Axial-chirale Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren als Katalysatoren in der Carbonylhydrosilylierung und NAZAROV-Cyclisierung

vorgelegt von
Master of Science
Lars Süße
ORCID: 0000-0002-4894-1198

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Grohmann
Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich
Gutachter: Prof. Dr. Jan Paradies

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 30. Juli 2019

Berlin 2019

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von November 2015 bis Juni 2019 unter der Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die reizvolle Themenstellung und den Raum für freie Entfaltung beim Forschen, bei gleichzeitig exzellenter Betreuung. Insbesondere sei dem entgegengebrachten Vertrauen gedankt, das einen wissenschaftlichen Austausch mit Prof. Dr. HAJIME ITO in Sapporo und mit Prof. Dr. DOUGLAS W. STEPHAN in Toronto ermöglichte.

Prof. Dr. DOUGLAS. W. STEPHAN möchte ich für die Aufnahme in seine Gruppe und auch für die über die in Toronto verbrachten drei Monate hinausgehenden, ergiebigen Diskussionen danken.

Prof. Dr. JAN PARADIES danke ich für die Übernahme des Koreferats und Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Dr. JULIA HERMEKE, MARIA VOGLER sowie JAMES H. W. LAFORTUNE danke ich für die gelungene Zusammenarbeit.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin für ihre erstklassige Arbeit. Insbesondere danke ich Dr. SEBASTIAN KEMPER und SAMANTHA VOGES von der NMR-Abteilung, Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL und MARC GRIFFEL für die massenspektrometrischen Untersuchungen sowie Dr. ELISABETH IRRAN und PAULA NIXDORF für röntgenographische Charakterisierungen.

Für die konstruktive Zusammenarbeit möchte ich mich bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitskreise OESTREICH und TEICHERT bedanken. Besonders hervorzuheben ist das Bä(h)renlabor, das immer für eine lustige Atmosphäre sorgte. Ebenfalls sei Dr. HENDRIK F. T. KLARE, Dr. LUKAS OMANN sowie Dr. SUSANNE BÄHR für die zahlreichen Diskussionen gedankt, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Ebenso danke ich Prof. Dr. JOHANNES F. TEICHERT für das unablässige Bemühen, neue und interessante Seiten der organischen Chemie aufzuzeigen. Dr. SUSANNE BÄHR, PHILLIP „POMMBÄR“ und JAN SELIGER danke ich für sorgfältiges und schnelles Korrekturlesen. STEPHANIE KROMBACH und MONIKA ULRICH gilt der Dank für ihre Hilfe in allen organisatorischen Belangen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern, für die entgegengebrachte Unterstützung, aufmunternde Zuversicht sowie das Verständnis.

Von Herzen danke ich auch SUSI für ihre grenzenlose Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

[1] „The Asymmetric Piers Hydrosilylation",
L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich,
J. Am. Chem. Soc. **2016**, *138*, 6940–6943.

[2] „Enantioselective Nazarov Cyclization Catalyzed by an Axial Chiral, C_6F_5-Substituted Boron Lewis Acid",
L. Süsse, M. Vogler, M. Mewald, B. Kemper, E. Irran, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2018**, *130*, 11612–11615;
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 11441–11444.

[3] „Electrophilic Phosphonium Cations as Lewis Acid Catalysts in Diels–Alder Reactions and Nazarov Cyclizations",
M. Vogler, L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich,
Organometallics **2018**, *37*, 3303–3313.

[4] „Axially Chiral, Electrophilic Fluorophosphonium Cations: Synthesis, Lewis Acidity, and Reactivity in the Hydrosilylation of Ketones",
L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich,
Organometallics **2019**, *38*, 712–721.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation widmet sich der Synthese und Charakterisierung axial-chiraler Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren und deren Anwendung in der enantioselektiven Katalyse.

Der erste Teil der Arbeit umfasst die Darstellung eines mono-C_6F_5-substituierten Borans mit Phenylgruppen in den 3,3'-Positionen eines Binaphthylrückgrats. Während die Trennung des freien Borans vom Stannannebenprodukt bisher nicht möglich war, gelang die Aufreinigung durch Kristallisation von LEWIS-Säure-Base-Addukten. In nachfolgenden Untersuchungen zur Carbonylhydrosilylierung nach PIERS stellten sich die axial-chiralen Boran-Addukte als effiziente Katalysatoren heraus, die Enantiomerenüberschüsse von bis zu 99% für die Alkohole lieferten.

Im Zuge einer Zusammenarbeit mit der Gruppe um STEPHAN wurde sich mit dem Einsatz axial-chiraler Fluorphosphoniumionen als Katalysatoren in der Hydrosilylierung befasst. Zunächst gelang die Darstellung dieser Phosphor-LEWIS-Säuren mit vom bisher verwendeten Boran abgeleiteten Binaphthylrückgrat. Neben einer NMR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Charakterisierung wurde den Fluorphosphoniumverbindungen mithilfe quantenchemischer Berechnungen eine hohe LEWIS-Acidität attestiert. Der Einsatz der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen in der Carbonylhydrosilylierung zur Bildung enantiomerenangereicherter Silylether schlug jedoch fehl. Anschließende NMR-spektroskopische und experimentelle Untersuchungen zum angenommenen Mechanismus der Fluorphosphoniumionkatayse ließen Zweifel an der Rolle der Phosphor-LEWIS-Säuren aufkommen und zeigten zwei alternative Reaktionspfade auf, in denen die chirale Phosphorspezies nicht am stereoselektivitätsbestimmenden Schritt, der Hydridübertragung auf ein prochirales Silylcarboxoniumion, beteiligt ist. Stattdessen könnte das eingesetzte achirale Hydrosilan selbst als Hydridquelle dienen.

Der abschließende Teil der Arbeit befasst sich mit einer neuen Anwendungsmöglichkeit der zuvor synthetisierten Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren. Dabei zeigte sich, dass das axial-chirale Boran-Addukt ein geeigneter Katalysator für eine diastereo- und enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung alkoxyaktivierter Dienone darstellt. Die resultierenden Cyclopent-2-enone wurden in guten Ausbeuten und mit hohen Diastereomerenverhältnissen (*cis*:*trans* ≤ 94:6) und Enantiomerenüberschüssen (≤96% *ee*) erhalten. Nicht erfolgreich gestalteten sich hingegen die Versuche mit den axial-chiralen Fluorphosphoniumionen als Katalysatoren in derselben Umsetzung. Obwohl diese den Ringschluss der Substrate ebenfalls vermitteln, wurden lediglich die racemischen Cyclisierungsprodukte isoliert.

ABSTRACT

This dissertation is devoted to the synthesis and characterization of axially chiral boron and phosphorus LEWIS acids and their application in enantioselective catalysis.

The first part of this work covers the synthesis of a mono-C_6F_5-substituted borane with phenyl groups in the 3,3'-positions of a binaphthyl backbone. Whereas the separation of the free borane from a stannane byproduct had not been possible before, the purification was now achieved through crystallization of LEWIS acid-base adducts. In subsequent studies of the PIERS' hydrosilylation of carbonyl compounds, these axially chiral borane adducts proved to be efficient catalysts, delivering up to 99% enantiomeric excess for the alcohols.

In collaboration with the STEPHAN group, the application of axially chiral fluorophosphonium ions as catalysts in the hydrosilylation was investigated. The synthesis of these phosphorus LEWIS acids with a binaphthyl backbone derived from the previously applied boranes was achieved. Apart from characterization through NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis, quantum-chemical calculations indicated a high LEWIS acidity of these fluorophosphonium compounds. However, the application of the axially chiral fluorophosphonium ions in the carbonyl hydrosilylation for the formation of enantiomerically enriched silyl ethers failed. NMR spectroscopic and experimental studies on the assumed mechanism of this fluorophosphonium ion catalysis cast doubt on the role of the phosphorus LEWIS acids and revealed two alternative reaction pathways where the chiral phosphorus species is not involved in the stereoselectivity determining step, that is the hydride transfer to the prochiral silylcarboxonium ion. Instead, the used achiral hydrosilane could itself serve as a hydride source.

Another part of this dissertation deals with a new application of the previously synthesized boron and phosphorus LEWIS acids. It was shown that the axially chiral borane adduct is a suitable catalyst for a diastereo- and enantioselective NAZAROV cyclization of alkoxy-activated dienones. The resulting cyclopent-2-enones were obtained in good yields and with high diastereomeric ratios (*cis*:*trans* ≤ 94:6) and enantiomeric excesses (≤96% *ee*). Attempts with the axially chiral fluorophosphonium ions as catalysts in the same transformation were not successful. Although these compounds also mediate the ring closure, only the racemic cyclization products were isolated.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG 1

1.1 Unterschiedliche Arten der Si–H-Bindungsaktivierung 1
1.2 Elektronenarme Borane für die Si–H-Bindungsaktivierung 4
1.3 Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen 8
1.4 Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die PIERS-Hydrosilylierung 12
1.5 Diastereoselektive Hydrosilylierung mit Hauptgruppen-LEWIS-Säuren 19
1.6 Enantioselektive Hydrosilylierung mit chiralen Hauptgruppen-LEWIS-Säuren 22
1.7 Problemstellung und Zielsetzung 26

2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINES BOREPINS MIT 3,3'-DIPHENYL-SUBSTITUIERTEN BINAPHTHYLRÜCKGRAT 29

2.1 Synthese und Charakterisierung von LEWIS-Säure-Basen-Addukten des Borans (*S*)-**66** 29
2.2 Bestimmung der LEWIS-Acidität des Borans (*S*)-**66** mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode 35
2.3 Fazit 37

3 ENANTIOSELEKTIVE REDUKTION VON KETONEN UND KETIMINEN KATALYSIERT DURCH DAS BORAN (*S*)-**66** 38

3.1 Hydrosilylierung von Ketonen 38
3.1.1 Einleitende Untersuchungen 38
3.1.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen 39
3.1.3 Untersuchung der Substratbreite 43
3.2 Orientierende Experimente zur Reduktion von Ketiminen 46
3.3 Fazit 51

4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON FLUORPHOSPHONIUMIONEN MIT BINAPHTHYLRÜCKGRAT 52

4.1 Strukturmotiv der geplanten Fluorphosphoniumionen 52
4.2 Synthese der Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** 54
4.3 Synthese des Fluorphosphoniumions (*S*)-**139** mit 3,3'-diphenylsubstituierten Binaphthylrückgrat 59
4.4 Bestimmung der LEWIS-Acidität der Fluorphosphoniumionen mithilfe berechneter FIA- und GEI-Werte 66
4.5 Fazit 69

5 VERWENDUNG DER FLUORPHOSPHONIUMIONEN IN DER HYDROSILYLIERUNG 70

5.1 Einleitende Untersuchungen 70
5.2 Mechanistische Untersuchungen zur Carbonylhydrosilylierung 76
5.3 Fazit 85

6 ASYMMETRISCHE NAZAROV-CYCLISIERUNG 87

6.1 LEWIS-säurekatalysierte NAZAROV-Cyclisierung 87
6.2 Substratklassen der enantioselektiven NAZAROV-Cyclisierung katalysiert durch LEWIS-Säuren 90
6.3 Borankatalysierte NAZAROV-Cyclisierung 92
6.3.1 Einleitende Untersuchungen 92
6.3.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen 93
6.3.3 Darstellung der Substrate 95
6.3.4 Untersuchung der Substratbreite 96
6.4 Orientierende Experimente mit Fluorphosphoniumionen 101
6.5 Fazit 102

7 ZUSAMMENFASSUNG 103

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE 109

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN 115

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon (AAV 1) 115
2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen (AAV 2) 115
2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Alkohole (AAV 3) 115
2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung des lösungsmittelstabilisierten Triethylsilyliumions (AAV 4) 116
2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur phosphoniumionkatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen (AAV 5) 116
2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Silylether (AAV 6) 117
2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der α,β–ungesättigten Aldehyde (AAV 7) 117
2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diallylalkohole (AAV 8) 117
2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dienone (AAV 9) 118
2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten NAZAROV-Cyclisierung (AAV 10) 118

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE 119

6.1 Darstellung der 3,3'-diphenylsubstituierten Boranaddukte 119
6.2 Borankatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen 137
6.3 Darstellung der acetophenonabgeleiteten Imine 159
6.4 Borankatalysierte Hydrosilylierung und Hydrierung von Iminen 163
6.5 Darstellung chiraler Fluorphosphoniumionen 166
6.6 Phosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen 193
6.7 NMR-Spektroskopische Untersuchung der fluorphosphoniumionkatalysierten Hydrosilylierung 205
6.8 Darstellung der Dienone für die NAZAROV-Cyclisierung 217
6.9 Borankatalysierte NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketonen 264

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTUREN 305

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 329

A3 LITERATURVERZEICHNIS 333

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Die katalytische Reduktion einer Carbonylverbindung ist eine grundlegende Reaktion in der organischen Chemie, die mit einer Vielzahl an Reduktionsmitteln erzielt wird.[1] Seit der Entdeckung der Gruppe um OJIMA, dass der WILKINSON-Katalysator [$(Ph_3P)_3RhCl$] die Carbonylhydrosilylierung vermittelt,[2] etablierten sich auch Hydrosilane als gängige Reduktionsreagenzien.[3] Der aus der Umsetzung hervorgehende Silylether stellt dabei einen geschützten Alkohol dar, der häufig im Bereich der organischen Synthesechemie angetroffen wird. Eine nachfolgende hydrolytische Si–O-Bindungsspaltung des Silylethers ermöglicht den Zugang zum freien Alkohol.[4] Aufgrund der milden Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung wird eine Überreduktion nur selten beobachtet.[3] Zudem besitzen Hydrosilane den Vorteil der guten Verfügbarkeit, einfachen Handhabung beispielsweise im Vergleich zu gasförmigen Diwasserstoff oder reaktiveren Metallhydriden sowie chemischen Stabilität. Letzteres bedingt jedoch, dass die Si–H-Bindung zunächst durch Katalysatoren oder Zusätze aktiviert werden muss. Der Aktivierung können dabei in Abhängigkeit vom Katalysator unterschiedliche Mechanismen zugrundeliegen, deren generelle Konzepte im Folgenden vorgestellt werden.

1.1 Unterschiedliche Arten der Si–H-Bindungsaktivierung

Die insbesondere auch großindustriell am weitesten verbreitete Methode zur Hydrosilylierung basiert auf der Aktivierung von Hydrosilanen **I** mit Übergangsmetallkomplexen.[3,5,6]

---

[1] a) M. Zaidlewicz, M. M. Pakulski in *Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis 2* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2011**, S. 59–131; b) *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents* (Hrsg.: S. D. Burke, R. L. Danheiser), Wiley-VCH, New York, **1997**.

[2] a) I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 938; b) I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3506.

[3] a) Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616; b) B. Marciniec, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, New York, **2009**; c) S. Rendler, M. Oestreich in *Modern Reduction Methods* (Hrsg.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 183–207; d) H. Nishiyama in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 182–194; e) T. Ohkuma, R. Noyori in *Comprehensive Asymmetric Catalysis – Supplement 1* (Hrsg.: E. J. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**, S. 55–71; f) I. Ojima, K. Hirai in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 103–146.

[4] P. J. Kocieński, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **2005**.

[5] Für ausgewählte Übersichten zur Si–H-Bindungsaktivierung siehe: a) M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294; b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5324–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218; c) A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, *55*, 1–59.

Eine dafür klassische Variante stellt die homolytische Spaltung der Si–H-Bindung über eine oxidative Addition des Hydrosilans **I** an einen Übergangsmetallkomplex dar (Schema 1.1, oben links). Das resultierende Intermediat **II** weist dabei eine Erhöhung der Oxidationszahl sowie der Koordinationszahl des Übergangsmetalls auf, weshalb eine oxidative Addition typischerweise mit niedervalenten, elektronenreichen Übergangsmetallen der Gruppen 9 und 10 auftritt. In katalytischen Prozessen wird nach der oxidativen Addition in einer Insertion das Hydrid (CHALK–HARROD-Mechanismus) oder die Silylgruppe (modifizierter CHALK–HARROD-Mechanismus) auf eine ungesättigte Verbindung übertragen (nicht gezeigt). Eine anschließende reduktive Eliminierung liefert die hydrosilylierte Verbindung und setzt die katalytisch aktive Spezies wieder frei. Eine Alternative zu diesem Prozess bietet die heterolytische Si–H-Bindungsspaltung durch ein elektrophiles Metallzentrum, bei dem keine Veränderung der Oxidationszahl auftritt. Dies kann durch nicht-klassische Wechselwirkungen wie einer 3-Zentren-2-Elektronenbindung in **III** geschehen. Auch von einer Präkomplexierung des Hydrosilans **I** über eine η^2- oder η^1-Koordination wie in **IV** oder **V** wurde bereits berichtet. Die auf diese Weise verstärkte LEWIS-Acidität des Siliciumatoms in den Intermediaten **III**, **IV** sowie **V** begünstigt einen nukleophilen Angriff einer zusätzlichen LEWIS-Base am Siliciumatom und eine Hydridübertragung auf das Metallzentrum (nicht gezeigt). In den letzten Jahren wurden zudem vermehrt Beispiele beschrieben, bei denen der Ligand am Übergangsmetallzentrum die zusätzliche LEWIS-Base ersetzt und direkt an der Si–H-Bindungsaktivierung beteiligt ist (Schema 1.1, oben rechts).[7] So sind Übergangsmetalle in hohen Oxidationszuständen der frühen und mittleren Nebengruppen [z.B. Ti(IV), Ta(V), Re(V)] für eine kooperative Bindungsaktivierung bekannt.[8] Diese verläuft über eine [2+2]-artige Cycloaddition des Hydrosilans **I** an die Mehrfachbindung zwischen dem Metall und seinem Liganden (X = NR, O, S), wodurch das Intermediat **VI** gebildet wird. Eine weitere Variante in der kooperativen Bindungsaktivierung stellt ein Mechanismus über eine σ-Bindungsmetathese dar, die in Abhängigkeit von der Natur des Liganden unterschiedliche Produkte liefert.[9] Während die σ-Bindungsmetathese über den Übergangszustand **VII** (z.B.

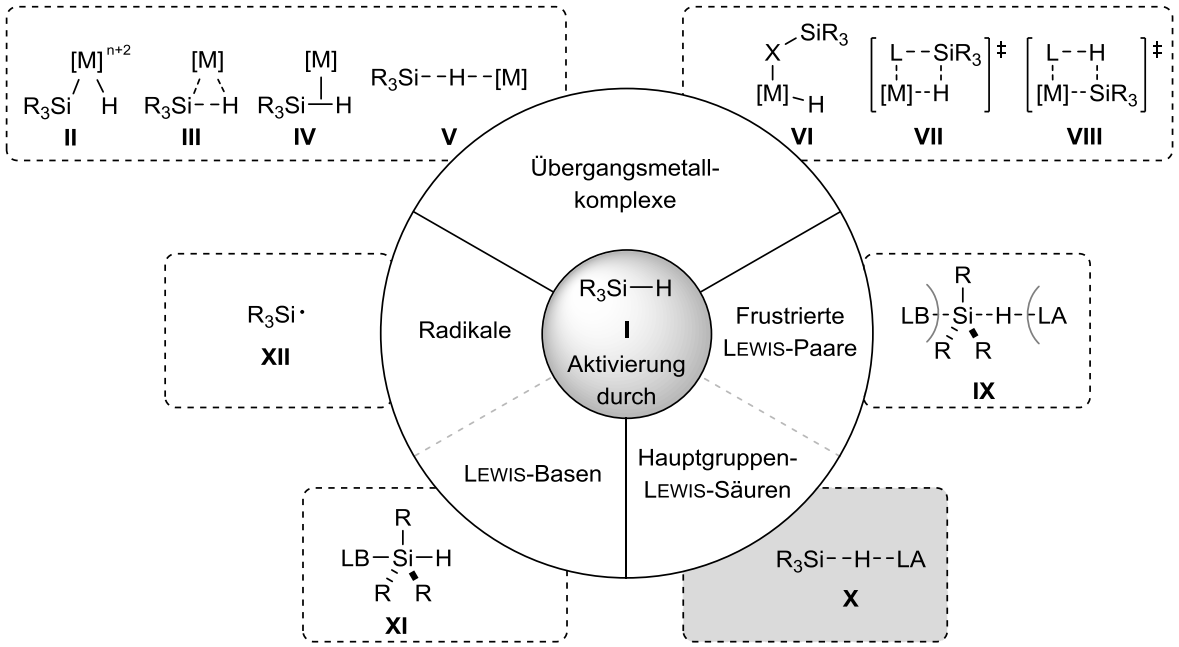
[6] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung siehe: a) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459; b) S. Díez-Gonzáles, S. P. Nolan, *Org. Prep. Proced. Int.* **2007**, *39*, 523–559. Eine Übersicht der Wechselwirkungen von Hydrosilanen mit Übergangsmetallkomplexen bietet: c) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.

[7] Für aktuelle Übersichten zur Metall–Ligand-Kooperativität siehe: a) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12406–12445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; b) M. Trincado, H. Grützmacher in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 67–110. Übersichten zur kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung bieten: c) F. Forster, M. Oestreich in *Organosilicon Chemistry – Novel Approaches and Reactions* (Hrsg.: T. Hiyama, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**, im Druck; d) L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1258–1269.

[8] a) S. C. A. Sousa, I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5641–5653.

[9] a) R. Waterman, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7249–7263; b) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.

mit L = OR, NR_2) zu einem Metallhydrid und einem silylierten Liganden führt, wird hingegen durch eine Reaktion über den Übergangszustand **VIII** (z.B. mit L = H, Me) ein Metallsilyl-komplex sowie der wasserstoffgebundene Ligand erhalten (nicht gezeigt).



Schema 1.1: Möglichkeiten der Si–H-Bindungsaktivierung. [M] = Übergangsmetallkomplex. L = Ligand. LB = LEWIS-Base. LA = Hauptgruppen-LEWIS-Säure.

Eine übergangsmetallfreie Variante der kooperativen Bindungsaktivierung stellt hingegen die Si–H-Bindungsaktivierung durch ein Zusammenspiel raumerfüllender LEWIS-Säuren und -Basen wie in **IX** dar, die aufgrund ihrer sterischen Hinderung keine klassischen Addukte, sondern sogenannte „frustrierte LEWIS-Paare“ (FLPs) bilden.[10] Allerdings zeigte sich, dass eine sterisch anspruchsvolle LEWIS-Base nicht immer erforderlich ist und deren Rolle durch LEWIS-basische Substrate übernommen werden kann.[3b,c,5a] So aktivieren stark elektrophile Hauptgruppen-LEWIS-Säuren das Hydrosilan **I** durch Wechselwirkungen ihres unbesetzten Orbitals (z.B. p-Orbital für elektronenarme Borane) mit dem σ-Orbital der Si–H-Bindung. Diese Polarisierung schwächt die Si–H-Bindung, wodurch mit dem Intermediat **X** eine elektrophilere Siliciumspezies entsteht. Anschließend erfolgt wie auch im Fall der elektrophilen, übergangsmetallhaltigen Komplexe **II** die Übertragung der Silylgruppe auf eine LEWIS-Base.[3c]

[10] Für ausgewählte Übersichten zu FLPs, siehe: a) A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 35–48; b) J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 283–294; c) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248; d) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; f) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; g) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016. Folgende Monographien bieten einen Überblick: h) G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding*, Springer, Heidelberg, **2013**; i) G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs II, Expanding the Scope*, Springer, Heidelberg, **2013**.

Zu einer übergangsmetallfreien Variante zählt ebenfalls die Aktivierung von Hydrosilan **I** durch LEWIS-Basen wie Fluoride oder Alkoholate.[3b,c] Durch einen nukleophilen Angriff des Donors an das schwach LEWIS-acide Silciumatom wird eine pentakoordinierte Siliciumverbindung **XI** erhalten, dessen LEWIS-Acidität sowie Hydriddonorstärke gesteigert ist. Diese kontraintuitive Reaktivität wird auch als LEWIS-Base-Aktivierung einer LEWIS-Säure bezeichnet.[11] Kürzlich vorgestellte Beispiele der Hydrosilylierung mit Kalium-*tert*-butanolat als LEWIS-Base zeigten jedoch eine mögliche Beteiligung von Silylradikalen in der Katalyse.[12] In diesem Fall wird die Silylradikalspezies **XII** durch die homolytische Si–H-Bindungsspaltung der pentakoordinierten Siliciumverbindung **XI** erzeugt.[13]
Wenngleich diverse Konzepte zur Si–H-Bindungsaktivierung bekannt sind, fußt ein überwiegender Teil selektiver Methoden zur katalytischen Hydrosilylierung auf Übergangsmetallen. Naheliegend ist daher das stetige Interesse an metallfreien Alternativen. Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb vorranging mit dem Einsatz von Hauptgruppen-LEWIS-Säuren in der Si–H-Bindungsaktivierung (siehe Schema 1.1, graues Kästchen) und deren Anwendung in der Katalyse. Da aber die Übergänge von einer substratunterstützten LEWIS-Säure-Aktivierung hin zu einer Hydrosilanaktivierung mit einem echten FLP nicht immer klar umrissen sind, werden letztere an geeigneter Stelle ebenfalls aufgegriffen.

1.2 Elektronenarme Borane für die Si–H-Bindungsaktivierung

Während der letzten zwei Jahrzehnte etablierten sich Perfluorarylborane als wichtige Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die Si–H-Bindungsaktivierung. Deren Einsatzgebiete reichen von der Reduktion von Mehrfachbindungen, Carboxylgruppen und Heterocyclen über die Desoxygenierung sowie Hydrodefluorierung bis hin zur dehydrierenden Si–X-Kupplung (X = O, S, NR).[14] Diese rasante Entwicklung wurde vor allem durch das

[11] S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.

[12] a) W.-B. Liu, D. P. Schuman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867–6879; b) S. Banerjee, Y.-F. Yang, I. D. Jenkins, Y. Liang, A. A. Toutov, W.-B. Liu, D. P. Schuman, R. H. Grupps, B. M. Stoltz, E. H. Krenske, K. N. Houk, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6880–6887; c) A. J. Smith, A. Young, S. Rohrbach, E. F. O'Connor, M. Allison, H.-S. Wang, D. L. Poole, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13935–13939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13747–13751; d) P. Asgari, Y. Hua, A. Bokka, C. Thiamsiri, W. Prasitwatcharakorn, A. Karedath, X. Chen, S. Sardar, K. Yum, G. Leem, B. S. Pierce, K. Nam, J. Gao, J. Jeon, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 164–173.

[13] Für ausgewählte Übersichten zur Erzeugung von Silylradikalen: a) U. Wille, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 813–853; b) *Organosilanes in Radical Chemistry* (Hrsg.: C. Chatgilialoglu), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2004**.

[14] Eine Übersicht bietet: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.

Forschungsfeld der frustrierten LEWIS-Paare gefördert. Dabei begann die Geschichte der FLPs selbst erst Mitte der 2000er-Jahre mit der Entdeckung der übergangsmetallfreien Diwasserstoffaktivierung.[10,15] STEPHAN und Mitarbeiter veröffentlichten dafür das Phosphinboran **1** (Abbildung 1.1), das in der Lage ist, unter milden Bedingungen (1 atm H_2, 25°C) Diwasserstoff heterolytisch zu spalten.[16]

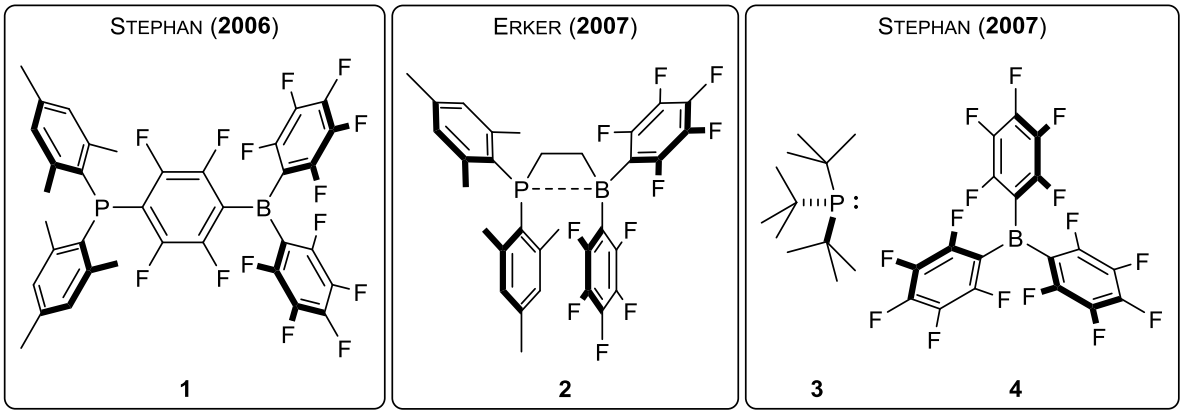


Abbildung 1.1: Erste frustrierte LEWIS-Paare für die H_2-Aktivierung.

Kurze Zeit später berichtete die Gruppe um ERKER von dem intramolekularen FLP **2**, bei dem das LEWIS-acide Boratom über eine Ethylenbrücke mit dem LEWIS-basischen Phosphoratom verknüpft ist.[17] Eine erste Variante der H_2-Aktivierung durch ein intermolekulares FLP wurde von STEPHAN noch im gleichen Jahr veröffentlicht und basierte auf dem sterisch anspruchsvollen Phosphin *t*Bu_3P (**3**) und Tris(pentafluorphenyl)boran ($B(C_6F_5)_3$, **4**).[18,19] In

[15] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Hydrierung mit FLPs: a) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, DOI: 10.1039/c8cs00277k; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385–391; d) J. Paradies, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624–3629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552–3557.

[16] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

[17] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.

[18] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.

[19] Kürzlich durchgeführte Untersuchungen mit Ph_3SnH anstelle von H_2 lassen neben dem ionischen auch einen radikalischen Mechanismus der Bindungsaktivierung durch FLPs zu. Entscheidend für die Art der Bindungsspaltung ist das gewählte Phosphin. Während mit *t*-$Bu_3P/B(C_6F_5)_3$ eine heterolytische Sn–H-Bindungsspaltung erfolgte, wurde mit $Mes_3P/B(C_6F_5)_3$ zunächst die Bildung des radikalischen Intermediats $[Mes_3P]^{\cdot+}[B(C_6F_5)_3]^{\cdot-}$ beobachtet, das unter Einelektronentransferprozessen mit Ph_3SnH reagiert. a) L. L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259–267. Für ausgewählte Beispiele der FLP-Chemie, in denen radikalische Intermediate detektiert wurden, siehe: b) L. E. Longobardi, L. Liu, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2500–2503; c) L. L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10062–10071; d) L. L. Liu, L. L. Cao, D. Zhu, J. Zhou, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7431–7434. e) A. Merk, H. Großekappenberg, M. Schmidtmann, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, T. Müller, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15487–15492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15267–15271. Für einen Aufsatz über die Relevanz einer erneuten Betrachtung des Bindungsaktivierungsmechanismus durch FLPs, siehe: f) H. B. Hamilton, D. F. Wass, *Chem* **2017**, *3*, 198–199. Für ein kürzlich vorgestelltes Beispiel der homolytischen H_2-Aktivierung mit Arylboranen siehe: g) E. L. Bennett, E. J. Lawrence, R. J. Blagg,

den folgenden Jahren wurden weitere Beispiele der FLPs veröffentlicht, mit denen neben Diwasserstoff auch kleine Moleküle wie CO_2, SO_2, N_2O oder NO sowie ausgewählte Alkene aktiviert wurden.[10,20] Ebenfalls die Aktivierung der Si–H-Bindung, die eine niedrigere Bindungsdissoziationsenergie als Diwasserstoff aufweist (90 kcal/mol für $Me_3Si–H$[21] gegenüber 104 kcal/mol für H–H[22]), gelang durch FLPs. So beschrieben ERKER[23] und KLANKERMAYER[24] mittels der intra- und intermolekularen FLPs **2** und **3**+**4** die stöchiometrische Hydrosilanaktivierung. Darüber hinaus wurden die entsprechenden Addukte **5** (**2** + $PhSiH_3$ → **5**) und **6** (**3** + **4** + Me_2PhSiH → **6**) durch röntgenographische Analysen bestätigt (Abbildung 1.2).[25]

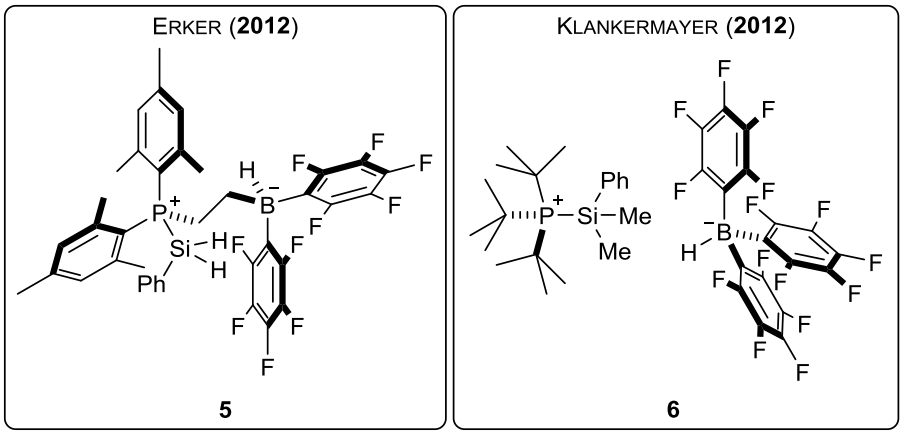


Abbildung 1.2: Si–H-Bindungsaktivierung durch intra- (**5**) und intermolekulare (**6**) FLPs.

Allerdings ist $B(C_6F_5)_3$ (**3**) allein auch ohne den Zusatz einer sterisch anspruchsvollen LEWIS-Base in der Lage, sowohl Diwasserstoff[26] als auch Hydrosilane[14] zu aktivieren.[27] Die Rolle des Donors wird in diesem Fall von einem LEWIS-basischen Substrat übernommen. Da das Boran **3** mit dem LEWIS-basischen Substrat ein klassisches Addukt bilden kann, muss deren ausreichende Labilität gegeben sein, damit die Si–H- bzw. H–H-Bindungsaktivierung dennoch stattfindet. Die Gruppe um PÁPAI beschäftigte sich in einer theoretischen Arbeit mit

A. S. Mullen, F. MacMillan, A. W. Ehlers, D. J. Scott, J. S. Sapsford, A. E. Ashley, G. G. Wildgosse, J. C. Slootweg, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8450–8454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8362–8366.

[20] Neben dem breiten Spektrum der Bor-LEWIS-Säuren wurden unter anderem auch aluminium-, kohlenstoff-, silicium-, zinn-, phosphor- sowie übergangsmetallbasierte LEWIS-Säuren in der FLP-Chemie etabliert. Eine Übersicht bietet: Lit. [10g–i].

[21] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.

[22] S. J. Blanksby, G. Barney Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.

[23] W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 987–994.

[24] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187.

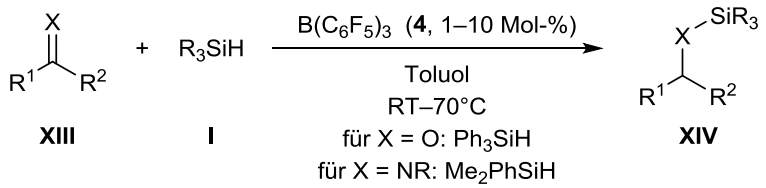
[25] Für einen Vergleich der Si–H- und H–H-Bindungsaktivierung mit Perfluorarylboranen, siehe: W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262.

[26] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.

[27] Für Übersichtsartikel zu $B(C_6F_5)_3$ siehe: a) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; c) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1–76.

diesen beiden Möglichkeiten der Bindungsaktivierung sowohl durch FLPs als auch durch LEWIS-Säurekatalysatoren in Gegenwart LEWIS-basischer Substrate.[28] Dabei wurden die Begriffe „inherent frustration“ und „thermally induced frustration“ eingeführt. Während bei den sterisch anspruchsvollen Systemen der „frustrierte Komplex“ ein dauerhafter Zustand ist (inherent frustration), wird dieser bei weniger sterisch anspruchsvollen Systemen durch Spaltung des LEWIS-Säure-Base-Addukts erhalten (thermally induced frustration). Die anschließende Aktivierung der Si–H- oder H–H-Bindung erfoglt analog.

Die Verwendung von $B(C_6F_5)_3$ (**3**) als eigenständiger Katalysator für die Si–H-Bindungsaktivierung wurde bereits zehn Jahre vor der Einführung des FLP-Begriffs durch die Gruppe um PIERS dokumentiert.[29] Mit einer geringen Katalysatorbeladung von **3** wurden zunächst aromatische Aldehyde, Ketone sowie Ester **XIII** (X = O) mit Hydrosilan **I** zu den entsprechenden Reduktionsprodukten **XIV** (X = O) umgesetzt (Schema 1.2). Kurze Zeit später wurde die Hydrosilylierung auch erfolgreich auf aliphatische Ketone **XIII** (X = O) sowie die strukturverwandten Imine **XIII** (X = NR^3) angewendet.[30]



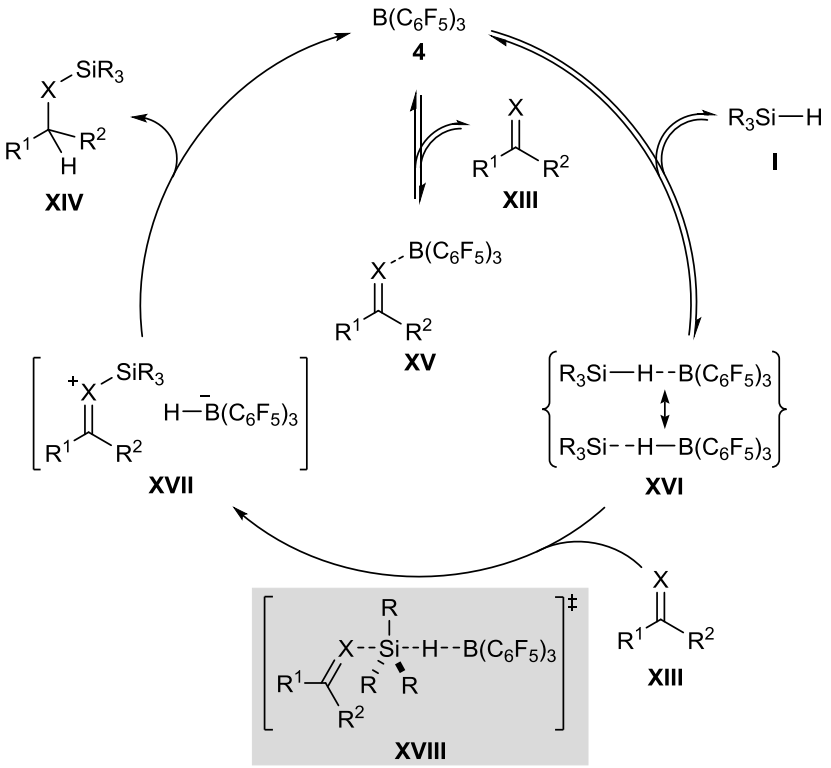
Schema 1.2: $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Hydrosilylierung von Ketonen (X = O) und Iminen (X = NR^3) nach PIERS.

Die Hydrosilylierung der Carbonylverbindung war zunächst wenig bemerkenswert, da zuvor gezeigt wurde, dass ebenfalls die Bor-LEWIS-Säure $BF_3{\cdot}OEt_2$ diese Reduktion vermittelt.[31] Wohingegen letztere dies durch Aktivierung der Carbonylverbindung selbst erreicht, legten erste Untersuchungen der Arbeitsgruppe um PIERS nahe, dass $B(C_6F_5)_3$ (**4**) stattdessen das Hydrosilan aktiviert und sich der Mechanismus somit grundlegend unterscheidet.

[28] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036.
[29] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.
[30] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) J. M. Blackwell, E. R. Sonmer, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923.
[31] a) M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129–140; b) J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Adlington, W. R. Dittman, S. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 374–375.

1.3 Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen

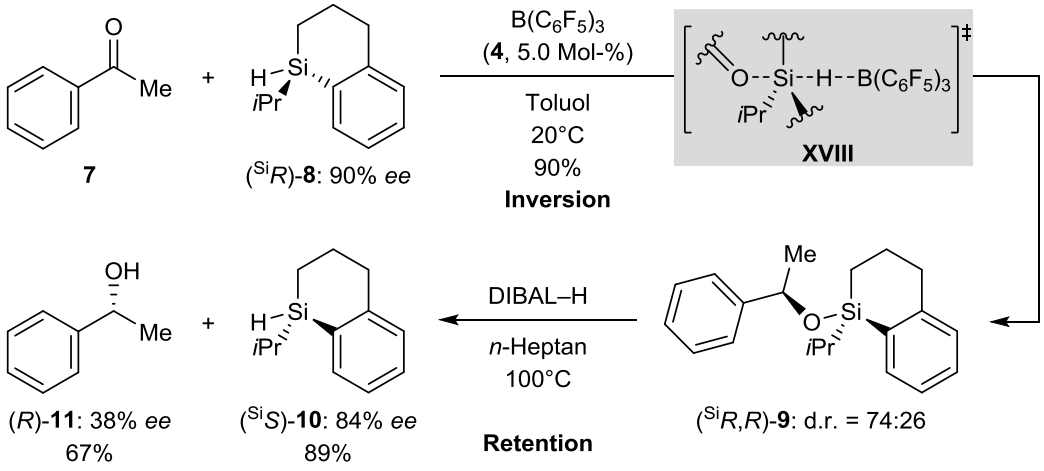
PIERS und Mitarbeiter schlugen für die $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Carbonylhydrosilylierung einen dreistufigen Mechanismus vor, der sich auf kinetische und NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie Isotopenmarkierungsexperimente stützt (Schema 1.3, X = O).[29,30]



Schema 1.3: Mechanismus der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung von Ketonen (X = O) und Iminen (X = NR^3).

Obwohl das Boran **4** mit der Carbonylverbindung **XIII** auch das klassische LEWIS-Addukt **XV** bildt, stellt diese Spezies kein Intermediat im Katalysecyclus dar (**4** + **XIII** ⇌ **XV**). Stattdessen ist **4** an einer reversiblen Si–H-Bindungsaktivierung des Hydrosilans **I** beteiligt, woraus über eine η^1-Koordination das Addukt **XVI** gebildet wird (**4** + **I** ⇌ **XVI**). Die auf diese Weise verstärkte LEWIS-Acidität des Siliciumatoms in **XVI** begünstigt einen konzertiert ablaufenden, nukleophilen Angriff des LEWIS-basischen Sauerstoffatoms der Carbonylverbindung **XIII** und eine Hydridübertragung vom Silicium- auf das Boratom in **4**, wodurch das Ionenpaar **XVII** entsteht (**XVI** + **XIII** → **XVII**). Durch eine nachfolgende Borhydridreduktion des Silylcarboxoniumions wird der Silylether **XIV** gebildet und $B(C_6F_5)_3$ (**4**) zurückerhalten (**XVII** → **XIV** + **4**). Ein alternativer Reaktionspfad, in dem ein Silyliumion $[R_3Si(Donor)]^+$ als Katalysator fungiert und das freie Hydrosilan **I** als unmittelbare Hydridquelle dient, wurde durch folgendes Kontrollexperiment ausgeschlossen.[30a] Dazu wurde das Silylcarboxoniumion **XVII**

unabhängig aus $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und Acetophenon (**7**) dargestellt und mit Hydrosilan **I** versetzt (nicht gezeigt). Dies führte zum desoxygenierten Produkt, während im $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Prozess ausschließlich die Bildung des Silylethers beobachtet wird. Dieser Katalysecyclus wird durch weitere mechanistische Untersuchungen gestützt. So zeigten RENDLER und OESTREICH im Jahre 2008 mithilfe eines siliciumstereogenen Hydrosilans als stereochemische Sonde indirekt den konzertierten Verlauf der Silyl- und Hydridübertragung über den S_N2-Si-Übergangszustand **XVIII**.[32] Dafür wurde Acetophenon (**7**) mit dem enantiomerenangereicherten Hydrosilan (^{Si}R)-**8** (90% *ee*) in Gegenwart katalytischer Mengen $B(C_6F_5)_3$ (**4**) umgesetzt (Schema 1.4).



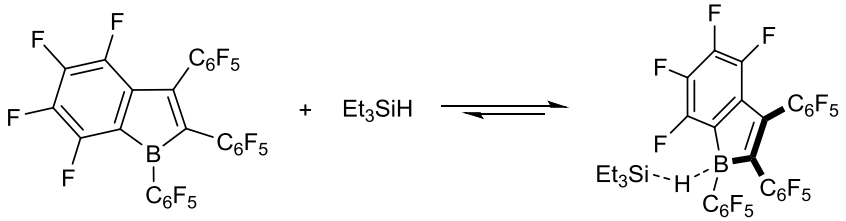
Schema 1.4: Aufklärung des S_N2-Si-Übergangszustands mithilfe des siliciumstereogenen Hydrosilans (^{Si}R)-**8**.

Der resultierende Silylether (^{Si}R,*R*)-**9** wurde mit einem Diastereomerenverhältnis von 74:26 isoliert. Eine anschließende racemisierungsfreie Spaltung des Silylethers mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL–H) lieferte unter Retention der Konfiguration am Siliciumatom das Hydrosilan (^{Si}S)-**10** mit 84% *ee* und den entsprechenden Alkohol (*R*)-**11** mit 38% *ee*. Da das Hydrosilan (^{Si}S)-**10** nach dem zweistufigen Prozess mit nahezu vollständiger Inversion am Siliciumatom isoliert wurde, ist eine konzertierte Reaktion über den gezeigten Übergangszustand **XVIII** anzunehmen.

Auch der vorhergehende Schritt der Hydrosilanaktivierung ist mittlerweile gut untersucht. Während PIERS zuvor mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analysen den Verlust der $^3J_{H,H}$-Kopplung des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms vom freien Hydrosilan Et_3SiH in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ (**4**) detektierte und das Hydrosilan-Boran-Addukt **XVI** postulierte,[30a]

[32] a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000. Für einen früheren Versuch, den Übergangszustand **XVIII** durch die Verwendung eines siliciumstereogenen Silans zu bestätigen, siehe: b) S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 243–249. Eine spätere Studie mit einer deuteriummarkierten stereochemischen Siliciumsonde bestätigte den Befund: c) T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12666–12670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491.

gelang ihm in Zusammenarbeit mit TUONONEN 2014 auch die röntgenographische Analyse eines Hydrosilan-Boran-Addukts **XVI**.[33] Durch den Einsatz des LEWIS-acideren, fluorierten Boraindenderivats **12** als Ersatz für **4** und Et_3SiH wurde ein Einkristall des entsprechenden Addukts **13** erhalten (Gleichung 1.1). Die Molekülstruktur von **13** zeigt die erwartete Si–H–B-Brücke, allerdings ist diese nicht linear, sondern leicht gewinkelt und weist einen Si–H–B-Bindungswinkel von 157° auf. Mit temperaturabhängigen NMR-spektroskopischen Untersuchungen und quantenchemischen Berechnungen wurde zudem das Vorliegen eines Gleichgewichts der Adduktbildung belegt und der angenommene Aktivierungsmodus des Hydrosilans **I** untermauert.



12 **13**

Gleichung 1.1: Adduktbildung des Boraindenderivats **12** und Et_3SiH.

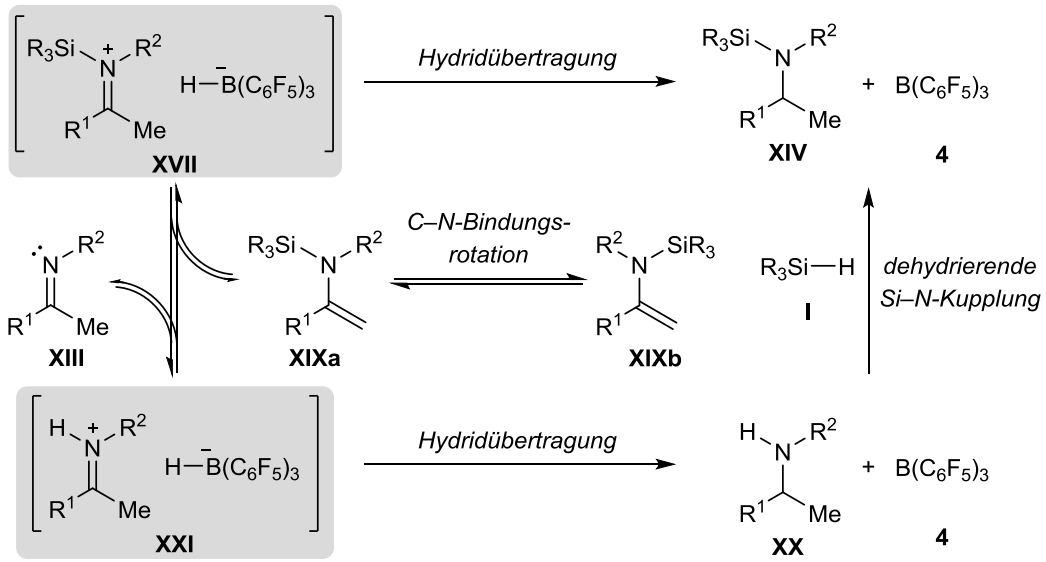
Durch quantenchemische Berechnungen von SAKATA und FUJIMOTO wurde zudem auch der Unterschied zwischen der Aktivierung der Carbonylgruppe durch BF_3 und der Si–H-Bindung durch $B(C_6F_5)_3$ (**4**) aufgezeigt, wodurch der von PIERS und OESTREICH angenommene Mechanismus über den S_N2-Si-Übergangszustand **XVIII** weiter bekräftigt wurde.[34]

Basierend auf dem vorgestellten Mechanismus wäre eine enantioselektive Reaktionsführung mit einer chiralen (Bor-)LEWIS-Säure denkbar. Den stereoselektivitätsbestimmenden Schritt stellt dabei die Hydridübertragung vom Borat auf das prochirales Silylcarboxoniumion dar (**XVII** → **XIV** + **4**, Schema 1.3).

