Phenethylcarbonsäureamide als Nebenprodukte beim Ringschluß mit PCl<sub>5</sub>«.
- [220] F. I. Zubkov, J. D. Ershova, A. A. Orlova, V. P. Zaytsev, E. V. Nikitina, A. S. Peregudov *et al.*, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 3789–3803; »A New Approach to Construction of Isoindolo[1,2-*a*]isoquinoline Alkaloids Nuevamine, Jamtine, and Hirsutine via IMDAF Reaction«.
- [221] S. Ju, M. Qian, G. Xu, L. Yang, J. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 3191–3199; »Chemoenzymatic Approach to (*S*)-1,2,3,4-Tetrahydroisoquinoline Carboxylic Acids Employing D-Amino Acid Oxidase«.
- [222] A. Primo, M. Puche, O. D. Pavel, B. Cojocaru, A. Tirsoaga, V. Parvulescu, H. García, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1839–1842; »Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for Oxidation of Primary Amines to Nitriles by Hypochlorite«.
- [223] I. Dutta, S. Yadav, A. Sarbajna, S. De, M. Hölscher, W. Leitner, J. K. Bera, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8662–8666; »Double Dehydrogenation of Primary Amines to Nitriles by a Ruthenium Complex Featuring Pyrazole Functionality«.
- [224] C. Wang, C. Chen, J. Han, J. Zhang, Y. Yao, Y. Zhao, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, *2015*, 2972–2977; »Insight into O<sub>2</sub>-Promoted Base-Catalyzed *N*-Alkylation of Amines with Alcohols«.
- [225] L.-M. Zhao, L.-J. Wan, H.-S. Jin, S.-Q. Zhang, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2579–2584; »High Regiocontrol in the Zinc-Mediated Crotylation of Aldehydes and Ketones: A Straightforward and Facile Approach to Linear Homoallylic Alcohols in DMPU«.
- [226] B. Y. Park, K. D. Nguyen, M. R. Chaulagain, V. Komanduri, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11902–11905; »Alkynes as Allylmetal Equivalents in Redox-

- Triggered C–C Couplings to Primary Alcohols: (Z)-Homoallylic Alcohols via Ruthenium-Catalyzed Propargyl C–H Oxidative Addition«.
- [227] H. Yanai, H. Ogura, T. Taguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 3657–3659; »Remarkable Rate Acceleration of Intramolecular Diels–Alder Reaction in Ionic Liquids«.
- [228] D. C. Braddock, D. M. Badine, T. Gottschalk, A. Matsuno, M. Rodriguez-Lens, *Synlett* **2003**, 2003, 345–348; »The Cyclopropylmethylsilane Terminated Prins Reaction: Stereoelectronic Controlled Formation of (E)-Skipped Dienes Alcohols and a (Z)-Skipped Diene Modification«.
- [229] F. Peng, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3070–3071; »Simple, Stable, and Versatile Double-Allylation Reagents for the Stereoselective Preparation of Skeletally Diverse Compounds«.
- [230] S. E. Denmark, Z. D. Matesich, S. T. Nguyen, S. Milicevic Sephton, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 23–48; »Catalytic Nucleophilic Allylation Driven by the Water–Gas Shift Reaction«.
- [231] T. Schlätzer, H. Schröder, M. Trobe, C. Lembacher-Fadum, S. Stangl, C. Schlögl, H. Weber, R. Breinbauer, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, 362, 331–336; »Pd/BIPHEPHOS is an Efficient Catalyst for the Pd-Catalyzed S-Allylation of Thiols with High *n*-Selectivity«.

# Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der »Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf« erstellt worden ist.

Düsseldorf, den

---

Patrick Ullrich



# Danksagung

*Denkt ans fünfte Gebot:  
Schlagt eure Zeit nicht tot!*

Erich Kästner  
aus der Sammlung »Kurz und bündig. Epigramme.«

Zuletzt möchte ich mich von Herzen bei allen bedanken, die mich während der Promotion unterstützt haben; diese Unterstützung changiert dabei von initialen Einführungen bis hin zu fortwährender Begleitung und Zusammenarbeit.