Für die $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Iminhydrosilylierung wurden zunächst die drei gleichen grundlegenden Schritte angenommen (Schema 1.3, X = NR^3).[25,30b] In diesem Fall dissoziiert **4** vom Imin-Boran-Addukt **XV** und bildet wie auch in der Carbonylhydrosilylierung mit dem Hydrosilan **I** das Addukt **XVI** (**4** + **I** ⇌ **XVI**). Ein nukleophiler Angriff des LEWIS-basischen Stickstoffatoms vom Imin **XIII** an das Siliciumatom des Hydrosilans **I** sowie die Hydridübertragung auf das Boratom liefert das Ionenpaar **XVII**, welches durch Borhydridreduktion das *N*-silylierte Amin **XIV** und **4** erzeugt (**XVI** + **XIII** → **XVII** → **XIV** + **4**). Die Gruppe um OESTREICH berichtete jedoch beim erneuten Einsatz siliciumstereogener Proben von

[33] A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.
[34] K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512.

Ergebnissen, die Zweifel am dreistufigen Mechanismus aufkommen ließen.[35] Anhand eingehender NMR-spektroskopischer Untersuchungen dieser Arbeitsgruppe wurde die Gültigkeit des vorigen Mechanismus dennoch bestätigt.[36] Dieser musste jedoch für enolisierbare Imine aufgrund der Bildung unerwarteter Intermediate erweitert werden (Schema 1.5).



Schema 1.5: Konkurrierende Reaktionspfade der Hydrosilylierung von Iminen.

So bleibt prinzipiell die Bildung des *N*-silylierten Amins **XIV** durch eine Borhydridreduktion des Silyliminiumions **XVII** möglich (**XVII** → **XIV** + **4**, Schema 1.5, oben). Während der Reaktion wurde aber sowohl das *N*-silylierte Enamin **XIX** als auch das freie Amin **XX** in einem äquimolaren Verhältnis beobachtet. Das *N*-silylierte Enamin **XIX** wird durch die Abstraktion eines Protons in α-Position des Silyliminiumions **XVII** durch das Imin **XIII** gebildet (**XVII** + **XIII** ⇌ **XIX** + **XXI**). Dadurch entsteht zusätzlich das Iminiumion **XXI**, das in einer anschließenden Reduktion zum Amin **XX** umgesetzt wird und $B(C_6F_5)_3$ (**4**) freisetzt (**XXI** → **XX** + **4**, Schema 1.5, unten). Eine nachfolgende dehydrierende Si–N-Kupplung des Amins **XX** mit Hydrosilan **I** in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ (**4**) liefert das *N*-silylierten Amin **XIV** (**XX** + **I** + **4** → **XIV** + **4**).[37] Dabei kann beispielsweise das zuvor gebildete Enamin **XIV** als Base dienen, womit es in das *N*-silylierte Iminiumion **XVII** rücküberführt wird. Auf der Stufe des Enamins **XIX** kann zudem eine C–N-Bindungsrotation erfolgen, die von **XIXa** zu **XIXb** führt. Ausgehend davon kann unter anderem durch die Rückreaktion die Isomerisierung der Iminiumionen **XVII** und **XXI** erfolgen. Im Falle einer asymmetrischen Reaktionsführung

[35] D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5047–5056; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084.
[36] J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546.
[37] Für die dehydrierende Silylierung von Aminen, siehe: a) Lit. [36]; b) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.

würden daher vier verschiedene reduzierbare Iminiumionen als Substrat für den enantioselektivitätsbestimmenden Hydridtransferschritt dienen und deren Verhältnis den erhaltenen Enantiomerenüberschuss bestimmen. Dieses Verhältnis ist jedoch von der Verfügbarkeit des Imins **XIII** abhängig, das zur Bildung des Enamins **XIX** beiträgt. Mit zunehmenden Umsatz von **XIII** wird sich daher das Verhältnis der reduzierbaren Iminiumionen **XVII** und **XXI** (graue Kästchen) ändern, sodass gleichbleibende Enantioselektivitäten nur schwer zu erreichen sind.

Ein solches Szenario ist für die entsprechende Hydrierung von Iminen nicht möglich, da hier lediglich die Spezies **XXI** gebildet werden kann. Die übrigen Schritte im Katalysecyclus gleichen sich im Wesentlichen (vgl. Schema 1.3).[10b,15] Eine kooperative H–H-Bindungsaktivierung durch die LEWIS-Säure und dem LEWIS-basischen Substrat führt zu einem Ionenpaar, das aus einem Iminiumion und einer Borhydridspezies besteht (nicht gezeigt). Ein anschließender Borhydridtransfer liefert ein Amin-Boran-Addukt, das nach Dissoziation das reduzierte Amin sowie das Boran freisetzt. 2008 deutete KLANKERMAYER bereits auf einen möglichen autokatalytischen Reaktionspfad hin, in dem das erzeugte Amin aufgrund der höheren LEWIS-Basizität gegenüber dem Imin an der Diwasserstoffaktivierung beteiligt ist.[38] Quantenchemische Berechnungen von PÁPAI und Mitarbeitern unterstützen diese Annahme.[28] Kürzlich zeigte zudem die Gruppe um PARADIES anhand kinetischer und quantenchemischer Studien, dass der autokatalytische Pfad mit schwächeren Bor-LEWIS-Säuren als $B(C_6F_5)_3$ (**4**) bevorzugt greift, während mit **4** wahrscheinlich das Imin an der H–H-Aktivierung beteiligt ist.[39]

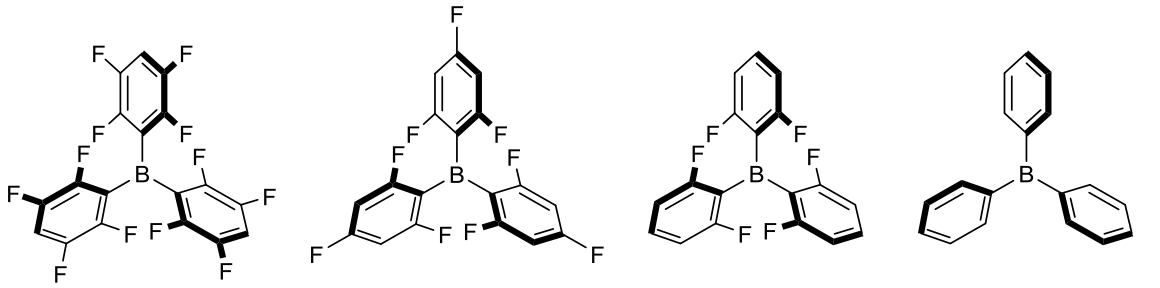
1.4 Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die PIERS-Hydrosilylierung

Ausgelöst von PIERS' Entdeckung, dass $B(C_6F_5)_3$ (**4**) die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen katalysiert und eine attraktive übergangsmetallfreie Alternative darstellt, begann die Erforschung weiterer für diese Reaktion geeigneter Hauptgruppen-LEWIS-Säuren. Im Folgenden werden Beispiele besprochen, bei denen zumindest einleitende Untersuchungen einen analogen Mechanismus wahrscheinlich erscheinen lassen (siehe Schema 1.3). Hauptgruppen-LEWIS-Säuren, die die Hydrosilylierung über eine Aktivierung der Carbonylgruppe vermitteln wie $BF_3{\cdot}OEt_2$ werden nicht betrachtet.[31] Naheliegend

[38] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.

[39] a) S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Lucy, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8056–8059; b) S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426.

erschien in Hinblick auf den erfolgreichen Einsatz von $B(C_6F_5)_3$ (**4**) die Anwendung weiterer homoleptischer, elektronenarme Borane mit unterschiedlichem Fluorierungsgrad der Arylsubstituenten. Borane wie B(2,3,5,6-$F_4C_6H_1)_3$ (**14**), B(2,4,6-$F_3C_6H_2)_3$ (**15**), B(2,6-$F_2C_6H_3)_3$ (**16**) besitzen zwar eine geringere LEWIS-Acidität als **4**, können aber als Hydrosilylierungskatalysatoren dienen (Abbildung 1.3).[40,41,42] Auch Borane mit nur zwei oder gar einem fluorierten Arylsubstituenten weisen eine ausreichende LEWIS-Acidität auf.[43] Demgegenüber zeigte Triphenylboran (Ph_3B, **17**) ohne Fluorsubstituenten eine deutlich geringere Aktivität auf und war nur eingeschränkt in der Carbonylhydrosilylierung einsetzbar.[40b,44]



14 (97%ige LEWIS-Acidität) **15** (85%ige LEWIS-Acidität) **16** (82%ige LEWIS-Acidität) **17** (70%ige LEWIS-Acidität)

Abbildung 1.3: Elektronenarme Borane für die Hydrosilylierung und deren LEWIS-Acidität in Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) durch die Gutmann–Beckett-Methode in Klammern.

Durch eine systematische Untersuchung unterschiedlich fluorsubstituierter Borane wurde zudem eine *ortho*-Fluorierung zum Boratom aufgrund von aktivierenden Wechselwirkungen mit dem Siliciumatom als vorteilhaft in der Si–H-Bindungsaktivierung nachgewiesen.[45]

[40] a) J. Mohr, M. Durmaz, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 1108–1111; b) S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.

[41] Für eine Übersicht zur LEWIS-Acidität verschiedener elektronenarmer Borane siehe: I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 75–88.

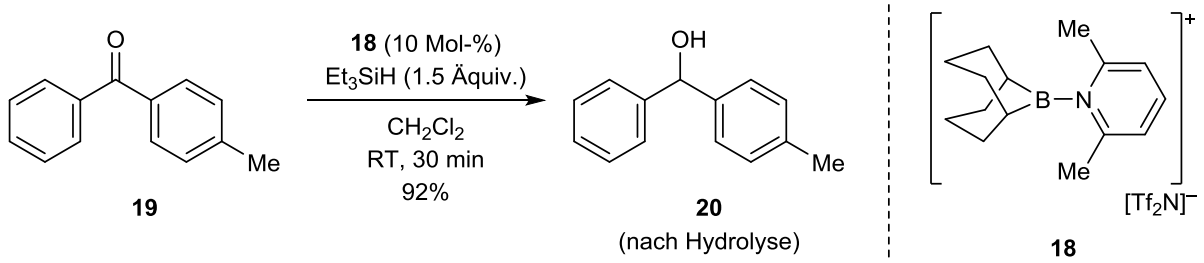
[42] Für eine quantenchemische Betrachtung des Einflusses der Fluorposition auf die LEWIS-Acidität siehe: B. J. Durfey, T. M. Gilbert, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7871–7879.

[43] Ausgewählte Beispiele werden im nachfolgenden Kapitel 1.6 anhand chiraler Vertreter besprochen.

[44] Für ausgewählte Beispiele mit Ph_3B (**17**) als Katalysator in der Si–H-Bindungsaktivierung, siehe: a) D. Mukherjee, D. F. Sauer, A. Zanardi, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7730–7733; b) D. Mukherjee, S. Shirase, K. Mashima, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13520–13523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13326–13329; c) V. Fasano, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2217–2224.

[45] Bereits bei den quantenchemischen Berechnungen zum $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Mechanismus von SAKATA und FUJIMOTO wurde eine Beteiligung eines *ortho*-Fluoratoms in Betracht gezogen, siehe: Lit. [34].

Eine Alternative zur Anwendung elektronenarmer Borane in der Hydrosilylierung bieten Boreniumionen.[46] 2013 stellten DENMARK und UEKI das lutidinstabilisierte Boreniumion **18** vor, das die Hydrosilylierung des Benzophenonderivats **19** katalysiert (Gleichung 1.2).[47] Nach kurzer Reaktionszeit und anschließender Hydrolyse wurde der Alkohol **20** in 92% Ausbeute erhalten. Bei der boreniumkatalysierten Carbonylhydrosilylierung wird von einem analogen Reduktionsmechanismus ausgegangen, nur erfolgt der Hydridtransfer in diesem Fall von einer neutralen, tetrakoordinierten Borverbindung auf das Silylcarboxoniumion im Gegensatz zur ionischen Borhydridspezies



Gleichung 1.2: Carbonylhydrosilylierung katalysiert durch das Boreniumion **18**.

Die Entwicklung potenter Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die Hydrosilylierung nach PIERS gelang aber nicht nur durch Variation des Substitutionsmusters, sondern auch durch einen Wechsel von Bor auf beispielsweise Aluminium. So zeigten CHEN und CHEN 2015 die Hydrosilanaktivierung mit dem $B(C_6F_5)_3$-Analogon $Al(C_6F_5)_3$ (**21**, Schema 1.6).[48,49] Zudem gelang eine röntgenographische Analyse des Hydrosilan-Alan-Addukts **22**, das eine η^1-Koordination von Et_3SiH an **21** erkennen lässt. Die Molekülstruktur von **22** weist ebenfalls eine gekrümmte Si–H–Al-Brücke mit einem Winkel von 174° auf und ähnelte dem Boran-Hydrosilan-Addukt **13** (vgl. Gleichung 1.1). Allerdings verlief die Hydrosilylierung des alkylsubstituierten Ketons **23** zum Silylether **24** unter Verwendung von $Al(C_6F_5)_3$ (**21**) deutlich langsamer als mit $B(C_6F_5)_3$ (**4**, Schema 1.6). Durch den Einsatz des Borans **4** wurde ein vollständiger Umsatz von **23** bereits nach 6 min detektiert, wohingegen mit dem Alan **21** nach 12 h ein Umsatz von lediglich 16% erreicht wurde. Die Autoren erklärten die verminderte Reaktivität mit der höheren Oxophilie von **21** gegenüber **4**, wodurch eine

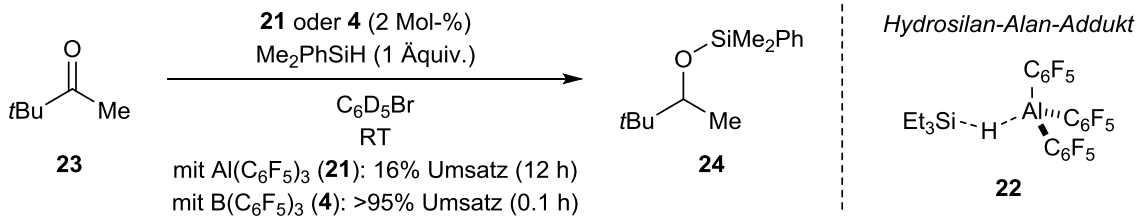
[46] Für ausgewählte Übersichten zu Boreniumionen in der Katalyse siehe: a) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874–4887; b) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.

[47] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634.

[48] J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6946–6950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6842–6846.

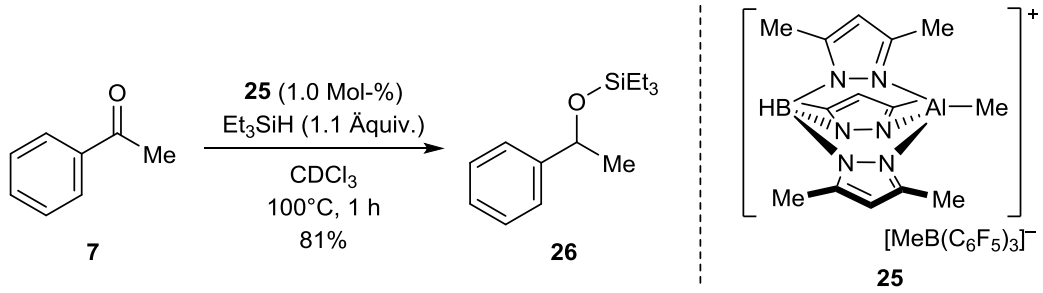
[49] Für eine Übersicht zu Reduktionen mit Aluminiumkatalysatoren siehe: G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257–7266.

Dissoziation von **21** vom intermediären Keton-Alan-Addukt wenig begünstigt ist, aber notwendig wäre, um das katalytisch aktive Hydrosilan-Alan-Addukt **22** zu bilden.[50]



Schema 1.6: Vergleich der $Al(C_6F_5)_3$- und $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Carbonylhydrosilylierung (links) sowie Abbildung des Hydrosilan-Alan-Addukts **22** (rechts).

Kurz zuvor wurde von KOLLER und BERGMAN der kationische Aluminiumkomplex **25** mit einem dreizähnigen, pyrazolbasierten Liganden vorgestellt, mit dem erfolgreich die Hydrosilylierung von Iminen, Aldehyden sowie Ketonen bewerktstelligt wurde.[51] Letzteres wurde an Acetophenon (**7**) mit Et_3SiH in Gegenwart von 1.0 Mol-% an **25** erreicht (Gleichung 1.3). Nach einer Stunde wurde der Silylether **26** in 81% Ausbeute erhalten. Einleitende mechanistische Untersuchungen wie ein H/D-Austausch zwischen Et_3SiD und Ph_2SiH_2 in Gegenwart von **25**, Verlust der $^3J_{H,H}$-Kopplung des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms von Et_3SiH mit **25** sowie das Ausbleiben einer Koordination des Ketons **7** an die LEWIS-Säure lassen einen zu $B(C_6F_5)_3$ analogen Mechanismus vermuten.

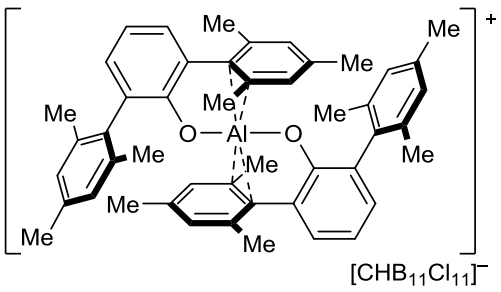


Gleichung 1.3: Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**) katalysiert durch den kationischen Aluminiumkomplex **25**.

[50] Ein weiteres Beispiel mit $Al(OTf)_3$ als Katalysator in der Hydrosilylierung von Benzaldehyd lieferte nicht den Silylether sondern den Dibenzylether sowie benzylsubstituiertes Lösungsmittel (Benzol oder Toluol). Letztere Produkte wurden auch bei der Verwendung anderer Metalltriflate $E(OTf)_3$ (E = Ga, Bi, Sc) erhalten. Erklärt wurde die unterschiedliche Reaktivität im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) durch eine längere Verweildauer des intermediär gebildeten Silylcarboxoniumions, wodurch dieses mit dem bereits gebildeten Silylether oder dem Lösungsmittelmolekül reagiert. P. Bach, A. Albright, K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1961–1966.

[51] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2012**, *31*, 2530–2533.

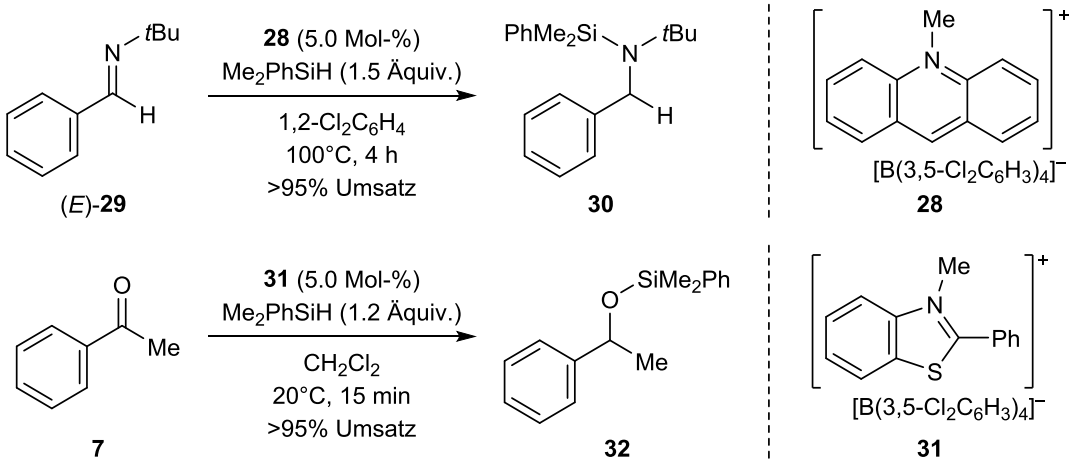
Ein weiteres Beispiel einer kationischen Aluminiumverbindung wurde von WEHMSCHULTE und Mitarbeitern beschrieben (Abbildung 1.4).[52] Die Autoren verwendeten das Alumeniumion **27** für die vollständige Reduktion von CO_2 mit Hydrosilan (nicht gezeigt).[53] ^{1}H-NMR-spektroskopische Untersuchungen mit **27** in Gegenwart von Hydrosilan wiesen auf ein Hydrosilan-LEWIS-Säure-Addukt hin; der Mechanismus über die Aktivierung der Carbonylverbindung durch **27** konnte von den Autoren jedoch nicht ausgeschlossen werden.



27

Abbildung 1.4: Aluminiumkation **27** von WEHMSCHULTE.

Kürzlich nutzte die Gruppe um INGELSON *N*-Methylacridiniumsalze sowie *N*-Methylbenzothiazoliumsalze als Kohlenstoff-LEWIS-Säuren für die Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen, die das Problem der hohen Oxophilie umgehen.[54] Mithilfe von quantenchemischen Berechnungen wurden diesen Verbindungen ähnliche Hydridionenaffinitäten wie den Triarylboranen attestiert. Durch den Einsatz von 5.0 Mol-% des Acridiniumsalzes **28** wurde das *tert*-butylsubstituierte Aldimin **29** mit $MePh_2SiH$ bei 100°C zum silylierten Amin **30** reduziert (Schema 1.7, oben).[54a] Benzothiazoliumsalze wie **31** ließen mildere Reaktionsbedingungen zu und waren zudem in der Carbonylhydrosilylierung aktiv. So wurde Acetophenon (**7**) mit $MePh_2SiH$ in Gegenwart von **31** als Katalysator bereits nach 15 min vollständig zum Silylether **32** umgesetzt (Schema 1.7, unten).[54b]



Schema 1.7: Hydrosilylierung des Imins (*E*)-**29** (oben) und des Ketons **7** (unten) katalysiert durch Kohlenstoff-LEWIS-Säuren.

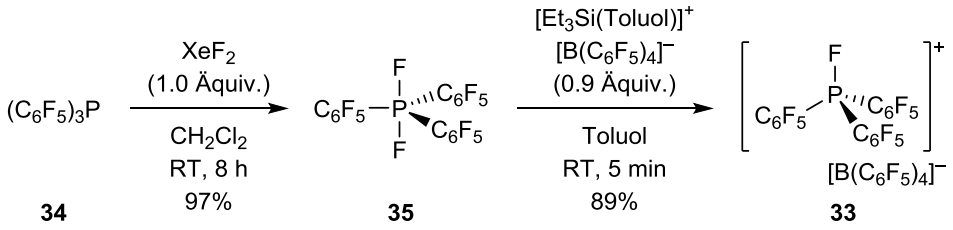
[52] R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819.

[53] Für einen Bericht zur Verwendung eines Alumeniumions in der Reduktion von CO_2 mit Hydrosilanen siehe: M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326.

[54] a) E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11488–11491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306–11309; b) V. Fasano, J. E. Radcliffe, L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 187–193.

Ebenfalls in der 4. Gruppe finden sich beim Übergang vom Kohlenstoff zum schwereren Silicum potente Katalysatoren. Für eine Vielzahl von neutralen oder kationischen, elektrophilen Siliciumverbindungen verläuft der Hydrosilylierungsmechanismus jedoch über die Aktivierung der Carbonylgruppe.[5a,55] Allerdings wurden kürzlich einige Beispiele von Silyliumionen beschrieben, in denen die Silicium-LEWIS-Säuren vom Hydrosilan koordiniert werden, was dem ersten Schritt der PIERS-Hydrosilylierung entspricht. Die resultierenden, hydridverbrückten Addukte der Form $[R_3Si–H–SiR_3]^+$ wurden für $[Me_3Si–H–SiMe_3]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$, $[Et_3Si–H–SiEt_3]^+[CHB_{11}Cl_{11}]^-$ und $[Et_3Si–H–SiEt_3]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ röntgenographisch charakterisiert.[56] Weitere Untersuchungen sind notwendig, um zu klären, ob es sich bei diesen Addukten um Intermediate im Katalysecyclus handelt oder ob die Koordination der Carbonylgruppe bevorzugt wird.[57]

Die Gruppe um STEPHAN präsentierte 2013 elektrophile Fluorphosphoniumionen, die durch mehrere elektronenziehende Substituenten am Phosphoratom eine hohe LEWIS-Acidität aufweisen.[58] Im Gegensatz zu elektronenarmen Boranen, die über ein leeres p-Orbital mit der LEWIS-Base wechselwirken, leitet sich die Elektrophilie der Fluorphosphoniumionen aus dem energetisch niedrig liegenden σ*-Orbital der P–F-Bindung ab. In den folgenden Jahren wurde von einer Vielzahl dieser kationischen Phosphor(V)-LEWIS-Säuren berichtet, von denen das Fluorphosphoniumion **33** den prominentesten Abkömmling dieser Gruppe darstellt und durch eine kurze Synthesesequenz zugänglich ist (Schema 1.8).[58,59]



34 **35** **33**

Schema 1.8: Darstellung des Fluorphosphoniumions **33**.

[55] Für ein Beispiel einer neutralen Silicium-LEWIS-Säure siehe: a) A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5328–5331. Für ausgewählte Beispiele der silyliumionvermittelten Carbonylhydrosilylierung: b) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; c) K. Müther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334–336; d) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984; Lit. [30a].

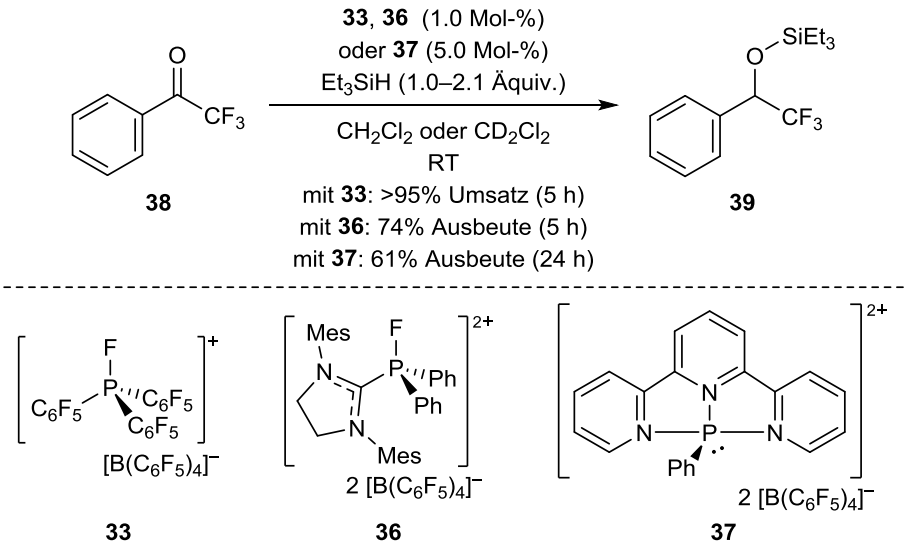
[56] a) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767; b) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; c) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.

[57] Für eine Implementierung einer $[R_3Si–H–SiR_3]^+$-Spezies in den Katalysecyclus der silyliumionvermittelten Reduktion von Iminen, siehe: K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643–6646.

[58] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.

[59] Für Übersichtsartikel zu elektrophilen Phosphoniumionen siehe: a) D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6078–6086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5984–5992; b) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774.

Die zweistufige Darstellung beinhaltet zunächst die Oxidation von Tris(pentafluorphenyl)-phosphin (**34**) mit Xenondifluorid zum difluorsubstituierten Phosphoran **35** (**34** → **35**, Schema 1.8). Durch eine anschließende Fluoridabstraktion mit lösungsmittelstabilisierte Silyliumionen wird die kationische Spezies **33** erhalten (**35** → **33**). Kurze Zeit später wurde von STEPHAN auch das Phosphoniumion **36** vorgestellt, das durch ein N-heterocyclisches Carben (NHC) stabilisiert wird (Schema 1.9, unten mittig).[60] Das Dikation **36** weist dabei ohne fluorierte Arylsubstituenten eine ähnlich hohe Reaktivität wie das Phosphoniumion **33** auf. Jüngst erweiterten STEPHAN und Mitarbeiter das Repertoire der Phosphor-LEWIS-Säuren auf dikationische Phosphor(III)-Verbindungen. Mittels eines stabilisierenden Terpyridinliganden am Phosphoratom gelang die Darstellung des Dikations **37**, das eine hohe Stabilität gegenüber Luft- und Feuchtigkeit besitzt (Schema 1.9, unten rechts).[61] Die erhöhte Stabilität wird jedoch auf Kosten der Reaktivität in der Hydrosilylierung erreicht. Während mit den Phosphoniumionen **33** und **36** das α-CF_3-substituierte Keton **38** nach 5 h vollständig mit Et_3SiH reduziert wurde, war mit **37** eine längere Reaktionszeit von 24 h sowie eine erhöhte Katalysatorbeladung zur Bildung des Silylethers **39** notwendig (Schema 1.9, oben).[62,63] Für den Einsatz von **33** schlugen einleitende NMR-spektroskopische Untersuchungen gestützt von quantenchemischen Berechnungen einen Mechanismus in Analogie zur $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Carbonylhydrosilylierung vor.[64]



Schema 1.9: Phosphor-LEWIS-säurekatalysierte Carbonylhydrosilylierung.

[60] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656–6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538–6541.

[61] Während unter Luftatmosphäre **37** als Feststoff nach drei Tagen NMR-spektroskopisch unverändert vorlag, erfolgte eine geringfügige Zersetzung (ca. 7% nach einem Tag) von **37** in Lösung. S. S. Chitnis, F. Krischer, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6543–6546.

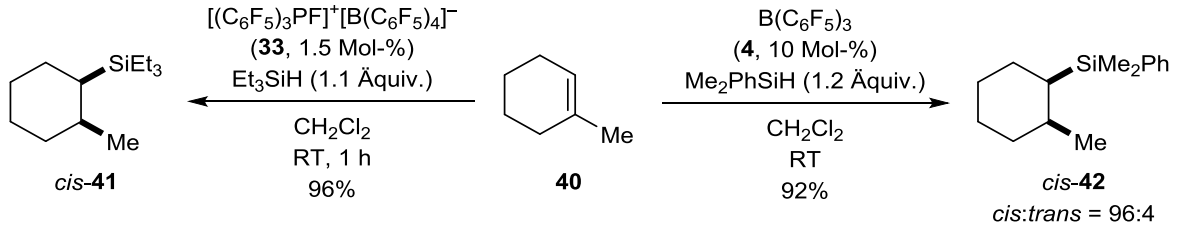
[62] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8368–8372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250–8254.

[63] R. J. Andrews, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5599–5602.

[64] M. Pérez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491–6500.

1.5 Diastereoselektive Hydrosilylierung mit Hauptgruppen-LEWIS-Säuren

STEPHAN und Mitarbeiter weiteten die phosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung ebenfalls auf Imine, Nitrile[64] sowie C–C-Mehrfachbindungen[65] aus. Anhand der Umsetzung von Alkenen und Alkinen wird zudem ersichtlich, dass auch π-Systeme als Nukleophile agieren können. So veröffentlichten die Autoren eine diastereoselektive Hydrosilylierung des nichtaktivierten Alkens **40** mit dem Fluorphosphoniumion **33** (Schema 1.10, links).[65] Durch den Einsatz von lediglich 1.5 Mol-% an **33** wurde mit hoher *cis*-Selektivität das silylierte Alkan *cis*-**41** erhalten. Die beobachtete Diastereoselektivität war jedoch nicht gänzlich unerwartet. Bereits 2002 hatten GEVORGYAN und Mitarbeiter die $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Hydrosilylierung des Alkens **40** mit Me_2PhSiH bewerkstelligt, wonach die selektive Bildung des silylierten Alkans *cis*-**42** beobachtet wurde (Schema 1.10, rechts).[66] In beiden Fällen kann die *cis*-Selektivität durch den schrittweisen Mechanismus erklärt werden, in dem die Silylgruppe zunächst auf das weniger substituierte Kohlenstoffatom der Doppelbindung von **40** übertragen wird. Durch eine anschließende Borhydridübertragung auf das entstandene tertiäre Carbeniumion von der sterisch weniger gehinderten Seite kommt es zu einer *trans*-Addition und somit zur Ausbildung des *cis*-Isomers. Im Fall der borankatalysierten Hydrosilylierung wurde ein möglicher Hydridtransfer auf das intermediäre Silylcarboxoniumion durch ein weiteres Äquivalent Hydrosilan, wie er beispielsweise in der verwandten silyliumionkatalysierten Hydrosilylierung beobachtet wird,[67] durch ein Deuterierungsexperiment ausgeschlossen.[66]

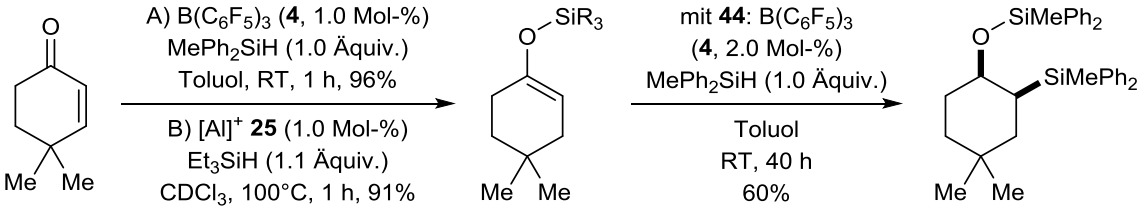


Schema 1.10: Diastereoselektive Hydrosilylierung des Alkens **40** katalysiert durch das Fluorphosphoniumion **33** (links) oder das Boran **4** (rechts).

2002 berichteten PIERS und Mitarbeiter von einer diastereoselektiven $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung α,β-ungesättigter Ketone zum Aufbau α-silylierter Silylether.[68] Die Autoren beobachteten bei der Reduktion dieser Enone eine bevorzugte 1,4-Additionen. Dadurch

[65] M. Pérez, L. J. Hounjet, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18308–18310.
[66] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.
[67] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729–2736.
[68] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247–8254.

gelang es unter anderem, das cyclische Enon **43** mit $MePh_2SiH$ in Gegenwart von $B(C_6F_5)_3$ (**4**) zum Silylenolether **44** zu reduzieren (Schema 1.11, Methode A). Durch eine darauffolgende Hydrosilylierung des Silylenolethers **44** wurde das *cis*-Isomer der zweifach silylierten Verbindung *cis*-**45** diastereoselektiv erhalten. Die Diastereoselektivität der *trans*-Addition des Hydrosilans an die elektronenreiche Doppelbindung ist das Resultat der sterisch kontrollierten Hydridübertragung des Borats auf das intermediär gebildete Silylcarboxoniumion, wodurch die Silylether- und Silylgruppe *cis* zueinander stehen.

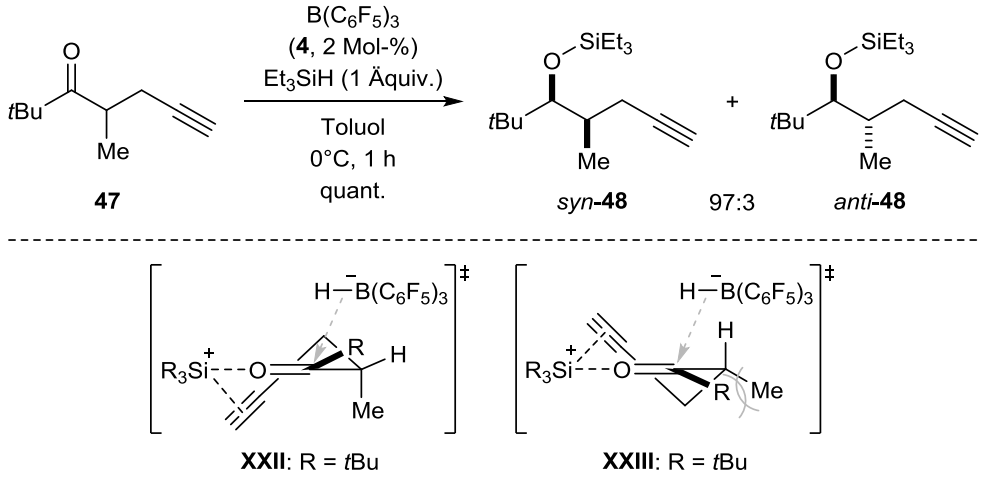


43 **44**: R = $MePh_2$ **46**: R = Et_3 *cis*-**45**

Schema 1.11: 1,4-Reduktion des Enons **43** durch Bor- (Methode A) bzw. Aluminium-LEWIS-Säuren (Methode B) sowie eine anschließende diastereoselektive Hydrosilylierung des Silylethers **44**.

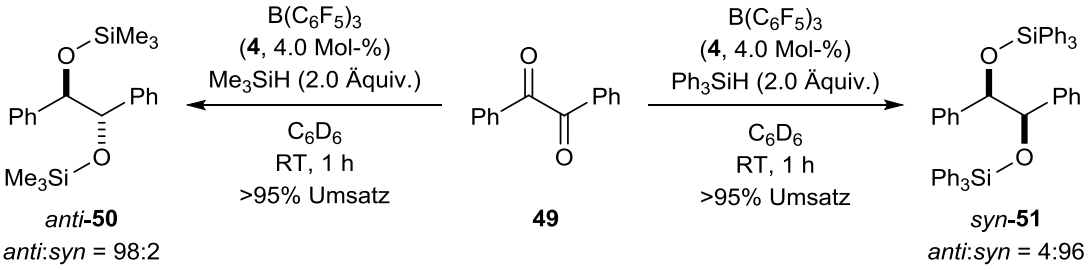
Die 1,4-Addition von Hydrosilanen an α,β-ungesättigte Ketone wurde ebenfalls von der Gruppe um BERGMAN beschrieben. Durch den Einsatz des zuvor vorgestellten kationischen Aluminiumkomplexes **25** wurde das Enon **43** mit Et_3SiH selektiv zum Silylenolether **46** reduziert (Schema 1.11, Methode B).[51] An einem ähnlichen Substrat gelang auch unter Verwendung des Fluorphosphoniumions **33** von STEPHAN eine regioselektive 1,4-Carbonylhydrosilylierung (nicht gezeigt).[64] Untersuchungen zur Diastereoselektivität einer möglichen zweiten Hydrosilylierung wurden aber weder von STEPHAN noch von BERGMANN angestellt.
Ein weiteres interessantes Beispiel mit $B(C_6F_5)_3$ **4** und α-stereogenen Ketonen wurde vom Arbeitskreis um YAMAMOTO vorgestellt (Schema 1.12).[69] Das eingesetzte Keton **47** mit einer Ethinylgruppe in β-Position ermöglichte eine σ-π-Chelatisierung des gebildeten Silyliumions im Zuge der borankatalysierten Hydrosilylierung. So fungiert das Silyliumion in diesem Fall als bidentate LEWIS-Säure, die sowohl durch das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe als auch vom π-System der Dreifachbindung koordiniert wird. Das Reduktionsprodukt *syn*-**48** wurde quantitativ mit hoher *syn*-Selektivität erhalten. Die Selektivität kann dabei über die sechsgliedrigen Übergangszustände **XXII** und **XXIII** erklärt werden, von denen **XXII** gegenüber **XXIII** bevorzugt ist, aufgrund einer sterischen Einschränkung zwischen dem *t*Butylsubstituenten an der Carbonylgruppe und der in α-Position vorhandenen Methylgruppe. Die anschließende Hydridübertragung von der weniger gehinderten Seite in **XXII** liefert das *syn*-Produkt.

[69] N. Asao, T. Oshishi, K. Sato, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8195–8203.



Schema 1.12: Chemo- und diastereoselektive Hydrosilylierung des Ketons **47**.

Eine weitere borankatalysierte Variante der diastereoselektiven Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen stellte die Gruppe um ROSENBERG an α-Diketonen vor, in der die relative Konfiguration (*anti*/*syn*) des silylgeschützten 1,2-Diols durch die sterische Hinderung des eingesetzten Hydrosilans gesteuert wurde.[70] So lieferte die Reduktion von Benzil (**49**) mit Me_3SiH in Gegenwart des Borans **4** selektiv das silylgeschützte 1,2-Diol *anti*-**50** (Schema 1.13, links). Durch den Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Ph_3SiH wurde unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen der *syn*-konfigurierte 1,2-Disilylether *syn*-**51** erhalten (Schema 1.13, rechts).



Schema 1.13: $B(C_6F_5)_3$-katalysierte, diastereoselektive Hydrosilylierung von Benzil (**49**).

Anhand der beschriebenen mechanistischen Untersuchung von RENDLER und OESTREICH wurde bereits eine diastereoselektive, reagenzkontrollierte Methode der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung vorgestellt (vgl. Kapitel 1.3, Schema 1.4).[32] Dabei wurde Acetophenon (**7**) mit dem enantiomerenangereicherten Hydrosilan (^{Si}R)-**8** reduziert. Nach Spaltung des entstandenen Silylethers (^{Si}R,*R*)-**9** (d.r. = 74:26) wurde der entsprechende Alkohol (*R*)-**11** mit 38% *ee* isoliert. Die Autoren vermuteten bereits, dass ein chirales Boran

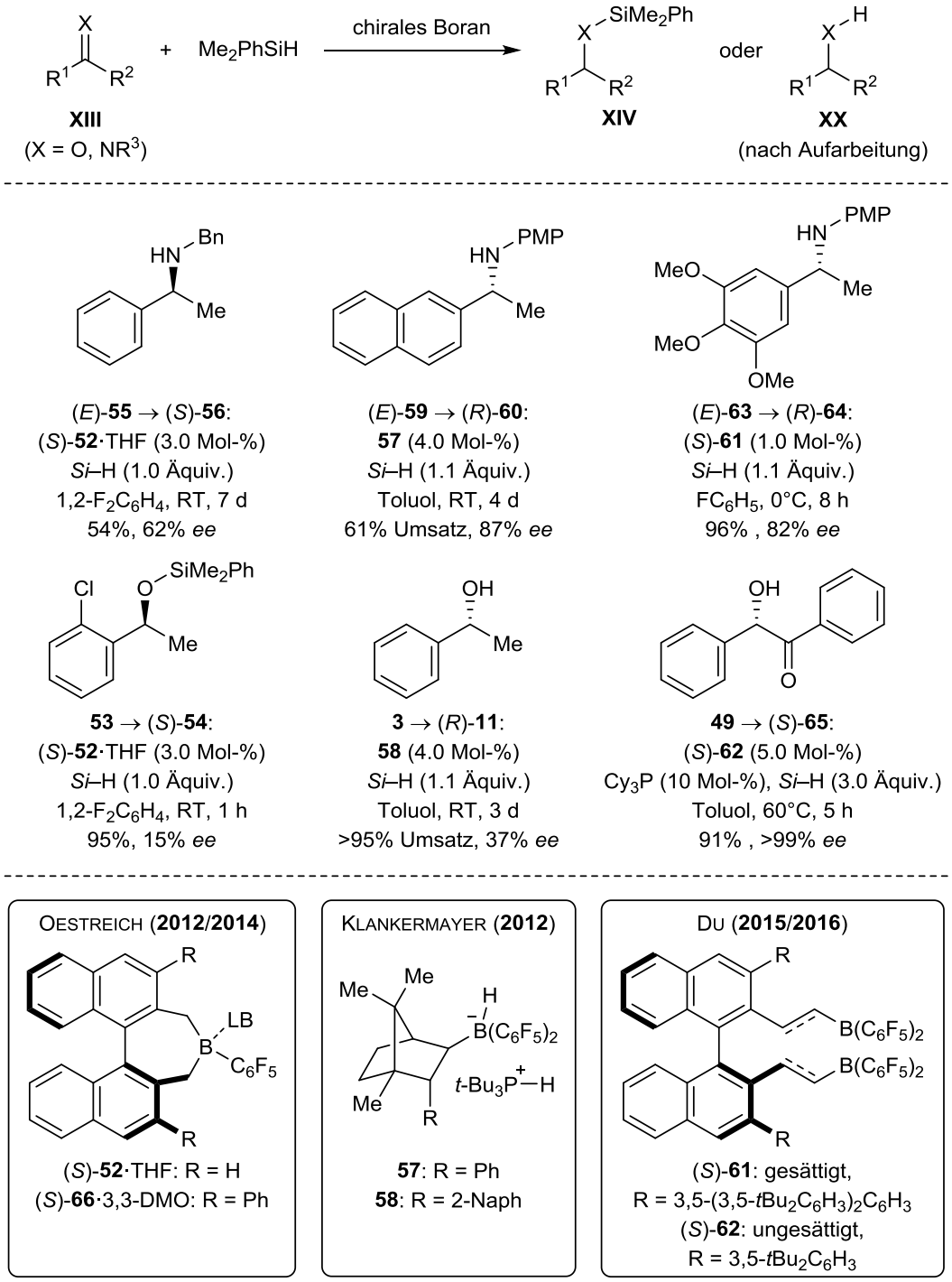
[70] M. K. Skjel, A. Y. Houghton, A. E. Kirby, D. J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 376–379.

(oder chirale Hauptgruppen-LEWIS-Säure) einen vielversprechenden Ansatz zur asymmetrischen Reduktion darstellen könnte.

1.6 Enantioselektive Hydrosilylierung mit chiralen Hauptgruppen-LEWIS-Säuren

Innerhalb der diastereoselektiven Methoden zur Hydrosilylierung von Mehrfachbindungen nehmen elektronenarme Borane eine herausragende Stellung ein. Dieses wird auch in den wenigen bisher bekannten enantioselektiven Varianten deutlich, die gegenwärtig auf Bor-LEWIS-Säuren als Katalysatoren beschränkt sind. 2012 stellten MEWALD und OESTREICH das axial-chirale Boran-THF-Addukt (*S*)-**52**·THF mit Binaphthylrückgrat vor, das eine enantioselektive Hydrosilylierung ermöglicht (Schema 1.14, links).[35b,71] Während die Reduktion des Acetophenonderivats **53** den entsprechenden Silylether (*S*)-**54** mit einem nur geringen Enantiomerenüberschuss von 15% lieferte,[72] wurde eine höhere Stereoinduktion in der Hydrosilylierung von Ketiminen beobachtet. Die Reduktion des *N*-benzylsubstituierten Imins (*E*)-**55** ergab nach Hydrolyse der Si–N-Bindung das freie Amin (*S*)-**56** mit 62% *ee*.[71a]
Deutliche höhere Enantioselektivitäten in der Iminhydrosilylierung wurde von der Gruppe um KLANKERMAYER durch die Verwendung der Phosphoniumhydridoborate **57** und **58** ermöglicht (Schema 1.14, mittig).[24] Die Darstellung der Borate erfolgte durch eine Hydroborierung des entsprechenden chiralen Alkens mit dem PIERS-Boran[73] $HB(C_6F_5)_2$ und anschließendem Versetzen mit Diwasserstoff (nicht gezeigt). Unter anderem wurde das Imin (*E*)-**59** in Gegenwart von **57** als Katalysator zum Amin (*R*)-**60** mit 87% *ee* umgesetzt. Eine Ausweitung der Methode auf Acetophenon (**7**) verlief hingegen weniger erfolgreich. Der resultierende Alkohol (*R*)-**11** wurde mit geringen Enantiomerenüberschüssen von 24% *ee* (mit **57**, nicht gezeigt) bzw. 37% *ee* (mit **58**) isoliert. Interessanterweise war der Einsatz des sterisch anspruchsvolleren Phosphins sowohl in der Carbonyl- als auch Iminhydrosilylierung notwendig, andernfalls wurden mit den chiralen Boranen die Reduktionsprodukte als Racemate erhalten.

[71] Für die Darstellung des Boran-Addukts (*S*)-**52**·THF siehe: M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414.
[72] M. Mewald, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.
[73] a) D. J. Parks, R. E. V. H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811; b) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.



Schema 1.14: Chirale Borane für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketiminen und Ketonen. PMP = *para*-Methoxyphenyl. 3,3-DMO = 3,3-Dimethyloxetan.

DU und Mitarbeiter berichteten von Boranen mit Binaphthylrückgrat, die ebenfalls durch die Hydroborierungsstrategie mit $HB(C_6F_5)_2$ und einem binaphthylbasierten Dien (für (*S*)-**61**) oder Diin (für (*S*)-**62**) zugänglich sind (Schema 1.14, rechts). Eine enantioselektive Iminhydrosilylierung durch den Einsatz des *in-situ*-dargestellten Borans (*S*)-**61** wurde 2015 von

ZHU und DU veröffentlicht.[74a] Die Reduktion des Ketimins (*E*)-**63** lieferte das Amin (*R*)-**64** mit 82% *ee*. Kürzlich gelang REN und DU darüber hinaus eine effiziente, enantioselektive Carbonylhydrosilylierung für 1,2-Diketone sowie β-Ketoester.[74b] So wurde Benzil (**49**) in Gegenwart des Borans (*S*)-**62** und Tricyclohexylphosphin (Cy_3P) zum α-Hydroxyketon (*S*)-**65** mit 99% *ee* reduziert. Entscheidend für den Erfolg war unter anderem die Verwendung des binaphthylbasierten Diins. Die Doppelbindung in (*S*)-**62** erhöht dabei die Starrheit der Verbindung zum Binaphthylrückgrat und beeinflusst die LEWIS-Acidität des Boratoms. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen führte der Einsatz des gesättigten Analogons von (*S*)-**62** zu einem geringen Umsatz des Benzils (**49**) von 11% bei gleichzeitig vermindertem Enantiomerenüberschuss von 56% des Reduktionsprodukts (*S*)-**65** (nicht gezeigt). Ähnlich wie bei KLANKERMAYER war der Zusatz eines sterisch anspruchsvollen Phosphins Cy_3P erforderlich, um sowohl einen hohen Umsatz als auch eine hohe Stereoinduktion zu erreichen (Vgl.: 25% Umsatz des Diketons **49** mit (*S*)-**62** als Katalysator zum α-Hydroxyketon (*S*)-**65** mit 22% *ee* ohne den Einsatz einer zusätzliche LEWIS-Base). Eine zweifache Reduktion von Benzil (**49**) durch den deutlichen Überschuss an Hydrosilan, wie sie ROSENBERG mit $B(C_6F_5)_3$ als Katalysator beschrieb (vgl. Schema 1.12),[70] wurde nicht beobachtet. Die Verwendung von Acetophenon (**7**) brachte zwar den Alkohol (*R*)-**11** in 95% Ausbeute hervor, der Enantiomerenüberschuss war mit 42% aber moderat (nicht gezeigt). Somit bleiben typische Carbonylverbindungen ein ungelöstes Problem für die enantioselektive Hydrosilylierung.[75]

Vor kurzem stellte die Gruppe um OESTREICH das Boran-3,3-DMO-Addukt (*S*)-**66**·3,3-DMO mit Phenylgruppen in den 3,3'-Positionen des Binaphthylrückgrats vor, das eine sterisch anspruchsvollere Variante des Dihydroborepins (*S*)-**52**·THF darstellt (Schema 1.14, links).[76] Einleitende Ergebnisse im Arbeitskreis OESTREICH unter Verwendung dieses Katalysators in der Carbonylhydrosilylierung waren vielversprechend und zeigten bereits eine Steigerung der Enantioselektivität auf 65% *ee* in der Acetophenonreduktion (siehe Kapitel 3.1.1).[77]

[74] a) X. Zhu, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1013–1016; b) X. Ren, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 810–813.

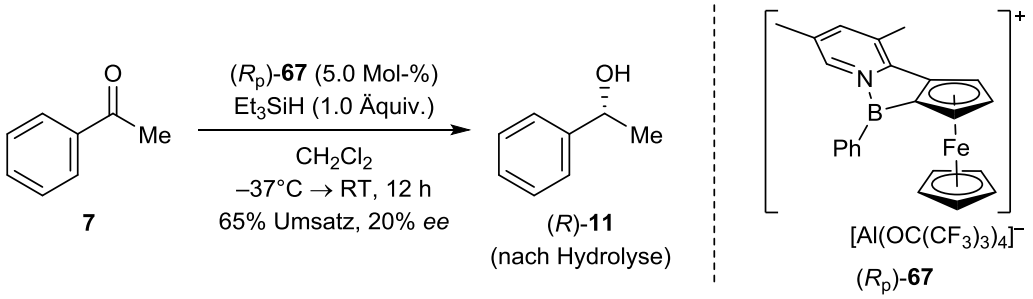
[75] Das Nettoergebnis der FLP-vermittelten Hydrierung von Silylenolethern entspricht dem der Carbonylhydrosilylierung. Für enantioselektive, borankatalysierte Beispiele siehe: a) S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12261–12264; b) X. Ren, G. Li, S. Wei, H. Du, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 990–993.

[76] J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100.

[77] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.

Zwar wurden weitere chirale, elektronenarme Borane in den letzten Jahren beschrieben, deren Verwendung beschränkte sich jedoch hauptsächlich auf die verwandte Hydrierung von Ketiminen.[78] Berichte über deren Eignung in der Hydrosilylierung sind nicht bekannt. Dabei zeigten KLANKERMAYER und DU, dass die von ihnen vorgestellten Borane effiziente Katalysatoren für beide Reaktionsarten sind. So wurden in der Hydrierung von prochiralen Ketiminen die Amine mit bis zu 83% *ee* durch die Verwendung von **57**[79a] und mit bis zu 89% *ee* durch den Einsatz von (*S*)-**61**[79b] erhalten.

Der einzige weitere Vertreter der chiralen Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die PIERS-artige Hydrosilylierung ist das planar-chirale Boreniumion (R_p)-**67** von der Gruppe um JÄKLE (Gleichung 1.4).[80,81] In der getesteten Reduktion von Acetophenon (**7**) wurde 1-Phenylethanol [(*R*)-**11**] mit 20% *ee* nach saurer Aufarbeitung erhalten.



Gleichung 1.4: Planar-chirales Boreniumion (R_p)-**67** für die Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**).

[78] Übersichten zu enantioselektiven, borankatalysierten Hydrierungen bieten: a) W. Meng, Y. Feng, H. Du, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 191–201; b) X. Feng, H. Du, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6959–6964. Für Monographien siehe: c) J. Paradies in *Chiral Lewis Acids* (Hrsg.: K. Mikami), Springer, Heidelberg, **2017**, S. 193–216; d) D. Chen, J. Klankermayer in *Frustrated Lewis-Pairs II, Expanding the Scope* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, Deutschland, **2013**, S. 1–26. Für ausgewählte Beispiele siehe: e) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo*, Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093–2110; f) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrekk, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; g) G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026–9028; h) X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293–3303; i) K.-Y. Ye, X. Wang, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 368–371; j) X. Liu, T. Liu, W. Meng, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8686–8689; k) X.-S. Tu, N.-N. Zeng, R.-Y. Li, Y.-Q. Zhao, D.-Z. Xie, Q. Peng, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15316–15320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15096–15100; l) X. Li, J.-J. Tian, N. Liu, X.-S. Tu, N.-N. Zeng, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4712–4716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4664–4668.

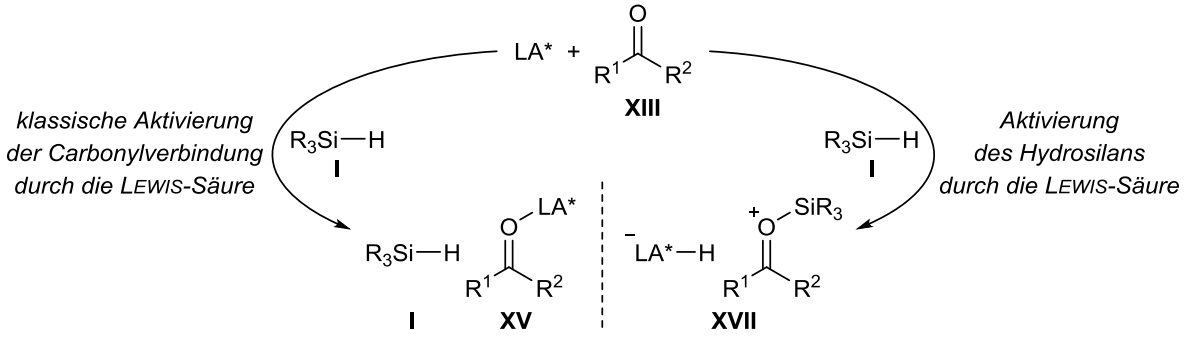
[79] a) D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; b) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810–6813.

[80] J. Chen, R. A. Lalancett, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895.

[81] Kürzlich stellte die Gruppe um RYU ein chirales Oxazaborolidiniumion für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen vor. Die Autoren nehmen dabei an, dass der Mechanismus in diesem Fall über eine Aktivierung der Carbonylverbindung durch die Bor-LEWIS-Säure verläuft: B. C. Kang, S. H. Shin, J. Yun, D. H. Ryu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6316–6319.

1.7 Problemstellung und Zielsetzung

Anhand der zahlreichen Berichte in den vergangenen Jahrzehnten wird das große akademische sowie industrielle Interesse an der katalytischen, (übergangs)metallfreien Carbonylhydrosilylierung deutlich. Im Mittelpunkt standen dabei unter anderem Hauptgruppen-LEWIS-Säurekatalysatoren, die nicht über die klassiche Art der Aktivierung der Carbonylverbindung reagieren wie in **XV** (Schema 1.15, links), sondern direkt an der Si–H-Bindungsaktivierung beteiligt sind. Im Rahmen dieser nicht-klassischen Art der Aktivierung erlangte außer FLP-artigen Systemen, die eine zusätzliche, raumerfüllende LEWIS-Base benötigen (nicht gezeigt), die PIERS-Hydrosilylierung vermehrt Aufmerksamkeit (Schema 1.15, rechts). Durch die Aktivierung des Hydrosilans **I** mit der LEWIS-Säure wird eine elektrophilere Siliciumspezies erhalten, die durch einen nukleophilen Angriff der Carbonylverbindung **XIII** und einem anschließenden Hydridtransfer vom Silciumatom auf die LEWIS-Säure das Kontaktionenpaar **XVII** erzeugt. Der nachfolgende enantioselektivitätsbestimmende Schritt besteht in einer Hydridübertragung ausgehend von dem Hydridkomplex der LEWIS-Säure auf das Silylcarboxoniumion. Anhand mechanistischer Untersuchungen wurde bereits ersichtlich, dass eine enantioselektive Reaktionsführung durch eine chirale (Bor-)LEWIS-Säure prinzipiell möglich ist.



Schema 1.15: Klassische Carbonylaktivierung (links) gegenüber der Aktivierung des Hydrosilans durch die LEWIS-Säure (rechts). LA* = chirale LEWIS-Säure.

Obwohl bereits erste Ansätze mit chiralen Bor-LEWIS-Säuren wie Boranen und Boreniumionen für eine enantioselektive Carbonylhydrosilylierung verfolgt worden, ist die Anwendbarkeit dieser Methode begrenzt (siehe Kapitel 1.6). Lediglich der Gruppe um DU gelang mit ihrem FLP-basierten Katalysatorsystem bestehend aus dem *in-situ*-dargestellten Boran (*S*)-**62** sowie Cy_3P die Entwicklung einer effizienten Methode für 1,2-Diketone sowie β-Ketoester.[74b] Die Umsetzung typischer prochiraler Ketone wie Acetophenon (**7**) bleibt dagegen nach wie vor eine Herausforderung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich daher der Entwicklung einer enantioselektiven, LEWIS-säurekatalysierten Hydrosilylierung dieser Substrate zugewendet. Aufgrund der bereits diskutierten Eignung chiraler Borane für diese Art der Umsetzung schien diese Verbindungsklasse als Katalysator geeignet. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung chiraler Hauptgruppen- und insbesondere Bor-LEWIS-Säuren für die enantioselektive Carbonylhydrosilylierung ohne die Notwendigkeit einer zusätzlichen Base. Der kürzlich von der Gruppe um OESTREICH beschriebene Zugang zum Boran-3,3-DMO-Addukt (*S*)-**66**·3,3-DMO mit 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat und die vielversprechenden einleitenden Ergebnisse bei der Verwendung dieses sterisch anspruchsvollen Borans lieferte dafür die Grundlage (Abbildung 1.5, links). Zunächst stand die Optimierung der Synthese des Borans im Vordergrund, wobei das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung einer zufriedenstellenden Aufreinigungsmethode und vollständigen Abtrennung vom im Zuge der Synthese entstehenden Stannannebenprodukt $TMSM_2SnCl_2$ lag. Anschließend sollte sich mit Optimierung der Reaktionsbedingungen für die enantioselektive Carbonylhydrosilylierung sowie der Substratbreite befasst werden.

Als Alternative zu den Boranen kämen darüber hinaus chirale Vertreter der bereits vorgestellten Hauptgruppen-LEWIS-Säuren für die Hydrosilylierung nach PIERS in Frage.[82] Insbesondere schien eine Betrachtung von Fluorphosphoniumionen aufgrund des in den letzten Jahren rasant gewachsenen Anwendungsgebiets lohnenswert. Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Gruppe um STEPHAN sollte sich daher der Synthese axial-chiraler Fluorphosphoniumionen zugewendet werden. Mit den zuvor erworbenen Kenntnissen zur Darstellung substituierter Binaphthylmotive als Grundlage sollte im zweiten Teil der Arbeit die Synthese und Charakterisierung chiraler Varianten des Fluorphosphoniumions **XXIV** sowie deren Anwendung in der Katalyse erfolgen (Abbildung 1.5, rechts).

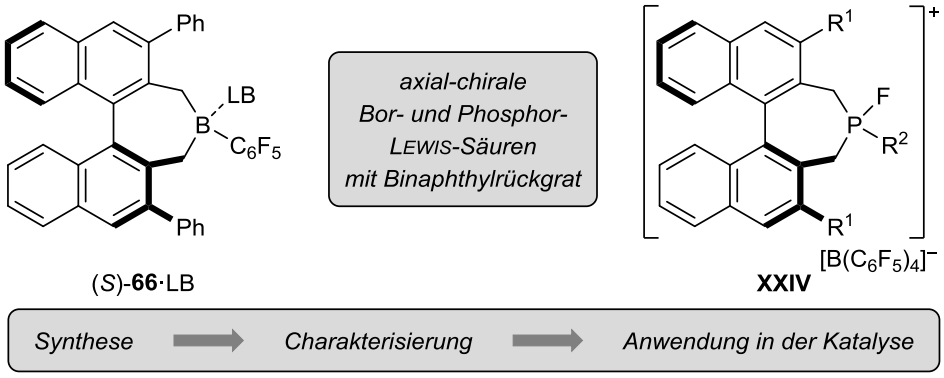
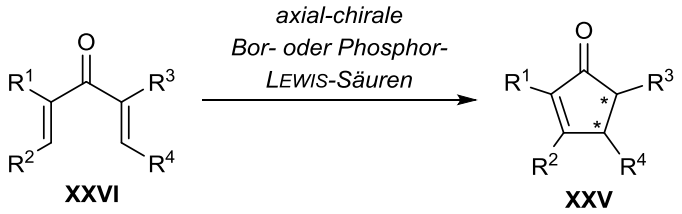


Abbildung 1.5: Zu untersuchende Strukturmotive der Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren.

[82] Für Untersuchungen einer enantioselektiven Hydrosilylierung mit Boreniumionen mit Binaphthylrückgrat, siehe: M. Vogler, *geplante Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2019**.

Nach erfolgreicher Darstellung der axial-chiralen Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren sowie ihrer Anwendung in der Carbonylhydrosilylierung sollten deren Einsatzmöglichkeiten im Bereich der klassischen Carbonylaktivierung überprüft werden. Dafür wurde als katalytische Anwendung der dargestellten LEWIS-Säuren die NAZAROV-Cyclisierung ausgewählt, die eine nützliche Methode zur Synthese funktionalisierter Cyclopentenone **XXV** aus Dienonen **XXVI** darstellt (Gleichung 1.5). In den letzten Jahren wurden in der genannten pericyclischen Reaktion zwar beachtliche Fortschritte in enantioselektiven Varianten durch den Einsatz chiraler Übergangsmetallkomplexe erzielt, von einer enantioselektiven Methode mit chiralen Boranen wurde jedoch trotz der Tatsache, dass die Verwendung von Boranen als Katalysatoren für die racemische NAZAROV-Cyclisierung schon lange bekannt ist, bislang nicht berichtet.[83] Daher befasste sich der letzte Teil der vorliegenden Arbeit dieser Ringschlussreaktion sowohl mit den axial-chiralen Bor- als auch mit den – für diese Reaktion noch gänzlich unbekannten – Phosphor-LEWIS-Säuren als Katalysatoren.



Gleichung 1.5: LEWIS-säurekatalysierte NAZAROV-Cyclisierung von Dienonen **XXVI**.

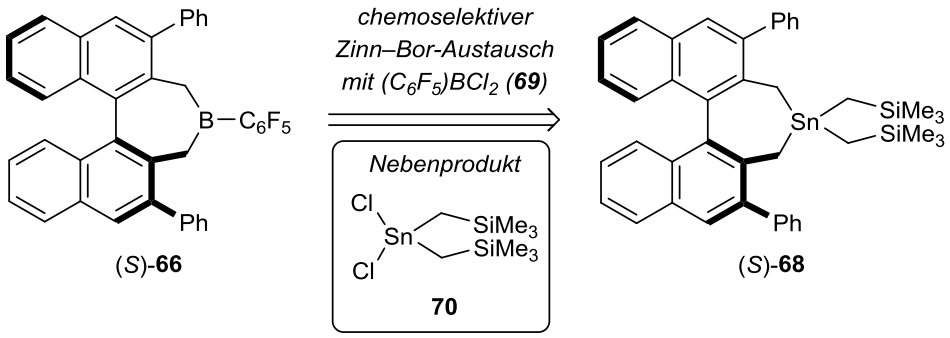
[83] Für ausgewählte Beispiele mit $BF_3 \cdot OEt_2$ als Katalysator siehe: a) K. E. Harding, K. S. Clement, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3870–3871; b) K. E. Harding, K. S. Clement, C. S. Clement, C.-Y. Tseng, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4403–4410; c) P. Chiu, S. Li, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 613–616; d) R. D. Mazzola, T. D. White, H. R. Vollmer-Snarr, F. G. West, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2799–2801.

2 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINES BOREPINS MIT 3,3'-DIPHENYLSUBSTITUIERTEM BINAPHTHYLRÜCKGRAT

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Darstellung eines axial-chiralen, elektronenarmen Dihydroborepins mit einem 3,3'-diphenylsubstituierten Binaphthylrückgrat. Basierend auf einer bereits etablierten Syntheseroute[76] wurde sich mit dem noch ungelösten Problem der Aufreinigung des Dihydroborepins befasst, in dessen Zuge neue Boranaddukte dargestellt und charakterisiert wurden.[84] Ein weiterer Bestandteil dieses Kapitels widmet sich der Bestimmung der relativen LEWIS-Acidität des mono-C_6F_5-substituierten Borans im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode.[85] Einige der diskutierten Ergebnisse beruhen auf Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis OESTREICH.[72,86]

2.1 Synthese und Charakterisierung von LEWIS-Säure-Base-Addukten des Borans (*S*)-66

Die Darstellung des Dihydroborepins (*S*)-**66** mit 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat wurde bereits von der Arbeitsgruppe OESTREICH beschrieben.[76] Ausgehend vom funktionalisierten Dihydrostannepin (*S*)-**68** erfolgte die quantitative Bildung von (*S*)-**66** durch einen Zinn–Bor-Austausch mit $(C_6F_5)BCl_2$ (**69**) (Schema 2.1).



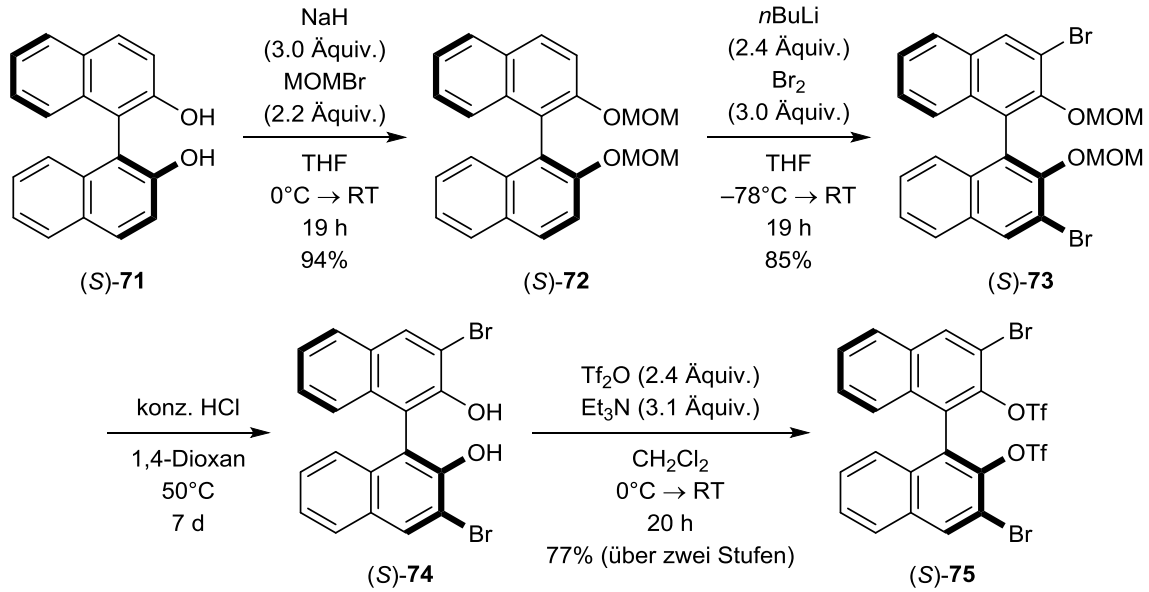
Schema 2.1: Darstellung des Dihydroborepins (*S*)-**66** aus dem Dihydrostannepin (*S*)-**68** nach OESTREICH.

Entscheidend für den chemoselektiven Austausch war die Anbringung von sterisch anspruchsvollen (Trimethylsilyl)methylsubstituenten am Zinnatom, sogenannten „Dummy"-

[84] L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.
[85] L. Süsse, M. Vogler, M. Mewald, B. Kemper, E. Irran, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11612–11615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11441–11444.
[86] L. Süsse, *Masterarbeit*, Technische Universität Berlin, **2015**.

Liganden,[87] die eine selektive Transmetallierung an den schwer zugänglichen benzylischen Sn–C(sp^3)-Bindungen des Dihydrostannepins (*S*)-**68** zuließen. Ein ungelöstes Problem blieb allerdings die Abtrennung des Stannannebenprodukts **70** vom Boran (*S*)-**66**. Einleitende Untersuchungen zur Aufreinigung durch Kristallisation oder die Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten führten zwar zu einer Verminderung des Stannananteils, eine vollständige Trennung gelang aber nicht.[77] Daher wurde sich erneut mit der Aufreinigung des Borans (*S*)-**66** befasst, das zunächst nach literaturbekannten Vorschriften dargestellt wurde.

Die mehrstufige Synthesesequenz beginnt mit dem kommerziell erhältlichem (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**], welches in Anlehnung an eine Synthesevorschrift von MARUOKA und Mitarbeitern in den 3- und 3'-Positionen funktionalisiert wurde (Schema 2.2 und Schema 2.3).[88]

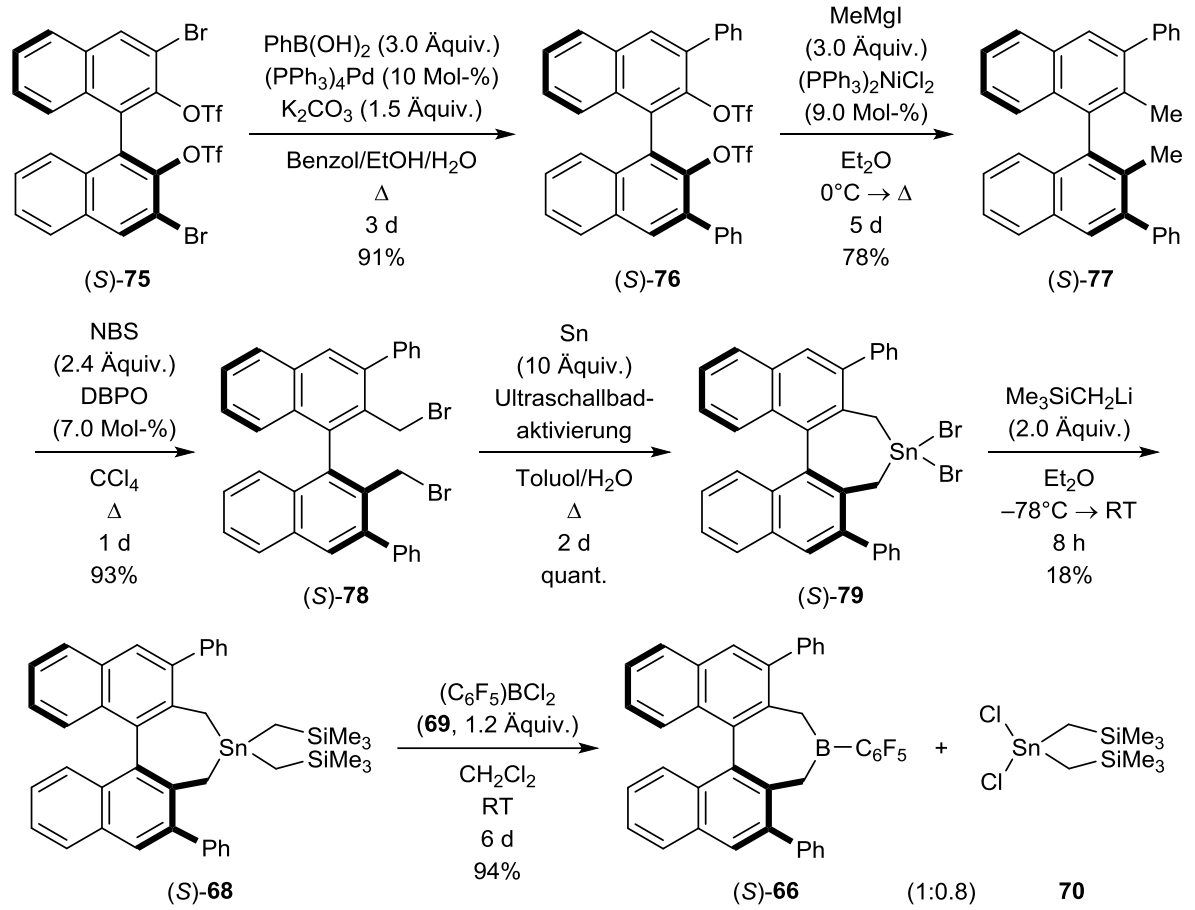


Schema 2.2: Darstellung des Dibromids (*S*)-**75** als Grundbaustein für die Derivatisierung in den 3,3'-Positionen des Binaphthylrückgrats. MOM = Methoxymethyl. Tf = Trifluormethansulfonyl.

Dafür wurde zunächst (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**] mit Natriumhydrid deprotoniert und durch Zugabe einer (Brommethyl)methyletherlösung zum zweifach MOM-geschützten Derivat (*S*)-**72** in guter Ausbeute umgesetzt [(*S*)-**71** → (*S*)-**72**, Schema 2.2]. Eine anschließende dirigierte *ortho*-Metallierung in den 3,3'-Positionen mit *n*Butyllithium und Abfangen der dilithiierten Spezies mit Brom führte zum Dibromid (*S*)-**73** in einer Ausbeute von 85% [(*S*)-**72** → (*S*)-**73**]. Versetzen des MOM-geschützten Dibromids (*S*)-**73** mit konzentrierter, wässriger Salzsäure lieferte das Diol (*S*)-**74** mit Spuren eines nicht weiter charakterisierten Nebenprodukts [(*S*)-**73** → (*S*)-**74**]. Durch eine anschließende zweifache Triflierung der freien Hydroxygruppen wurde das Bistriflat (*S*)-**75** in 77% Ausbeute über zwei Stufen erhalten [(*S*)-**74** → (*S*)-**75**].

[87] Für Vorarbeiten zu geeigneten „Dummy"-Liganden siehe: Lit. [72].
[88] T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139–5151.

Die chemoselektive Einführung der Phenylgruppen in den 3,3'-Positionen des Binaphthylrückgrats im Dibromid (*S*)-**75** gelang durch eine palladiumkatalysierte SUZUKI–MIYAURA-Kreuzkupplung mit Phenylboronsäure unter basischen Bedingungen. Das 3,3'-diphenylsubstituierte Bistriflat (*S*)-**76** wurde in 91% Ausbeute isoliert [(*S*)-**75** → (*S*)-**76**, Schema 2.3].



Schema 2.3: Darstellung des 3,3'-diphenylsubstituierten Dihydroborepins (*S*)-**66**. NBS = *N*-Bromsuccinimid. DBPO = Dibenzoylperoxid.

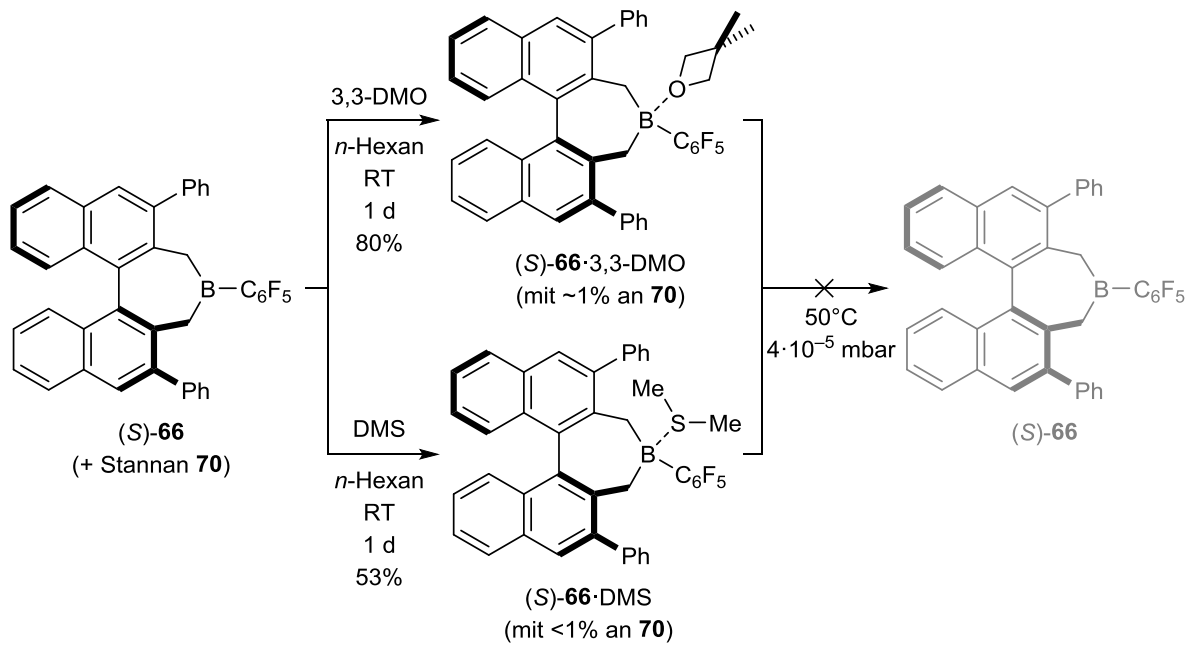
Eine nachfolgende nickelkatalysierte KUMADA-Kreuzkupplung mit Methylmagnesiumiodid führte zum Dimethylbinaphthyl (*S*)-**77**, das durch eine zweifache, radikalische Monobromierung jeweils in benzylischer Position zum Dibromid (*S*)-**78** umgesetzt wurde [(*S*)-**76** → (*S*)-**77** → (*S*)-**78**]. Nach einer Vorschrift der Gruppe um YANAGISAWA[89] wurde durch eine oxidative Insertion von aktiviertem Zinn in die beiden C–Br-Bindungen von (*S*)-**78** das Dibromdihydrostannepin (*S*)-**79** quantitativ erhalten [(*S*)-**78** → (*S*)-**79**]. Die Zugabe von (Trimethylsilyl)methyllithium zum Dibromdihydrostannepin (*S*)-**79** nach einer Vorschrift der Arbeitsgruppe OESTREICH lieferte das bis[(trimethylsilyl)methyl]substituierte Dihydrostannepin (*S*)-**68** [(*S*)-**79** → (*S*)-**68**].[76] Eine Erklärung für die deutlich geringere Ausbeute von

[89] A. Yanagisawa, T. Satou, A. Izumiseki, Y. Tanaka, M. Miyagi, T. Arai, K. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11450–11453.

18% gegenüber den in der Literatur beschriebenen von 65% gibt es gegenwärtig nicht. Der Zugang zum Dihydrostannepin (*S*)-**68** ermöglichte den bereits erwähnten chemoselektiven Zinn–Bor-Austausch zum Dihydroborepin (*S*)-**66** an der benzylischen Position der Sn–C(sp^3)-Bindung[90] des Dihydrostannepins (*S*)-**68** mit $(C_6F_5)BCl_2$ (**69**).[76] Das so quantitativ gebildete, C_6F_5-substituierte Dihydroborepin (*S*)-**66** wurde in Mischung (1:1) mit Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]stannan ($TMSM_2SnCl_2$, **70**) erhalten [(*S*)-**68** → (*S*)-**66** + **70**]. Versuche zur Entfernung des Stannans **70** vom Dihydroborepin (*S*)-**66** durch eine Kristallisation bei –35°C und anschließende Filtration über einen PTFE-Spritzenfilter führten zwar zu einem verringerten Stoffmengenanteil von **70** [(*S*)-**66**:**70** = 1:0.8], eine vollständige Trennung gelang jedoch nicht.

Ein vielversprechendes Konzept zur Aufreinigung eines Borepins durch die Bildung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts wurde bereits von MEWALD und OESTREICH vorgestellt.[71,72] Unter Verwendung von Tetrahydrofuran (THF) als LEWIS-Base wurde ein verwandtes am Binaphthylrückgrat unsubstituiertes Borepin in das Boran-THF-Addukt (*S*)-**52**·THF (siehe Kapitel 1.6, Schema 1.14) überführt. Eine Abtrennung von dem auch im Zuge dieser Synthese entstandenen Nebenprodukt **70** gelang durch eine langsame Kristallisation von (*S*)-**52**·THF aus *n*-Hexan und 1,2-$F_2C_6H_4$. Anfängliche Untersuchungen von HERMEKE und OESTREICH mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Borepin (*S*)-**66** und den Donoren THF, 3,3-Dimethyloxetan (3,3-DMO), Acetonitril und Pyridin zeigten durchaus die Bildung der entsprechenden Boran-Addukte.[77] Eine vollständige Abtrennung des Nebenprodukts **70** wurde in diesen Fällen nicht erreicht, wobei aber die Molekülstruktur von (*S*)-**66**·3,3-DMO durch röntgenographische Analyse bestätigt wurde.[76] Aufgrund dieser hoffnungsvollen Ergebnisse von HERMEKE wurde der Ansatz der Kristallisation eines LEWIS-Säure-Base-Paares zur Aufreinigung erneut aufgegriffen. Entsprechend wurde das diphenylsubstituierte Dihydroborepin (*S*)-**66** mit dem Stannan **70** zunächst mit einer Mischung von 3,3-DMO in *n*-Hexan (1:20) versetzt (Schema 2.4, oben). Der entstandene kristalline Rückstand wurde zweimal sorgfältig mit *n*-Hexan gewaschen, wodurch das Boran-Addukt (*S*)-**66**·3,3-DMO nahezu vollständig vom Nebenprodukt **70** getrennt und in einer Ausbeute von 80% isoliert wurde. Eine anschließende Entfernung des Donors vom Boran-3,3-DMO-Addukt (*S*)-**66**·3,3-DMO sollte nun das reine Boran (*S*)-**66** liefern. Das Entfernen des Donors im Hochvakuum ($4 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei 50°C gelang jedoch nicht und nach 8 h wurde lediglich die Bildung eines nicht weiter charakterisierten Zersetzungsprodukts festgestellt.

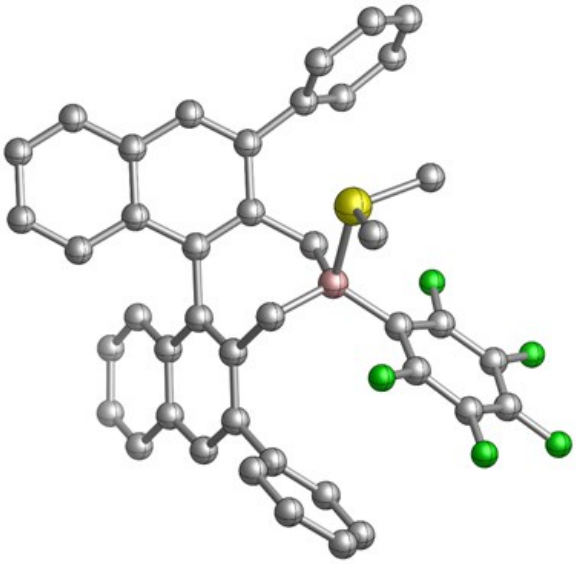
[90] Für bevorzugte Positionen eines chemoselektiven Zinn–Bor-Austauschs siehe: J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761–769.

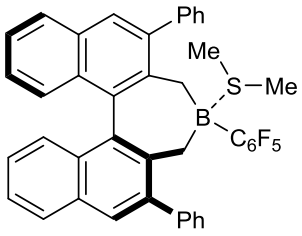


Schema 2.4: Aufreinigung des Dihydroborepins (*S*)-**66** über eine LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung.

Um die Freisetzung des freien Borans (*S*)-**66** zu erleichtern, wurde die Verwendung von Dimethylsulfid (DMS) als leicht flüchtiger Donor in einer analogen Prozedur getestet.[91] Die Zugabe eines Lösungsmittelgemisches aus DMS und *n*-Hexan (1:20) zum mit dem Stannan **70** verunreinigten Dihydroborepin (*S*)-**66**, gefolgt von fünfmaligem Waschen des gebildeten Rückstands mit dem Lösungsmittelgemisch, lieferte das gewünschte Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS in 53% Ausbeute ohne Spuren des Nebenproduktes **70**. Allerdings blieb auch in diesem Fall das Entfernen des Donors im Hochvakuum ($4 \cdot 10^{-5}$ bar) erfolglos. Es gelang jedoch die Molekülstruktur des Boran-DMS-Addukts (*S*)-**66**·DMS durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls aufzuklären (Abbildung 2.1).

[91] Für Beispiele von C_6F_5-substituierten Boran-DMS-Addukten, siehe: a) M. Hoshi, K. Shirakawa, M. Okimoto, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8475–8478; b) A.-M. Fuller, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, C. M. White, *Organometallics* **2010**, *29*, 2194–2197; c) E. A. Jacobs, R. Chandrasekar, D. A. Smith, C. M. White, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 44–48.





(*S*)-**66**·DMS

Abbildung 2.1: Molekülstruktur des Boran-DMS-Addukts (*S*)-**66**·DMS. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Das Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS wies eine deutlich verlängerte B–S-Bindung von 2.045(4) Å auf, die im typischen Bereich eines durch DMS koordinierten Borans liegt,[91c] und erwartungsgemäß deutlich länger als eine kovalente B–S-Bindung (z.B.: 1.81 Å für das Borsulfid B_2S_3)[92] ist.[93] Darüberhinaus ist eine der zwei B–C(sp^3)-Bindungen mit 1.652(5) Å deutlich länger als die zweite mit 1.621(6) Å und liegt im Bindungslängenbereich der B–C(sp^2)-Bindung mit 1.647(5) Å. Zudem weicht die räumliche Anordnung der Substituenten um das Boratom von einer idealen Tetraederstruktur ab. Während alle drei C–B–C-Winkel mit 110.4(3)°, 115.4(3)° und 117.7(3)° größer als der Tetraederwinkel von 109.5° sind, sind hingegen alle C–B–S-Winkel mit 100.5(2)°, 104.0(2)° und 106.5(2)° kleiner als dieser. Dies lässt darauf schließen, dass das sp^3-hybridisierte Boratom mit trigonal-pyramidaler Struktur vorliegt.[94] Mit Ausnahme der etwas längeren B–C(sp^3)-Bindung stimmen die Strukturmerkmale mit denen des disubstituierten Boran-3,3-DMO-Addukts (*S*)-**66**·3,3-DMO sowie mit dem unsubstituierten Boran-THF-Addukt (*S*)-**52**·THF überein.[71,76] Auch der Torsionswinkel der beiden Naphthylgruppen des Binaphthylrückgrats ist zwar mit 60.2° etwas kleiner als der von 65.6° für (*S*)-**66**·3,3-DMO, aber dennoch in derseleben Größenordnung wie der Winkel für (*S*)-**52**·THF mit 59.9°.

[92] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113–134.

[93] In der Elementarzelle des Boran-Addukts lagen zwei Moleküle vor, die zwar geringe Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln aufweisen, dennoch den gleichen beschriebenen Trend zeigen. Hier wurden lediglich die Werte eines Moleküls angegeben.

[94] Durch die Einbettung des Boratoms in ein Borepingrundgerüst wird vermutlich ebenfalls die Bildung eines idealen Tetraeders verhindert.

2.2 Bestimmung der LEWIS-Acidität des Borans (*S*)-66 mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode

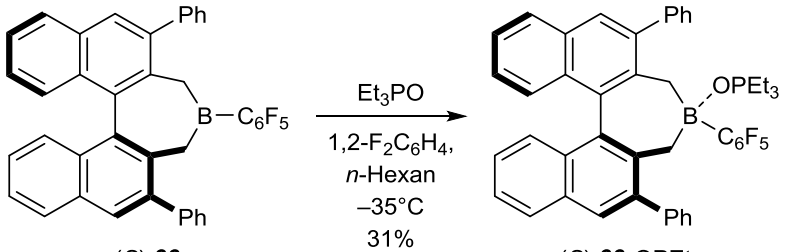
Im Hinblick auf die spätere Verwendung des Borans (*S*)-**66** in LEWIS-säurekatalysierten Reaktionen bietet es sich zunächst an, dessen LEWIS-Acidität spektroskopisch zu bestimmen. Dabei ist besonders der Vergleich zum elektronenarmen $B(C_6F_5)_3$ (**4**) interessant, dessen Eignung zur Si–H-Bindungsaktivierung von PARKS und PIERS in der Hydrosilylierung von Ketonen gezeigt wurde.[29] Das nun axial-chirale Analogon (*S*)-**66** mit nur einem C_6F_5-Substituenten am Boratom sollte zwar eine verminderte LEWIS-Acidität aufweisen, aber dennoch ausreichend LEWIS-acide sein, um in ähnlichen Hydrosilylierungen Anwendung zu finden. Als geeignete Methode zur Abschätzung der LEWIS-Acidität von Boranen etablierte sich die GUTMANN–BECKETT-Methode, die auf NMR-spektroskopischen Untersuchungen von LEWIS-Säure-Base-Addukten mit Phosphinoxiden, häufig mit Triethylphosphinoxid (Et_3PO) oder Triphenylphosphinoxid (Ph_3PO), als Donoren basiert.[95] Dabei lässt sich anhand der chemischen Verschiebung des Phosphorsignals im ^{31}P-NMR-Spektrum des LEWIS-Säure-Phosphinoxid-Addukts gegenüber dem freien Phosphinoxid ein Vergleich zu einem Referenzsystem erstellen. *Je größer die Differenz der ermittelten Phosphorverschiebung ist, desto höher ist die LEWIS-Acidität*. Passend zu dem beabsichtigten Vergleich der LEWIS-Acidität zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) wurde dieses auch als Referenzsystem gewählt.[41,71] In Anbetracht der zuvor gezeigten Eigenschaft der Adduktbildung von (*S*)-**66** mit verschiedenen LEWIS-Basen sowie bereits unternommenen Untersuchungen von MEWALD zur LEWIS-Aciditätsbestimmung des unsubstituierten Borans (*S*)-**52** scheint die GUTMANN–BECKETT-Methode hinreichend geeignet.

Das Versetzen des Borans (*S*)-**66** mit Et_3PO in einem Lösungsmittelgemisch aus 1,2-Difluorbenzol und *n*-Hexan führte zum Boran-Phosphinoxid-Addukt (*S*)-**66**·$OPEt_3$, welches bei –35°C auskristallisierte. Das Addukt wurde NMR-spektroskopisch vermessen und wies eine deutliche Veränderung der Verschiebung des Phosphorsignals im ^{31}P-NMR-Spektrum gegenüber dem „freien“ Et_3PO von 21.1 ppm in CD_2Cl_2 und 24.1 ppm in C_6D_6 auf (Tabelle 2.1). Demgegenüber ist die Signalverschiebung von $B(C_6F_5)_3$·$OPEt_3$ mit 26.3 ppm in CD_2Cl_2 und 29.4 ppm in C_6D_6 wie erwartet größer.[71] Anhand der ermittelten Werte wird ersichtlich, dass das Boran (*S*)-**66** eine etwa 80%ige (in CD_2Cl_2) bzw. 82%ige (in C_6D_6) LEWIS-Acidität relativ zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) aufweist. Eine ähnliche LEWIS-Acidität von 84% (in

[95] Für grundlegende Arbeiten zur GUTMANN–BECKETT-Methode, siehe: a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255; c) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. S. Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631; d) M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530–533; e) M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1768–1772.

CD_2Cl_2) und 86% (in C_6D_6) wurde auch dem unsubstituierten Boran (*S*)-**52** mittels der gleichen Methode von MEWALD bestimmt.[71]

Tabelle 2.1: Bestimmung der relativen LEWIS-Acidität (*S*)-**66** im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode.

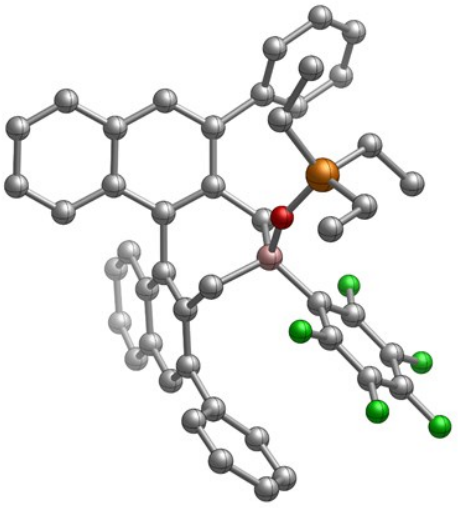


(*S*)-**66** (+ Stannan **70**) (*S*)-**66**·$OPEt_3$

Lösungs-mittel	^{31}P-NMR-Verschiebung $OPEt_3$ [δ/ppm][a]	^{31}P-NMR-Verschiebung (*S*)-**66**·$OPEt_3$ [δ/ppm]	Δδ für (*S*)-**66** [δ/ppm]	^{31}P-NMR-Verschiebung $B(C_6F_5)_3$·$OPEt_3$ [δ/ppm][a]	Δδ für $B(C_6F_5)_3$ [δ/ppm][a]	Relative LEWIS-Acidität [%][b]
CD_2Cl_2	50.7	71.8	21.1	77.0	26.3	80
C_6D_6	46.0	70.1	24.1	75.4	29.4	82

[a] Siehe Lit. [71]. [b] Relative LEWIS-Acidität zu **4** berechnet durch [(Δδ für (*S*)-**66**)/(Δδ für $B(C_6F_5)_3$)]·100.

Während der NMR-spektroskopischen Untersuchung von (*S*)-**66**·$OPEt_3$ zeigten sich allerdings dynamische Austauschprozesse, die eine Charakterisierung des Addukts erschwerten. Dies machte sich durch eine Verbreiterung der Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren bemerkbar (Abbildung 2.2, A). Die zuvor untersuchten Addukte (*S*)-**66**·DMS und (*S*)-**66**·3,3-DMO zeigten eine weniger starke Ausprägung dieses Phänomens. Im Fall von (*S*)-**66**·$OPEt_3$ gelang die zweifelsfreie Charakterisierung dagegen erst bei niedrigen Temperaturen. So wies das ^{1}H-NMR-Spektrum bei 0°C bereits eine Verlangsamung des Austauschprozesses und somit ein deutlich feineres Kopplungsmuster der Protonen auf, das sich bei –40°C weiter verbesserte (Abbildung 2.2, B und C). Neben der NMR-spektroskopischen Charakterisierung wurde zudem die Molekülstruktur von (*S*)-**66**·$OPEt_3$ durch



(*S*)-**66**·$OPEt_3$

Abbildung 2.3: Molekülstruktur von (*S*)-**66**·$OPEt_3$.

röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt (Abbildung 2.3).