Jörg. Vielen Dank, dass du mich in deinem Arbeitskreis aufgenommen hast. Zugegeben habe ich jetzt nur einen sehr subjektiven Datenpunkt, aber trotzdem komme ich zu dem Schluss, dass eine Promotion mit dir als Doktorvater einen bereichert – gilt zumindest für mich. Ich habe viel lernen dürfen, bin fachlich und persönlich gereift, konnte produktiv sein und beizeiten auch das Gegenteil. Danke, dass du mir vertraut und viel freie Hand in der Promotionszeit gelassen hast. Dein Institut scheint mir fast sowas wie eine Insel der Glücksehligen zu sein: beheimatet an der Grenzfläche zwischen Biochemie und Organische Chemie, offen für neuen Input und vielfältige Kooperationen. Schade, dass für mich diese Zeit jetzt zu Ende geht.

Constantin. Einerseits möchte ich mich bei dir für die Vermittlung der Grundlagen in der stereoselektiven Synthese und der enantioselectiven, chemischen Katalyse im Zuge des Masterstudiums bedanken, durch die mir der Einstieg in das Thema der asymmetrischen Synthese mit Allylboronsäureestern schnell gelungen ist; auch für die Übernahme des Korreferates bedanke ich mich.

Ergänzend möchte ich auch allen weiteren Dozent:innen danken, die neben ihrer forschenden Tätigkeit die Wissensvermittlung an die folgende Generation zu ihrer Aufgabe erklärt haben. Ich durfte, konnte und wollte lernen. Mit dem gewonnen Wissen durfte ich selbst später auch zum Lehrenden werden. Neben den Pflichtpraktika, die beizeiten auch Spaß bereitet haben, sind mir im Besonderen die persönlichen Betreuungen von Ching-Yi Choi, Waldemar Klaus, Tobias Findeisen, Dmitrij Dolotin, Dorothea F. Koßmann und Gowshiga Sivalingam eine Freude gewesen.

Normalerweise hält das gesamte Institut für Bioorganische Chemie zusammen und verkörpert wirklich meist das Motto »*You will never walk alone*«, dennoch möchte ich hier die Menschen hervorheben, die ich nicht vergessen möchte (alphabetisch): Christina Albrecht, Benedikt Baumer, Julia Bramski, Hannah Braß, Marcus Brauns, Thomas Classen, Till Drennhaus, Sedef Eyeoglu, Alexander Fejzagic, Teresa Friedrichs, Kristián Gál, Ruth Ganardi, Jan Gebauer, Monika Gehsing, Daniel Ghorl, Rainer Goldbaum, Julian Greb, Marian Guder, Mona Haase, Marc Hayes, Birgit Henßen, Fabian Hogenkamp, Martina Holz, Nikolai Huwa, Hannah Kerkenpaß, Andreas Klein, Moritz K. T. Klischan, Roxanne Krug, Irene Küberl, Ceyda Kumru, Peter Kusenbach, Marvin R. Mantel, Patrick Marx, Bastian Mechsner, Laura Öhler, Vera Ophoven, Bea Paschold, Marcel Schatton, Max A. Schlamkow, Pascal Schneider, Dennis J. Schröder, Pepe Strache, Martin Wäscher, Anja Weber, Frederike Weber, Tim Moritz Weber, Jasmin Wloka, Dennis Worgull und Cindy Zimmermann.

Einigen meiner Kolleg:innen möchte ich hier auch noch mit persönlichen Worten meine Wertschätzung ihnen gegenüber ausdrücken.

Ben. Vielen Dank für die schöne Zeit, die wir nicht nur während der Masterarbeit – meine Güte, das ist jetzt schon eine gefühlte Ewigkeit her – durch das Teilen eines Abzugs miteinander verbringen durften, sondern auch für die wirklich gute Zeit in der Opladener. Freunde unterstützen sich und du hast mich von Beginn der Promotion an nach deinen besten Möglichkeiten sowohl auf fachlicher als auch privater Ebene stets unterstützt. Ach, was haben wir zusammen gekocht, gegessen, Zeit verlebt und genossen. Mal schauen, was noch kommt.

Marvin. Marcus. Besonders auf euer beiden Schultern stehe ich mit meinen Promotions-ergebnissen – und das ist schon eine ordentliche Höhe, nicht wahr Marvin. Danke für eure fortwährende Unterstützung und dafür, dass wir neben Jülich mehr als nur Arbeitskollegen, Arbeits-, Arbeitskollegen geworden sind. Ihr wisst, meine Macken auszuhalten. Glückwunsch! Fühlt euch umarmt.