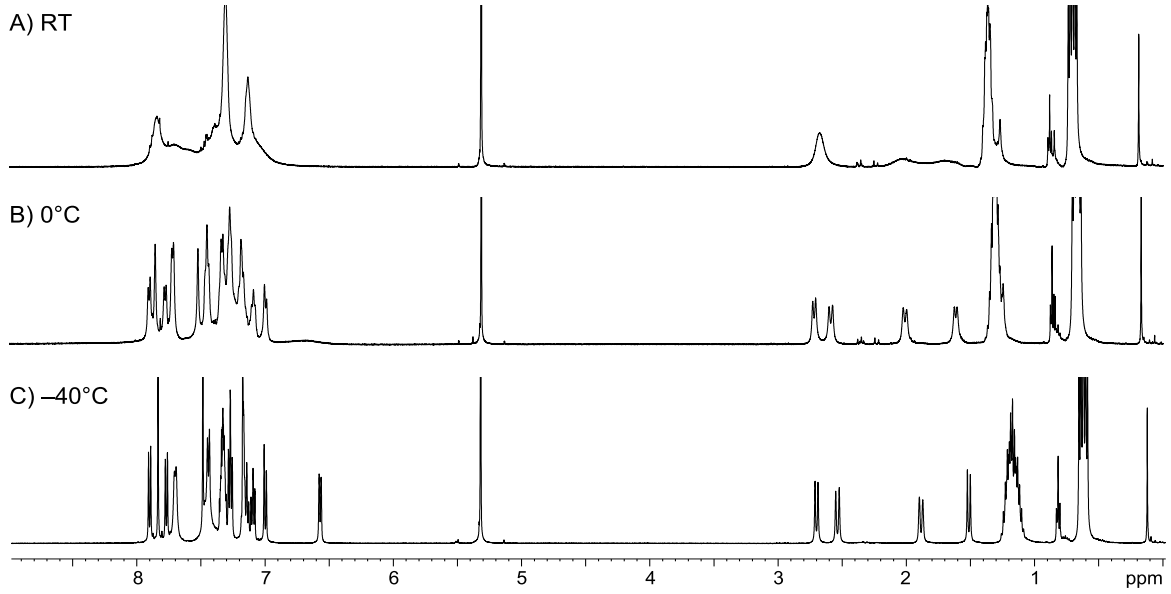


Abbildung 2.2: Ausschnitte der ^{1}H-NMR-Spektren (500 MHz, CD_2Cl_2) von (*S*)-**66**·$OPEt_3$ bei verschiedenen Temperaturen: A) Raumtemperatur; B) 0°C; C) –40°C.

2.3 Fazit

Über die in der Arbeitsgruppe OESTREICH bereits beschriebene Synthese des Borans (*S*)-**66** hinaus gelang im Zuge dieser Arbeit die Aufreinigung vom Stannannebenprodukt **70**. Für diesen Erfolg war die etablierte Adduktbildung sowie anschließende Kristallisation maßgeblich entscheidend. Des Weiteren wurde dem mono-C_6F_5-substituierten Boran (*S*)-**66** eine etwa 80%ige LEWIS-Acidität gegenüber $B(C_6F_5)_3$ (**4**) mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode zugeordnet. Somit schien der Einsatz der sterisch anspruchsvollen Boran-Addukte in $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Reaktionen, insbesondere der Carbonylhydrosilylierung, hoffnungsvoll.

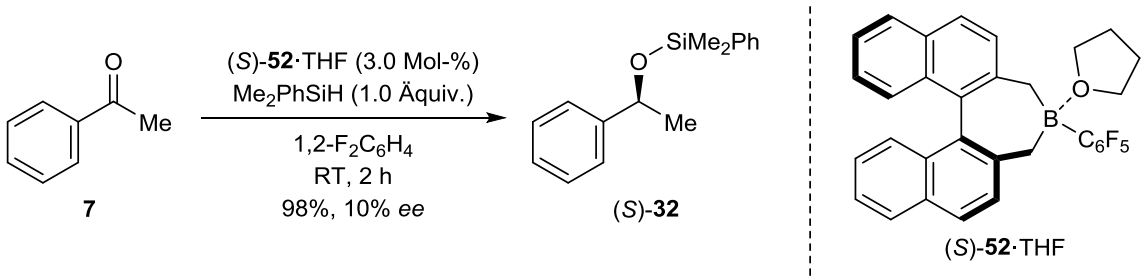
3 ENANTIOSELEKTIVE REDUKTION VON KETONEN UND KETIMINEN KATALYSIERT DURCH DAS BORAN (*S*)-66

Das vorliegende Kapitel widmet sich der Verwendung des sterisch anspruchsvollen Borans (*S*)-**66** mit 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat als Katalysator für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen und Ketiminen. Die asymmetrische Carbonylhydrosilylierung nach PIERS steht dabei im Mittelpunkt.[84] Neben der Si–H-Bindungsaktivierung werden auch einleitende Untersuchungen zur Diwasserstoffaktivierung vorgestellt.

3.1 Hydrosilylierung von Ketonen

3.1.1 Einleitende Untersuchungen

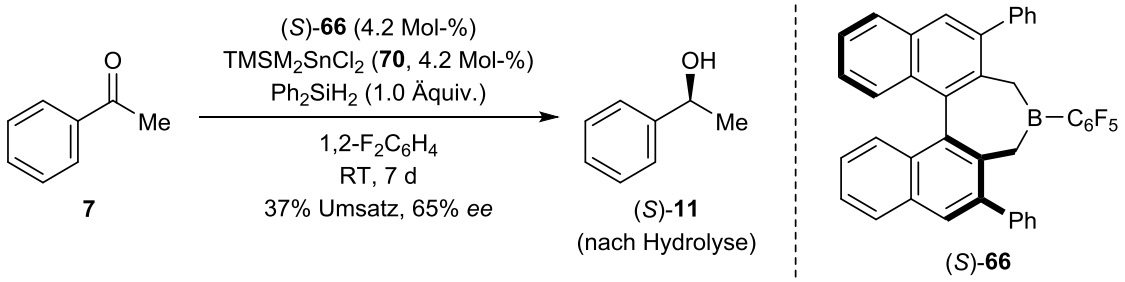
MEWALD und OESTREICH zeigten in ihren Arbeiten bereits, dass das unsubstituierte Boran-Addukt (*S*)-**52**·THF trotz seiner verminderten LEWIS-Acidität im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) in der Lage ist, Hydrosilane zu aktivieren und Ketone zu Silylethern zu reduzieren.[71] Zudem ließ der Einsatz von (*S*)-**52**·THF als Katalysator schon eine messbare, wenn auch geringe Enantioinduktion in der Carbonylhydrosilylierung erkennen, was den Weg für eine asymmetrische Variante der von PIERS vorgestellten $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Reaktion ebnete.[29] So lieferte die Reduktion von Acetophenon (**7**) mit Dimethylphenylsilan (Me_2PhSiH) in Gegenwart von 3.0 Mol-% des Boran-Addukts (*S*)-**52**·THF den entsprechenden Silylether (*S*)-**32** in 98% Ausbeute und mit einem Enantiomerenüberschuss von 10% (Gleichung 3.1).



Gleichung 3.1: Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**) katalysiert durch das unsubstituierte Boran-Addukt (*S*)-**52**·THF.

In weiteren Untersuchungen von MEWALD ließ sich eine leichte Steigerung der Enantioselektivität auf 15% *ee* durch die Verwendung von Me_2PhSiH mit 2'-Chloracetophenon (**53**) als Substrat erzielen (siehe Kapitel 1.6, Schema 1.14).[72] Andere Silylether hervorgehend aus aryl- und alkylsubstituierten Ketonen wurden jedoch als racemische Gemische isoliert.

Mit der Etablierung der Synthese des sterisch anspruchsvolleren Borans (*S*)-**66** durch HERMEKE wurde die Carbonylhydrosilylierung erneut aufgegriffen. Unter Verwendung von 4.2 Mol-% des Borans (*S*)-**66** als Rohprodukt in Mischung mit dem zu diesem Zeitpunkt nicht abtrennbaren Stannannebenprodukt **70** ($TMSM_2SnCl_2$, siehe Kapitel 2.1) wurde Acetophenon (**7**) mit Ph_2SiH_2 reduziert (Gleichung 3.2).[77] Der Alkohol (*S*)-**11** wurde nach saurer Hydrolyse des entsprechenden Silylethers mit einem Enantiomerenüberschuss von 65% isoliert.



Gleichung 3.2: Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**) katalysiert durch das 3,3'-diphenylsubstituierte Boran (*S*)-**66** in Mischung mit dem Stannan **70**.

Vor dem Hintergrund dieser deutlichen Steigerung des Enantiomerenüberschusses auf 65% mit dem Boran (*S*)-**66** schien eine weitere Untersuchung mit den nun zur Verfügung stehenden aufgereinigten Boran-Addukten (*S*)-**66**·3,3-DMO und (*S*)-**66**·DMS vielversprechend.[72]

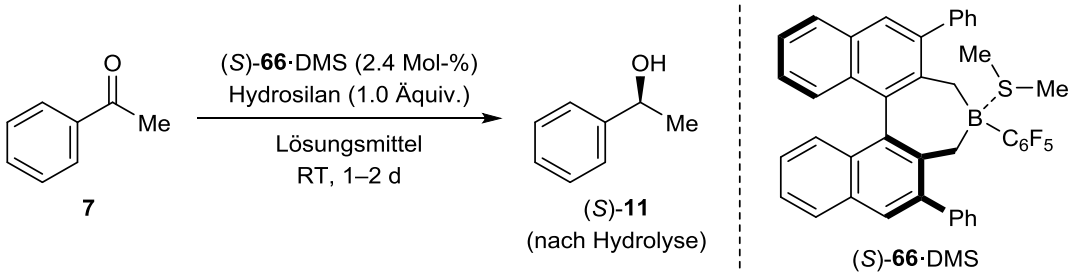
3.1.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

In Anlehnung an die erwähnten Vorarbeiten wurde Acetophenon (**7**) als Testsubstrat für die weiteren Untersuchungen der borankatalysierten Carbonylhydrosilylierung gewählt. Dabei wurden zunächst verschiedene Hydrosilane mit dem Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS getestet (Tabelle 3.1).[96] Beim Einsatz von Ph_3SiH wurde keine Reduktion von Acetophenon (**7**) in Gegenwart von 2.4 Mol-% des Boran-Addukts (*S*)-**66**·DMS in 1,2-$F_2C_6H_4$ beobachtet (Eintrag 1). Auch bei Verwendung von Me_2PhSiH, $EtMe_2SiH$ und Ph_2SiH_2 wurde nach zwei Tagen kein Umsatz festgestellt (Einträge 2–4). Das sterisch weniger gehinderte $MePhSiH_2$ führte allerdings nach zwei Tagen zu einem quantitativen Umsatz (Eintrag 5). (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**11**] wurde nach saurer Hydrolyse des entsprechenden Silylethers mit 28% *ee* isoliert. Mit *t*$BuSiH_3$ wurde hingegen der Silylether nur in Spuren erhalten, weshalb eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses nicht möglich war (Eintrag 6). Eine deutliche

[96] Für eine Untersuchung der Reaktionsbedingungen mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Boran (*S*)-**66** in Mischung mit dem Stannan **70** siehe Lit. [86].

Steigerung des Einantiomerenüberschusses auf 87% bzw. 81% des Alkohols (*S*)-**11** wurde mit dem Einsatz der Trihydrosilane $MesSiH_3$ sowie $PhSiH_3$ beobachtet (Einträge 7 und 8). Durch eine Erhöhung des Stoffmengenanteils des kommerziell erhältlichen $PhSiH_3$ auf 2.0 Äquivalente ließ sich neben einer verkürzten Reaktionszeit von einem Tag zusätzlich eine deutliche Verbesserung des Enantiorenüberschusses des Alkohols (*S*)-**11** auf 93% erzielen (Eintrag 9). Weitere Steigerungen der Enantioselektivität mit 3.0 oder 5.0 Äquivalenten des Trihydrosilans blieben aus (Einträge 10–12), jedoch konnte auf das Lösungsmittel aufgrund einer homogenen Reaktionsmischung ab 3.0 Äquivalenten an Hydrosilan verzichtet werden (vgl. Einträge 10 und 11).

Tabelle 3.1: Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**): Variation des Hydrosilans und dessen Stoffmenge.[a]

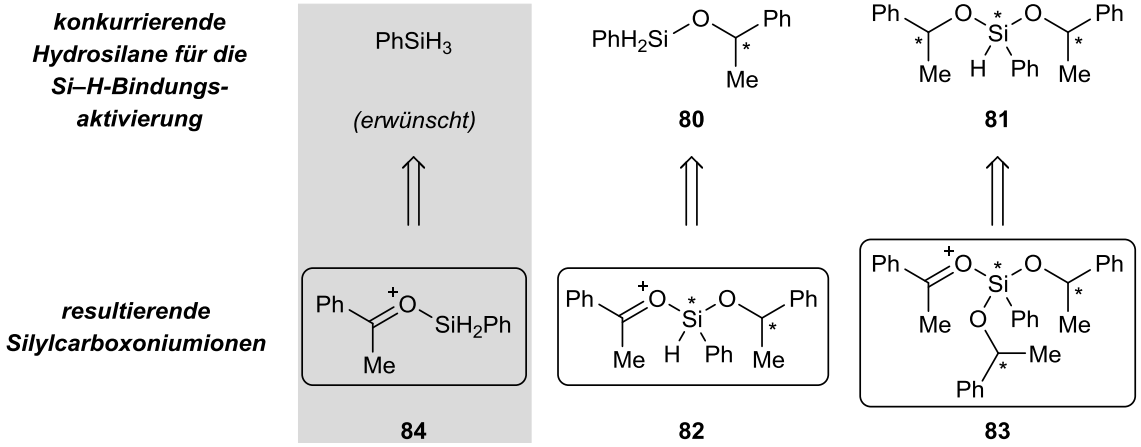


Eintrag	Hydrosilan	Äquiv.	Lösungsmittel	Zeit [d]	Umsatz [%][b]	*ee* [%][c]
1	Ph_3SiH	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	–	–
2	Me_2PhSiH	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	–	–
3	$EtMe_2SiH$	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	–	–
4	Ph_2SiH_2	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	–	–
5	$MePhSiH_2$	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	quant.	28
6	*t*-$BuSiH_3$	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	Spuren	n.b.
7	$MesSiH_3$	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	quant.	87
8	$PhSiH_3$	1.0	1,2-$F_2C_6H_4$	2	quant.	81
9	$PhSiH_3$	2.0	1,2-$F_2C_6H_4$	1	quant.	93
10	$PhSiH_3$	3.0	1,2-$F_2C_6H_4$	1	quant.	93
11	$PhSiH_3$	3.0	lösungsmittelfrei	1	quant.	93
12	$PhSiH_3$	5.0	lösungsmittelfrei	1	quant.	93

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 1 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots aus der Reaktionslösung. [c] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. n.b. = nicht bestimmt.

Der beobachtete Zusammenhang der gesteigerten Enantioinduktion der eingesetzten Stoffmenge an Trihydrosilan lässt vermuten, dass die gebildeten Silylether, in diesem Fall

alkoxysubstituierte Hydrosilane, auch als potentielle Reaktanden für die Si–H-Bindungsaktivierung dienen können. So führen die gebildeten enantiomerenangereicherten Silylether **80** und **81** (Schema 3.1, rechts) nach dem angenommen Mechanismus von PIERS und OESTREICH (siehe Kapitel 1.3) nach der Hydridübertragung auf die chirale Borspezies zu den Silylcarboxoniumionen **82** und **83**, welche ausgehend von **80** nicht enantiomerenrein (**80** → **82**) und im Fall von **81** weder enantio- noch diastereomerenrein sein könnten (**81** → **83**). In dem anschließenden stereoselektivitätsbestimmenden Schritt, der Hydridübertragung vom chiralen Borhydrid auf das Silylcarboxoniumion **82** oder **83**, beeinflussen nun die bereits vorhandenen Stereoinformationen die nachfolgende Borhydridreduktion in einer matched/mismatched-Situation und üben somit einen Einfluss auf das neu generierten Stereozentrum in den Silylethern aus. Dadurch ist es möglich, dass das durch die Borhydridübertragung erzeugte Stereozentrum mit entgegengesetzter Konfiguration erhalten wird, als das bei der Reduktion des achiralen Silylcarboxoniumions **84**, das direkt aus $PhSiH_3$ hervorgeht ($PhSiH_3$ → **84**). Während einer vorigen Untersuchung der Reaktionsbedingungen mit dem Boran (**66**) in Mischung mit dem Stannan **70** wurde auch ein vollständiger Umsatz des Ketons **7** bei der Verwendung von nur 0.5 Äquivalenten $PhSiH_3$ beobachtet (nicht gezeigt).[86] Dies bedeutet, dass die Silylether **80** und **81** durchaus in der Lage sind als Hydridquellen zu fungieren. Der gesteigerte Enantiomerenüberschuss mit einer erhöhten Menge an Trihydrosilan spricht dafür, dass eher das „freie“ $PhSiH_3$ im Vergleich zu den chiralen Silylethern **80** und **81** als Substrat für die Si–H-Bindungsaktivierung dient (graues Kästchen).

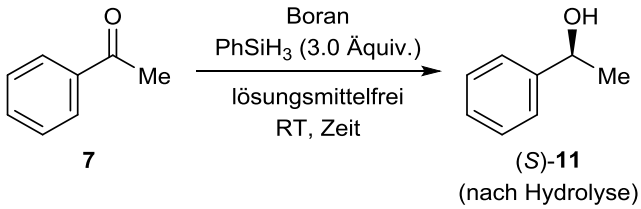


Schema 3.1: Potentielle Substrate für die Si–H-Bindungsaktivierung in der Carbonylhydrosilylierung mit $PhSiH_3$ und die daraus resultierenden Silylcarboxoniumionen. Das chirale Borhydridgegenion ist übersichtshalber nicht gezeigt.

Als weiteren Parameter wurde der Einfluss der Katalysatorbeladung an (*S*)-**66**·DMS getestet (Tabelle 3.2). Während eine geringere Beladung von 1.0 Mol-% einen unvollständigen

Umsatz von 42% sowie eine verminderte Enantioselektivität hervorbrachte (Eintrag 1), wurde mit einer annähernd doppelten Menge von 5.0 Mol-% gegenüber den vorher verwendeten 2.4 Mol-% nur eine geringfügige Steigerung des Enantiomerenüberschusses des Alkohols (*S*)-**11** von 93% auf 94% erzielt (Einträge 2 und 3).

Tabelle 3.2: Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**): Variation der Katalysatorbeladung und der Borane (*S*)-**66**.[a]



7 (*S*)-**11** (nach Hydrolyse)

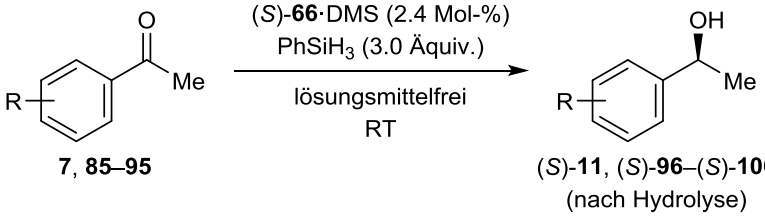
Eintrag	Boran	Katalysatorbeladung	Zeit [d]	Umsatz [%][b]	Ausbeute [%][c]	*ee* [%][d]
1	(*S*)-**66**·DMS	1.0 Mol-%	1	42	30	80
2	(*S*)-**66**·DMS	2.4 Mol-%	1	quant.	62	93
3	(*S*)-**66**·DMS	5.0 Mol-%	1	quant.	n.b.	94
4	(*S*)-**66**·3,3-DMO	2.4 Mol-%	2	quant.	56	90
5	(*S*)-**66**[e]	2.4 Mol-%	1	quant.	86	93

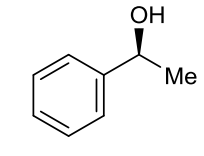
[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 1 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots aus der Reaktionslösung. [c] Isolierte Ausbeute nach Flash-chromatographie an Kieselgel. [d] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. [e] (S)-**66** mit $TMSM_2SnCl_2$ (**70**) in einem Verhältnis von 1:0.8. n.b. = nicht bestimmt.

Auch das etherkoordinierte Boran-Addukt (*S*)-**66**·3,3-DMO lieferte mit 2.4 Mol-% (*S*)-**11** mit 90% *ee*, allerdings war eine längere Reaktionszeit von zwei Tagen für einen vollständigen Umsatz notwendig (Eintrag 4). Interessanterweise katalysierte auch das Boran (*S*)-**66** in unaufgereinigter Mischung mit dem Stannan **70** die Hydrosilylierung von Acetophenon (**7**) ähnlich wie das Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS. (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-**11**] wurde mit einem Enantiomerenüberschuss von 93% isoliert (Eintrag 5). Aufgrund dieses Ergebnisses, das ohne zusätzliche LEWIS-Base erzielt wurde, kann nun auch für (*S*)-**66**·DMS der Mechanismus nach PIERS und OESTREICH angenommen werden, in dem das Boran (*S*)-**66** im Zusammenspiel mit dem Substrat die Si–H-Bindung aktiviert. Die aufgrund der Verwendung der Addukte eingebrachten LEWIS-Basen dienen lediglich als Stabilisatoren für das Boran, eine Beteiligung an der Hydrosilanbindungsaktivierung kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

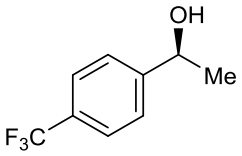
3.1.3 Untersuchung der Substratbreite

Nachdem geeignete Reaktionsbedingungen für die borankatalysierte Carbonylhydrosilylierung ausgearbeitet worden waren (Tabelle 3.2, Eintrag 2), wurde die Substratbreite ermittelt. Dabei wurden zunächst die sowohl sterisch als auch elektronisch modifizierten Acetophenonderivate **85**–**95** getestet (Schema 3.2).

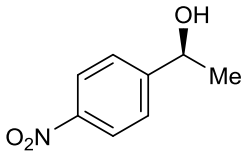




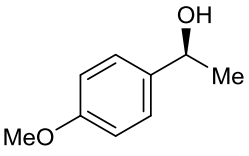
7 → (*S*)-**11**:
1 d, quant. Umsatz
62%, 93% *ee*



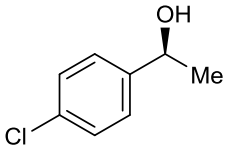
85 → (*S*)-**96**:
4 d, 92% Umsatz
57%, 82% *ee*



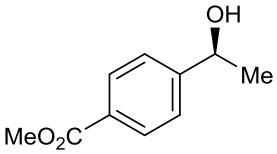
86 → (*S*)-**97**:[a]
2 d, quant. Umsatz
56%, 80% *ee*



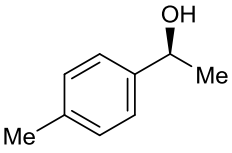
87 → (*S*)-**98**:
1 d, quant. Umsatz
64%, 28% *ee*



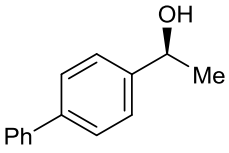
88 → (*S*)-**99**:
1 d, quant. Umsatz
63%, 95% *ee*



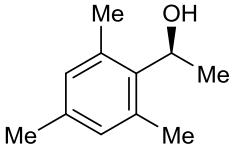
89 → (*S*)-**100**:[b]
1 d, quant. Umsatz
87%, 98% *ee*



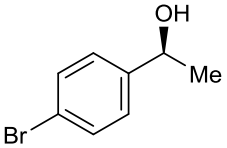
90 → (*S*)-**101**:
2 d, quant. Umsatz
67%, 85% *ee*



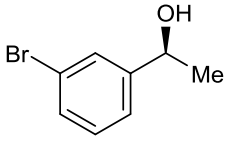
91 → (*S*)-**102**:
2 d, quant. Umsatz
64%, 70% *ee*



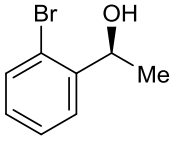
92 → (*S*)-**103**:
4 d, 24% Umsatz
12%, 17% *ee*



93 → (*S*)-**104**:
1 d, quant. Umsatz
63%, 95% *ee*



94 → (*S*)-**105**:
1 d, quant. Umsatz
78%, 99% *ee*



95 → (*S*)-**106**:
4 d, quant. Umsatz
45%, 73% *ee*

Schema 3.2: Borankatalysierte enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenonderivaten. [a] Zur Gewährleistung der vollständigen Löslichkeit des Ketons wurden 6.0 Äquivalente $PhSiH_3$ verwendet. [b] Zur Gewährleistung einer homogenen Reaktionsmischung wurde zusätzlich 1,2-$F_2C_6H_4$ hinzugefügt.

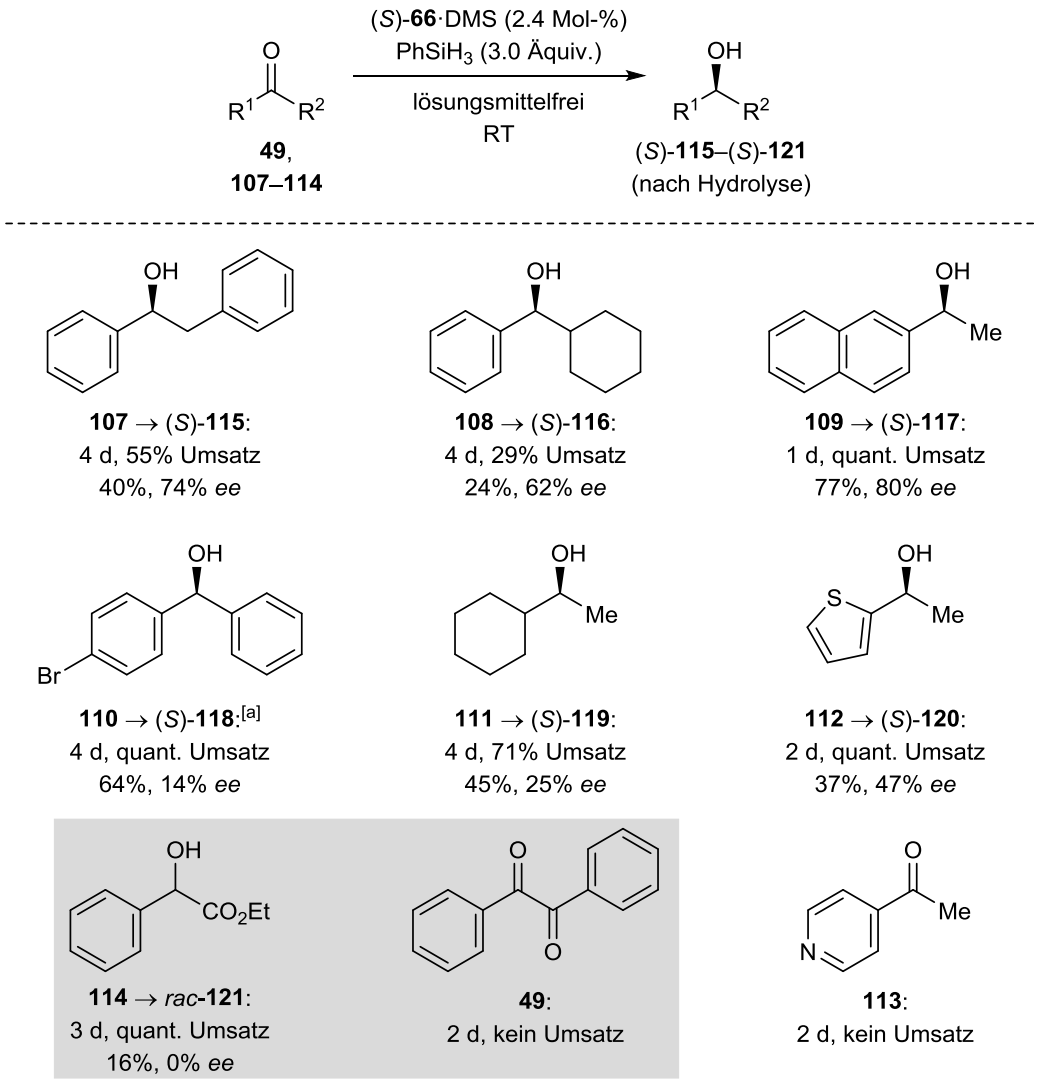
Verglichen mit Acetophenon (**7**) reagierten die CF_3- sowie NO_2-substituierten Acetophenonderivate **85** sowie **86** deutlich langsamer und lieferten die entsprechenden Alkohole (*S*)-**96** und (*S*)-**97** mit 82% und 80% *ee*. Einen vollständigen Umsatz bereits nach einem Tag zeigte das methoxysubstituierte Keton **87**, dessen Alkohol (*S*)-**98** lediglich mit einem Enantiomeren-

überschuss von 28% erhalten wurde. Deutlich höhere Enantioinduktionen wurden hingegen für die Alkohole (*S*)-**99** (**88** → (*S*)-**99**) und (*S*)-**100** (**89** → (*S*)-**100**) mit einem Chlor- oder Methoxycarbonylsubstituenten beobachtet, die mit 95% *ee* und 98% *ee* isoliert wurden. Die Esterfunktion blieb unter den Reaktionsbedingungen erhalten, obwohl die $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Reduktion von Estern mit Hydrosilanen bekannt ist.[97] Ein zufriedenstellender *ee*-Wert von 85% wurde für den Alkohol (*S*)-**101** (**90** → (*S*)-**101**) mit einem Methylsubstituenten detektiert. Dieser Wert sank auf 70% *ee* für den phenylsubstituierten Alkohol (*S*)-**102** (**91** → (*S*)-**102**) und brach drastisch für den sterisch anspruchsvolleren Mesitylalkohol (*S*)-**103** (**92** → (*S*)-**103**) ein, der in 12% Ausbeute mit nur 17% *ee* nach vier Tagen erhalten wurde. Eine anschließende systematische Untersuchung der drei Regioisomere des monobromierten Acetophenons **93**–**95** zeigte, dass eine *para*- und *meta*-Substitution an der Arylgruppe gut toleriert wird. Die bromsubstituierten Alkohole (*S*)-**104** (**93** → (*S*)-**104**) und (*S*)-**105** (**94** → (*S*)-**105**) wurden mit exzellenten Enantiomerenüberschüssen von 95% und 99% gebildet. Das *ortho*-bromsubstituierte Reduktionsprodukt (*S*)-**106** (**95** → (*S*)-**106**) wurde hingegen nach einer deutlich längeren Reaktionzeit von vier Tagen mit lediglich 73% *ee* erhalten.

Weitere Beeinträchtigungen der Substratbreite dieser asymmetrischen Reduktion wurden in den aryl- und alkylsubstituierten Ketonen **107**–**114** sowie **49** sichtbar (Schema 3.3). So führte der Austausch der Methylgruppe am Carbonylkohlenstoffatom gegen eine Benzyl- oder Cyclohexylgruppe zu unvollständigen Umsätzen nach vier Tagen und brachte (*S*)-**115** (**107** → (*S*)-**115**) mit 74% *ee* und (*S*)-**116** (**108** → (*S*)-**116**) mit 62% *ee* hervor. Der β-Naphthylalkohol (*S*)-**109** (**109** → (*S*)-**109**) wurde mit 80% *ee* erhalten, wohingegen der Enantiomerenüberschuss für das Brombenzophenonderivat (*S*)-**118** (**110** → (*S*)-**118**) auf 14% *ee* einbrach. Die Hydrosilylierung von Cyclohexylmethylketon (**111**) war auch nach vier Tagen unvollständig und der entsprechende Alkohol (*S*)-**119** wurde lediglich mit 25% *ee* isoliert. Die heteroarylsubstituierten Ketone **112** und **113** wurden ebenfalls getestet. Während der thiophen-2-ylsubstituierte Alkohol (*S*)-**120** in einer geringen Ausbeute von 37% und mit 47% *ee* isoliert wurde, ließ sich für das 4-Acylpyridin (**113**) kein Umsatz feststellen. Das α-Diketon **49** und der α-Ketoester **114**, welche privilegierte Substrate für das katalytische Boransystem (*S*)-**62** mit Cy_3P von REN und DU sind (siehe Kapitel 1.6),[74b] stellten sich als ungeeignet für die vorliegende Umsetzung heraus (graues Kästchen). So wurde mit Benzil (**49**) keine Reaktion beobachtet, obwohl die Arbeitsgruppe um ROSENBERG dessen Eignung für eine diastereoselektive, $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Hydrosilylierung beschrieben hatte (vgl. Kapitel 1.5, Schema 1.13).[70] Der α-Ketoester **114** wurde hingegen

[97] Für ausgewählte Beispiele zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Estern siehe: a) Lit. [29]; b) Lit. [30a].

vollständig umgesetzt, bildete jedoch eine komplexe Reaktionsmischung, von der lediglich der racemische α-Hydroxyester *rac*-**121** in 16% Ausbeute isoliert wurde.



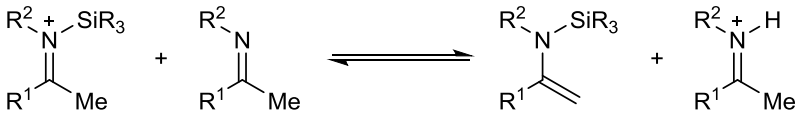
Schema 3.3: Borankatalysierte, enantioselektive Carbonylhydrosilylierung sowie dessen Einschränkungen. [a] Zur Gewährleistung der vollständigen Löslichkeit des Ketons wurden 6.0 Äquivalente $PhSiH_3$ verwendet.

Während der Untersuchung der Substratbreite wurde bei einigen Substraten eine deutliche Abweichung zwischen dem bestimmten Umsatz und der isolierten Ausbeute beobachtet. Diese Diskrepanz ist vermutlich auf eine unerwünschte, konkurrierende Desoxygenierung zurückzuführen, die bereits für $B(C_6F_5)_3$ (**4**) mit verschiedenen Hydrosilanen beschrieben wurde.[98] Des Weiteren wurde bei einigen Substraten ein leichtes Schwanken der Enantiomerenüberschüsse bei unterschiedlichen Umsätzen festgestellt. Eine mögliche Interpretation dieser Beobachtung basiert auf einer mechanistischen Untersuchung der

[98] a) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186; b) R. D. Nimmagadda, C. McRae, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5755–5758.

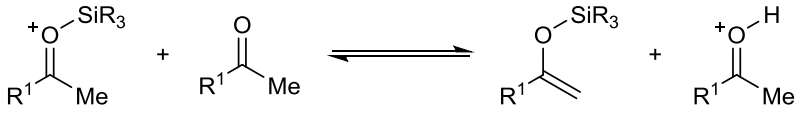
analogen borankatalysierten Hydrosilylierung von Iminen durch OESTREICH und Mitarbeiter (siehe Kapitel 1.3, Schema 1.5).[36] Dabei hatte sich gezeigt, dass das erzeugte Silyliminiumion **XVII** (X = NR^3) in α-Position zur Imingruppe durch noch nicht umgesetztes Imin **XIII** (X = NR^3) deprotoniert wird und das Enamin **XIX** sowie das entsprechende Iminiumion **XX** gebildet wird (Schema 3.4). Beide Iminiumionen **XVII** und **XXI** werden dann durch die chirale Borhydridspezies reduziert, wobei die Enantioinduktion für das jeweilige Iminiumion unterschiedlich ist.[99] Analog zu diesen Beobachtungen wäre auch im Fall der Carbonylhydrosilylierung eine Deprotonierung des gebildeten Silylcarboxoniumions **XVII** (X = O) durch das Keton **XIII** (X = O) denkbar, die so den Silylenolether **XXVII** und das Carboxoniumion **XXVIII** erzeugen. Die Carboxoniumionen **XVII** und **XXVIII** könnten durch die nachfolgenden Hydridübertragungen das Produkt mit unterschiedlichen Enantiomerenüberschüssen bilden. Da das Verhältnis der Carboxoniumionen **XVII** und **XXVIII** allerdings vom Umsatz der Reaktion abhängt, böte dies eine Erklärung für die variierenden Enantiomerenüberschüsse der Alkohole bei verschiedenen Umsätzen.

*Borankatalysierte Hydrosilylierung von Iminen: OESTREICH (**2013**)*



XVII **XIII** **XIX** **XXI**

Borankatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen: (angenommen)



XVII **XIII** **XXVII** **XXVIII**

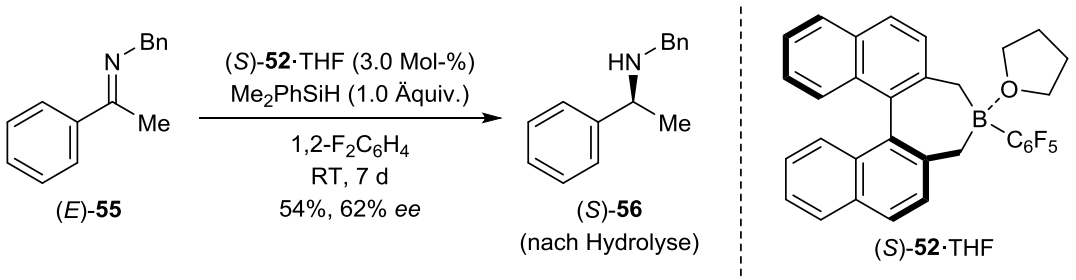
Schema 3.4: Konkurrierende Iminiumionen in der Iminhydrosilylierung (oben) und Carboxoniumionen in der Carbonylhydrosilylierung (unten). Das chirale Borhydrid-Gegenion ist übersichtshalber nicht gezeigt.

3.2 Orientierende Experimente zur Reduktion von Ketiminen

Wie bereits erwähnt untersuchte die Arbeitsgruppe OESTREICH auch die verwandte, asymmetrische, borankatalysierte Hydrosilylierung von Ketiminen. Nach umfangreicher Optimierung der Reaktionsbedingungen mit dem Boran-THF-Addukt (*S*)-**52**·THF gelang MEWALD unter anderem die enantioselektive Reduktion des *N*-benzylsubstituierten Ketimins

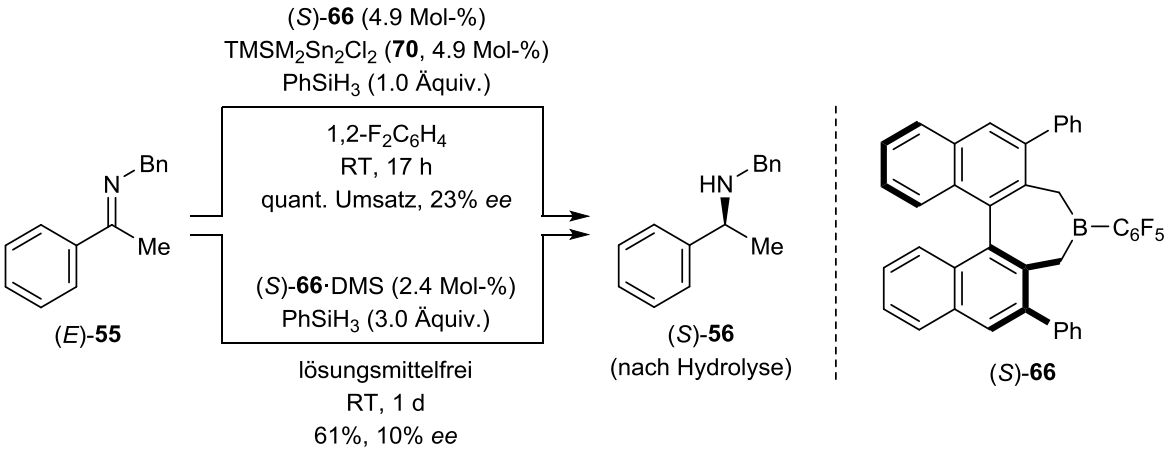
[99] Aufgrund eines auftretenden Isomerisierungsprozesses bei Iminen müssen vier verschiedene Iminiumionen [(*E*)-**I** und (*Z*)-**I**, (*E*)-**IV** und (*Z*)-**IV**] betrachtet werden, die übersichtshalber jedoch nicht dargestellt wurden. Für eine detallierte Darstellung, siehe: Lit. [36].

(*E*)-**55** mit Me_2PhSiH (Gleichung 3.3).[71] Nach Hydrolyse wurde das Amin (*S*)-**56** in 54% Ausbeute und mit 62% *ee* isoliert.



Gleichung 3.3: Enantioselektive Hydrosilylierung des Ketimins (*E*)-**55** katalysiert durch das Boran-Addukt (*S*)-**52**·THF.

Weiterführende Experimente von HERMEKE mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Boran (*S*)-**66** (in Mischung mit dem Stannannebenprodukt **70**) erbrachten allerdings nicht die erhoffte Steigerung der Enantioinduktion. Stattdessen wurde ein deutlich niedrigerer Enantiomerenüberschuss für die Reduktion des Imins (*E*)-**55** erhalten (Schema 3.5). Die Verwendung von 4.9 Mol-% des Borans (*S*)-**66** und $PhSiH_3$ als Reduktionsmittel führte zum Amin (*S*)-**56** mit nur 23% *ee*. Ein ähnliches Ergebnis wurde auch mit dem Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS festgestellt. Unter den etablierten Reaktionsbedingungen der Carbonylhydrosilylierung mit 3.0 Äquivalenten an $PhSiH_3$ wurde (*S*)-**56** zwar in 61% Ausbeute, aber nur mit 10% *ee* isoliert. Während mit dem unsubstituierten Boran (*S*)-**52**·THF auch einige Monohydrosilane wie Me_2PhSiH verwendtbar waren, waren diese mit (*S*)-**66** in diesem Fall unreaktiv (nicht gezeigt).

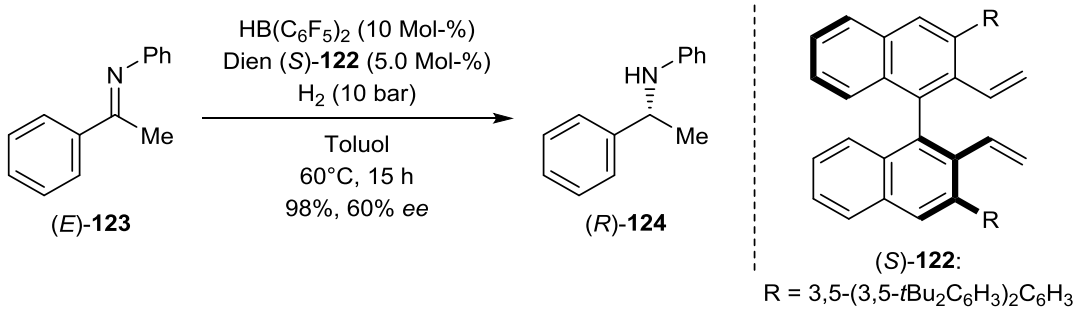


Schema 3.5: Enantioselektive Hydrosilylierung des Ketimins (*E*)-**55** katalysiert durch das diphenylsubstituierte Boran (*S*)-**66** bzw. dessen DMS-Addukt (S)-**66**·DMS.

Ein direkter Vergleich der Borane (*S*)-**52**·THF und (*S*)-**66**·DMS und damit die Beurteilung der Wirkung des zusätzlichen sterischen Anspruchs in den 3,3'-Positionen im Binaphthylrückgrat ist daher nicht möglich. In Anbetracht der möglichen Nebenreaktion wie etwa der

Deprotonierung des *N*-Silyliminiumions durch das Substrat (siehe Schema 3.4), die die Reproduzierbarkeit des Enantiomerenüberschusses erschwert, wurde auf eine weiterführende Untersuchung der Hydrosilylierung von Ketiminen verzichtet.

Im Falle von Diwasserstoff als Reduktionsmittel wäre die Problematik der konkurrierenden Reduktionen zweier Iminiumionen hinfällig. Auch zeigten Ergebnisse von KLANKERMAYER und DU bereits die Möglichkeit, Diwasserstoff anstelle von Hydrosilanen in der boran-katalysierten Reduktion von Iminen zu verwenden.[79] Die Gruppe um DU demonstrierte dies mit dem bereits vorgestellten *in-situ*-dargestellten Boran (*S*)-**61** aus dem entsprechenden axial-chiralen Dien **122** und $HB(C_6F_5)_2$ (Gleichung 3.4).[79b] So wurde das acetophenonabgeleitete, *N*-phenylsubstituierte Imin (*E*)-**123** bei einem Diwasserstoffdruck von 10 bar und 60°C in Toluol reduziert. Das Amin (*R*)-**124** wurde in 98% Ausbeute und mit 60% *ee* isoliert. Durch eine Erhöhung des Diwasserstoffdrucks auf 20 bar, einen Wechsel des Lösungsmittels zu Mesitylen sowie eine Reaktionsführung bei Raumtemperatur wurde eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses auf 78% für (*R*)-**124** ermöglicht (nicht gezeigt).

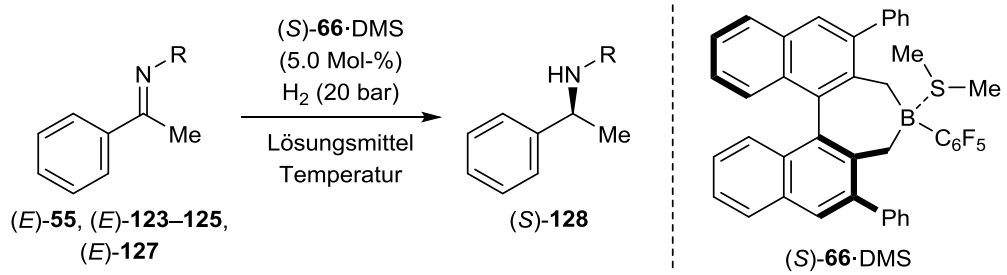


(*E*)-**123** (*R*)-**124** (*S*)-**122**: R = 3,5-(3,5-*t*Bu$_2$C$_6$H$_3$)$_2$C$_6$H$_3$

Gleichung 3.4: Enantioselektive Hydrierung des *N*-phenylsubstituierten Imins (*E*)-**123** nach DU.

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde das Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS daher in der enantioselektiven Hydrierung von acetophenonabgeleiteten Ketiminen getestet (Tabelle 3.3). Mit 5.0 Mol-% des Borans (*S*)-**66**·DMS wurde das *N*-phenylsubstituierte Ketimin mit 20 bar Diwasserstoffdruck versetzt (Eintrag 1). Ein Umsatz wurde nach 21 Stunden jedoch nicht festgestellt. Auch der Einsatz der *N*-mesityl-, *N*-2,6-di(isopropyl)phenyl- oder *N*-benzylsubstituierten Ketimine (*E*)-**125**, (*E*)-**126** und (*E*)-**55** brachte keinen Erfolg (Einträge 2–4).

Tabelle 3.3: Versuche zur Hydrierung von Ketiminen katalysiert durch das Boran (*S*)-**66**·DMS.

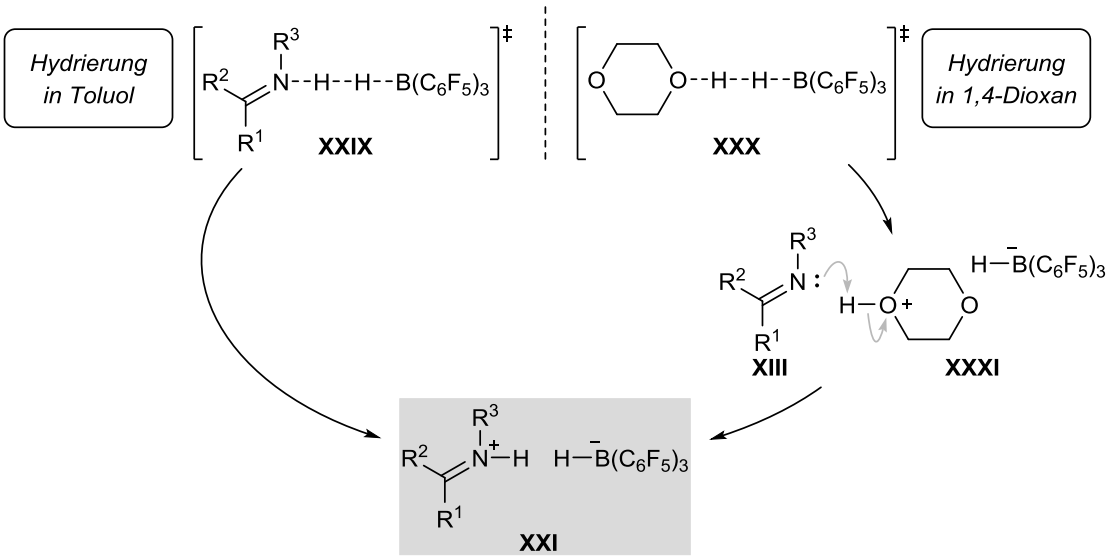


Eintrag	Imin	R	Lösungsmittel	Temp.	Zeit [h]	Umsatz [%][a]	*ee* [%][b]
1	(*E*)-**123**	Ph	Toluol	60°C	21	–	–
2	(*E*)-**125**	Mes	Toluol	60°C	19	–	–
3	(*E*)-**126**	Dipp	Toluol	60°C	19	–	–
4	(*E*)-**55**	Bn	Toluol	60°C	19	–	–
5	(*E*)-**55**	Bn	1,4-Dioxan	60°C	19	–	–
6[c]	(*E*)-**55**	Bn	Toluol	60°C	19	–	–
7	(*E*)-**127**	*t*Bu	Toluol	60°C	19	>95%	n.b.
8	(*E*)-**127**	*t*Bu	CD_2Cl_2	RT	20	20	n.b.
9	(*E*)-**127**	*t*Bu	CD_2Cl_2	RT	48	>95% (90)	40

[a] Der Umsatz wurde mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse der Reaktionslösung abgeschätzt. Isolierte Ausbeute nach Flashchromatographie an Kieselgel in Klammern. [b] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. [c] Zur Reaktion wurde Trimesitylphosphin (Mes_3P, 5.0 Mol-%) zugefügt. n.b. = nicht bestimmt.

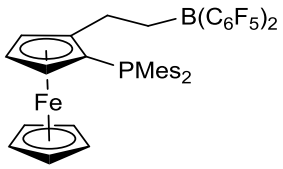
Die Gruppe um ASHLEY hatte für die $B(C_6F_5)_3$-katalysierte Hydrierung von Iminen gezeigt, dass donorhaltige Lösungsmittel wie THF oder 1,4-Dioxan im Falle wenig LEWIS-basischer Substrate die Rolle der Base einnehmen können.[100] Statt des üblichen Pfades über **XXIX** (Schema 3.6, links) verläuft die H–H-Aktivierung über den Übergangszustand **XXX** (Schema 3.6, rechts). Das neben dem Borhydrid gebildete Oxoniumion **XXXI** fungiert als BRØNSTED-Säure, wodurch im folgenden Schritt das Imin **XIII** protoniert und das typische Kontakionenpaar **XXI** bestehend aus dem Iminiumion und der Borhydridspezies erhalten wird (graues Kästchen). Diesen Überlegungen entsprechend wurde 1,4-Dioxan in der Hydrierung mit (*S*)-**66**·DMS getestet (Eintrag 5). Ein Umsatz zum Amin wurde dennoch nicht beobachtet.

[100] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10382–10386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218–10222.



Schema 3.6: Vergleich der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Diwasserstoffaktivierung in Toluol (links) und 1,4-Dioxan (rechts).

Auch die Zugabe von Trimesitylphosphin als zusätzliche LEWIS-Base für eine ähnliche Unterstützung der H–H-Bindungsaktivierung blieb in der Reduktion des Imins (*E*)-**55** erfolglos (Eintrag 6).[26] Daher wurde das LEWIS-basischere, *N*-alkylsubstituierte Imin (*E*)-**127** den Reaktionsbedingungen unterworfen. Nach 19 Stunden Reaktionszeit bei 60°C wurde ein vollständiger Umsatz des eingesetzten Imins (*E*)-**127** festgestellt (Eintrag 7), die Trennung des relativ flüchtigen Produkts **128** vom Lösungsmittel gelang jedoch nicht. Dieses Problem konnte durch einen Wechsel zu CD_2Cl_2 gelöst werden. Aufgrund des niedrigen Siedepunkts von CD_2Cl_2 wurde die Hydrierung bei Raumtemperatur durchgeführt, was zu 20% Umsatz des Imins (*E*)-**127** nach 20 Stunden führte (Eintrag 8). Ein vollständiger Umsatz wurde nach zwei Tagen beobachtet. Das Amins (*S*)-**128** wurde in 90% Ausbeute mit 40% *ee* isoliert (Eintrag 9). Im Vergleich zum einzig bekannten, planar-chiralen Boran (S_p)-**129** von ERKER (Abbildung 3.1), das ebenfalls am Imin (*E*)-**127** getestet wurde und **128** mit 26% *ee* lieferte, sind die erreichten 40% *ee* mit (*S*)-**66**·DMS ein Anfang.[78h] Allerdings offenbarte sich bereits anhand der getesteten Ketimine (Tabelle 3.3) eine Einschränkung der typischen Substrate, sodass von einer weiterführenden Untersuchung abgesehen wurde.



(S_p)-**129**:

Abbildung 3.1: Planar-chirales frustriertes Phosphan-Boran-LEWIS-Paar von ERKER.

3.3 Fazit

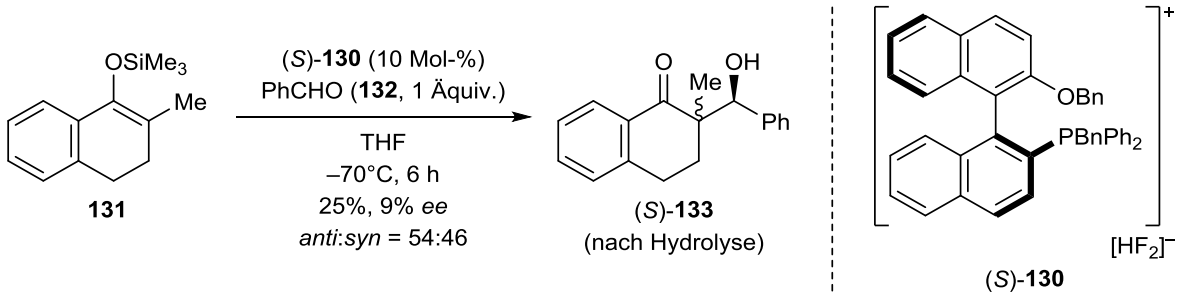
Mittels des elektronenarmen Boran-Addukts (*S*)-**66**·DMS mit Binaphthylrückgrat gelang die Entwicklung einer enantioselektiven Variante der PIERS-Hydrosilylierung für eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Ketone. Dabei war sowohl die Einbringung von Phenylsubstituenten in die 3,3'-Positionen des Binaphthylrückgrats sowie die überstöchiometrische Verwendung des Trihydrosilans ausschlaggebend für eine hohe Enantioselektivität. Die vorgestellte Methode unterscheidet sich dabei von den bereits etablierten borankatalysierten Methoden von KLANKERMAYER und DU, da keine zusätzliche LEWIS-Base benötigt wird, sondern analog zur $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Reduktion, das Boran selbst ohne Additive die Hydrosilylierung bewirkt. Zudem wurde in einleitenden Untersuchungen zur Diwasserstoffaktivierung mit dem Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS auch die Möglichkeit einer stereoselektiven Hydrierung aufgezeigt, die sich jedoch auf das *N*-*tert*-butylsubstituierte Ketimin (*E*)-**127** beschränkte.

4 SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG VON FLUORPHOSPHONIUMIONEN MIT BINAPHTHYLRÜCKGRAT

Das vorliegende Kapitel beschreibt die Synthese von Fluorphosphoniumionen mit Binaphthylrückgraten, die im Zuge einer Zusammenarbeit zwischen den Arbeitsgruppen STEPHAN und OESTREICH dargestellt wurden.[101] Neben den NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Charakterisierungen der neuen Kationen wurde auch deren LEWIS-Acidität mithilfe quantenchemischer Berechnungen der Fluoridionenaffinität (FIA) sowie dem globalen Elektrophilieindex (GEI) von LAFORTUNE aus der Gruppe um STEPHAN bestimmt.

4.1 Strukturmotiv der geplanten Fluorphosphoniumionen

1989 setzte MUKAIYAMA erstmals Phosphoniumionen als LEWIS-Säurekatalysatoren in der nach ihm benannten MUKAIYAMA-Aldolreaktion ein.[102] Seither wuchs deren Verwendung als Organokatalysatoren stetig und obwohl es gegenwärtig eine Vielzahl an phosphoniumion-vermittelten Reaktionen gibt, sind entsprechende asymmetrische Varianten mit chiralen Derivaten rar.[59,103] Ein erstes enantioselktives Beispiel wurde von der Arbeitsgruppe SHIOIRI vorgestellt, die das Phosphoniumion (*S*)-**130** als Katalysator in der MUKAIYAMA-Aldolreaktion des Silylenolethers **131** mit Benzaldehyd (**132**) einsetzten (Gleichung 4.1).[104]



Gleichung 4.1: MUKAIYAMA-Aldolreaktion des Silylenolethers **131** katalysiert durch das axial-chirale Phosphoniumion (*S*)-**130**.

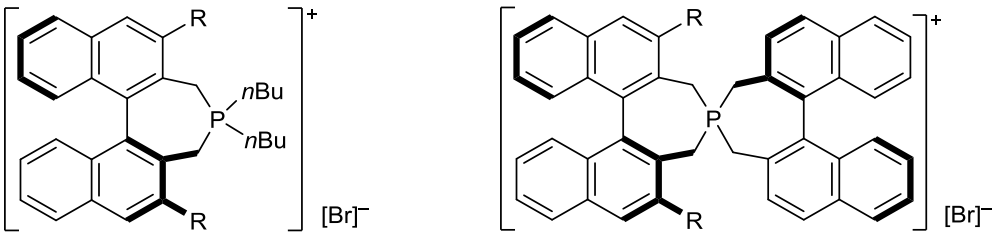
[101] L. Süsse, J. H. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich, *Organometallics* **2019**, *38*, 712–721.

[102] a) T. Mukaiyama, S. Matsui, K. Kashiwagi, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 993–996; b) T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, S. Matsui, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1397–1400.

[103] Für Übersichten zu Phosphoniumsalzen siehe: a) P. García-García in *Science in Synthesis: Asymmetric Organocatalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. List), Thieme, Stuttgart, **2012**, S. 831–869; b) T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1469–1481. Für Anwendungen chiraler Phosphoniumionen in der Katalyse siehe: c) A. Golandaj, A. Ahmad, D. Ramjugernath, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3676–3706; d) S. Liu, Y. Kumatabara, S. Shirakawa, *Green Chem.* **2016**, *18*, 331–341.

[104] T. Shioiri, A. Ando, M. Masui, T. Miura, T. Tatematsu, A. Bohsako, M. Higashiyama, C. Asakura in *Phase Transfer Catalysis: Mechanism and Synthesis*, ACS Symposium Series, Vol. 659 (Hrsg.: M. E. Halpern), American Chemical Society, Washington DC, **1997**, S.136–147.

Nach Hydrolyse wurde das β-Hydroxyketon (*S*)-**133** in 25% Ausbeute und mit einem geringen Enantiomerenüberschuss von 9% erhalten. Im Laufe der Jahre wurden weitere chirale Phosphoniumsalze mit Binaphthylrückgrat wie (*S*)-**134** von MARUOKA (Abbildung 4.1, links)[105] oder (*S*)-**135** von MA (Abbildung 4.1, rechts)[106] dargestellt, die sich als Katalysatoren im Bereich der Phasentransferkatalyse etablierten.

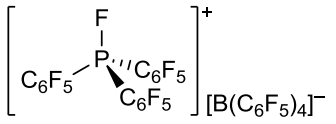


(*S*)-**134**:
R = 3,5-$(CF_3)_2$-C_6H_3

(*S*,*S*)-**135**:
R = 3,5-$(3,4,5\text{-}F_3C_6H_2)_2$-$C_6H_3$

Abbildung 4.1: Repräsentative Phosphoniumsalze mit Binaphthylrückgrat als Phasentransferkatalysatoren.

Auffällig bei den gezeigten chiralen Salzen (*S*)-**130**, (*S*)-**134** und (*S*,*S*)-**135** ist, dass die Phosphoniumionen durch die Alkyl- bzw. Arylsubstituenten am Phosphoratom nur eine gering LEWIS-Acidität besitzen.[107] Durch das Einbringen elektronenziehender Substituenten kann diese jedoch gesteigert werden, wie es die Gruppe um STEPHAN bereits zeigte.[59] So reicht die LEWIS-Acidität des äußerst elektrophilen Fluorphosphoniumions **33** (Abbildung 4.2)[58] aus, um Diwasserstoff[133] oder Hydrosilane[108] zu aktivieren. In Anbetracht des Erfolgs in der asymmetrischen Variante der PIERS-Hydrosilylierung unter Verwendung eines Borans mit Binaphthylrückgrat als chirales $B(C_6F_5)_3$-Analogon war ein ähnliches Vorgehen für die Katalyse mit chiralen Fluorphosphoniumionen geplant. Eine fluorsubstituierte Variante des Kations (*S*)-**134** von MARUOKA schien somit vielversprechend (Abbildung 4.3). Als mögliche Kandidaten wurden die axial-chiralen Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** sowie deren sterisch anspruchsvolleren Vertreter (*S*)-**138** und (*S*)-**139** mit 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat ausgewählt.



33

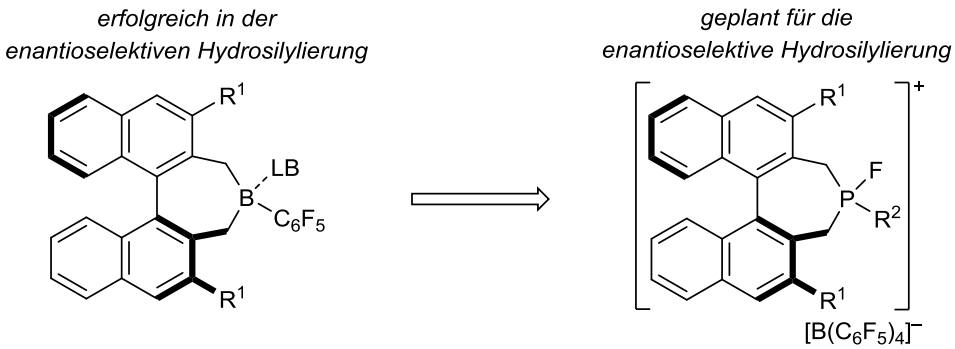
Abbildung 4.2: Stark elektrophiles Fluorphosphoniumion von STEPHAN.

[105] a) R. He, X. Wang, T. Hashimoto, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9608–9610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9466–9468; b) R. He, C. Ding, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4629–4631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4559–4561.

[106] C.-L. Zhu, F.-G. Zhang, W. Meng, J. Nie, D. Cahard, J.-A. Ma, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5991–5994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5869–5872.

[107] Für Berechnungen zur LEWIS-Acidität ausgewählter Fluorphosphoniumionen und deren Vergleich mit anderen LEWIS-Säuren, siehe: A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7029–7035.

[108] Für ausgewählte Beispiele der Si–H-Bindungsaktivierung mit **33**, siehe: a) Lit. [58]; b) Lit. [62]; c) Lit. [64].



(*S*)-**52**·THF: R^1 = H
(*S*)-**66**·DMS: R^1 = Ph

(*S*)-**136**,**137**: R^1 = H, R^2 = C_6F_5, Ph
(*S*)-**138**,**139**: R^1 = Ph, R^2 = C_6F_5, Ph

Abbildung 4.3: Geplante Übertragung des Strukturmotivs der Borane (*S*)-**52** und (*S*)-**66** auf die Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136**–**139**.

4.2 Synthese der Fluorphosphoniumionen (*S*)-136 und (*S*)-137

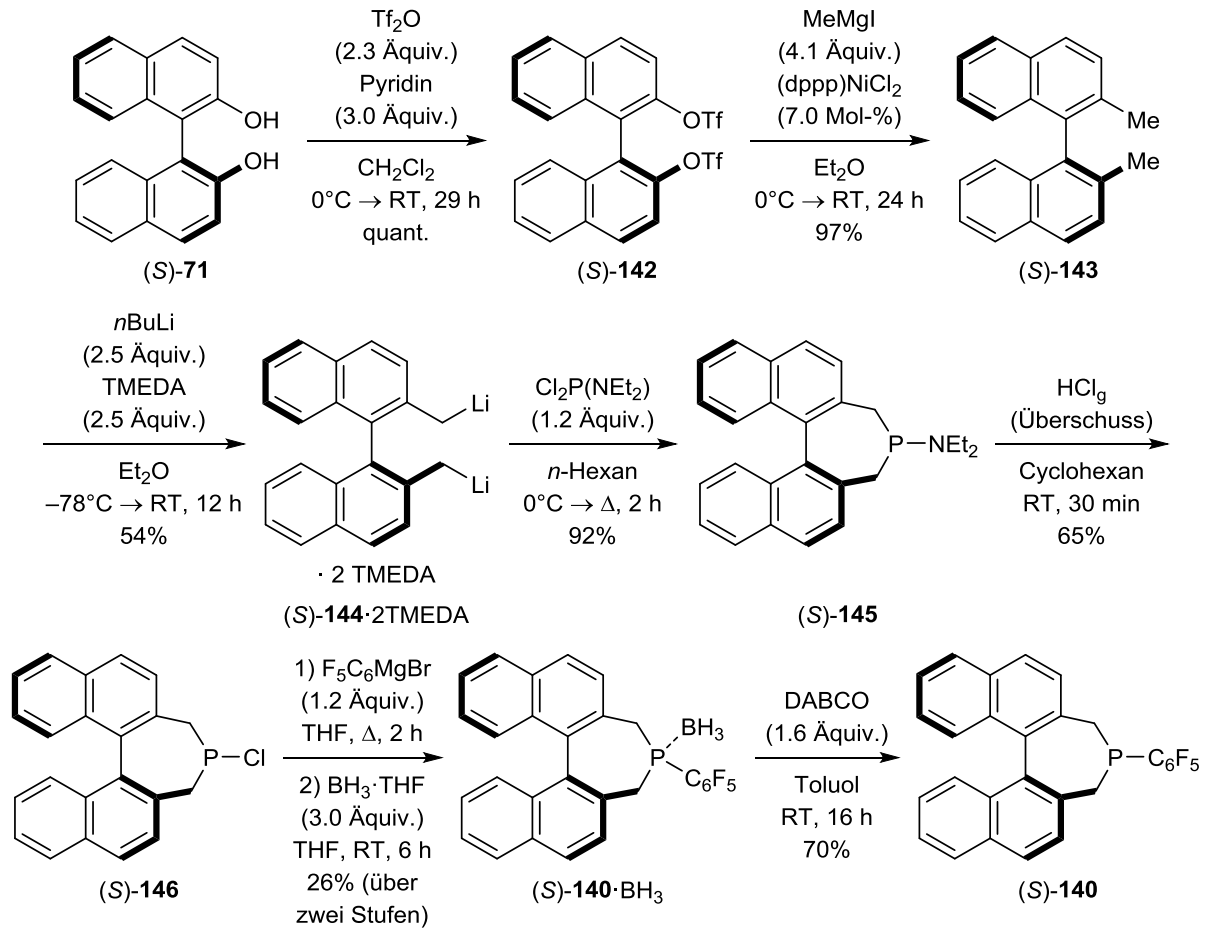
Aufgrund einer deutlich kürzeren Syntheseroute wurde zunächst die Darstellung der Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** mit unsubstituiertem Binaphthylrückgrat verfolgt, die in Analogie zur beschriebenen Vorschrift von STEPHAN für $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**, vgl. Kapitel 1.4, Schema 1.8) aus den entsprechenden Dihydrophosphepinen (*S*)-**140** und (S)-**141** zugänglich sein sollten.[58,109] Die erste Darstellung der genannten Dihydrophosphepine mit Binaphthylrückgrat geht auf die Arbeitsgruppe GLADIALI[110] zurück und wurde durch BELLER[111] weiterentwickelt, der diese Verbindungsklasse als monodentate Phosphinliganden in der übergangsmetallkatalysierten, enantioselektiven Hydrierung[111] und Hydrosilylierung[112] einsetzte. Die mehrstufige Synthesesequenz zur Darstellung der Derivate (*S*)-**140**[111c] (Schema 4.1) und (S)-**141**[111b] (Schema 4.2) erfolgte dabei ausgehend von (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**]. Im ersten Schritt wurde (*S*)-**71** zum Bistriflat (*S*)-**142** quantitativ umgesetzt [(*S*)-**71** → (*S*)-**142**, Schema 4.1]. Eine nickelkatalysierte KUMADA-Kreuzkupplung mit Methylmagnesiumiodid brachte anschließend das Dimethylbinaphthyl (*S*)-**143** in 97% Ausbeute hervor [(*S*)-**142** → (*S*)-**143**].

[109] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12256–12264.

[110] S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 511–514.

[111] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4977–4980; b) K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2621–2631; c) B. Hagemann, K. Junge, S. Enthaler, M. Michalik, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1978–1986. Für einen Übersichtsartikel zu Dihydrophosphepinen siehe: d) S. Gladiali, E. Alberico, K. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3744–3763.

[112] K. Junge, D. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 68–73.



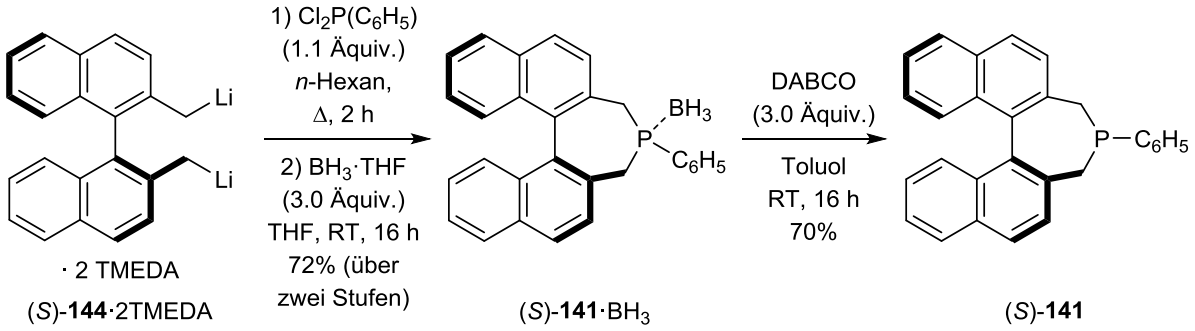
Schema 4.1: Darstellung des C_6F_5-substituierten Dihydrophosphepins (*S*)-**140** ausgehend von (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**]. dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphin)propan. TMEDA = *N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin. DABCO = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Eine Dilithiierung von (*S*)-**143** in den benzylischen Positionen mit *n*BuLi in Gegenwart von TMEDA lieferte das feuchtigkeitsempfindliche Dilithiumsalz (*S*)-**144**·2TMEDA in moderater Ausbeute von 53% [(*S*)-**143** → (*S*)-**144**·2TMEDA]. Das Versetzen von (*S*)-**144**·2TMEDA mit Dichlor(diethylamin)phosphin [$Cl_2P(NEt_2)$] führte zur Bildung des aminsubstituierten Dihydrophosphepins (*S*)-**145**, welches daraufhin mit Chlorwasserstoffgas behandelt wurde, um das Chlorphosphepin (*S*)-**146** zu erhalten [(*S*)-**144**·TMEDA → (*S*)-**145** → (*S*)-**146**]. Durch Zugabe des Pentafluorphenylmagnesiumbromids zum Chlorphosphepin (*S*)-**146** wurde das gewünschte Phosphepin (*S*)-**140** gebildet [(*S*)-**146** → (*S*)-**140**]. Allerdings wurden (*S*)-**140** sowie die vorigen Phosphepine (*S*)-**145** und (*S*)-**146** mit leichten Verunreinigungen isoliert, die durch eine Hydrolyse oder Oxidation zustande gekommen sein könnten. Eine zufriedenstellende Aufreinigung durch Säulenchromatographie an Kieselgel unter inerten Bedingungen gelang jedoch nicht. Daher wurde (*S*)-**140** gemäß einer Vorschrift von MAZET[113] durch

[113] Für die Darstellung von Phosphin-Boran-Addukten ausgehend von Dihydrophosphepinen siehe: a) P. Nareddy, L. Mantilli, L. Guénée, C. Mazet, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3892–3897; *Angew.*

Zugabe einer BH_3·THF-Lösung in das luftstabile Phosphin-Boran-Addukt (*S*)-**140**·BH_3 überführt [(*S*)-**140** → (*S*)-**140**·BH_3]. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wurde (*S*)-**140**·BH_3 in 26% Ausbeute über zwei Stufen isoliert. Nach dem Entfernen des Borans durch eine Adduktbildung mit DABCO wurde das C_6F_5-substituierte Dihydrophosphepin (*S*)-**140** erhalten [(*S*)-**140**·BH_3 → (*S*)-**140**].

Für die Synthese des phenylsubstituierten Dihydrophosphepins (*S*)-**141** wurde auf die dilithiierte Spezies (*S*)-**144**·2TMEDA zurückgegriffen (Schema 4.2). So war das Phosphepin (*S*)-**141** bereits durch das Versetzen von (*S*)-**144**·2TMEDA mit dem kommerziell verfügbaren Dichlorphenylphosphin zugänglich [(*S*)-**144**·2TMEDA → (*S*)-**141**].[114] Die anschließende Bildung des Phosphin-Boran-Addukts (*S*)-**141**·BH_3 zur vereinfachten Aufreinigung, gefolgt vom Entfernen des Borans mit DABCO führte zum Dihydrophosphepin (*S*)-**141** mit einer Phenylgruppe am Phosphoratom [(*S*)-**141** → (*S*)-**141**·BH_3 → (*S*)-**141**].

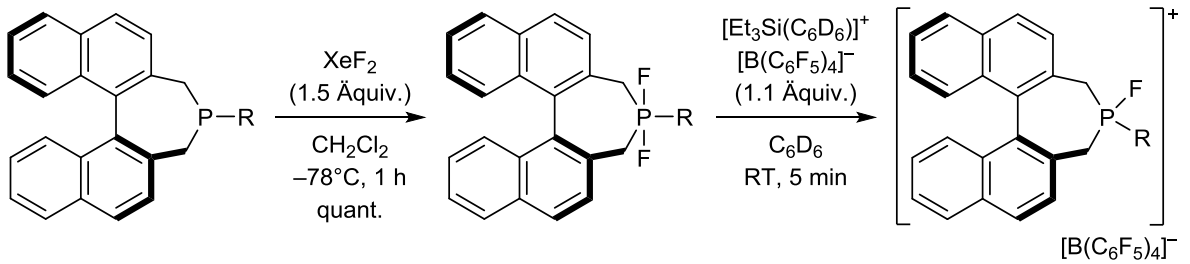


Schema 4.2: Darstellung des phenylsubstituierten Dihydrophosphepins (*S*)-**141** ausgehend von der dilithiierten Spezies (*S*)-**144**·2TMEDA.

Aus den beiden Dihydrophosphepinen (*S*)-**140** und (*S*)-**141** wurden gemäß einer Vorschrift von STEPHAN die entsprechenden Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (S)-**137** gebildet (Schema 4.3).[58,109] Dafür wurden (*S*)-**140** und (*S*)-**141** jeweils mit Xenondifluorid oxidiert. Entscheidend für die quantitative Isolierung der Difluorphosphorane (*S*)-**147** [(*S*)-**140** → (*S*)-**147**] und (*S*)-**148** [(*S*)-**141** → (*S*)-**148**] war eine Reaktionsführung bei –78°C, andernfalls wurde eine komplexe Reaktionsmischung mehrerer Phosphorspezies beobachtet. Eine anschließende Fluoridabstraktion durch das frisch hergestellte, lösungsmittelstabilisierte Silyliumion $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ lieferte die Phosphoniumsalze (*S*)-**136** [(*S*)-**147** → (*S*)-**136**] und (*S*)-**137** [(*S*)-**148** → (*S*)-**137**] in 66% und 49% Ausbeute.

Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 3826–3831. b) N. Humbert, E. Larionov, L. Mantilli, P. Nareddy, C. Besnard, L. Guénée, C. Mazet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 745–751.

[114] Ein analoges Vorgehen zur Darstellung von (*S*)-**140** durch das Versetzen von (*S*)-**144**·2TMEDA mit $Cl_2P(C_6F_5)$ war nicht erfolgreich.



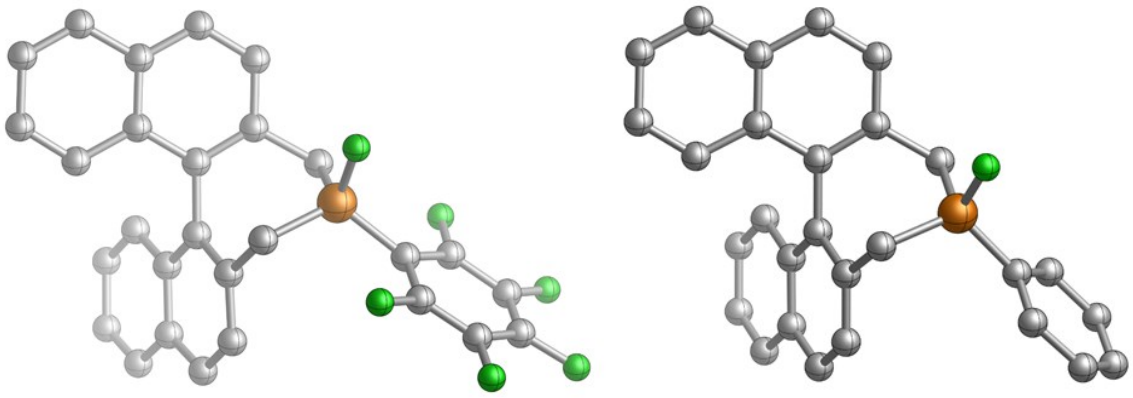
(*S*)-**140**: R = C_6F_5
(*S*)-**141**: R = C_6H_5

(*S*)-**147**: R = C_6F_5
(*S*)-**148**: R = C_6H_5

(*S*)-**136**: R = C_6F_5; 66%
(*S*)-**137**: R = C_6H_5; 49%

Schema 4.3: Darstellung der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137**.

Beide Fluorphosphoniumionen wurden vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert und zeigen typische P–F-Kopplungen im $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektrum als Dubletts mit $^1J_{P,F}$ = 1058 Hz bei 115.9 ppm für (*S*)-**136** und $^1J_{P,F}$ = 1060 Hz bei 123.2 ppm für (*S*)-**137** (vgl. $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**): $^1J_{P,F}$ = 1062 Hz bei 67.8 ppm).[58] Zudem wurden die Molekülstrukturen von (*S*)-**136** und (*S*)-**137** durch röntgenographische Analysen von geeigneten Einkristallen gesichert werden (Abbildung 4.4).



(*S*)-**136** (*S*)-**137**

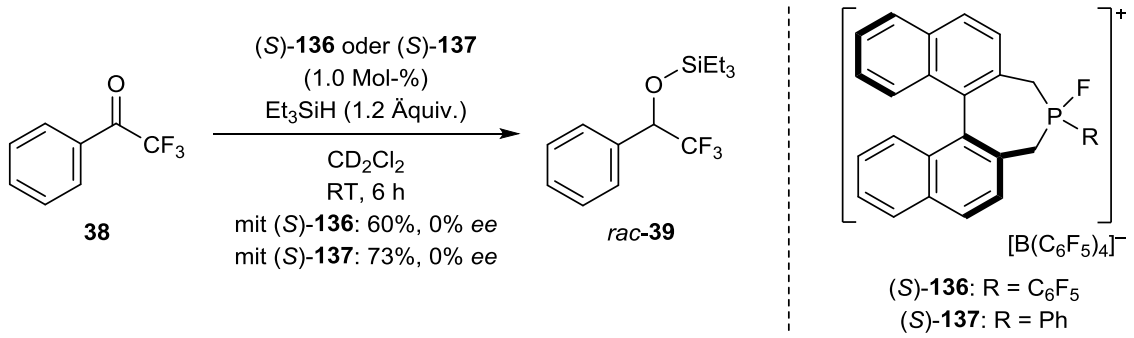
Abbildung 4.4: Molekülstrukturen der Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sowie das Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$ sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Dabei zeigen beide Kationen eine für Fluorphosphoniumionen typische P–F-Bindungslänge von 1.5430 (19) Å [(*S*)-**136**] und 1.540(3) Å [(*S*)-**137**] (Tabelle 4.1).[58,109] Während sich die übrigen strukturellen Parameter beider Phosphoniumionen ähneln, wurde ein deutlicher Unterschied in der P–C(sp^2)-Bindungslänge sichtbar, die für das C_6F_5-substituierte (*S*)-**136** mit 1.770(4) Å größer ist als für das phenylsubstituierte (*S*)-**137** mit 1.759(5) Å. Hingegen sind die P–C(sp^3)-Bindungen mit 1.782(3) Å sowie 1.791(3) Å für (*S*)-**136** und 1.787(5) Å sowie 1.796(5) Å für (*S*)-**137** erwartungsgemäß länger. Des Weiteren weisen beide Kationen eine verzerrte tetraedrische Struktur am Phosphoratom auf. Während die jeweiligen C–P–F-Winkel kleiner als der ideale Tetraederwinkel von 109.5° sind, sind die C–P–C-Winkel größer. Eine Ausnahme bilden die jeweiligen Winkel zwischen den beiden benzylischen Methylengruppen und dem Phosphoratom mit 108.90(14)° für (*S*)-**136** und 108.9(2)° für (*S*)-**137**, die vermutlich aufgrund des gespannten Siebenrings zu den verengten Winkeln führen. Die Torsionswinkel am Binaphthylrückgrat von 63.1° und 64.3° liegen in der gleichen Größenordnung und sind mit denen der Dihydroborepine vergleichbar (vgl. Kapitel 2.1).

Tabelle 4.1: Vergleich der Bindungslängen und -winkel der Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137**.

(*S*)-**136**		(*S*)-**137**
1.5430(19) Å	P–F	1.540(3) Å
1.770(4) Å	P–C(sp^2)	1.759(5) Å
1.782(3) Å	P–C(sp^3)	1.787(5) Å
1.791(3) Å		1.796(5) Å
105.64(13)°	C–P–F	105.9(2)°
105.84(13)°		106.2(2)°
107.47(13)°		108.6(2)°
108.90(14)°	C–P–C	108.9(2)°
114.06(16)°		112.3(2)°
114.33(15)°		114.5(2)°
63.1°	Torsionswinkel am Binaphthyl	64.3°

Im Anschluss an die erfolgreiche Synthese der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen wurde diese in der Carbonylhydrosilylierung getestet. In Anlehnung an die von STEPHAN und GRIMME beschriebene phosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung mit $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**)[62] wurde das Acetophenonderivat **38** mit Et_3SiH in Gegenwart von jeweils 1.0 Mol-% der chiralen Phosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** umgesetzt (Schema 4.4). Unter Verwendung von (*S*)-**136** wurde der Silylether **39** nach sechs Stunden in einer moderaten Ausbeute von 60% isoliert. Auch mit dem weniger LEWIS-aciden (*S*)-**136** wurde das Keton **38** vollständig umgesetzt, wodurch der Silylether **39** in 73% Ausbeute erhalten wurde. Allerdings zeigten HPLC-Analysen der entsprechenden Silylether jedoch keine Enantiomerenüberschüsse.



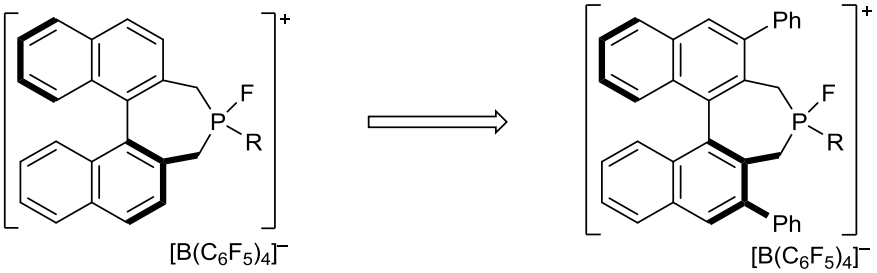
Schema 4.4: Hydrosilylierung des Ketons **38** katalysiert durch (*S*)-**136** und (*S*)-**137**.

Das Ausbleiben einer Enantioinduktion ist möglicherweise auf den nur geringen sterischen Anspruch des unsubstituierten Binaphthylgerüsts zurückzuführen. Obwohl noch keine Optimierung der Reaktionsbedingungen erfolgte (für eine Variation der Reaktionsbedingungen und Hydrosilane siehe Kapitel 5.1), lag nahe, dass wie im Falle der Borane auch hier Substituenten in 3,3'-Positionen und damit ein erhöhter sterischer Anspruch zum Erfolg führen könnten.

4.3 Synthese des Fluorphosphoniumions (*S*)-139 mit 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat

In Analogie zu der deutlich gestiegenen Stereoinduktion durch das diphenylsubstituierte Borepins (*S*)-**66** gegenüber dem unsubstituierten Borepin (*S*)-**52** in der Carbonylhydrosilylierung (siehe Kapitel 2.2) wurde untersucht ob durch das Einbringen von Phenylsubstituenten in die 3- und 3'-Positionen des Binaphthylrückgrats der Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** eine enantioselektive Reaktionsführung möglich würde (Abbildung 4.5).[115] Aufgrund der bereits gezeigten Fähigkeit der Si–H-Bindungsaktivierung sollten die Substituenten am Phosphoratom unverändert bleiben.

[115] Für ein weiteres Beispiel, in dem durch eine Substitution in den 3,3'-Positionen bei strukturverwandten Dihydrostannepinen mit Binaphthylrückgrat die Enantioselektivität in Aldol- und MANNICH-Reaktionen gesteigert wurde, siehe: a) A. Izumiseki, K. Yoshida, A. Yanagisawa, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5310–5313; b) Lit. [89].



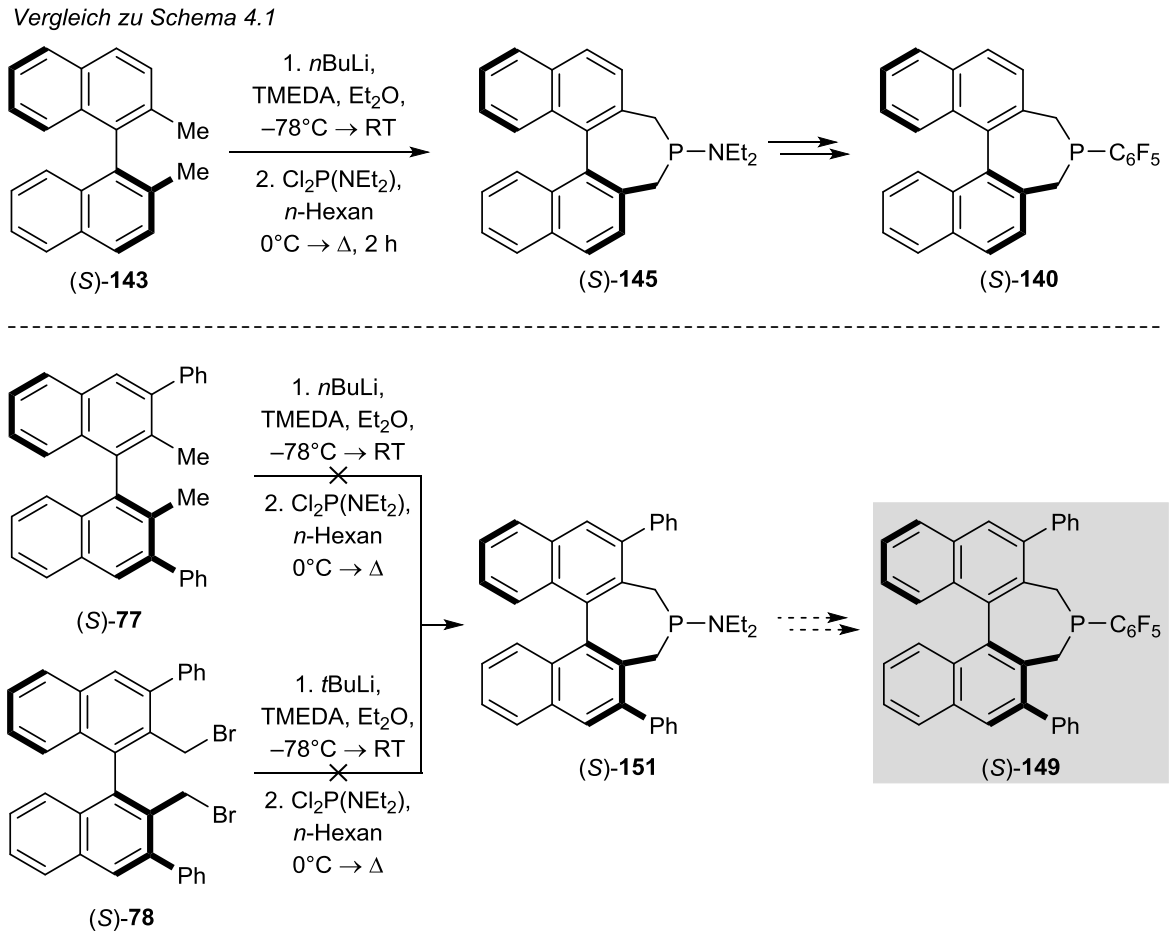
(*S*)-**136**: R = C_6F_5
(*S*)-**137**: R = Ph

(*S*)-**138**: R = C_6F_5
(*S*)-**139**: R = Ph

Abbildung 4.5: Erhöhung des sterischen Anspruchs der Phosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137**.

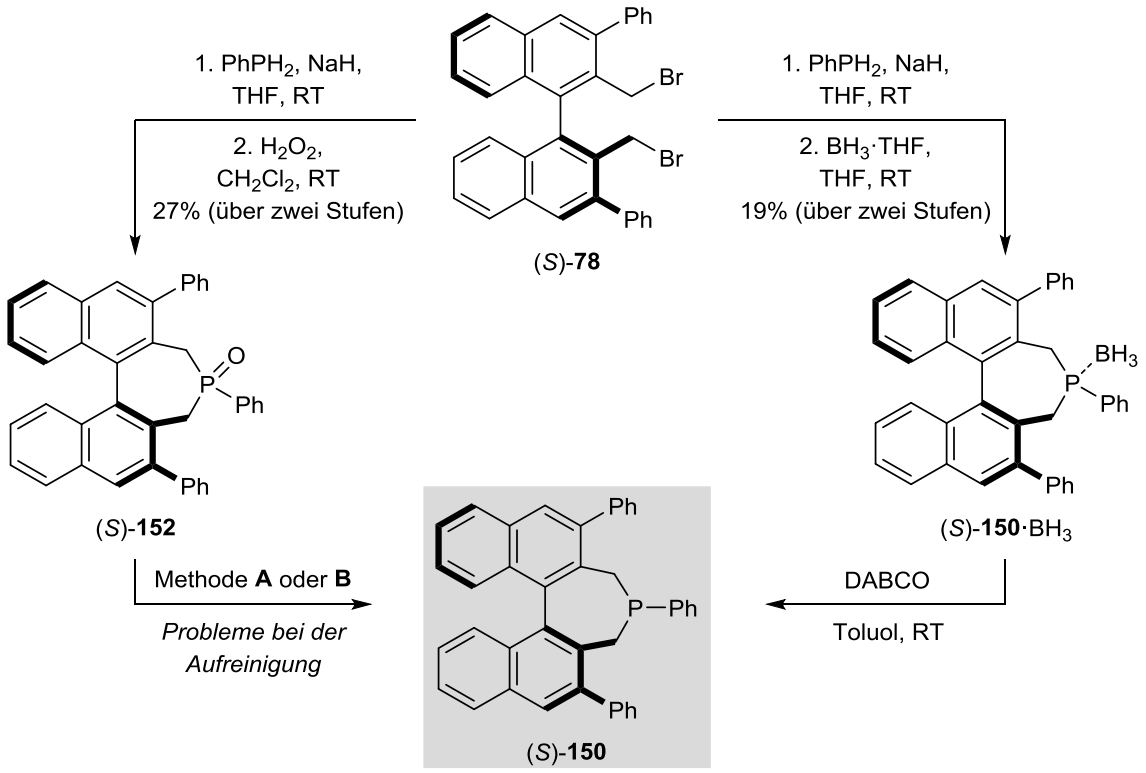
Die geplanten Phosphoniumionen (*S*)-**138** und (*S*)-**139** mit einem sterisch anspruchsvolleren Binaphthylrückgrat sollten ebenso aus den entsprechenden Dihydrophosphepinen (*S*)-**149** (Schema 4.5) und (*S*)-**150** (Schema 4.6) dargestellt werden. Während die Synthese des diphenylsubstituierten (*S*)-**150** mit einer Phenylgruppe am Phosphoratom und dessen Einsatz als Katalysator in einer [3+2]-Cycloaddition bereits von FUJIWARA und FU beschrieben worden war,[116] ist das C_6F_5-substituierte Derivat (*S*)-**149** unbekannt. Durch die erworbene Expertise zur Einbringung von Phenylgruppen in den 3,3'-Positionen des (*S*)-BINOLs [(*S*)-**71**] wurden die bereits bekannten Synthesebausteine gemäß der in Kapitel 2.1 gezeigten Reaktionssequenz dargestellt. Im Folgenden lag der Schwerpunkt auf der Darstellung des C_6F_5-substituierten Derivats (*S*)-**149** (Schema 4.5, graues Kästchen), das aus dem entsprechenden aminsubstituierten Phosphepin (*S*)-**151** zugänglich sein sollte. In Anlehnung an die zur Synthese von (*S*)-**140** durchgeführte Sequenz (Schema 4.1, oben) wurde die Dilithiierung des Dimethylbinaphthyls (*S*)-**77** unternommen und das reaktive Intermediat mit $Cl_2P(NEt_2)$ abgefangen (Schema 4.5, mittig). Das aminsubstituierte Phosphepin (*S*)-**151** konnte in der gebildeten komplexen Reaktionsmischung jedoch nicht nachgewiesen werden. Auch die Verwendung von *t*BuLi brachte keinen Erfolg (nicht gezeigt). Ein daraufhin durchgeführter Versuch, die dilithiierte Spezies zu isolieren, sollte einen Einblick in die Deprotonierung liefern. Allerdings wurde das Dilithiumsalz aufgrund der Bildung einer komplexen Mischung von unterschiedlichen Binaphthylderivaten NMR-spektroskopisch nicht identifiziert. Das Versetzen der komplexen Mischung mit H_2O zum Abfangen des Dilithiumsalzes mit Protonen sollte zumindest das Startmaterial (*S*)-**77** zurückbilden, was jedoch erfolglos blieb (nicht gezeigt). Dieses Resultat legt nahe, dass bereits die Dilithiierung nicht wie erhofft stattfindet. Als Alternative wurde ein Halogen-Metall-Austausch von *t*BuLi mit dem Dibromid (*S*)-**78** getestet (Schema 4.5, unten). Auch in diesem Fall wurde eine komplexe Reaktionsmischung erhalten, eine Charakterisierung der Nebenprodukte gelang nicht.

[116] a) Y. Fujiwara, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12293–12297; b) S. Y. Lee, Y. Fujiwara, A. Nishiguchi, M. Kalek, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4587–4591.



Schema 4.5: Versuche zur Darstellung des diphenylsubstituierten Phosphepins (*S*)-**149**.

Nach den ernüchternden Versuchen zur Darstellung des Vorläufermoleküls für das C_6F_5-substituierte Phosphepin (*S*)-**149** wurde sich dem phenylsubstituierten (*S*)-**150** zugewendet (Schema 4.6, graues Kästchen). In Anlehnung an eine Vorschrift von FUJIWARA und FU[116] wurde das Dibromid (*S*)-**78** mit Phenylphosphin und Natriumhydrid versetzt. Die Reaktionskontrolle mittels NMR-spektroskopischer Analyse zeigte die Bildung des Dihydrophosphepins (*S*)-**150** und einen vollständigen Umsatz des Dibromids (*S*)-**78** nach 10 Tagen auf. Neben (*S*)-**152** wurden indessen mindestens 6 weitere phosphorhaltige Nebenprodukte gebildet. Eine Aufreinigung sollte auf der Stufe des luftstabilen Phosphepinoxids (*S*)-**152** erfolgen, das durch Oxidation mit H_2O_2 erzeugt wurde (Schema 4.6, links). Das Phosphepinoxid (S)-**152** wurde nach Flashchromatographie an Kieselgel in 27% Ausbeute über beide Stufen isoliert [(*S*)-**78** → (*S*)-**152**]. Die Molekülarstruktur von (*S*)-**152** wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls gesichert (siehe Experimenteller Teil). Des Weiteren zeigte eine HPLC-Analyse an einer chiralen stationären Phase, dass das (*S*)-**152** enantiomerenrein mit >99% *ee* vorliegt. Eine anschließende Reduktion des Phosphinoxids (*S*)-**152** würde den Zugang zum Dihydrophosphepin (*S*)-**150** ermöglichen.