Marian. Wir waren wirklich nur eine ganz kurze Zeit gemeinsam im Institut, trotzdem haben wir über die Jahre hinweg den Kontakt gehalten und unsere Freundschaft hat sich prächtig entwickelt. Ob wir neben der Alpenüberquerung demnächst vielleicht das Rafting in die Tat umsetzten – vor deiner ersten Heißluftballonfahrt? Toll, dass wir hier aufeinander gestoßen sind und uns anschließend nicht aus den Augen verloren haben.

Teresa. Cindy. Fabi. Julia. Euch möchte ich für die schönen Wein- oder Kochabende danken, die wir natürlich nie unter der Woche nach einem anstrengenden Tag genossen haben. Wir sind mit unserer Fahrgemeinschaft ja auch immer am nächsten Tag wieder im Forschungszentrum aufgeschlagen und haben weitergemacht.

Frederike. Moritz. Christina. Jan. Vera. Mit euch konnte man immer besonders ausgiebig scherzen und den Ernst des Laboralltags vergessen. Ihr habt damit viel Abwechslung in meine Promotionszeit gebracht. Danke für die Zeit und offenen Ohren.

Max. Hannah. Es war mir eine Freude mit euch so eng zusammenzuarbeiten. Ich habe einiges von euch beiden gelernt und genauso hoffe ich, dass ihr an mir gewachsen seid – fachlich und persönlich.

Vera. Moni. Birgit. Bea. Rainer. Erik. Vielen Dank für eure fröhliche Art, eure Unterstützung beim Labormanagement, instrumenteller Analytik, Bestellungen und vielen organisatorischen Angelegenheiten, mit denen sich nur die Wenigsten gerne herumschlagen.

Allen, mit denen ich im Laufe der Jahre nicht nur im Institut unterwegs war, möchte ich danken. Ich erinnere mich lächelnd an das Venn, Weihnachtsfeiern, die Spieleabende, an ausschweifende Campusparties an der FH, Konzert- und Theaterbesuche, Escaperooms, fünfte Jahreszeiten in Köln, gemeinsames Schwimmen, Badminton- und Spikeballspielen, an leckere Burger, Spareribs, erfrischende Cocktails, eine Menge Shots, süffige Biere und köstlichen Weißwein. Auch zu unzähligen Gesprächen muss ich mich schuldig bekennen. Was für eine Zeit...

Unterstützung hab ich nicht nur von Kollegen bekommen, sondern auch von Freunden, die nichts mit dem Institut zu tun haben; Freunde, die vielleicht mit der richtigen Distanz dem ganzen naturwissenschaftlichen Milieu gegenüberstehen, die mir so immer wieder ins Bewusstsein rufen konnten, welche Etappen des Weges ich schon hinter mich gebracht hatte. Und wie nah die Ziellinie zu sein scheint.

Sabrina. Julia. Hannah. Ihr habt mich motiviert, wenn ich mir und meinen Fähigkeiten nicht mehr vertraute; ihr habt mir die Perspektive von außen gezeigt. Ob in Anstel, Zons, Köln, Frechen, Opladen, Bonn oder Tübingen.

Theresa. Kristoffer. Ihr konntet es verstehen, wenn ich manchmal einfach Dampf und Resignation ablassen wollte. Danke, dass ihr das immer wieder – auch schon all die Jahre während unseres gemeinsamen Studiums – mit mir durchlebt habt.

Von meiner Familie, die jetzt vielleicht nicht unbedingt die größte Distanz zur Chemie hat, habe ich auch immer wieder Unterstützung erfahren: sei es die Herausforderung auf Familienfeiern mein Promotionsthema kurz und verständlich darzulegen oder das Vertrauen in das rheinische Gebot »*Et hätt noch emmer joot jejange*«.

Mama. Papa. Wie sehr ich euch dankbar bin, kann ich gar nicht in Worte fassen; das fällt wahrscheinlich jedem Kind schwer. Ich konnte immer zu euch kommen, wenn ich mit mir gehadert habe; ihr habt unabhängig von euren Erwartungen immer nach dem geschaut, was ich in der Situation für ideal halte, und mich darin unterstützt. Habt mir sozusagen freie Hand gelassen. Danke. Durch euch bin ich der, der ich bin – und manche würden behaupten, ich sei ganz gut gelungen. Das lässt sich durch nichts aufwiegen.

So, in der Hoffnung jetzt niemanden vergessen zu haben, möchte ich hiermit meine Dissertationsschrift abschließen. Danke.