Schema 4.6: Darstellung des Phosphepins (*S*)-**150** über das Phosphepinoxid (*S*)-**152** oder das Phosphepin-Boran-Addukt (*S*)-**150**·BH_3. Methode **A**: $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 10 Mol-%), $PhSiH_3$ (3.5 Äquiv.), Toluol, 100°C. **B**: $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**, 2.0 Mol-%), $PhSiH_3$ (3.0 Äquiv.) ClC_6H_5, 60°C.

Die Arbeitsgruppen OESTREICH und STEPHAN beschrieben kürzlich metallfreie Phosphinoxidreduktionen mit Hydrosilanen, die durch das elektronenarme Boran $B(C_6F_5)_3$ (**4**) oder das Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) katalysiert werden.[117,118] Gemäß der beschriebenen Vorschrift wurde das Phosphepinoxid (*S*)-**152** mit einem Überschuss an $PhSiH_3$ versetzt (Schema 4.6, links unten). Sowohl bei der Verwendung von dem Boran **4** (Methode A) als auch dem Phosphoniumion **33** (Methode B) als Katalysator wurde die Bildung des Phosphins (*S*)-**150** beobachtet [(*S*)-**152** → (*S*)-**150**]. Eine zufriedenstellende Trennung von (*S*)-**150** vom gebildeten Disiloxan oder vom jeweiligen Katalysator durch Säulenchromatographie an Kieselgel ohne eine Rückoxidation zu (*S*)-**152** gelang in keinem Fall. Aufgrund dessen wurde die bereits für (*S*)-**140** und (*S*)-**141** erfolgreiche Methode der Bildung eines BH_3-Adduktes aufgegriffen. Dafür wurde das Dibromid (*S*)-**78** erneut mit Phenylphosphin und Natriumhydrid versetzt (Schema 4.6, rechts oben). Die anschließende Zugabe einer BH_3·THF-Lösung lieferte das Phosphepin-Boran-Addukt (*S*)-**150**·BH_3 in 19%

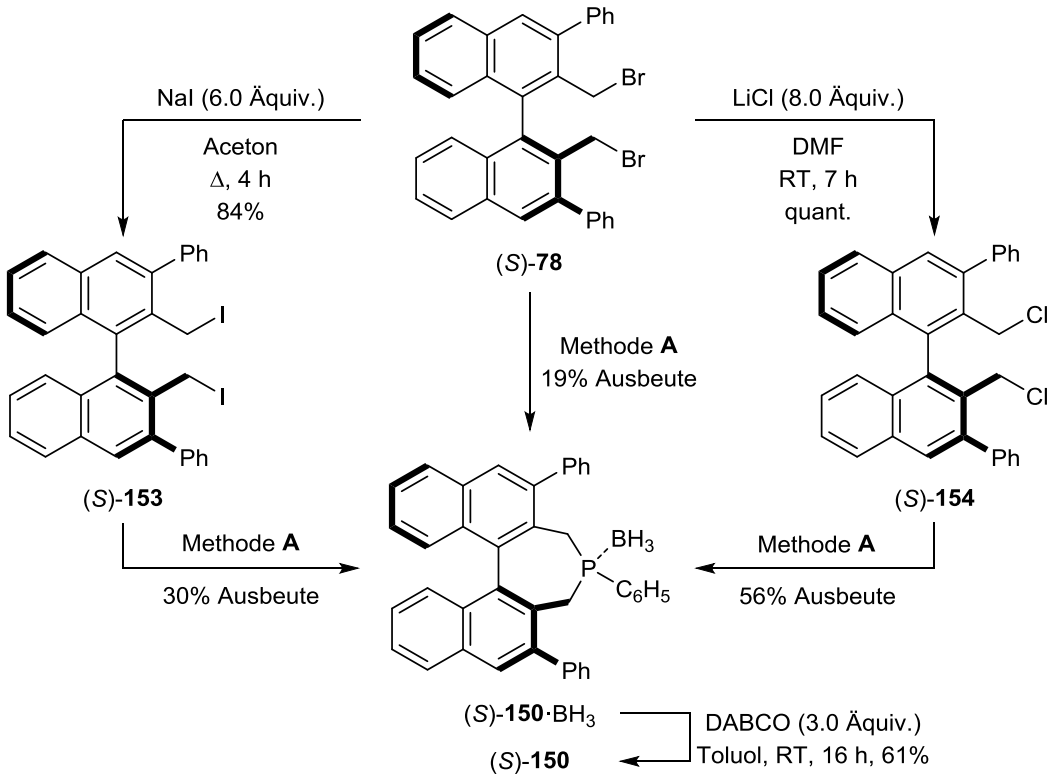
[117] M. Mehta, I. G. de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, *35*, 1030–1035.

[118] Für ausgewählte Zusammenfassungen zur Reduktion von Phosphinoxiden zu Phosphinen siehe: a) T. Kovács, G. Keglevich, *Curr. Org. Chem.* **2017**, *21*, 569–585; b) D. Hérault, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.

Ausbeute über beide Stufen [(*S*)-**78** → (*S*)-**150**·BH_3]. Zudem wurde die Molekülstruktur von (*S*)-**150**·BH_3 durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls gesichert (siehe Experimenteller Teil).

Durch die geringe Ausbeute von nur 19% auf dieser späten Stufe der Synthesesequenz (neun Stufen ausgehend von (*S*)-BINOL) und im Hinblick auf die noch erforderlichen Reaktionen bis zum Fluorphosphoniumion, wurden Untersuchungen zur Steigerung der Ausbeute unternommen. Veränderungen bezüglich der Äquivalente des Phosphins sowie der Base, der Reihenfolge der Reagenzienzugabe und der Reaktionstemperatur waren nicht zielführend (nicht gezeigt). Da der Aufbau der Phosphepinstruktur durch eine zweifache nukleophile Substitution durch das deprotonierte Phosphins jeweils an der monobromierten, benzylischen Position des Binaphthylderivats (*S*)-**78** erfolgt, sollte auch ein Wechsel der Abgangsgruppen getestet werden. Dafür wurde das entsprechende Diiodid (*S*)-**153** in einer FINKELSTEIN-Reaktion aus dem Dibromid (S)-**78** dargestellt [(*S*)-**78** → (*S*)-**153**, Schema 4.7]. Das in guter Ausbeute erhaltene Diiodid (*S*)-**153** wurde anschließend unter analogen Reaktionsbedingungen zum Dihydrophosphepin-Boran-Addukt (*S*)-**150**·BH_3 umgesetzt [(*S*)-**153** → (*S*)-**150**·BH_3]. Dabei wurde eine geringfügige Erhöhung der Ausbeute auf 30% erzielt. Der Einsatz des Dichlorderivats (*S*)-**154**, welches quantitativ aus dem Dibromid (*S*)-**78** und Lithiumchlorid hervorging, zeigte bemerkenswerterweise eine Steigerung der Ausbeute auf 56% für die Darstellung von (*S*)-**150**·BH_3 [(*S*)-**78** → (*S*)-**154** → (*S*)-**150**·BH_3]. Auch die Gruppe um ZHANG beobachtete bereits, dass durch die Verwendung des unreaktiveren Dichlorids (*S*)-**154** gegenüber dem Dibromid (*S*)-**78** unerwünschte Nebenreaktionen, wie die mögliche zweifache intermolekulare Substitution des Phosphinanions, gegenüber der gewollten zweiten intramolekularen Substitution unterdrückt werden können.[119] Eine anschließende Behandlung des Phosphepin-Boran-Addukts (*S*)-**150**·BH_3 mit DABCO setzte (*S*)-**150** in moderater Ausbeute von 61% frei [(*S*)-**150**·BH_3 → (*S*)-**150**].

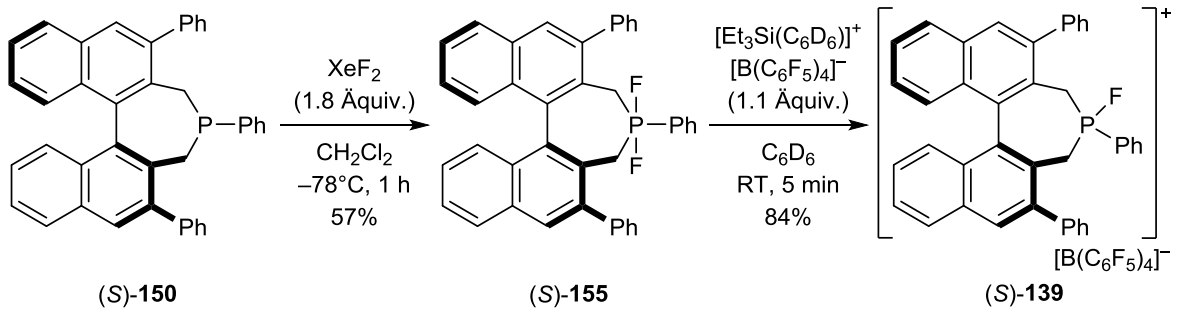
[119] a) D. Xiao, Z. Zhang, X. Zhang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1679–1681; b) Y.-G. Zhou, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2002**, 1124–1125.



Schema 4.7: Darstellung des Phosphepin-Boran-Addukts (*S*)-**150**·BH_3 ausgehend von unterschiedlich halogenierten Binaphthylderivaten. Methode **A**: 1. $PhPH_2$ (1.3 Äquiv.), NaH (3.0 Äquiv.), THF, RT; 2. BH_3·THF (3.0 Äquiv.), THF, RT.

Entscheidend für die erfolgreiche Darstellung des Phosphepins (*S*)-**150** war die nukleophile Substitution mit dem Phenylphosphinanion am Dichlorderivat (*S*)-**154** zum Aufbau des gewünschten Strukturmotivs. Rückblickend könnte diese Strategie auch für das geplante C_6F_5-substituierte Phosphepin (*S*)-**149** geeignet sein, was das (Pentafluorphenyl)phosphin [$(C_6F_5)PH_2$] als Reagenz erfordert. Die im Rahmen dieser Dissertation unternommenen Versuche zur Darstellung von $(C_6F_5)PH_2$ waren jedoch erfolglos. Weitere Bemühungen für den Aufbau von (*S*)-**149** wurden nicht angestellt.

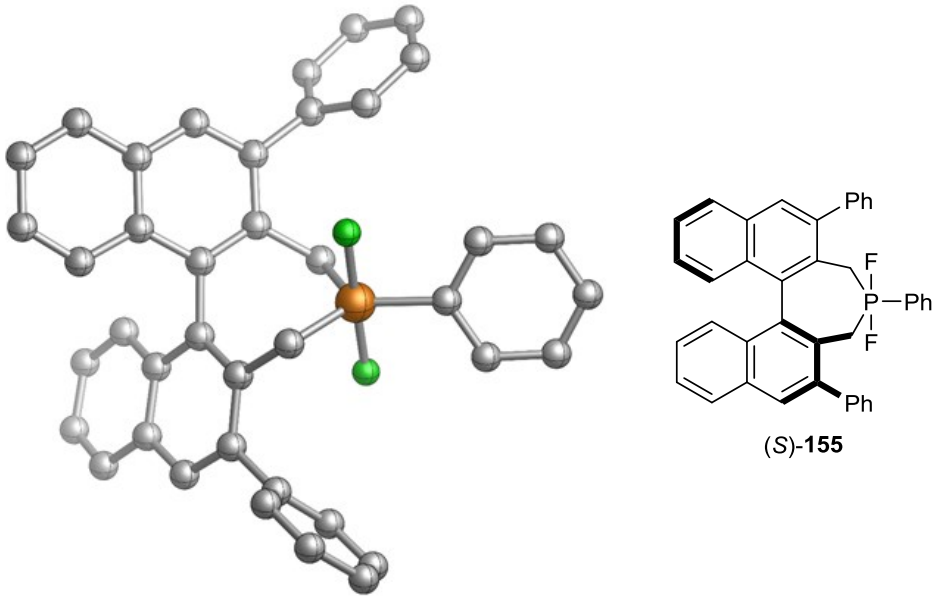
Die anschließende Darstellung des Phosphoniumions (*S*)-**139** erfolgte gemäß der zuvor genutzten Vorschrift (Schema 4.8). Nach einer Oxidation des Phosphins (*S*)-**150** mit Xenondifluorid wurde das Difluorphosphoran (*S*)-**155** in 57% Ausbeute erhalten [(*S*)-**150** → (*S*)-**155**]. Die Fluoridabstraktion mit $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ lieferte das Fluorphosphoniumion (*S*)-**139** in 84% Ausbeute [(*S*)-**155** → (*S*)-**139**].



(*S*)-**150** (*S*)-**155** (*S*)-**139**

Schema 4.8: Darstellung des axial-chiralen diphenylsubstituierten Phosphoniumions (*S*)-**139**.

Die Molekülstruktur des Difluorphosphorans (*S*)-**155** wurden durch röntgenographische Analysen eines geeigneten Einkristall gesichert (Abbildung 4.6). Dabei zeigte sich, dass das pentakoordinierte Phosphoratom eine trigonale-bipyramidale Molekülstruktur mit seinen Substituenten aufbaut, in der die Fluoratome die apikalen Positionen besetzen. Die P–F-Bindungslängen sind mit 1.6769(11) Å und 1.6828(10) Å typisch für Difluorarylphosphane.[120] Auch die sechs F–P–C-Winkel liegen erwartungsgemäß um 90° (89.23(7)°–91.29(7)°), jedoch weichen die C–P–C-Winkel mit 128.45(8)°, 120.87(8)° und 110.68(8)° von einer idealen trigonalen Geometrie mit 120° deutlich ab. Der kleinste Winkel von 110.68(8)° zwischen den beiden Methylengruppen und dem Phosphoratom ist auf die gespannte Struktur des Dihydrophosphepins zurückzuführen.



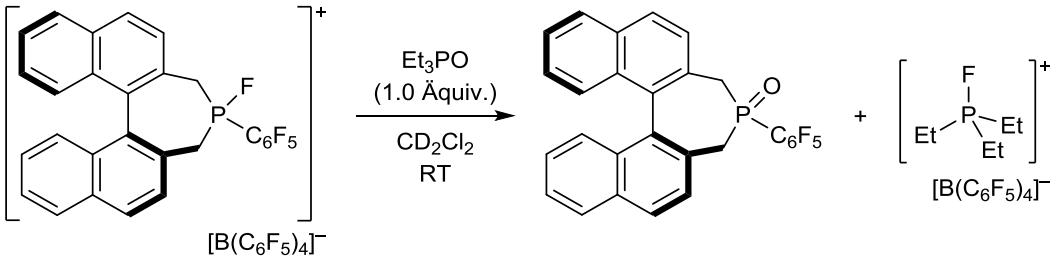
(*S*)-**155**

Abbildung 4.6: Molekülstruktur des Difluorphosphorans (*S*)-**155**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

[120] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallgr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 1776; b) R. R. Holmes, J. M. Holmes, R. O. Day, K. C. Kumara, Swamy, V. Chandrasekhar, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 153–169.

4.4 Bestimmung der LEWIS-Acidität der Fluorphosphoniumionen mithilfe berechneter FIA- und GEI-Werte

Neben den NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Analysen der neuen Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136**, (*S*)-**137** und (*S*)-**139** mit Binaphthylrückgraten wurde als ein weiterer charakteristischer Parameter der neuen LEWIS-Säuren auch deren LEWIS-Acidität bestimmt. Die bereits beschriebene GUTMANN–BECKETT-Methode[95] diente dabei als Ausgangspunkt (siehe Kapitel 2.2). Dafür wurde zunächst das C_6F_5-substituierte Phosphoniumion (*S*)-**136** mit Triethylphosphinoxid in CD_2Cl_2 versetzt (Gleichung 4.2). Die NMR-spektroskopische Analyse der Reaktionsmischung zeigte nicht das erwartete Phosphonium-Phosphinoxid-Addukt, sondern die Bildung des oxidierten Dihydrophosphepins (*S*)-**156** und des Triethylfluorphosphoniumions (**157**). Ein solcher Fluor-Sauerstoff-Austausch wurde auch bei anderen Fluorphosphoniumionen, die der GUTMANN–BECKETT-Methode unterworfen worden waren, beobachtet.[60,121] Ebenfalls stellte sich das Phosphoniumion (*S*)-**139** als ungeeignet für dieses Verfahren heraus, sodass das Phosphinoxid (*S*)-**152** sowie das Difluorphosphoran (*S*)-**155** beobachtet wurden (nicht gezeigt).



Gleichung 4.2: Fluor-Sauerstoff-Austausch beim Fluorphosphoniumion (*S*)-**136** mit Et_3PO.

Neben der GUTMANN–BECKETT-Methode[95] etablierten sich zwei weitere NMR-spektroskopische Verfahren zur Abschätzung der LEWIS-Acidität (Abbildung 4.7). Alle drei Verfahren basieren auf einer LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung der zu untersuchenden LEWIS-Säure mit einem bestimmten Donor, der als NMR-spektroskopische Sonde dient. Durch die Adduktbildung entstehen signifikante Veränderungen der chemischen Verschiebung von charakteristischen Signalen der LEWIS-Base. So wird *trans*-Crotonaldehyd bei der Methode von CHILDS verwendet (Abbildung 4.7, mittig).[122] Eine anschließende ^{1}H-NMR-spektroskopische Analyse des Addukts – mit besonderem Augenmerk auf das Proton in β-Position

[121] a) M. H. Holthausen, R. R. Hiranandani, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2016–2021; b) J. H. W. LaFortune, K. M. Szkop, F. E. Farinha, T. C. Johnstone, S. Postle, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11411–11419. Für die erfolgreiche Anwendung der GUTMANN–BECKETT-Methode am Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3P]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) siehe: c) Lit. [58].

[122] a) R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808; b) R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.

zur Carbonylgruppe – lässt eine Aussage über die Stärke einer LEWIS-Säure im Vergleich zu einem Referenzsystem zu.[123] Allerdings kommt es je nach Aufbau und molekularer Struktur der LEWIS-Säure häufig zu Überlagerungen der Protonensignale. Eine Alternative stellte die Arbeitsgruppe HILT durch den Einsatz des monodeuterierten Chinolizidins oder deuterierten Pyridins vor, wodurch die Auswertung der Signale durch ^{2}H-NMR-Spektroskopie erheblich vereinfacht wird (Abbildung 4.7, rechts).[124]

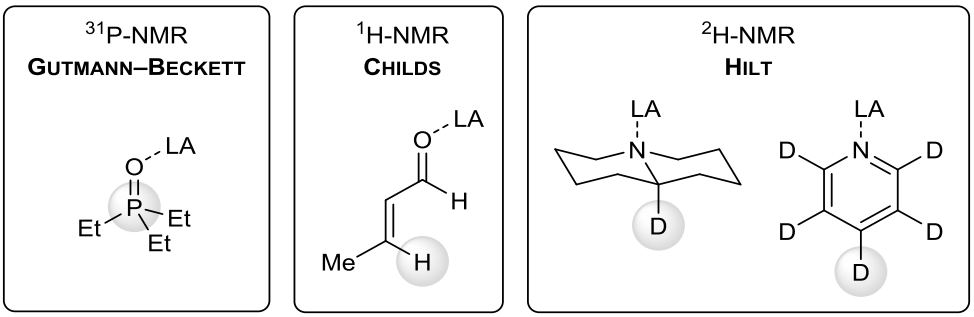


Abbildung 4.7: Etablierte NMR-spektroskopische Methoden zur LEWIS-Aciditätsbestimmung.

Die Gruppe STEPHAN berichtete bereits für anhand ihr typisches Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**), dass die CHILDS-Methode für solche Systeme ungeeignet ist.[58] Nach erfolgter Zugabe des Crotonaldehyds zu **33** wurde eine komplexe Reaktionsmischung nicht weiter charakterisierter Nebenprodukte erhalten (nicht gezeigt).[125] Daher wurde sich der HILT-Methode unter Nutzung kommerziell erhältlichen deuterierten Pyridins zugewendet. Einleitende Untersuchungen mit **33** und (undeuteriertem) Pyridin wiesen jedoch eine Zersetzung des Phosphoniumions auf (für den Einfluss von LEWIS-Basen auf **33** siehe Kapitel 5.2). Eine Adduktbildung wurde nicht beobachtet. Anhand dieser Ergebnisse wurde auf einen Versuch mit den chiralen Fluorphosphoniumionen verzichtet.

Da NMR-spektroskopische Methoden mit Donoren zur Bestimmung der LEWIS-Acidität nicht erfolgreich waren, wurden quantenchemische Methoden in Betracht gezogen. Eine Möglichkeit stellt die Fluoridionenaffinität (FIA) dar, die von BARTLETT und Mitarbeitern eingeführt wurde.[126] Die FIA klassifiziert dabei die Stärke einer LEWIS-Säure durch die

[123] Für widersprüchliche Resultate der LEWIS-Acidität einiger Borane bestimmt mit der GUTMANN–BECKETT- und CHILDS-Methode siehe: a) G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691; b) T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022; c) G. C. Welch, L. Cabreara, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wie, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.

[124] a) G. Hilt, F. Pünner, J. Möbus, V. Naseri, M. A. Bohn, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5962–5966; b) G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7071–7075.

[125] Für die Zersetzung des Phosphoniumions $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) in Gegenwart von Ketonen siehe: a) M. Vogler, L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, *Organometallics* **2018**, *37*, 3303–3313; b) Lit. [62].

[126] Für die grundlegende Arbeit der Fluoridionanaffinität siehe: a) T. E. Mallouk, G. L. Rodenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173. Für ausgewählte Beispiele siehe: b) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J.*

Enthalpieveränderung, die durch die Koordination der LEWIS-Säure durch ein Fluoridion entsteht. Das Fluoridion ist aufgrund seiner hohen Basizität, geringeren Größe und bekannten Fähigkeit der Adduktbildung mit verschiedenen LEWIS-Säuren, dafür prädestiniert. Allerdings hängt wie in den NMR-spektroskopischen Verfahren auch bei der quantenchemischen Berechnung der FIA-Werte die Acidität der LEWIS-Säure von der eingesetzten LEWIS-Base ab. Eine Methode, die gänzlich ohne eine Korrelation mit einer Base auskommt, ist die Bestimmung des globalen Elektrophilieindexes (GEI).[127] Der berechnete GEI-Wert ist ein Maß für die Fähigkeit eines Moleküls, Elektronen aufzunehmen, wodurch sich verschiedene LEWIS-Säureklassen besser miteinander vergleichen lassen. Die Gruppe um STEPHAN bestimmte bereits für eine Vielzahl von Boranen und Fluorphosphoniumionen die FIA- und GEI-Werte.[128] Beide Werte ermöglichen somit einen Vergleich der neuen Phosphoniumionen mit den bereits bewährten Kationen. Die quantenchemischen Berechnungen wurden auf der Basis von MP2/def2-TZVPP//BP86/def2-TZVP von LAFORTUNE aus der Arbeitsgruppe STEPHAN durchgeführt (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Berechnete FIA- und GEI-Werte für (*S*)-**136**, (*S*)-**137**, (*S*)-**139**, achiraler Fluorphosphoniumionen und $B(C_6F_5)_3$.[a]

Eintrag	LEWIS-Säure	FIA ($kJ \cdot mol^{-1}$)	GEI (eV)
1	(*S*)-**136**	688.6	2.555
2	(*S*)-**137**	649.6	2.080
3	(*S*)-**139**	631.8	1.934
4[b]	$[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**)	779.3	3.622
5[b]	$[Ph(C_6F_5)_2PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	742.0	3.187
6[b]	$[Ph_2(C_6F_5)PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	700.1	2.820
7[b]	$[Ph_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	656.3	2.455
8[b]	$B(C_6F_5)_3$ (**4**)	452.6	1.408

[a] Berechnet anhand MP2/def2-TZVPP//BP86/def2-TZVP. [b] FIA- und GEI-Werte von Lit.: [107].

Die berechneten FIA- und GEI-Werte der neuen Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136**, (*S*)-**137** und (*S*)-**139** (Einträge 1–3) bestätigen den erwarteten Trend der Abnahme der LEWIS-Acidität durch den Austausch der elektronenziehenden C_6F_5-Gruppen am Phosphoratom mit

Fluorine Chem. **2000**, *101*, 151–153; c) H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.

[127] Für grundlegende Arbeiten zum globalen Elektrophilieindexes siehe: a) A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell, *Proc. Natl. Acad. U. S. A.* **1998**, *95*, 11578–11583; b) R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924; Für einen Überblick zum GEI siehe: c) P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065–2091.

[128] a) J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156–18162; b) Lit. [107]; c) Lit. [121b].

einem Phenylsubstituenten (Einträge 4–7). Dabei sind die FIA- und GEI- Werte des axial-chiralen, C_6F_5-substituierten (*S*)-**136** mit 688.6 kJ·mol^{-1} und 2.555 eV nur leicht geringer als die berechneten Werte für $[Ph_2(C_6F_5)PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (Einträge 1 und 6). Erwartungsgemäß wurden niedrigere Werte für das phenylsubstituierte Phosphoniumion (*S*)-**137** mit 649.6 kJ·mol^{-1} und 2.080 eV ermittelt, die im Bereich des triphenylsubstituierten Fluorphosphoniumions $[Ph_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ liegen (Einträge 2 und 7). Die geringste LEWIS-Acidität der betrachteten Fluorphosphoniumionen wurde für (*S*)-**139** mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Binaphthylrückgrat ermittelt (Eintrag 3). Durch die Berechnungen wurden jedoch für aller hier synthetisierten Fluorphosphoniumionen eine höhere LEWIS-Acidität im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) festgestellt (Eintrag 8). Damit scheinen die neuen Fluorphosphoniumionen auch vielversprechende Kandidaten für die $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Reaktionen wie etwa der Carbonylhydrosilylierung zu sein.

4.5 Fazit

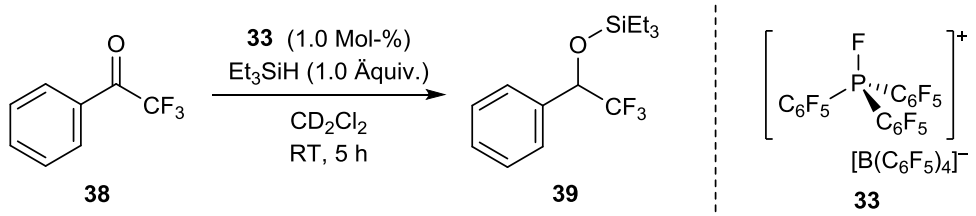
Mit der Synthese von (*S*)-**136** und (*S*)-**137** sowie dem sterisch anspruchsvolleren Vertreter (*S*)-**139** mit einem 3,3'-diphenylsubstituiertem Binaphthylrückgrat gelang erstmals der Zugang zu axial-chiralen Fluorphosphoniumionen. Entscheidend dafür war die Synthese der entsprechenden Dihydrophosphepine ausgehend vom kommerziell erhältlichen (*S*)-BINOL. Neben den NMR-spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen wurde den elektrophilen Phosphorkationen eine hohe LEWIS-Acidität mithilfe quantenchemischer Berechnungen der FIA- und GEI-Werte attestiert. Im folgenden Kapitel wird der Einsatz dieser Phosphor-LEWIS-Säuren als Katalysatoren in der Carbonylhydrosilylierung untersucht.

5 VERWENDUNG DER FLUORPHOSPHONIUMIONEN IN DER HYDROSILYLIERUNG

Basierend auf der erfolgreichen Darstellung axial-chiraler Fluorphosphoniumionen beschäftigt sich dieses Kapitel mit der Anwendung dieser Vertreter in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen.[129] Unerwartete Resultate der Reduktion veranlassten eine NMR-spektroskopische Untersuchung des angenommenen Mechanismus der phosphoniumionvermittelten Carbonylhydrosilylierung.[101]

5.1 Einleitende Untersuchungen

2015 veröffentlichten STEPHAN, GRIMME und Mitarbeiter die Hydrosilylierung von Ketonen und Iminen katalysiert durch das stark elektrophile Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**).[64] So wurde das CF_3-substituierte Keton **38** mit Et_3SiH unter Verwendung von 1.0 Mol-% an **33** zum Silylether **39** umgesetzt (Gleichung 5.1).[62]

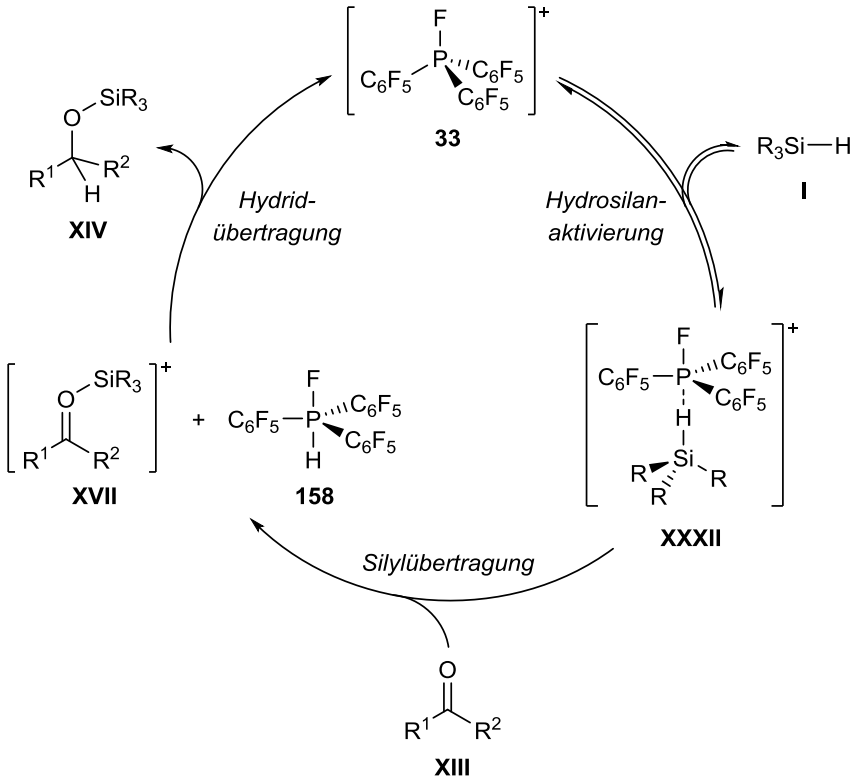


Gleichung 5.1: Reduktion des Ketons **38** in Gegenwart des Fluorphosphoniumions **33** nach STEPHAN und GRIMME.

Auf der Grundlage vor allem quantenchemischer Berechnungen für Acetophenon (**7**) als Substrat und **33** als Katalysator schlugen die Autoren einen dreistufigen Mechanismus für die Hydrosilylierung von Ketonen vor, der große Ähnlichkeiten zur $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Carbonylhydrosilylierung aufweist (Schema 5.1).[64] Dieser angenommene Katalysecyclus beginnt mit einer reversiblen Si–H-Bindungsaktivierung des Hydrosilans **I** durch das Fluorphosphoniumion **33**, woraus über eine η^1-Koordination das Addukt **XXXII** gebildet wird (**33** + **I** ⇌ **XXXII**). Eine konzertierte Übertragung der Silylgruppe auf das LEWIS-basische Carbonylsauerstoffatom des Ketons **XIII** und des Hydrids auf das elektrophile Phosphoratom liefern das Silylcarboxoniumion **XVII** und die neutrale Phosphorspezies $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**,

[129] Die Anwendung des Phosphoniumions (*S*)-**136** in der Hydrosilylierung erfolgte teilweise in Zusammenarbeit mit VITTORIO BONETTI im Rahmen seiner Bachelorarbeit im Arbeitskreis OESTREICH. V. Bonetti, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2017**.

XXXII + **XIII** → **XVII** + **158**). Durch eine anschließende Hydridübertragung von **158** auf das Silylcarboxoniumion **XVII** wird der Silylether **XIV** gebildet und das Phosphoniumion **33** zurückerhalten (**XVII** + **158** → **XIV** + **33**).



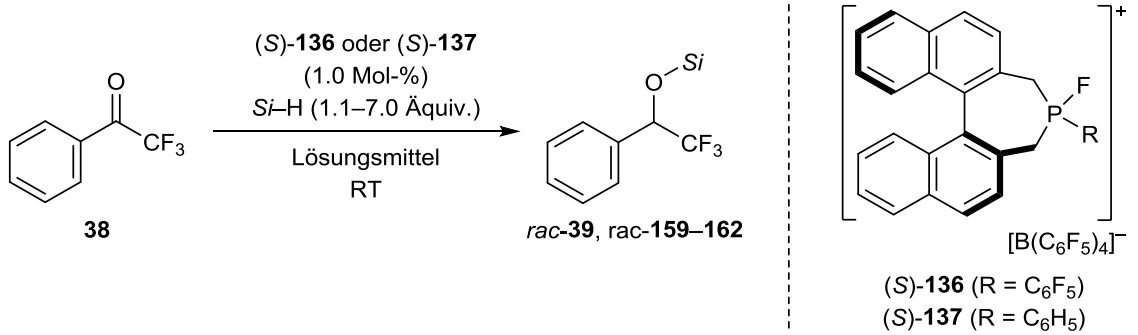
Schema 5.1: Vorgeschlagener Mechanismus der fluorphosphoniumionkatalysierten Carbonylhydrosilylierung nach STEPHAN und GRIMME.[64] Das Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$ ist übersichtshalber nicht gezeigt.

Eine asymmetrische Variante der fluorphosphoniumionkatalysierten Hydrosilylierung erfordert daher ein chirales Analogon von **158**, welches im enantioselektivitätsbestimmenden Schritt, der Hydridübertragung auf das Silylcarboxoniumion **XVII**, durch seine chirale Umgebung eine Stereoinduktion bewirken sollte.

Nun wurde das Potential der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136**, (*S*)-**137** und (*S*)-**139** in der asymmetrischen Carbonylhydrosilylierung getestet. Dafür wurde zunächst der Schwerpunkt auf (*S*)-**136** und (*S*)-**137** mit unsubstituiertem Binaphthylrückgrat gelegt. Aufgrund seiner bereits gezeigten Eignung in der Reduktion katalysiert durch **33** (siehe Gleichung 5.1) sowie einer möglichen ^{1}H- und ^{19}F-NMR-spektroskopischen Reaktionsverfolgung wurde das Keton **38** als Testsubstrat gewählt. Mit dem Einsatz von 1.0 Mol-% des C_6F_5-substituierten Kations (*S*)-**136** sowie einem geringen Überschuss an Et_3SiH (1.1 Äquiv.) in geeigneten Lösungsmitteln wie 1,2-$F_2C_6H_4$, C_6H_6 und CH_2Cl_2 wurde das Keton **38** zur Reaktion gebracht (Tabelle 5.1, Einträge 1–3). Eine Umsetzung zum entsprechenden Silylether *rac*-**39** wurde in allen drei Fällen beobachtet, auch wenn der höchste Umsatz von

91% erst nach 70 h in CH_2Cl_2 erreicht wurde (Eintrag 3). Eine Enantioinduktion am Silylether wurde jedoch nicht detektiert. Durch eine geringfügige Erhöhung auf 1.2 Äquivalente des Hydrosilans wurde ein vollständiger Umsatz bereits nach 6 h in CD_2Cl_2 festgestellt (Eintrag 4). Der Silylether *rac*-**39** wurde in 60% Ausbeute, allerdings erneut mit 0% *ee* isoliert. Bemerkenswerterweise katalysiert auch das weniger LEWIS-acide phenylsubstituierte Phosphoniumion (*S*)-**137** unter den gleichen Reaktionsbedingungen die Hydrosilylierung von **38** und lieferte *rac*-**39** in 73% Ausbeute; ein Enantiomerenüberschuss wurde ebenfalls nicht erhalten (Eintrag 5).

Tabelle 5.1: Reduktion des Ketons **38** durch die Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137**.[a]

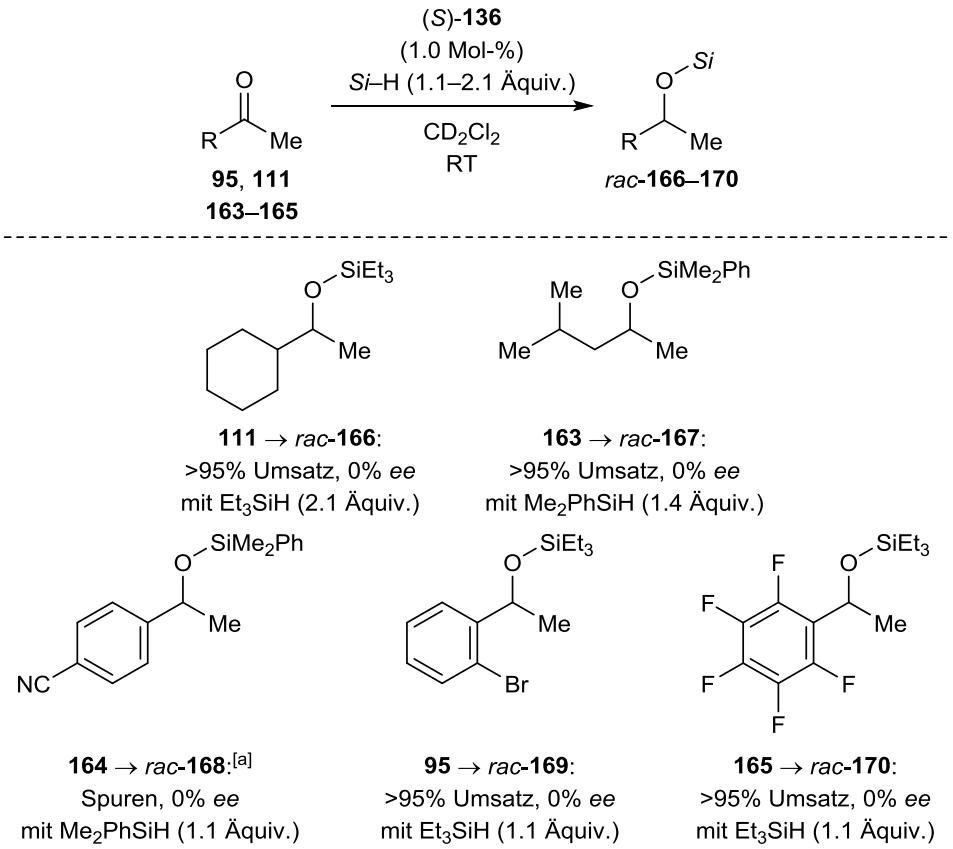


Eintrag	*Si*–H (Äquiv.)	LEWIS-Säure	Lösungsmittel	Zeit [h]	Silylether	Umsatz [%][b]	*ee* [%][c]
1	Et_3SiH (1.1)	(*S*)-**136**	1,2-$F_2C_6H_4$	70	*rac*-**39**	70%[d]	0
2	Et_3SiH (1.1)	(*S*)-**136**	C_6H_6	70	*rac*-**39**	85%[d]	0
3	Et_3SiH (1.1)	(*S*)-**136**	CH_2Cl_2	70	*rac*-**39**	91%[d]	0
4	Et_3SiH (1.2)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	6	*rac*-**39**	>95%[e] (60)	0
5	Et_3SiH (1.2)	(*S*)-**137**	CD_2Cl_2	6	*rac*-**39**	>95%[e] (73)	0
6[f]	Et_3SiH (7.0)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	5	*rac*-**39**	>95%[e]	0
7	Me_2PhSiH (1.2)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	4	*rac*-**159**	>95%[e] (92)	0
8	$MePh_2SiH$ (1.2)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	2	*rac*-**160**	>95%[e] (51)	0
9	Ph_2SiH_2 (1.2)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	2	*rac*-**161**	>95%[e] (12)	0
10	$PhSiH_3$ (1.2)	(*S*)-**136**	CD_2Cl_2	24	*rac*-**162**[g]	>95%[e] (57)	0

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 5 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Isolierte Ausbeute nach Aufreinigung durch Flashchromatographie in Klammern. [c] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. [d] Der Umsatz wurde mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots aus der Reaktionslösung bestimmt. [e] Der Umsatz wurde mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt. [f] Mit 5.0 Mol-% von (*S*)-**136**. [g] *rac*-**162** wurde als freier Alkohol nach Hydrolyse des Silylethers während der Flashchromatographie isoliert.

Eine erhöhte Katalysatorbeladung sowie eine Steigerung der Hydrosilanmenge hatte keinen Einfluss auf die Enantioselektivität, jedoch wurde auch keine Desoxygenierung und Hydrodefluorierung von **38** beobachtet, wie es für $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) als Katalysator beschrieben worden war (Eintrag 6).[62] Anschließend wurden verschiedene Hydrosilane getestet. Während durch die Verwendung von Me_2PhSiH nach 4 h der entsprechende Silylether *rac*-**159** in 92% Ausbeute erhalten wurde (Eintrag 7), wurde eine weitere Verkürzung der Reaktionszeit auf 2 h durch den Einsatz von $MePh_2SiH$ möglich (Eintrag 8). Der Silylether *rac*-**160** wurde in 51% Ausbeute isoliert. Sowohl *rac*-**159** als auch *rac*-**160** wiesen keine Enantiomerenüberschüsse auf. Auch durch den Einsatz des Dihydrosilans Ph_2SiH_2 wurde nach 2 h ein vollständiger Umsatz des Ketons **38** detektiert; *rac*-**161** wurde lediglich als racemischer Silylether erhalten (Eintrag 9). Eine längere Reaktionszeit von 24 h war bei Verwendung des Trihydrosilans $PhSiH_3$ vonnöten (Eintrag 10). Nach Hydrolyse des Silylethers während der Aufreinigung mittels Flashchromatographie an Kieselgel wurde der Alkohol *rac*-**162** in 57% als racemisches Gemisch erhalten.

Nachdem zwar Bedingungen für einen vollständigen Umsatz zum Silylether gefunden waren, eine enantioselektive Reduktion des Ketons **38** aber nicht stattfand, wurden die prochiralen, alkyl- und arylsubstituierten Ketone **95**, **111** und **163**–**165** der Hydrosilylierung mit (*S*)-**136** als Katalysator unterworfen (Schema 5.2).



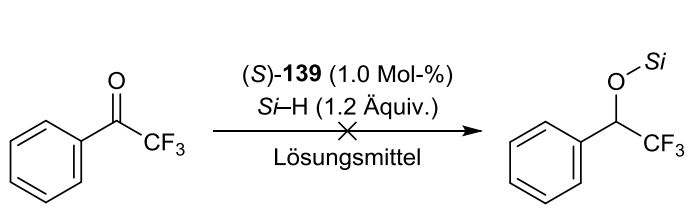
Schema 5.2: Hydrosilylierung von alkyl- und arylsubstituierten Ketonen katalysiert durch das Phosphoniumion (*S*)-**136**. [a] Mit 3.0 Mol-% von (*S*)-**136**.

Die alkylsubstituierten Ketone **111** und **163** wurden dabei erfolgreich zu den entsprechenden Silylethern *rac*-**166** und *rac*-**167** umgesetzt, ein Enantiomerenüberschuss wurde jedoch nicht beobachtet. Das cyanosubstituierte Acetophenonderivat **164** ließ sich auch durch eine erhöhte Katalysatorladung von 3.0 Mol-% nur in Spuren hydrosilylieren (**164** → *rac*-**168**). Des Weiteren wurden lediglich die racemischen Reduktionsprodukte *rac*-**169** und *rac*-**170** für die halogenierten Acetophenonderivate **95** und **165** erhalten. Während der Untersuchung zeigte sich, dass Acetophenon (**7**) sowie Acetophenonderivate mit elektronenreichen Substituenten nicht zu den entsprechenden Silylethern, sondern zum desoxygenierten Produkt und Hexaethyldisiloxan umgesetzt wurden (nicht gezeigt). Dies ist insofern interessant, da die Berechnungen von STEPHAN und GRIMME zum angenommenen Mechanismus auf Acetophenon (**7**) basieren.[62] Die Autoren berichteten allerdings in einer separaten Arbeiten im gleichen Jahr auch über die fluorphosphoniumionvermittelte Desoxygenierung von Ketonen wie **7** erneut gestützt auf quantenchemischen Berechnungen.[62]

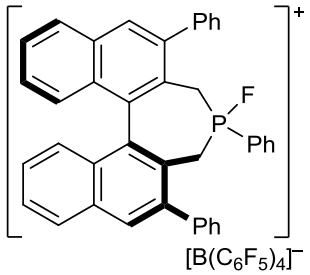
Zwar wiesen die pentafluorphenyl- sowie phenylsubstituierten Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** katalytische Aktivität in der Carbonylhydrosilylierung auf, eine erhoffte asymmetrische Reduktion blieb aber aus. In der Hoffnung auf eine Stereoinduktion mit dem sterisch anspruchsvolleren Fluorphosphoniumion (*S*)-**139** aufgrund des 3,3'-diphenylsubstituierten Binaphthylrückgrats wurde sich erneut der Reduktion des CF_3-substituierten Ketons **38** zugewendet (Tabelle 5.2).

Gemäß den zuvor für (*S*)-**137** optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 5.1, Eintrag 5) wurde in Gegenwart von 1.0 Mol-% des diphenylsubstituierten Phosphoniumions (*S*)-**139** das Keton **38** mit 1.2 Äquivalenten Et_3SiH versetzt (Tabelle 5.2, Eintrag 1). Eine NMR-spektroskopische Analyse des Reaktionsgemischs nach 6 h zeigte keinen Umsatz des Ketons **38**, obwohl (*S*)-**139** noch unverändert in der Reaktionsmischung vorlag. Eine erhöhte Reaktionstemperatur von 80°C und der damit notwendige Lösungsmittelwechsel zu ClC_6D_5 brachte keine Veränderung; ein Umsatz wurde nicht festgestellt (Eintrag 2). Möglicherweise ist das Phosphoniumion (*S*)-**139** nun aufgrund der gestiegenen Raumerfüllung nicht mehr in der Lage, sterisch anspruchsvolle Hydrosilane zu aktivieren. Ähnliche Beobachtungen wurden auch mit dem diphenylsubstituierten Boran (*S*)-**66** festgestellt, das nur noch mit einigen Di- und Trihydrosilanen eine Wechselwirkung einging (siehe Kapitel 3.1.2). Daher wurden Et_2SiH_2, Ph_2SiH_2 sowie $PhSiH_3$ getestet (Einträge 3–5). Ein Umsatz des Ketons **38** wurde in keinem der drei Fällen festgestellt.

Tabelle 5.2: Versuche zur Reduktion des Ketons **38** mit (*S*)-**139**.[a]



38 **39**, **161**, **162**, **171**

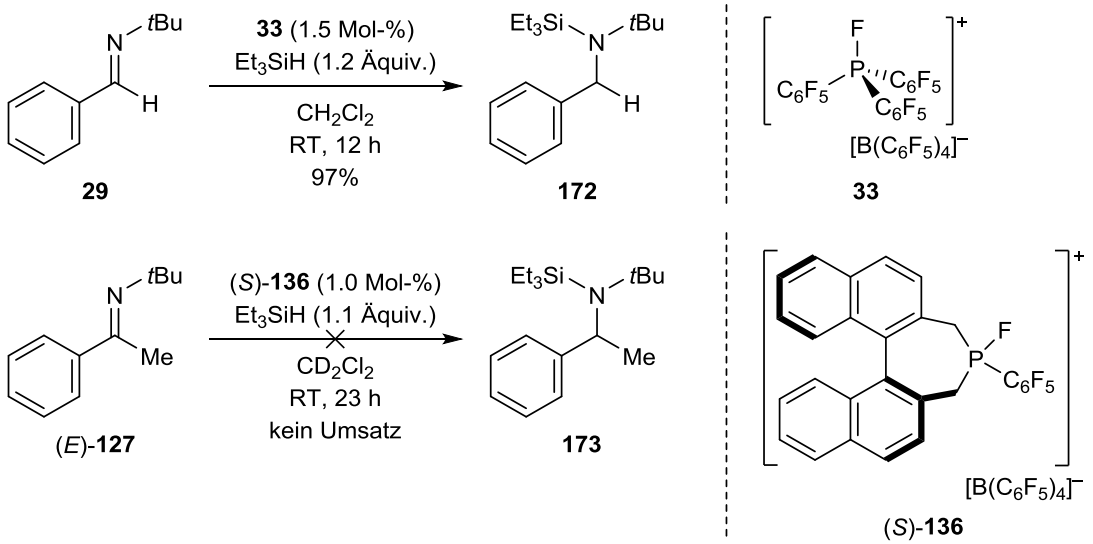


(*S*)-**139**

Eintrag	*Si*–H	Lösungsmittel	Temp.	Zeit [h]	Silylether	Umsatz [%][b]	*ee* [%][c]
1	Et_3SiH	CD_2Cl_2	RT	6	**39**	–	–
2[d]	Et_3SiH	ClC_6D_5	80°C	5	**39**	–	–
3	Et_2SiH_2	CD_2Cl_2	RT	2	**171**	–	–
4	Ph_2SiH_2	CD_2Cl_2	RT	2	**161**	–	–
5	$PhSiH_3$	CD_2Cl_2	RT	2	**162**	–	–

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 5 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse. [c] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. [d] Die Reaktion wurde in einem NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil durchgeführt.

Als weitere Substratklasse wurden strukturverwandte Imine getestet, die mit $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) ebenfalls erfolgreich hydrosilyliert wurden. So ließ sich das *N*-*tert*-butylgeschützte Aldimin **29** mit Et_3SiH zum *N*-silylierten Amin **172** umsetzen (Schema 5.3, oben).[64] In Anlehnung an die berichtete Reduktion des Aldimins **29** wurde das ähnliche *N*-*tert*-butylsubstituierte Ketimin (*E*)-**127** in Gegenwart von (*S*)-**136** mit Et_3SiH versetzt (Schema 5.3, unten). Ein Umsatz zum entsprechenden *N*-silylierten Amin **173** wurde nicht beobachtet. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten nach zwei Stunden bereits eine vollständige Zersetzung des Phosphoniumions (*S*)-**136** zu verschiedenen nicht charakterisierten, phosphorhaltigen Nebenprodukten. Auch eine weitere Untersuchung der *N*-phenyl, *N*-mesityl- und *N*-diisopropylphenylsubstituierten Ketimine (*E*)-**123**, (*E*)-**125** und (*E*)-**126** unter den gleichen Reaktionsbedingungen blieb erfolglos; eine Umsetzung wurde in keinem Fall festgestellt (nicht gezeigt). Somit scheinen Ketimine vermutlich aufgrund ihres stark basischen Stickstoffatoms ungeeignet für Umsetzungen mit dem Fluorphosphoniumion (*S*)-**136** zu sein. Die Fluorphosphoniumionen (*S*)-**137** sowie (*S*)-**139** wurden aufgrund dieser Resultate nicht in der Iminhydrosilylierung getestet.



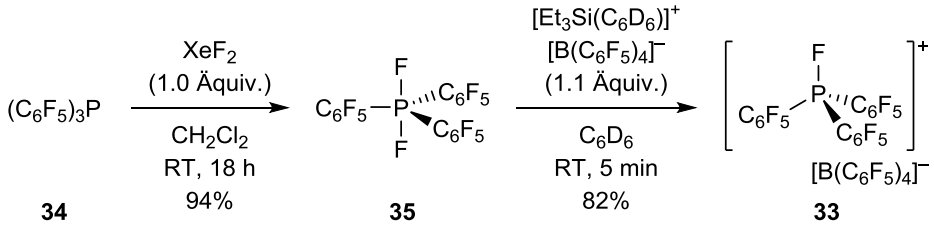
Schema 5.3: Hydrosilylierung des Aldimins **29** nach STEPHAN und GRIMME (oben) und versuchte enantioselektive Reduktion des Ketimins **173** mit (*S*)-**136** (unten).

5.2 Mechanistische Untersuchungen zur Carbonylhydrosilylierung

Während mit dem sterisch anspruchsvolleren Fluorphosphoniumion (*S*)-**139** keine Carbonylhydrosilylierung beobachtet wurde, vermittelten (*S*)-**136** und (*S*)-**137** durchaus die Reduktion verschiedener Ketone. Die Silylether wurden jedoch ohne einen Enantiomerenübschuss erhalten. Neben der ausgebliebenen Enantioinduktion[130] sind Unstimmigkeiten bei der Substratbreite aufgetreten. So wurde eine Desoxygenierung zum Beispiel an Acetophenon (**7**) beobachtet, obwohl der vorgeschlagene Mechanismus[53,131] die Bildung des Silylethers nahe legte.[64] Daraufhin wurden NMR-spektroskopische sowie experimentelle Untersuchungen zur fluorphosphoniumionkatalysierten Carbonylhydrosilylierung mit dem ursprünglichen Katalysator **33** unternommen. Das Fluorphosphoniumion wurde dafür zunächst nach literaturbekannter Vorschrift aus dem Tris(pentafluorphenyl)phosphin (**34**) dargestellt (Schema 5.4).[58] Durch eine Oxidation des Phosphins (**34**) mit Xenondifluorid wurde das Difluorphosphoran **35** in 94% Ausbeute erhalten. Eine nachfolgende Fluoridabstraktion durch das lösungsmittelstabilisierte Silyliumion $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ lieferte das Fluorphosphoniumion **33**.

[130] Die BERRY-Pseudorotation (bzw. Turnstile-Rotation) der entsprechenden, neutralen Phosphorhydridspezies ausgehend von (*S*)-**136** und (*S*)-**137** kann jeweils zur Bildung verschiedener Diastereomere führen. Diese können mit unterschiedlichen Reaktionsraten reagieren und zu variierenden Enantiomerenüberschüssen führen. Für die BERRY-Pseudorotation an $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**) siehe: Lit. [131]. Für einen Vergleich der BERRY-Pseudorotation und der Turnstile-Rotation siehe: I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288–296.

[131] A. Kostenko, R. Dobrovetsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 318–322.



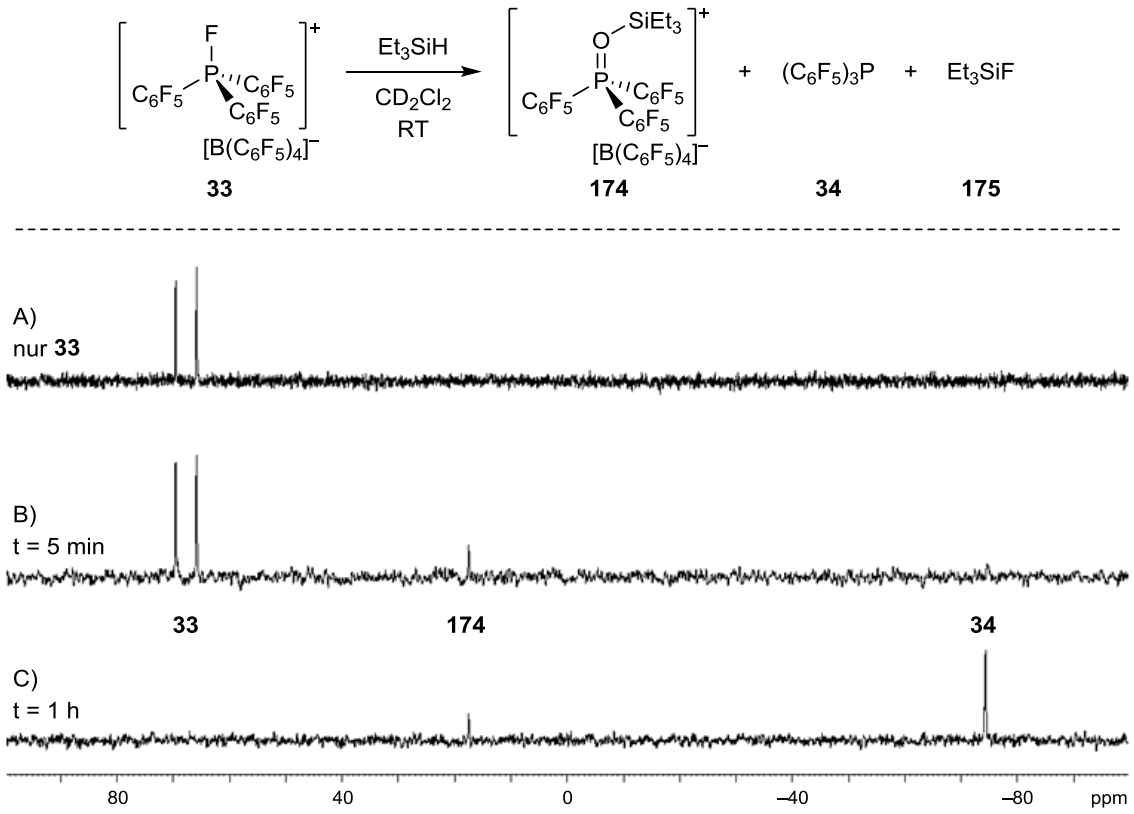
Schema 5.4: Darstellung des Fluorphosphoniumions **33** ausgehend vom Phosphin **34**.

Zunächst wurde der Stabilität des Fluorphosphoniumions **33** in Gegenwart des betrachteten Ketons und Hydrosilans untersucht. Während die Arbeitsgruppe STEPHAN bereits beschrieb, dass **33** durch Acetophenon (**7**) unter Bildung einer komplexen Reaktionsmischung zersetzt wird,[62] wurde in Gegenwart des CF_3-substituierten Ketons **38** NMR-spektroskopisch auch nach mehreren Stunden keine Zersetzung von **33** nachgewiesen.[132] Ein anderes Bild ergab sich hingegen für das Fluorphosphoniumion in Mischung mit einem Hydrosilan (Schema 5.5). Eine 1:1-Mischung von **33** und Et_3SiH zeigte bereits nach 5 min Anzeichen eines Zersetzungsprodukts (Schema 5.5, B). Zusätzliches Hydrosilan (10 Äquiv.) führte zu einer vollständigen Zersetzung von **33** nach 1 h (Schema 5.5, C). Die resultierende komplexe Reaktionsmischung bestand aus dem Siloxyphosphoniumion **174**, Tris(pentafluorphenyl)phosphin (**34**) und Triethylfluorsilan (**175**) sowie Spuren unbekannter, fluorhaltiger Nebenprodukte. Während kleine Mengen der Nebenprodukte **174**[133] und **34**[131] zuvor in ähnlichen Reaktionen mit **33** festgestellt wurden, steht die vollständige Zersetzung von **33** durch Hydrosilan im Widerspruch zum in der Literatur beschriebenen Verhalten.[58,65] STEPHAN und Mitarbeiter schlossen aufgrund einer beobachteten Signalverbreiterung des siliciumgebunden Wasserstoffatoms im ^{1}H-NMR-Spektrum auf eine Koordinierung des Hydrosilans an das Phosphoniumion **33**.[134] Die Verbreiterung des Si–H-Signals wurde zwar innerhalb der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche auch im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachtet, allerdings zeigten die heteronuklearen ^{31}P{^{1}H}- sowie ^{19}F{^{1}H}-NMR-Spektren klar eine Zersetzung des Kations **33**.

[132] Signifikante Änderungen der chemischen Verschiebungen von sowohl **33** als auch von **38**, verursacht durch eine mögliche Koordination der Carbonylverbindung an die LEWIS-Säure, wurden nicht beobachtet.

[133] T. vom Stein, M. Pérez, R. Dobrovetsky, D. Winkelhaus, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10316–10320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10178–10182.

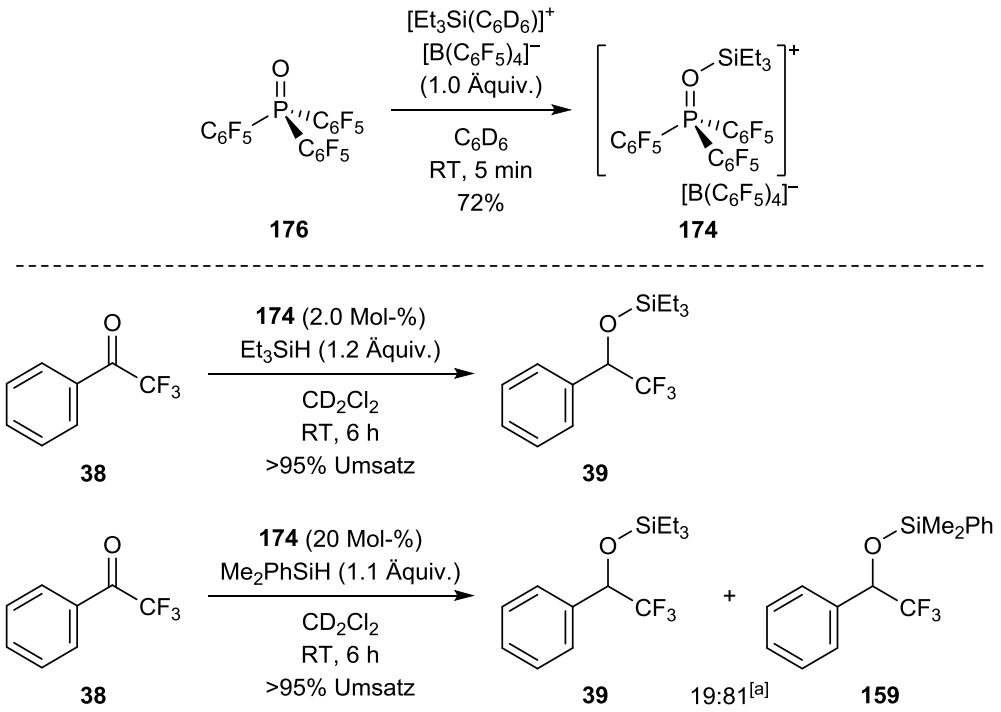
[134] Für ein Beispiel der Verminderung der $^3J_{H,H}$-Kopplung des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms des Hydrosilans durch eine Koordinierung zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) siehe: Lit. [30a].



Schema 5.5: Zersetzung von **33** in Gegenwart von Et_3SiH. Das Experiment wurde in einem NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil durchgeführt. Ausschnitte der $^{31}P\{^1H\}$-NMR-Spektren (283 MHz, CD_2Cl_2) während des Reaktionsverlaufs: A) nur **33**; B) **33** und Et_3SiH (1:1 Äquiv.) nach 5 min; C) **33** und Et_3SiH (1:10 Äquiv.) nach 1 h.

Eine mögliche Erklärung für die Quelle des Sauerstoffatoms im entstandenen Siloxyphosphoniumion **174** wurde von KOSTENKO und DOBROVETSKY geliefert.[131] Durch quantenchemische Berechnungen zeigten die Autoren, dass das postulierte Intermediat $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**, siehe Schema 5.1) zum Phosphin $(C_6F_5)_3P$ (**34**) unter Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) zerfallen kann. Das so entstandene HF kann daraufhin durch Reaktion mit Si–OH-Gruppen des Glasgefäßes H_2O freisetzen, welches damit als Sauerstofflieferant fungiert.

Um eine mögliche katalytische Aktivität des gebildeten Siloxyphosphoniumions **174** in der Carbonylhydrosilylierung auszuschließen, sollte **174** über einen alternativen Syntheseweg dargestellt und anschließend in katalytischen Mengen unter den Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung eingesetzt werden (Schema 5.6). Dazu wurde Tris(pentafluorphenyl)-phosphinoxid (**176**) nach einer Vorschrift von STEPHAN mit dem lösungsmittelstabilisierten Silyliumion $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ versetzt.[133] Das resultierende phosphinoxidstabilisierte Silyliumion **174** wurde als weißer Feststoff in 72% Ausbeute isoliert (Schema 5.6, oben).



Schema 5.6: Darstellung von **174** (oben) sowie dessen Anwendung in der Hydrosilylierung des Ketons **38** (mittig und unten). Die Hydrosilylierungsexperimente wurden in einem NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil durchgeführt. [a] Das Verhältnis wurde mittels $^{19}F\{^1H\}$-NMR-Spektroskopie bestimmt.

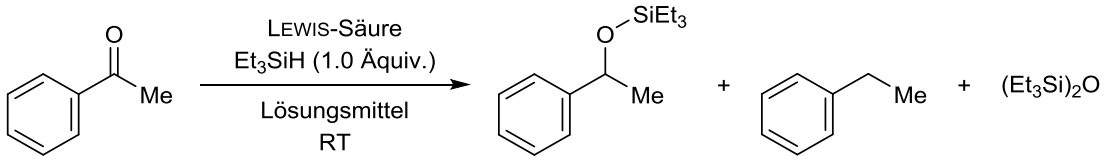
Anschließend wurden 2.0 Mol-% von **174** für die Reaktionsbedingungen der Carbonylhydrosilylierung verwendet (Schema 5.6, mittig). Überraschenderweise vermittelte **174** die Reduktion von **38**. Ein vollständiger Umsatz zum Silylether **39** wurde nach sechs Stunden festgestellt. Die Arbeitsgruppe um MÜLLER erforschte bereits eine Vielzahl verschiedener Siloxyphosphoniumionen und attestierte diesen Verbindungen mithilfe der GUTMANN–BECKETT-Methode eine ähnlich hohe LEWIS-Acidität wie dem Fluorphosphoniumion **33** (z.B.: $[Et_3SiOPEt_3]^+$ mit $\Delta\delta^{31}P$ von 42.4 ppm; $[(C_6F_5)_3PFOPEt_3]^+$ mit $\Delta\delta^{31}P$ von 40.4 ppm), weshalb diese durchaus zur Si–H-Bindungsaktivierung in der Lage sein könnten.[135] Des Weiteren könnte **174** in der gezeigten Carbonylhydrosilylierung auch als Silyltransferreagenz fungieren. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde **38** in einem weiteren Experiment mit Me_2PhSiH als Hydrosilan in Gegenwart von 20 Mol-% von **174** versetzt (Schema 5.6, unten). Die Silylether **39** und **159** wurden in einem Verhältnis von 19:81 erhalten, was den Silyltransfer von **33** auf die Carbonylgruppe bestätigt. Um auszuschließen, dass möglicherweise das in der Zersetzung von **33** gebildete $(C_6F_5)_3P$ (**34**, siehe Schema 5.5, oben) als Silyltransferreagenz reagiert, wie es jüngst GAGNÉ und Mitarbeiter für Arylphosphine

[135] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtmann, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.

beschrieben hatten,[136] wurde **34** zu einer Lösung des Triethylsilyliumions $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ gegeben (nicht gezeigt). Die Bildung eines Silyliumion-Phosphin-LEWIS-Paares wurde nicht beobachtet, stattdessen wurde eine komplexe Reaktionsmischung aufgrund der Zersetzung des Phosphins **34** erhalten.[137]

Die Experimente unter Verwendung des Siloxyphosphoniumions **174** bezeugen über dessen katalytische Aktivität hinaus, dass das Hydrosilan selbst als Hydridquelle für das Silylcarboxoniumion dienen kann. Ein ähnliches Szenario wäre auch für die fluorphosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung denkbar, in der bisher angenommen wird, dass das Hydrid von der neutralen Phosphorspezies **158** übertragen wird (siehe Schema 5.3). Um dies zu untersuchen, wurden weitere NMR-spektroskopische Experimente mit Acetophenon (**7**), dem Modellsubstrat für die quantenchemischen Berechnungen des Mechanismus,[64,131] und den Fluorphosphoniumionen **33** und (*S*)-**137** durchgeführt (Tabelle 5.3).

Tabelle 5.3: Reduktion von Acetophenon (**7**) mit verschiedenen Katalysatoren.



7 **26** **177** **178**

Eintrag	LEWIS-Säure (Mol-%)	Lösungsmittel	**26**:(**177**/**178**):**7**
1[a]	**33** (1.5)	CD_2Cl_2	0:1:1
2[a]	(*S*)-**137** (1.5)	CD_2Cl_2	0:1:1
3[b]	$[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (2.0)	Toluol	0:1:1
4[b]	$[Et_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (2.0)	Toluol	0:1:1
5[b]	$B(C_6F_5)_3$ (2.0)	Toluol	1:0:0

[a] Die Reaktionen wurden gemäß AAV 5 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). Die Verhältnisse wurden mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse bestimmt. [b] Lit. [30a].

In beiden Fällen lieferten die Reduktionen nicht den erwarteten Silylether **26**, sondern Ethylbenzol (**177**) und Hexaethyldisiloxan (**178**).[138] Mit 1.0 Äquivalenten an Et_3SiH wurde NMR-spektroskopisch jeweils eine 1:1 Mischung der Produkte der Desoxygenierung sowie verbliebendes Acetophenon (**7**) gefunden (Einträge 1 und 2). Die Bildung des Silylethers **26** blieb aus. Ein ähnliches Verhalten wurde durch PIERS in der trityl- und silyliumionkatalysierten Reduktion von Acetophenon (**7**) mit $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und $[Et_3Si]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

[136] A. Gudz, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Organometallics* **2017**, *36*, 4047–4053.
[137] Für die Darstellung von $[(Me_5C_6)_3Si–P(C_6F_5)_3]^+$, siehe: M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.
[138] Die Desoxygenierung von Acetophenon (**7**) mit **33** und Et_3SiH wurde bereits beschrieben in: Lit. [62].

beschrieben (Einträge 3 und 4), wohingegen mit $B(C_6F_5)_3$ (**4**) nur der Silylether **26** entstand (Eintrag 5).[30a] In den ersten beiden Fällen von PIERS dient eindeutig das Hydrosilan selbst als Hydridquelle, während im letzten Fall die Borhydridspezies als Reduktionsmittel agiert (siehe Kapitel 1.3). Der beobachtete Reaktivitätsunterschied beim Einsatz von $B(C_6F_5)_3$ und den Fluorphosphoniumionen spricht somit eher für eine silyliumionvermittelte Reaktion mit einem Hydrosilan als Hydridquelle im Falle von **33**.[139] Rückblickend erklärt dies ebenfalls die eingeschränkte Substratbreite der Hydrosilylierung mit (*S*)-**136** (siehe Schema 5.2). Während für die silyliumionkatalysierte Reduktion (elektronenreicher) Acetophenon- sowie Benzophenonderivate typischerweise eine Desoxygenierung[30a,55b] erfolgt und dies auch mit dem beobachteten Verhalten beim Einsatz von Fluorphosphoniumionen übereinstimmt,[62] zeigten MÜTHER und OESTREICH mittels eines ferrocenstabilisierten Silyliumions,[55c] dass zumindest elektronenarme Acetophenonderivate und alkylsubstituierte Ketone hydrosilyliert werden können. Diese elektronisch besonderen Substrate wurden auch durch den Einsatz der Fluorphosphoniumionen hydrosilyliert, was möglicherweise auf eine Beteiligung einer stabilisierten Silyliumions wie **174** hindeutet.

Quantenchemische Berechnungen von HEIDEN und LATHEM bezüglich einer thermodynamischen Hydriddonorstärke von Hauptgruppen-LEWIS-Säuren zeigten allerdings, dass die freie Enthalpie für die Übertragung eines Hydrids von $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**) mit 78±3 kcal·mol^{-1} etwas geringer ist als die von Et_3SiH mit 86±3 kcal·mol^{-1}.[140] Somit wäre **158** gegenüber Et_3SiH theoretisch der bessere Hydriddonor, wenngleich die berechnete Energiedifferenz nur sehr gering ist.[141] Zudem wäre es unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylhydrosilylierung auch denkbar, dass es zu einer Aktivierung des Hydrosilans durch die LEWIS-Base und somit zu einer pentakoordinierten Hydrosilanspezies mit einer erhöhten Elektrophilie am Siliciumatom und gesteigerten Hydrizität des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms kommt.[142] Dadurch könnte der Energieunterschied zumindest kleiner werden, wenn nicht gar verschwinden oder sich die genannte Reihenfolge der Hydriddonorstärke umkehren.[143]

---

[139] Für bereits beobachtete Reaktivitätsunterschiede zwischen dem Fluorphosphoniumion **33** und $B(C_6F_5)_3$ in der Hydrosilylierung von aryl- und alkylsubstituierten Ketonen, siehe: Lit. [62].

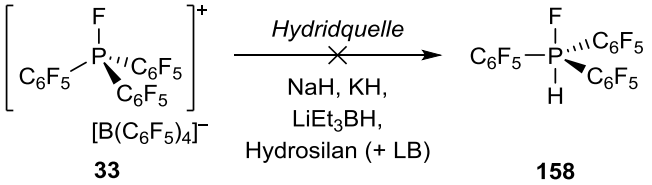
[140] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818–1827.

[141] Zum Vergleich: Die berechnete freie Enthalpie zur Abgabe eines Hydrids der Borhydridspezies $[HB(C_6F_5)_3]^-$ in der PIERS-Hydrosilylierung beträgt 65±3 kcal·mol^{-1}.

[142] Für ausgewählte Übersichten zur LEWIS-Base-Aktivierung von Hydrosilanen siehe: a) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; b) C. Chult, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; c) Lit. [11].

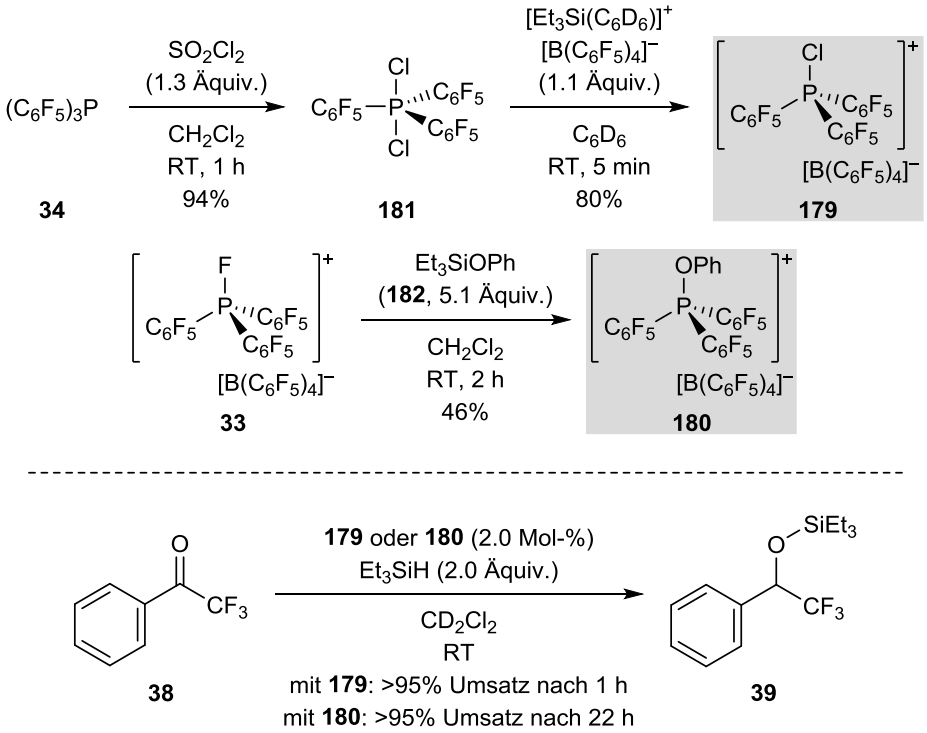
[143] Für ein Beispiel, in dem die berechnete Si–H-Bindungsdissoziationsenergie aufgrund einer LEWIS-Base-Aktivierung des Hydrosilans mit Methanolat als Donor um 15% abnimmt, siehe: Lit. [12d].

Um der Natur der Hydridquelle in der vorliegenden Umsetzung auf den Grund zu gehen, sollte die angenommene Hydridübertragungsspezies $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**) unabhängig geprüft werden. Jedoch misslangen alle Bemühungen, **158** aus $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) mit verschiedenen Hydridquellen wie Natriumhydrid, Kaliumhydrid, Lithiumtriethylborhydrid oder Hydrosilanen darzustellen (Gleichung 5.2). Auch Versuche, **158** durch eine Hydrosilanaktivierung mit **33** in Gegenwart einer LEWIS-Base zum Abfangen der resultierenden Silylgruppe zu erzeugen, waren erfolglos. Gewöhnlich wurde eine Zersetzung von **33** zu verschiedenen Produkten beobachtet, von denen nur $(C_6F_5)_3P$ (**34**) und $(C_6F_5)_3PF_2$ (**35**) zugeordnet werden konnten.



Gleichung 5.2: Versuche zur Darstellung von **158** ausgehend von **33**. LB = Pyridin, 2,6-Dichlorpyridin, 2,6-Di-*tert*-butylpyridin, (*t*Bu)$_3$P oder $(C_6F_5)_3P$.

Um **158** möglicherweise *in situ* während der Carbonylhydrosilylierung von **38** mit **33** zu detektieren, wurden auch NMR-spektroskopische Messungen bei –60°C durchgeführt. Die erhoffte Spezies **158** wurde nicht beobachtet. Die Fehlversuche der Isolierung oder *in situ*-Erzeugung von **158** sind möglicherweise auf dessen Instabilität zurückzuführen, auf die auch in den Berechnungen von KOSTENKO und DOBROVETSKY eingegangen wird. So ist **33** in der Lage unter Freisetzung von Fluorwasserstoff (HF) das Phosphin $(C_6F_5)_3P$ (**34**) zu bilden.[131] Während das Phosphin **34** NMR-spektroskopisch in nahezu allen mechanistischen Experimenten gefunden wurde, konnte HF bislang noch nicht nachgewiesen werden. Versuche, HF durch LEWIS-Basen wie Pyridine oder Phosphine abzufangen, waren aufgrund der bereits auftretenden Zersetzung von $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) in Gegenwart dieser σ-Donoren erfolglos (Gleichung 5.2). Um dennoch eine fluorwasserstoffinduzierte Hydrosilylierung auszuschließen, wurden die analogen Phosphoniumionderivate **179**[64] und **180**[128a] mit einem Chlor- bzw. Phenoxysubstituenten am Phosphoratom gemäß den Vorschriften von STEPHAN dargestellt und unter den Reaktionsbedingungen der Carbonylhydrosilylierung von **38** getestet (Schema 5.7). Das Ziel war, eine Aktivität dieser beiden Ionen nachzuweisen, bei denen eine Fluorwasserstofferzeugung ausgeschlossen ist.



Schema 5.7: Darstellung der Phosphoniumionen **179** und **180** (oben) und deren Anwendung in der Hydrosilylierung von **38** (unten).

Die Synthese des chlorsubstituierten Phosphoniumions **179** begann mit der Oxidation des Phosphins **34** mit einer Sulfurylchloridlösung (Schema 5.7, oben). Das gebildete Dichlorphosphoran **181** wurde in 94% Ausbeute isoliert (**34** → **181**). Eine anschließende Chloridabstraktion durch $[Et_3Si(C_6D_6)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ lieferte das Chlorphosphoniumion **179** in 80% Ausbeute (**181** → **179**). Das phenoxysubstituierte Kation **180** ließ sich hingegen direkt aus dem entsprechenden Fluorphosphoniumion **33** durch Zugabe eines Überschusses an Triethyl(phenoxy)silan (**182**) darstellen (**33** + **182** → **180**). Die Phosphoniumionen **179** und **180** wurden darauffolgend in der Hydrosilylierung von **38** mit Et_3SiH getestet (Schema 5.7, unten). Beide Kationen vermittelten diese Reduktion und der Silylether **39** wurde durch den Einsatz von **179** bereits nach einer Stunde vollständig gebildet, wohingegen mit **180** 22 Stunden vonnöten waren. Eine fluorwasserstoffvermittelte Hydrosilylierung ist somit eher unwahrscheinlich.[144] Jedoch zeigten Untersuchungen der Stabilität der Phosphoniumionen **179** und **180** in Gegenwart von Et_3SiH erneut deren langsame Zersetzung zu einer komplexen Reaktionsmischung, wobei in diesen Fällen das Siloxyphosphoniumion **174** nicht nachgewiesen wurde (nicht gezeigt).

[144] Für eine Übersicht zur BRØNSTED-säurevermittelten Hydrosilylierung von Ketonen, siehe: Lit. [3c].

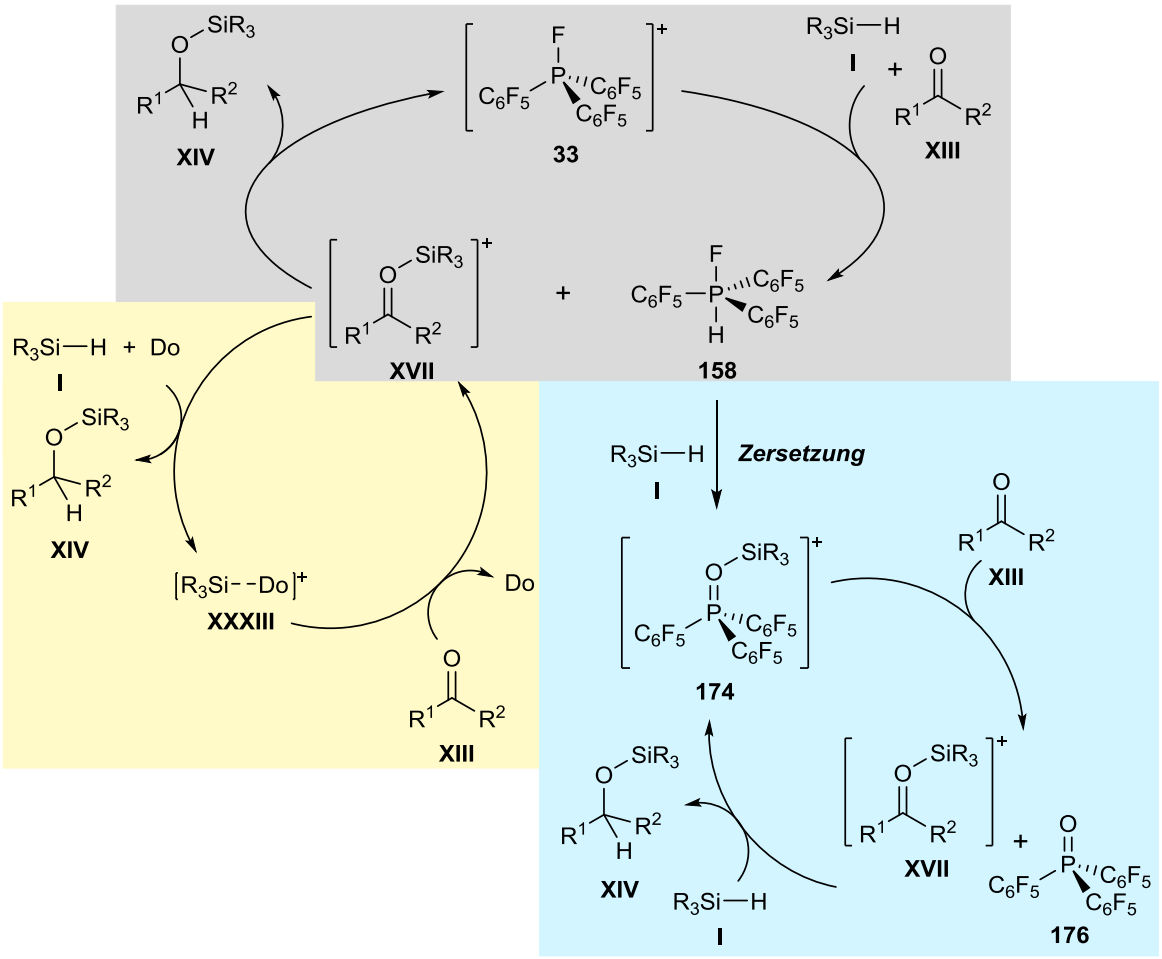
Die oben beschriebenen Ergebnisse unter Verwendung der elektrophilen Phosphor-LEWIS-Säuren lassen sich zusammenfassen zu:

1) Zersetzung des Fluorphosphoniumions **33** zu einem katalytisch aktiven Siloxyphosphoniumion **174**;
2) beobachtete Desoxygenierung an bestimmten Substraten, die nicht mit dem angenommenen Mechanismus und der borankatalysierten Hydrosilylierung übereinstimmt;
3) stark ähnelnde Substratbreite zur silyliumionkatalysierten Carbonylhydrosilylierung;[55c]
4) Ausbleiben einer Enantioinduktion mit einem chiralen Fluorphosphoniumion.

Diese Beobachtungen lassen sich möglicherweise durch zwei ineinandergreifende Reaktionspfade erklären (Schema 5.8). Im ersten Fall fungiert **33** nicht als Katalysator sondern als Initiator, der **174** über $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**) bildet (Schema 5.8, blau hinterlegt). Anschließend überträgt **174** die Silylgruppe auf die Carbonylgruppe des Ketons **XIII**, wodurch das Silylcarboxoniumion **XVII** und das Phosphinoxid **176** entstehen (**174** + **XIII** → **176** + **XVII**).[145] Eine Hydridübertragung vom Hydrosilan **I** auf das Silylcarboxoniumion **XVII** liefert den Silylether **XIV** und erneut das phosphinoxidstabilisierte Silyliumion **174** (**I** + **XVII** + **176** → **XIV** + **174**). Als Alternative zu diesem Szenario könnte auch das Silylcarboxoniumion **XVII**, erzeugt durch den ursprünglich angenommen Mechanismus, direkt mit dem Hydrosilan **I** zum Silylether **XIV** reagieren und das donorstabilisierte Silyliumion **XXXIII**[146] freisetzen (**XVII** + **I** → **XIV** + **XXXIII**, Schema 5.8, gelb hinterlegt). Durch Abfangen von **XXXIII** durch das Keton **XIII** würde das nächste Silylcarboxoniumion **XVII** entstehen (**XXXIII** + **XIII** → **XVII**). Aufgrund der experimentellen Daten sind beide vorgestellten Reaktionspfade denkbar und könnten simultan ablaufen. Die Gemeinsamkeit beider Pfade ist, dass jeweils das Hydrosilan **I** als achirale Hydridquelle dient und somit keine Stereoinduktion mit einem chiralen Fluorphosphoniumion erzeugt werden kann. Demgegenüber steht die vorgeschlagene fluorphosphoniumionkatalysierte Variante mit dem Hydridtransfer von **158** auf das Silylcarboxoniumion **XVII** und kann gegenwärtig nicht vollständig ausgeschlossen werden (**XVII** + **158** → **XIV** + **33**, Schema 5.8, grau hinterlegt).

[145] Das Phosphinoxid **176** wurde nach der Hydrosilylierung des Ketons nicht detektiert aufgrund einer anschließenden Reduktion zum Phosphin **34**. Für die fluorphosphoniumionvermittelte Phosphinoxidreduktion mit Hydrosilanen siehe Lit. [117].

[146] Aufgrund des verwendeten Hydrosilanüberschusses kann die Bildung einer Si–H–Si-verbrückten Spezies nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Allerdings scheinen die deutlich LEWIS-basischeren Substrate wie das Keton **XIII** oder das Phosphinoxid **176** eher für die Stabilisierung des Silyliumions geeignet. Für die Darstellung und Charakterisierung von $[Et_3Si–H–SiEt_3)]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ siehe: Lit. [56b,c].



Schema 5.8: Alternative Reaktionspfade (blau und gelb) für die Hydridübertragung durch das Hydrosilan selbst gegenüber der ursprünglichen Möglichkeit durch **158** (grau). Das Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$ ist übersichtshalber nicht gezeigt. Do = Donor.

5.3 Fazit

Mit der erfolgreichen Synthese der unterschiedlich sterisch anspruchsvollen sowie verschiedenen LEWIS-aciden Fluorphosphoniumionen (*S*)-**136**, (*S*)-**137** und (*S*)-**139** gelang die Bereitstellung einer Auswahl axial-chiraler potentieller Katalysatoren für die asymmetrische Synthese. Wenn auch (*S*)-**139** die Carbonylhydrosilylierung nicht vermittelte und eine Enantioinduktion für (*S*)-**136** und (*S*)-**137** ausblieb, stehen diese hoch elektrophilen Verbindungen nun für weitere asymmetrische Transformationen zur Verfügung. Darüber hinaus lieferten die Phosphoniumionen **33**, **179** sowie **180** wichtige Hinweise zur Verfeinerung des Mechanismus: die experimentellen Befunde sowie NMR-spektroskopischen Untersuchungen vor allem mit dem Standardvertreter **33** zeigten neben der katalytisch aktiven Spezies **174** zudem, dass eine aus den chiralen Fluorphosphoniumionen hervorgehende Spezies möglicherweise nicht am enantioselektivitätsbestimmenden Schritt

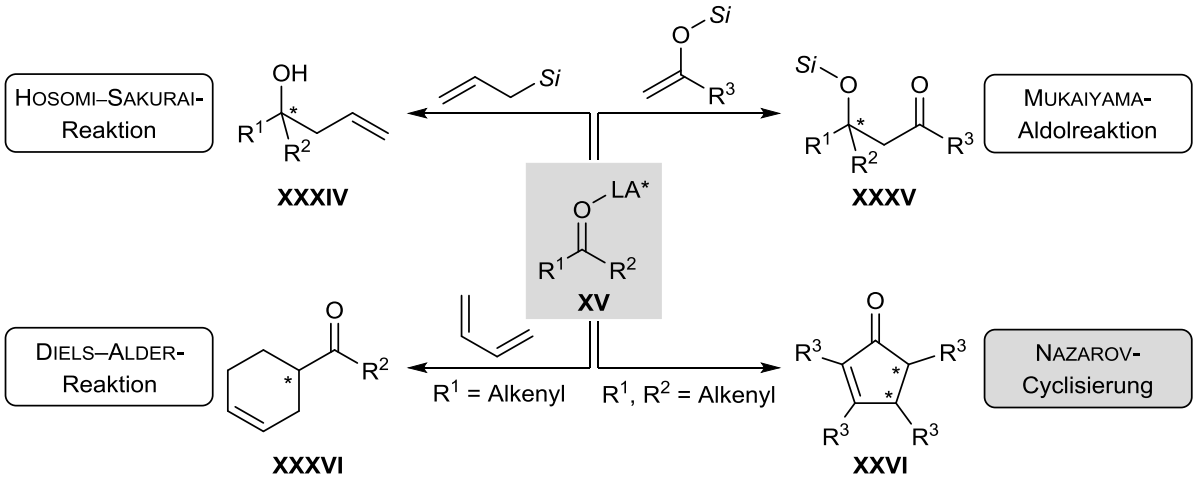
– der Hydridübertragung – beteiligt ist. Als Hydridquelle könnte ebenso das achirale Hydrosilan dienen, wodurch weitere Bemühungen zur Darstellung chiraler Vertreter der Fluorphosphoniumionen für die Carbonylhydrosilylierung zwecklos wären.

6 ASYMMETRISCHE NAZAROV-CYCLISIERUNG

Dieses Kapitel ist dem enantioselektiven Aufbau von Cyclopent-2-enonen mittels einer LEWIS-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierung gewidmet. Dabei wurde sowohl die Eignung des axial-chiralen Boran-Addukts[85] als auch der Fluorphosphoniumionen[125a] untersucht.

6.1 LEWIS-säurekatalysierte NAZAROV-Cyclisierung

In den vorangegangenen Kapitel wurde der Einsatz axial-chiraler LEWIS-Säuren in der Si–H-Bindungsaktivierung untersucht. Im Folgenden wird sich hingegen einer C–C-Bindungsknüpfungsreaktion zugewendet, die über eine Aktivierung der Carbonylverbindung **XV** verläuft (Schema 6.1). Typische Beispiele Bor- bzw. Phosphor-LEWIS-säurekatalysierter C–C-Bindungsknüpfungen stellen unter anderem die HOSOMI–SAKURAI-Reaktion zum Aufbau von Allylalkoholen **XXXIV** oder die MUKAIYAMA-Aldolreaktion zur Synthese von β-Ketosilylether **XXXV** dar. Auch die DIELS–ALDER-Reaktion ist ein prominenter Vertreter, die unter Verknüpfung zweier C–C-Bindungen einen Zugang zu den cyclischen Verbindungen **XXXVI** gewährt.[147,103b–d]



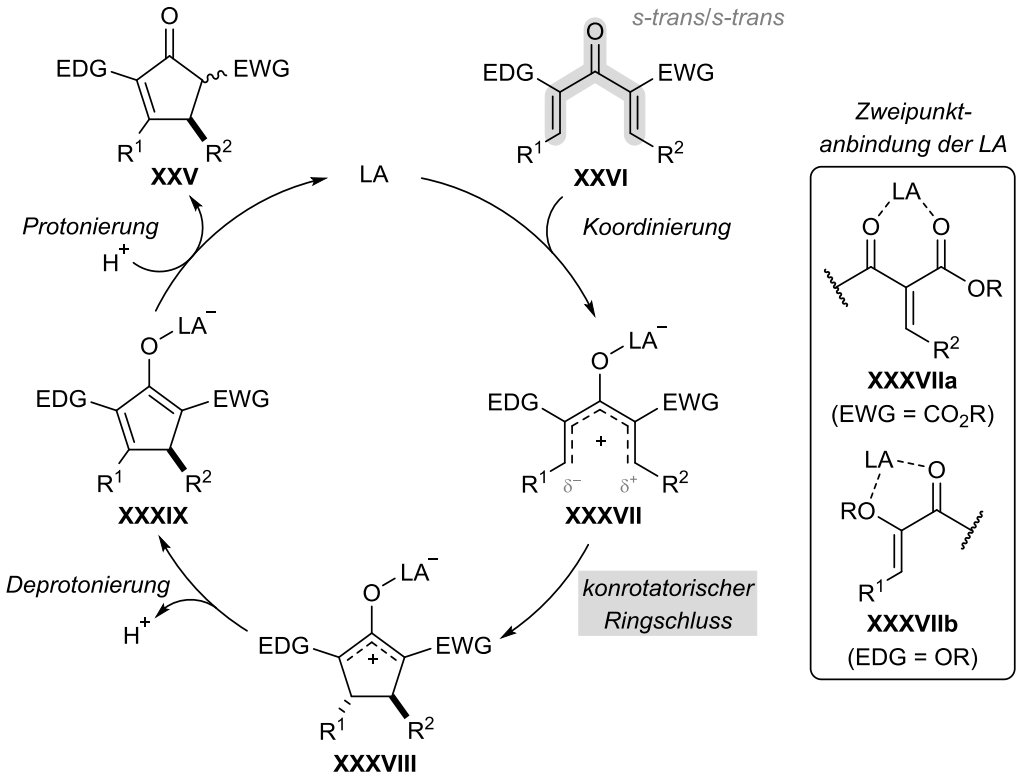
Schema 6.1: Repräsentative LEWIS-säurekatalysierte C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen.

Während für die genannten Reaktionen bereits enantioselektive Varianten mit chiralen Bor-LEWIS-Säuren bekannt sind, wurde lediglich von der Arbeitsgruppe SHIOIRI ein Beispiel für die MUKAIYAMA-Aldolreaktion mit dem axial-chiralen Phosphoniumsalz **130** beschrieben, bei dem das Aldolprodukt (*S*)-**133** mit 9% *ee* erhalten wurde (siehe Kapitel 4.1,

[147] Für Übersichten zu Bor-LEWIS-säurekatalysierten Reaktionen siehe: a) K. Ishihara in *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 89–190; b) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Organometallic Chem.* **2017**, *41*, 1–27.

Gleichung 4.1).[104] Als weiteres Beispiel basierend auf einer LEWIS-säurekatalysierten C–C-Bindungsknüpfung hat sich die NAZAROV-Cyclisierung etabliert (Schema 6.1). Auch von enantioselektiven Varianten insbesondere unter Verwendung von übergangsmetallbasierten LEWIS-Säuren wurde berichtet.[148] Obwohl die Verwendung der typischen Bor-LEWIS-Säure $BF_3 \cdot OEt_2$ für diese Reaktion schon seit langer Zeit bekannt ist, wurde vom erfolgreichen Einsatz eines chiralen Borans zur asymmetrischen Synthese der Cyclopentenone **XXV** bislang nicht berichtet.[83] Das folgende Kapitel beschreibt daher den Einsatz der dargestellten chiralen elektronenarmen Borane sowie der elektrophilen Fluorphosphoniumionen in der NAZAROV-Cyclisierung.

Allgemein gehört die NAZAROV-Reaktion zu den elektrocyclischen Reaktionen und bietet durch einen stereospezifischen Aufbau von C–C-Bindungen einen effizienten Zugang zu funktionalisierten Cyclopent-2-enonen **XXV** aus *s-trans*/*s-trans*-Divinylketonen[149] **XXVI** (Schema 6.2).



Schema 6.2: LEWIS-säurekatalysierte NAZAROV-Cyclisierung eines polarisierten Dienons. EDG = elektronenschiebende Gruppe. EWG = elektronenziehende Gruppe.

[148] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur NAZAROV-Cyclisierung siehe: a) M. G. Vinogradov, O. V. Turova, S. G. Zlotin, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8245–8269; b) D. R. Wenz, J. Read de Alaniz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 23–37; c) W. T. Spencer III, T. Vaidya, A. J. Frontier, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3621–3633; d) T. Vaidya, R. Eisenberg, A. J. Frontier, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1531–1548; e) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577–7606.

[149] Das *s-trans*/*s-trans*-Divenylketonen steht im Gleichgewicht mit seinen *s-trans*/*s-cis*-, *s-cis*/*s-trans*- und *s-cis*/*s-cis*-Konformeren, die diese Cyclisierung aufgrund ihrer Konformation nicht eingehen können.

Dabei wird die LEWIS-Säure zunächst durch das Dienon **XXVI** koordiniert, woraufhin sich das Pentadienylkation **XXXVII** bildet (LA + **XXVI** → **XXXVII**). Ein anschließender thermischer konrotatorischer 4π-Ringschluss führt zum cyclischen Oxyallylkation **XXXVIII** (**XXXVII** → **XXXVIII**), das durch eine Deprotonierung das Enolat **XXXIX** bildet (**XXXVIII** → **XXXIX**). Aus der abschließenden Protonierung geht das Cyclopent-2-enon **XXXV** hervor und die LEWIS-Säure wird durch eine Dekomplexierung zurückerhalten (**XXXIX** → **XXXV** + LA).

Die Einflüsse der Substituenten in α- und β-Position zur Carbonylgruppe auf die Reaktivität der Divinylketone sowie auf die Selektivität der Cyclisierung sind zum einen erheblich aber zum anderen wenig verstanden. Untersuchungen von DENMARK weisen darauf hin, dass elektronenschiebende Substituenten (EDG) in β-Position (R^1 und R^2 in Schema 6.2) das intermediäre Pentadienylkation **XXXVII** stabilisieren und die Ringschlussreaktion verlangsamt wird.[150] Demgegenüber führten elektronenschiebende Gruppen in α-Position zu einer Stabilisierung des Oxyallylkations **XXXVIII** und dadurch zu einer bevorzugten Cyclisierung. Weiterhin zeigten Arbeiten von FRONTIER, dass die Kombination einer elektronenschiebenden (EDG) mit einer elektronenziehenden Gruppe (EWG) in den beiden α-Positionen zu einem polarisierten π-System in **XXXVII** führt, dessen gesteigerte Reaktivität mildere Bedingungen für die Cyclisierung erlaubt.[151]
Neben den elektronischen Einflüssen der Substituenten auf die Cyclisierung ist ebenso eine Wechselwirkung der Substituenten mit der LEWIS-Säure möglich, die insbesondere für zur Zweipunktanbindung befähigten Katalysatoren wie $Cu(OTf)_2$ in der Literatur diskutiert wird. Diese führt – je nach Art der koordinierenden Gruppe – zur Ausbildung der für den Ringschluss erforderlichen *s-trans*-Konformation in **XXXVIIa** und **XXXVIIb** (Schema 6.2) und damit zu einer erhöhten Reaktivität. Auch mit nur einer elektronenschiebenden Gruppe, die nach DENMARKS Hypothese die Reaktion verlangsamt, wurde unter Verwendung von $Cu(OTf)_2$ eine gesteigerte Reaktionsrate erreicht.[148e] Allerdings ist diese Verbesserung der Cyclisierungsrate mit ähnlichen System nicht durchgängig beobachtet worden. Die Einflüsse der Substituenten auf die Reaktivität insbesondere im Zusammenspiel mit dem Katalysatoren sind demnach nur schwer vorherzusagen.
Beide α-Substituenten (EDG und EWG) sind dennoch durch ihre gezielte Stabilisierung oder Destabilisierung des Oxyallylkations **XXXVIII** maßgeblich entscheidend für die regioselektive Ausbildung der Doppelbindung im Deprotonierungsschritt (**XXXVIII** → **XXXIX**). Die chirale LEWIS-Säure nimmt hingegen einen direkten Einfluss auf die Torquoselektivität des konrotatorischen Ringschlusses. Durch eine bevorzugte Drehrichtung der Substituenten (im Uhrzeigersinn oder entgegen dem Uhrzeigersinn) werden im Idealfall zwei Stereozentren in

[150] S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 168–194.
[151] W. He, X. Sun, A. J. Frontier, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14278–14279.

XXXVIII enantioselektiv aufgebaut. Während die Stereoinformation aufgrund der Ausbildung der Doppelbindung am R^1-substituierten Kohlenstoffatom wieder verloren wird, bleibt sie am zweiten stereogenen Kohlenstoffzentrum erhalten. Im letzten Schritt des Katalysecyclus nimmt die chirale LEWIS-Säure zudem Einfluss auf die diastereoselektive Protonierung des Enolats **XXXIX**. Somit lässt sich durch den Katalysator im optimalen Fall sowohl eine diastereo- als auch enantioselektive Variante verwirklichen.

6.2 Substratklassen der enantioselektiven NAZAROV-Cyclisierung katalysiert durch LEWIS-Säuren

Für stereoselektive NAZAROV-Reaktionen katalysiert durch chirale LEWIS-Säuren stechen Dienone mit speziellen Strukturmotiven hervor (Abbildung 6.1). Das erste Beispiel eines enantioselektiven Ringschlusses wurde von der Arbeitsgruppe um TRAUNER vorgestellt.[152] Mittels eines Scandium(III)-Pybox-Komplexes als Katalysator ließen sich alkoxyaktivierte Dienone hoch stereoselektiv cyclisieren. Erwähnenswert ist, dass die Gruppe um RUEPING kurze Zeit später auch die erste enantioselektive BRØNSTED-säurevermittelte NAZAROV-Cyclisierung an diesen Derivaten bewerkstelligte und die Substratbreite der dihydro-2*H*-pyranbasierten Dienone durch verschiedene Substituenten in β-Position zur Carbonylverbindung erweiterte.[153] Die Eignung von β-Ketoestern wurde von AGGARWAL und BELFIELD 2003 gezeigt,[154] jedoch war für eine effiziente Cyclisierung eine hohe Katalysatorbeladung von 50–100 Mol-% einer Kupfer(II)-LEWIS-Säure erforderlich. Obwohl bereits die Gruppe um FRONTIER polarisierte Dienone bestehend aus einem dihydro-2*H*-pyranbasierten Dienon mit einer Estergruppe in α-Position zur Carbonylgruppe für die Elektrocyclisierung etablierte,[151] wurde erst 2010 eine enantioselektive Variante dieses Substrattyps mit einem Kupfer(II)-Komplex von TANG und Mitarbeitern vorgestellt.[155]

[152] a) G. Liang, S. N. Gradl, D. Trauner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4931–4934; b) G. Liang, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9544–9545.
[153] M. Rueping, W. Ieawsuwan, A. P. Antonchick, B. J. Nachtsheim, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2143–2146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2097–2100.
[154] V. K. Aggarwal, A. J. Belfield, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5075–5078.
[155] P. Cao, C. Deng, Y.-Y. Zhou, X.-L. Sun, J.-C. Zheng, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4565–4568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4463–4466.

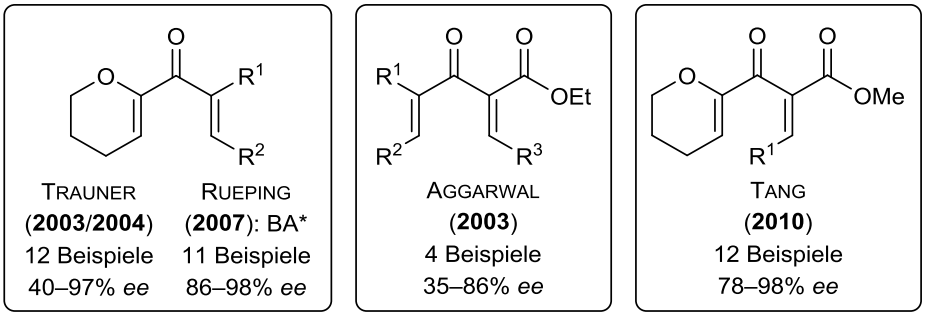


Abbildung 6.1: Repräsentative Strukturmotive der enantioselektiven, LEWIS-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierung – Teil I. BA* = chirale BRØNSTED-Säure.

Nicht aktivierte Dienone ließen sich hingegen erst später enantioselektiv zu den Cyclisierungsprodukten umsetzen. Die Arbeitsgruppe RAWAL demonstrierte das mittels eines Chrom(III)-Salen-Komplexes, der auch für die alkoxyaktivierten Dienone von TRAUNER und RUEPING hohe Stereoselektivitäten hervorbrachte (Abbildung 6.2).[156] Von der bis dahin üblichen, elektronenschiebenden Alkoxygruppe abweichend zeigte RUEPING, dass auch Indolderivate für den regioselektiven Ringschluss mit Kupfer(II)-Box-Komplexen als Katalysatoren geeignet sind.[157] In einer kürzlich veröffentlichten Studie von ZHU, ZHOU und Mitarbeitern zur kooperativen Katalyse mit einer chiralen BRØNSTED- und achiralen LEWIS-Säure ließen sich auch *N*-methylierte Indolderivate, die keine α-Estergruppe aufweisen, enantioselektiv umsetzen.[158,159]

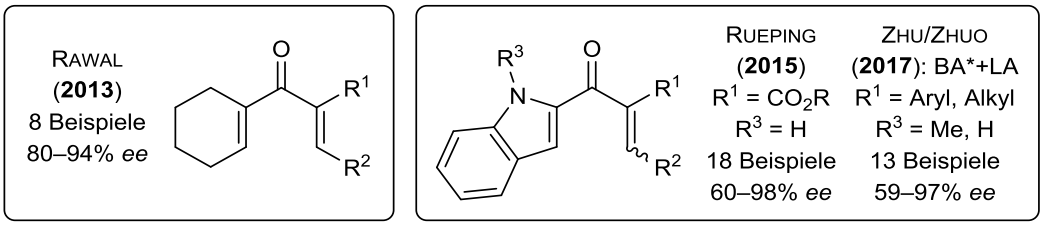


Abbildung 6.2: Repräsentative Strukturmotive der enantioselektiven, LEWIS-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierung – Teil II.

[156] G. E. Hutson, Y. E. Türkmen, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4988–4991.

[157] S. Raja, M. Nakajima, M. Rueping, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2801–2804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2762–2765.

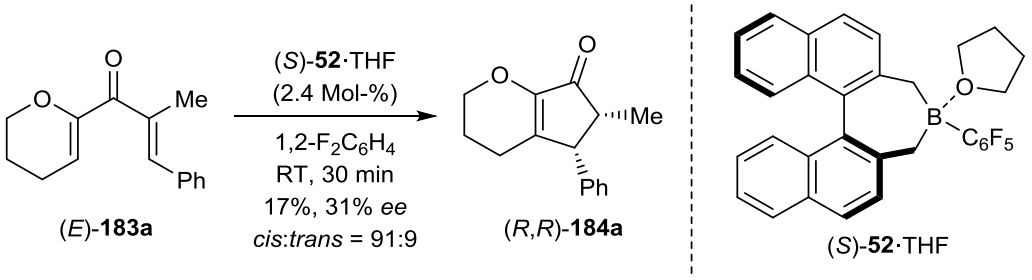
[158] G.-P. Wang, M.-Q. Chen, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7197–7202.

[159] Für die Verwendung eines 1,2-Diketoesters in einer organokatalytischen, asymmetrischen NAZAROV-Cyclisierung siehe: a) A. K. Basak, N. Shimada, W. F. Bow, D. A. Vicic, M. A. Tius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8266–8267. Für eine enantioselektive Pd(0)-katalysierte Variante an diesem Substrattyp siehe: b) N. Shimada, C. Stewart, W. F. Bow, A. Jolit, K. Wong, Z. Zhou, M. A. Tius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5825–5827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5727–5729; c) K. Kitamura, N. Shimada, C. Stewart, A. C. Atesin, T. A. Ateşin, M. A. Tius *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6386–6389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6288–6291. Für mechanistische Untersuchungen zum Pd(0)-vermittelten Ringschluss siehe: d) T. A. Ateşin, G. M. Martines, D. Flores, *Organometallics* **2017**, *36*, 3589–3596. Für weitere Substrattypen, die mit chiralen BRØNSTED-Säuren cyclisieren siehe: e) A. Jolit, P. M. Walleser, G. P. A. Yap, M. A. Tius, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6294–6297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6180–6183; f) J. Ouyang, J. L. Kennemur, C. Kanta De, C. Farès, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3414–3418.

6.3 Borankatalysierte NAZAROV-Cyclisierung

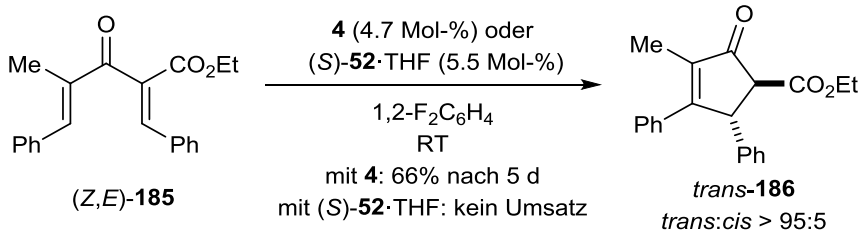
6.3.1 Einleitende Untersuchungen

Bereits 2011 wurden erste Studien zur borankatalysierten NAZAROV-Reaktion im Arbeitskreis OESTREICH von KEMPER und MEWALD durchgeführt.[160] In orientierenden Experimenten an dem von RUEPING genutzten dihydro-2*H*-pyranbasierten Dienon stellten sie fest, dass neben $BF_3{\cdot}OEt_2$ auch $B(C_6F_5)_3$ (**4**) als Katalysator für die Ringschlussreaktion fungiert (nicht gezeigt).[95d] Zudem vermittelte auch das axial-chirale Boran-THF-Addukt (*S*)-**52**·THF die Cyclisierung des alkoxyaktivierten Dienons (*E*)-**183a** (Gleichung 6.1). Das Cyclopent-2-enon (*R*,*R*)-**184a** wurde in 17% Ausbeute mit 31% *ee* erhalten.



Gleichung 6.1: Enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung des alkoxyaktivierten Dienons (*E*)-**183a** durch das Boran-Addukt (*S*)-**52**·THF.

Neben dem Dienon (*E*)-**183a** wurde ebenso der β-Ketoester (*Z*,*E*)-**185** als repräsentatives Beispiel einer Substratklasse mit elektronenziehender Gruppe getestet (Schema 6.3). Während zumindest mit $B(C_6F_5)_3$ (**4**) als Katalysator das Cyclisierungsprodukt *trans*-**186** nach fünf Tagen in 66% Ausbeute erhalten wurde, wurde mit (*S*)-**52**·THF keine Reaktion beobachtet. Die Autoren führten den beobachteten Reaktivitätsunterschied auf die niedrigere LEWIS-Acidität von (*S*)-**52**·THF im Vergleich zu **4** zurück.[160,161]



Schema 6.3: Borankatalysierte Ringschlussreaktion des β-Ketoesters (*Z*,*E*)-**185**.

[160] B. Kemper, *Bachelorarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.
[161] Für die LEWIS-Acidität von (*S*)-**52**·THF ermittelt durch die GUTMANN–BECKETT-Methode siehe: Lit. [71].

Anhand dieser ersten Ergebnisse ließ sich jedoch die Ausbaufähigkeit der elektronenarmen Borane in der NAZAROV-Reaktion erahnen. Zum einen ergänzt die Verwendung von **4** die wenigen Beispiele der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen[162] und zum anderen wurde sogar eine erste Enantioinduktion durch ein axial-chirales Boran-Addukt beobachtetet. Die mit (*S*)-**52**·THF erreichten 31% *ee* im Falle des alkoxyaktivierten Dienons (*E*)-**183a** waren vielversprechend und ließen auf eine Steigerung mit dem sterisch anspruchsvolleren Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS hoffen. Zudem sind gegenwärtig für alkoxyaktivierte Dienone nur zwei enantioselektive Varianten mit chiralen LEWIS-Säuren bekannt: die nach TRAUNER mit dem Scandium(III)-Pybox-Komplex **187**[152] und die nach RAWAL mit dem Chrom(III)-Salen-Komplex **188**[156,163] (Abbildung 6.3).[164] Ein chirales Boran als LEWIS-Säurekatalysator würde daher eine erste übergangsmetallfreie, stereoselektive Variante ermöglichen.

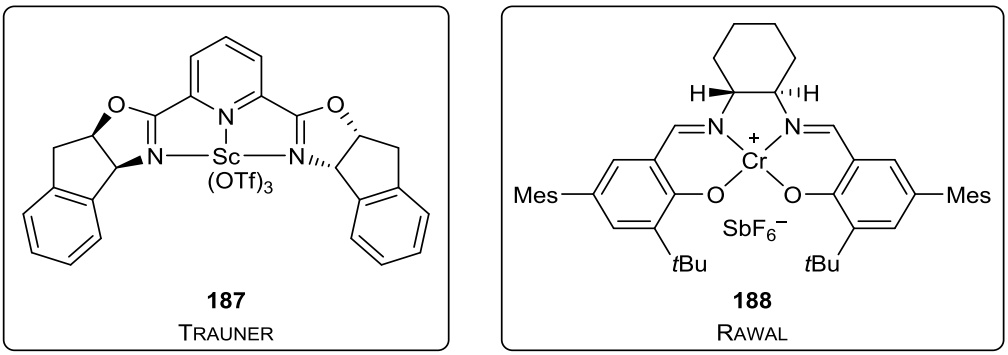


Abbildung 6.3: Literaturbekannte chirale LEWIS-Säuren für die enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung von alkoxyaktivierten Dienonen.

6.3.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden ebenfalls am Dienon (*E*)-**183a** durchgeführt (Tabelle 6.1). Während der Einsatz von 5.0 Mol-% an $B(C_6F_5)_3$ (**4**) zum Cyclisierungsprodukt **184a** in hoher Ausbeute und mit einem guten *cis*:*trans*-Verhältnis

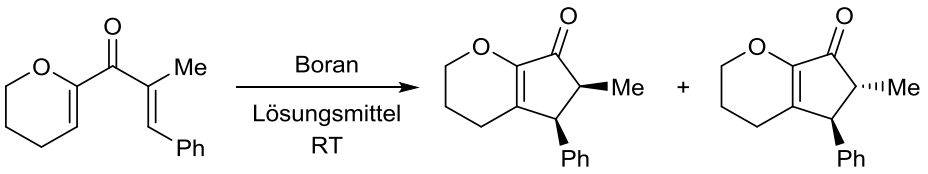
[162] Für eine aktuelle Übersicht der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen siehe: a) B. Rao, R. Kinja, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279–1292. Gegenwärtig wurde **4** nur in einer decarboxylierenden NAZAROV-Cyclisierung getestet: b) K. Komatsuki, Y. Sadamitsu, K. Sekine, K. Saito, T. Yamada, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11752–11756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11594–11598.

[163] Für einen Chrom-Salen-Komplex, der in ein metallorganisches Gerüst eingebettet ist, als heterogener Katalysator für die NAZAROV-Cyclisierung siehe: Q. Xia, Y. Liu, Z. Li, W. Gong, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13167–13170.

[164] Für die BRØNSTED-säurekatalysierte, enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung dieses Substrattyps siehe: a) Lit. [153]; b) M. Rueping, W. Ieawsuwan, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 78–84; c) G. Pousse, A. Devineau, V. Dalla, L. Humphreys, M.-C. Lasne, J. Rouden, J. Blanchet, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10617–10622; d) S. Raja, W. Ieawsuwan, V. Korotkov, M. Rueping, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2361–2366.

führte, wurde hingegen mit Triphenylboran (**17**), das eine wesentlich niedrigere LEWIS-Acidität aufweist, kein Umsatz des Dienons (*E*)-**183a** beobachtet (Einträge 1 und 2).

Tabelle 6.1: Cyclisierung des alkoxyaktivierten Dienons (*E*)-**183a** katalysiert durch C_6F_5-substituierte Bor-LEWIS-Säuren.[a]



(*E*)-**183a** (*S*,*S*)-**184a** (*S*,*R*)-**184a**

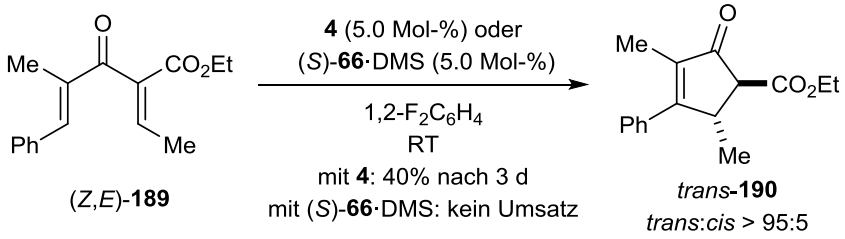
Eintrag	Boran (Mol-%)	Lösungs-mittel	Zeit [h]	d.r. (*cis*:*trans*)[b]	Ausbeute [%][c]	*ee* [%][d]
1	**4** (5.0)	CH_2Cl_2	6	87:13	93	–
2	**17** (5.0)	CH_2Cl_2	14	–	k.R.	–
3	(*S*)-**52**·THF (2.4)	1,2-$F_2C_6H_4$	2	n.b.[e]	25	–31[f]
4	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	1,2-$F_2C_6H_4$	6	88:12	92	90
5	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	CH_2Cl_2	4	85:15	95	87
6	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	ClC_6H_5	4	90:10	85	82
7	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	C_6H_6	4	88:12	95	82
8	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	Toluol	4	>95:5	89	62
9[g]	(*S*)-**66**·DMS (2.4)	THF	96	78:22	25[h]	81
10	(*S*)-**66**·DMS (1.0)	1,2-$F_2C_6H_4$	6	91:9	93	83
11	(*S*)-**66**·DMS (5.0)	1,2-$F_2C_6H_4$	2	91:9	92	89

[a] Alle Reaktionen wurden gemäß AAV 7 durchgeführt (siehe Experimenteller Teil). [b] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts vor der Aufreinigung. [c] Isolierte Gesamtausbeute beider Diastereomere nach der Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel. [d] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase. Enantiomerenüberschuss des *cis*-Isomers angeben. [e] Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses schlug wegen der geringen Reinheit fehl. [f] Entgegengesetzte Absolutkonfiguration. [g] Die Reaktion wurde außerhalb der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. [h] 36% Umsatz mittels gaschromatographischer Analyse ermittelt. k.R. = keine Reaktion. n.b. = nicht bestimmt.

Daraufhin wurde (*S*)-**52**·THF erneut in 1,2-$F_2C_6H_4$ für eine Wiederholung der zuvor erhaltenen Ergebnisse getestet (Eintrag 3). Nach zwei Stunden wurde das Cyclisierungsprodukt (*R*,*R*)-**184a** mit 31% *ee* erhalten. Die geringe Ausbeute von nur 25% für (*R*,*R*)-**184a** bei vollständigem Umsatz lässt sich durch die Bildung weiterer Nebenprodukte im Zuge der Reaktion erklären, wobei aber die Zuordnung der Nebenprodukte fehlschlug. Von einer ähnlich niedrigen Ausbeute mit 17% berichteten auch KEMPER und MEWALD (siehe Gleichung 6.1). Im Gegensatz dazu wurde mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS unter ansonsten unveränderten Reaktionsbedingungen **184a** in 92% Ausbeute

und mit einem *cis*:*trans*-Verhältnis von 88:12 nach sechs Stunden erhalten (Eintrag 4). Zudem wurde eine erhebliche Steigerung des Enantiomerenüberschusses auf 90% für (*S*,*S*)-**184a** gefunden, das mit entgegengesetzter Absolutkonfiguration im Vergleich zum Hauptmengenenantiomer bei der Verwendung von (*S*)-**52**·THF erhalten wurde (vgl. Einträge 3 und 4). Durch den Einsatz anderer halogenierter Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 oder ClC_6H_5 gegenüber dem zuvor verwendeten 1,2-$F_2C_6H_4$ wurde keine Verbesserung der Stereoselektivität erzielt (Einträge 5 und 6). Gleiches galt auch für C_6H_6, Toluol sowie das LEWIS-basische Lösungsmittel THF, mit dem sich zusätzlich die Reaktionszeit drastisch erhöhte (Einträge 7–9). Anschließend wurde der Einfluss der Katalysatorbeladung untersucht. Während eine geringere Beladung von 1.0 Mol-% an (*S*)-**66**·DMS einen verminderten Enantiomerenüberschuss für (*S*,*S*)-**184a** von 83% *ee* hervorbrachte, wurde keine weitere Steigerung des *ee*-Wertes mit der doppelten Menge von 5.0 Mol-% erzielt (Einträge 10 und 11). In beiden Fällen blieben jedoch Ausbeute sowie die Diastereoselektivität hoch.

Mit diesen vielversprechenden Ergebnissen als Grundlage sollte nun die Anwendbarkeit auf β-Ketoester als weitere Substratklasse getestet werden (Schema 6.4). Jedoch zeigte sich abermals, dass zwar der Ringschluss des β-Ketoesters (*Z*,*E*)-**189** zum Cyclopent-2-enon *trans*-**190** mit $B(C_6F_5)_3$ (**4**) als Katalysator stattfand, ein Umsatz mit dem axial-chiralen Boran-Addukt (*S*)-**66**·DMS allerdings ausblieb. Dieses Ergebnis spiegelte das zuvor beschriebene Ergebnis von KEMPER und MEWALD wieder (siehe Schema 6.3), woraufhin weitere Untersuchungen dieser Substratklasse ausblieben.

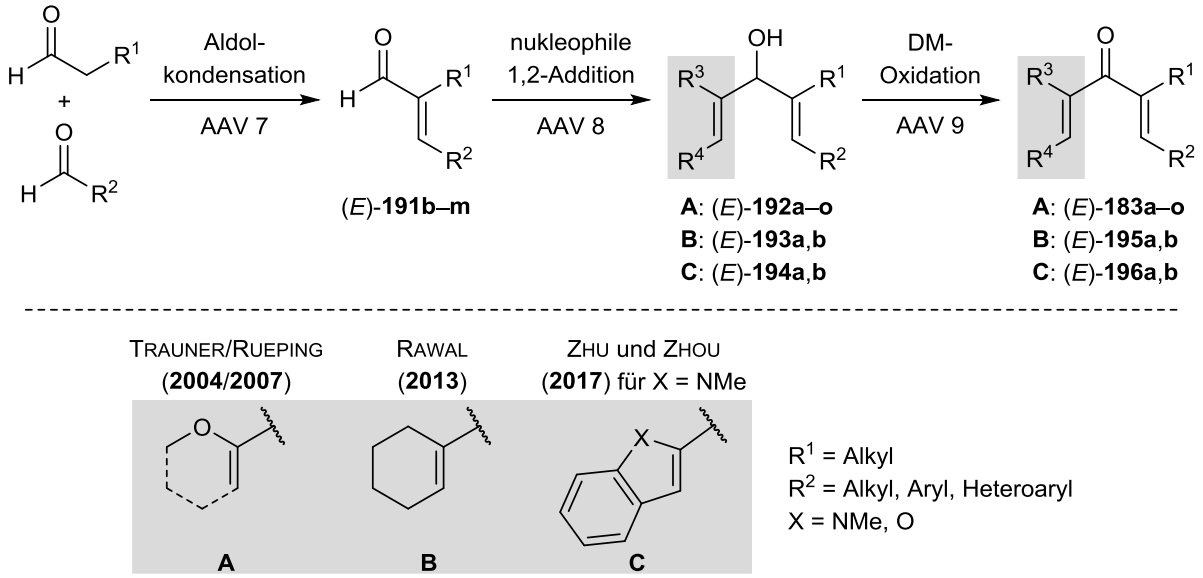


Schema 6.4: Borankatalysierte Ringschlussreaktion des β-Ketoesters (*Z*,*E*)-**189**.

6.3.3 Darstellung der Substrate

Nachdem nun optimale Reaktionsbedingungen für (*S*)-**66**·DMS und donorsubstituierte Dienone als eine geeignete Substratklasse gefunden waren, wurden unterschiedlich substituierte Dienonderivate synthetisiert (Schema 6.5). Der Schwerpunkt lag dabei vor allem auf den alkoxyaktivierten Dienonen von TRAUNER und RUEPING (Typ **A**).[152,153] Auch die von RAWAL vorgestellten, nicht aktivierten Dienone (Typ **B**)[156] sowie die Verbindungs-

klasse der derivatisierten Indole von ZHU und ZHOU[158] und ein analoges Benzofuranderivat (Typ **C**) sollten getestet werden.



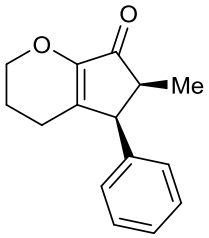
Schema 6.5: Darstellung der untersuchten Dienone. DM-Oxidation = DESS–MARTIN-Oxidation. AAV = Allgemeine Arbeitsvorschrift (siehe Experimenteller Teil).

Die Darstellung der Substrate erfolgte dabei nach literaturbekannten Reaktionssequenzen, die meist über drei Stufen verliefen. Eine basische Aldolkondensation der kommerziell erhältlichen Aldehyde lieferte die α,β-ungesättigten Aldehyde (*E*)-**191b**–**m**. Anschließendes Versetzen der Aldehyde mit Alkyl- oder Heteroaryllithiumverbindungen führte zu den Diallylalkoholen (*E*)-**192a**–**o**, (*E*)-**193a**,**b** sowie (*E*)-**194a**,**b**, die durch eine DESS–MARTIN-Oxidation in die entsprechenden Dienone (*E*)-**183a**–**o**, (*E*)-**195a**,**b** und (*E*)-**196a**,**b** überführt wurden.[165]

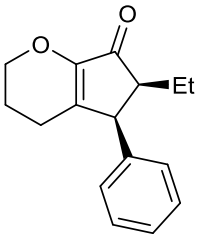
6.3.4 Untersuchung der Substratbreite

Mit den ermittelten, optimierten Reaktionsbedingungen (Tabelle 6.1, Eintrag 4) wurde die Substratbreite der Cyclisierung zunächst anhand der alkoxyaktivierten Dienone (*E*)-**183b**–**o** mit (*S*)-**66**·DMS als Katalysator untersucht (Schema 6.6).

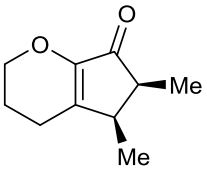
[165] An dieser Stelle danke ich MARIA VOGLER aus der Arbeitsgruppe OESTREICH für die Darstellung der bromsubstituierten Dienone.



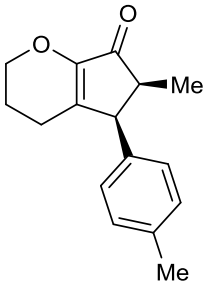
(*E*)-**183a** → (*S,S*)-**184a**:
6 h, 92%, 90% *ee*
cis:*trans* = 88:12



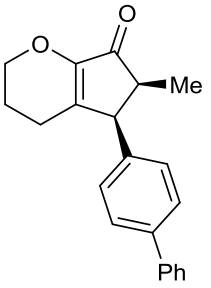
(*E*)-**183b** → (*S,S*)-**184b**:
6 h, 75%, 79% *ee*
cis:*trans* = 63:37



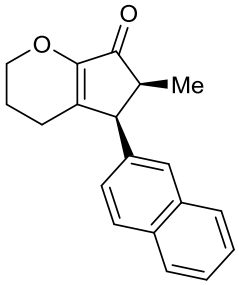
(*E*)-**183c** → (*R,S*)-**184c**:
9 h, 86%, 83% *ee*
cis:*trans* = 57:43



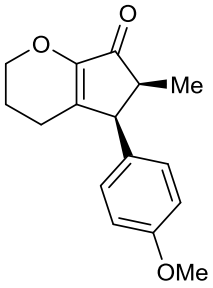
(*E*)-**183d** → (*S,S*)-**184d**:
6 h, 90%, 93% *ee*
cis:*trans* = 91:9



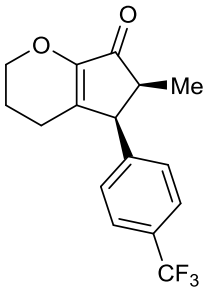
(*E*)-**183e** → (*S,S*)-**184e**:
1 d, 83%, 86% *ee*
cis:*trans* = 77:23



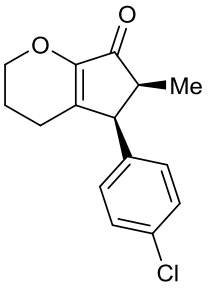
(*E*)-**183f** → (*S,S*)-**184f**:
1 d, 96%, 85% *ee*
cis:*trans* = 91:9



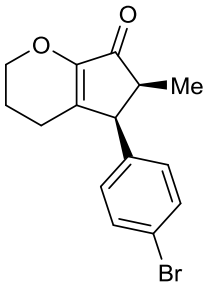
(*E*)-**183g** → (*S,S*)-**184g**:
6 h, 85%, 64% *ee*
cis:*trans* = 92:8



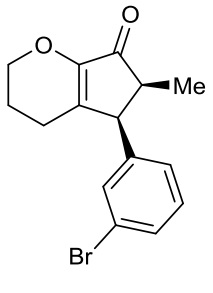
(*E*)-**183h** → (*S,S*)-**184h**:
6 h, 96%, 79% *ee*
cis:*trans* = 86:14



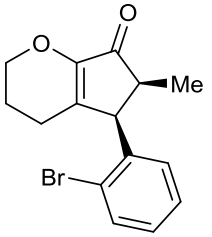
(*E*)-**183i** → (*S,S*)-**184i**:
6 h, 86%, 89% *ee*
cis:*trans* = 89:11



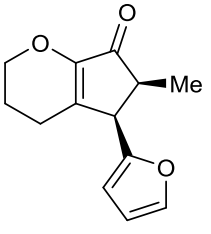
(*E*)-**183j** → (*S,S*)-**184j**:
6 h, 97%, 93% *ee*
cis:*trans* = 90:10



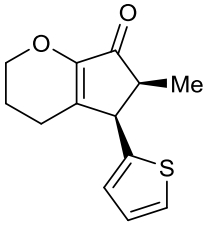
(*E*)-**183k** → (*S,S*)-**184k**:
6 h, 84%, 90% *ee*
cis:*trans* = 90:10



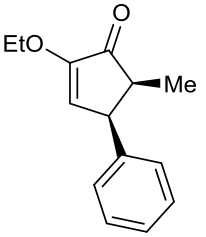
(*E*)-**183l** → (*S,S*)-**184l**:
6 h, 85%, 96% *ee*
cis:*trans* = 85:15



(*E*)-**183m** → (*R,S*)-**184m**:
9 h, 92%, 92% *ee*
cis:*trans* = 90:10



(*E*)-**183n** → (*R,S*)-**184n**:
6 h, 90%, 79% *ee*
cis:*trans* = 94:6

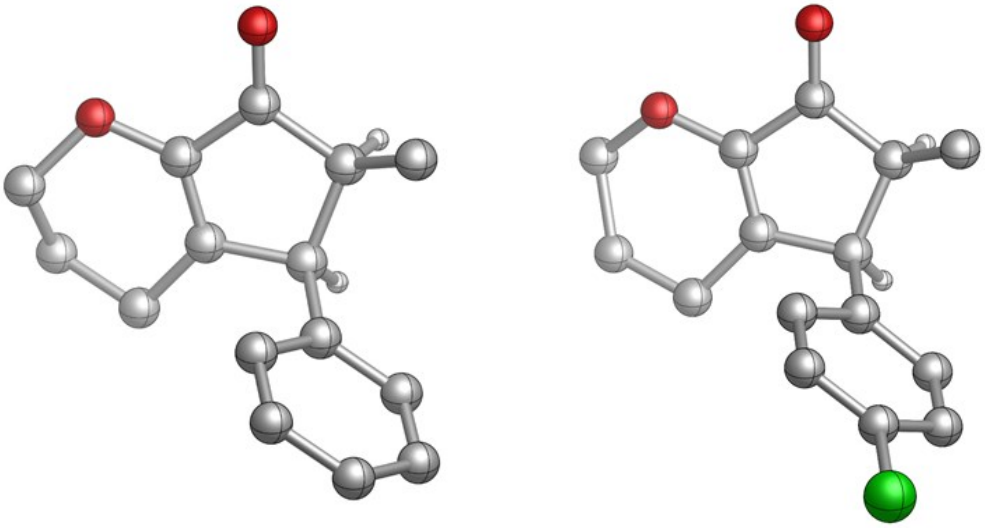


(*E*)-**183o** → (*S,S*)-**184o**:
3 d, 53%, 86% *ee*
cis:*trans* = n.b.

Schema 6.6: Enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung alkoxyaktivierter Dienone katalysiert durch (*S*)-**66**·DMS. (*cis*:*trans*-Verhältnis bestimmt mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts vor der Aufreinigung; Gesamtausbeute beider Diastereomere nach der Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel; Enantiomerenüberschuss bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase). n.b. = nicht bestimmt.

Im Vergleich zu (*S*,*S*)-**184a** beeinflusst eine Ethyl- anstatt einer Methylgruppe in α-Position zur Carbonylgruppe die Stereokontrolle erheblich. Das ethylsubstituierte Cyclopent-2-enon (*S*,*S*)-**184b** [(*E*)-**183b** → (*S*,*S*)-**184b**] wies eine niedrigere Diastereoselektivität von 63:37 gegenüber 88:12 sowie einen geringeren Enantiomerenüberschuss von 79% gegenüber 90% für (*S*,*S*)-**184a** auf. Das *cis*:*trans*-Verhältnis sank weiter auf 57:43 für (*R*,*S*)-**184c** [(*E*)-**183c** → (*R*,*S*)-**184c**] mit zwei Methylsubstituenten. Von ähnlichen Beobachtungen an diesem Substrat wurde auch von RAWAL berichtet.[156] Daher konzentrierten sich weitere Untersuchungen auf Dienonderivate mit elektronischen und sterischen Abwandlungen des Arylsubstituenten. Während das tolylsubstituierte (*S*,*S*)-**184d** [(*E*)-**183d** → (*S*,*S*)-**184d**] nach sechs Stunden in 90% Ausbeute mit 93% *ee* isoliert wurde, war eine Reaktionszeit von einem Tag für die quantitative Umsetzung der Biphenyl- und β-Naphthylderivate (*E*)-**183e** und (*E*)-**183f** nötig. Die Cyclisierungsprodukte (*S*,*S*)-**184e** und (*S*,*S*)-**184f** wurden mit 86% *ee* bzw. 85% *ee* erhalten. Der Enantiomerenüberschuss sank auf 64% bzw. 79% bei (*S*,*S*)-**184g** [(*E*)-**183g** → (*S*,*S*)-**184g**] und (*S*,*S*)-**184h** [(*E*)-**183h** → (*S*,*S*)-**184h**] mit der elektronenschiebenden Methoxy- bzw. elektronenziehenden Trifluormethylgruppe. Die halogenierten Substrate (*E*)-**183i**-**l** cyclisierten hingegen allesamt mit guter Enantio- und Diastereoselektivität, wobei für die Serie der regioisomeren Arylbromide das *ortho*-Isomer (*S*,*S*)-**184l** [(*E*)-**183l** → (*S*,*S*)-**184l**] den höchsten *ee*-Wert mit 96% zeigte. Heteroarylsubstituenten wie eine Furan-2-yl- und Thiophen-2-yl-gruppe wurden toleriert und lieferten die entsprechenden Cyclopent-2-enone (*R*,*S*)-**184m** [(*E*)-**183m** → (*R*,*S*)-**184m**] und (*R*,*S*)-**184n** [(*E*)-**183n** → (*R*,*S*)-**184n**] mit 92% *ee* bzw. 79% *ee*. Der acyclische Ether (*E*)-**183o** benötigte hingegen drei Tage für einen vollständigen Umsatz und die Ausbeute von (*S*,*S*)-**184o** sank auf 53% aufgrund der Bildung unbekannter Nebenprodukte. Die Enantioselektivität für (*S*,*S*)-**184o** mit 86% *ee* blieb dennoch hoch und ist vergleichbar mit den mit RAWALS-Katalysator **188** an diesem Substrat erreichten 80% *ee*.[156]

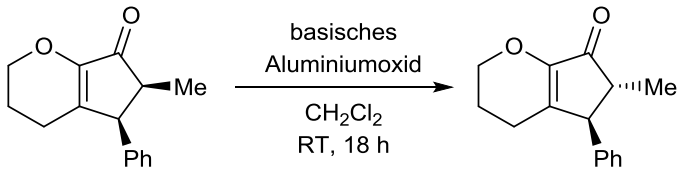
Die Absolutkonfigurationen der Cyclisierungsprodukte (*S*,*S*)-**184a** und (*S*,*S*)-**184f** wurden durch röntgenographische Analysen geeigneter Einkristalle gesichert (Abbildung 6.4) und auf die anderen gezeigten Cyclopent-2-enone aus Schema 6.6 übertragen.



(*S*,*S*)-**184a** (*S*,*S*)-**184f**

Abbildung 6.4: Molekülstrukturen der Cyclopent-2-enone (*S*,*S*)-**184a** und (*S*,*S*)-**184f**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome mit Ausnahme der Wasserstoffatome an den stereogenen Kohlenstoffzentren sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Bereits die Arbeitsgruppe RUEPING[153] hatte berichtet, dass das *trans*-Isomer leicht durch Epimerisierung des *cis*-Isomers zugänglich ist. In Anlehnung an deren Vorschrift wurde (*S*,*S*)-**184a** in CH_2Cl_2 mit basischem Aluminiumoxid versetzt (Gleichung 6.2). Das Diastereomer (*S*,*R*)-**184a** wurde nach 18 h Reaktionszeit mit einem *trans*:*cis*-Verhältnis von 91:9 ohne Verlust des Enantiomerenüberschusses erhalten.



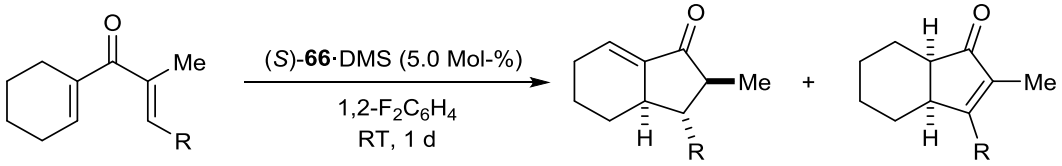
(*S*,*S*)-**184a**, 90% *ee*
cis:*trans* > 95:5

(*S*,*R*)-**184a**, 90% *ee*
trans:*cis* = 91:9

Gleichung 6.2: Epimerisierung von (*S*,*S*)-**184a** zu (*S*,*R*)-**184a** unter basischen Bedingungen nach RUEPING.

Anschließend wurden die nicht aktivierten Dienone (*E*)-**195a** und (*E*)-**195b** in der Cyclisierung mit (*S*)-**66**·DMS erprobt (Schema 6.7). Zwar wurde mit einer erhöhten Katalysatorbeladung von 5.0 Mol-% nach einem Tag ein vollständiger Umsatz von (*E*)-**195a** beobachtet, allerdings wurden die beiden Regioisomere **197a** und **198a** im Verhältnis von 72:28 erhalten. Diesen wiesen nur einen geringen Enantiomerenüberschuss von 27% *ee* bzw. 29% *ee* auf. Ein ähnliches Resultat wurde auch für das bromierte Derivat (*E*)-**195b** beobachtet. Mit einer etwas geringeren Regioselektivität von 63:37 wurden **197b** und **198b**

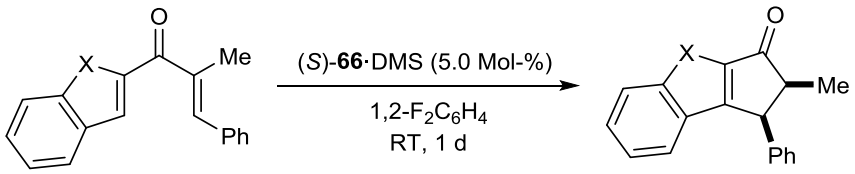
gebildet und das erneut ohne nennenswerte Enantioselektivität. Das Problem der ausbleibenden Regioselektivität wurde von RAWAL mit dessen Chrom(III)-Salen-Komplex **188** hingegen nicht beobachtet.[156] Während die Autoren **197a** in 78% mit 86% *ee* und **197b** in 78% mit 94% *ee* erhielten, wurden nur Spuren der jeweiligen Regioisomere **198a** bzw. **198b** festgestellt (nicht gezeigt).



(*E*)-**195a**: R = Ph — mit (*E*)-**195a**: 85%[a] — **197a**, 27% *ee* — 72:28 — **198a**, 29% *ee*
(*E*)-**195b**: R = 4-BrC_6H_4 — mit (*E*)-**195b**: 82%[a] — **197b**, 27% *ee* — 63:37 — **198b**, 23% *ee*

Schema 6.7: Cyclisierung nicht aktivierter Dienone katalysiert durch (*S*)-**66**·DMS. [a] Gesamtausbeute beider Regioisomere nach der Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel.

Schließlich wurden heteroarylsubstituierte Ketone in der Katalyse eingesetzt. Das indolabgeleitete (*E*)-**196a** erwies sich jüngst als schwieriges Substrat in einer Studie zur kooperativen Katalyse von ZHU und ZHOU.[158] Durch eine chirale BRØNSTED-Säure und eine achirale LEWIS-Säure wurden die Cyclisierungsprodukte (*S**,*S**)-**199a** in 60% Ausbeute mit 59% *ee* und (*S**,*R**)-**199a** in 40% Ausbeute mit 97% *ee* erhalten (nicht gezeigt). Eine enantioselektive Variante mit nur einer chiralen LEWIS-Säure ist für diese Substratklasse bislang unbekannt.[166] Die Umsetzung unter Verwendung von 5.0 Mol-% (*S*)-**66**·DMS lieferte hauptsächlich das *cis*-Isomer (*S**,*S**)-**199a** (Schema 6.8). Der Enantiomerenüberschuss war mit 9% jedoch sehr gering.[167]



(*E*)-**196a**: X = NMe — mit (*E*)-**196a**: 95%[a], 9% *ee* — (*S**,*S**)-**199a**
(*E*)-**196b**: X = O — mit (*E*)-**196b**: kein Umsatz — *cis*:*trans* = 87:13

Schema 6.8: Cyclisierung des heteroarylsubstituierten Dienons (*E*)-**196a** katalysiert durch (*S*)-**66**·DMS. [a] Gesamtausbeute beider Diastereomere nach der Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel.

[166] Für ausgewählte Beispiele zur asymmetrischen, LEWIS-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von indolsubstituierten β-Ketoestern siehe: a) Lit. [157a]; b) T. Takeda, S. Harada, A. Nishida, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5184–5187; c) T. Mietke, T. Cruchter, V. A. Larionov, T. Faber, K. Harms, E. Meggers, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2093–2100; d) Y. Hong, L. Jarrige, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *171*, 4569–4572.

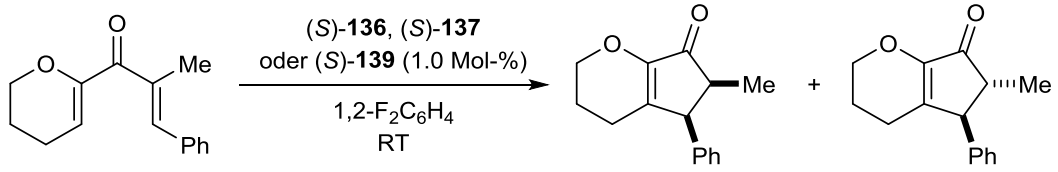
[167] Die relative Konfiguration wurde zusätzlich durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt (siehe Experimenteller Teil). Die Bestimmung der Absolutkonfiguration war allerdings nicht möglich.

Das strukturverwandte, benzofuranabgeleitete (*E*)-**196b** konnte unter diesen Reaktionsbedingungen nicht umgesetzt werden. Erwähnenswert ist, dass eine Cyclisierung von (*E*)-**196b** mit $B(C_6F_5)_3$ (**4**) bei 80°C beobachtet wurde, die nach drei Tagen zum das *trans*-Isomer *trans*-**199b** in 54% Ausbeute führte (nicht gezeigt).

6.4 Orientierende Experimente mit Fluorphosphoniumionen

Neben den Bor-LEWIS-Säuren **4** und (*S*)-**66**·DMS sollte nun auch die Eignung der Fluorphosphoniumionen als Katalysatoren in der NAZAROV-Cyclisierung überprüft werden. Einleitende Untersuchungen dieser Ringschlussreaktion wurden erneut am alkoxyaktivierten Dienon (*E*)-**183a** durchgeführt (Tabelle 6.2).

Tabelle 6.2: Cyclisierung des alkoxyaktivierten Dienons (*E*)-**183a** katalysiert durch axial-chirale Fluorphosphoniumionen.[a]



(*E*)-**183a** *cis*-**184a** *trans*-**184a**

Eintrag	LEWIS-Säure	Zeit	d.r. (*cis*:*trans*)[b]	Umsatz [%][c]	*ee* [%][d]
1	(*S*)-**136**	6 h	60:40	quant.	0
2	(*S*)-**136**	30 min	73:27	quant.	0
3	(*S*)-**137**	30 min	80:20	quant. (44)	0
4	(*S*)-**139**	30 min	81:19	quant. (41)	0

[a] Alle Reaktionen wurden in einer Glovebox mit Tetracosan als internen Standard durchgeführt. [b] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohproduktes vor der Aufreinigung. [c] Bestimmt mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots aus der Reaktionslösung. Gesamtausbeute beider Diastereomere nach der Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel in Klammern. [d] Bestimmt mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase.

Der Einsatz von 1.0 Mol-% des C_6F_5-substituierten Phosphoniumions (*S*)-**136** ergab nach sechs Stunden einen vollständigen Umsatz von (*E*)-**183a** (Eintrag 1). Das entsprechende Cyclopentenon **184a** wurde mit einem *cis*:*trans*-Verhältnis von 60:40 erhalten. Eine Steigerung der Diastereoselektivität zu 73:27 zugunsten des *cis*-Isomers wurde durch eine Aufarbeitung bereits nach 30 min bei quantitativen Umsatz erreicht (Eintrag 2). Eine Stereoinduktion wurde in keinem der beiden Fälle beobachtet. Das phenylsubstituierte Kation (*S*)-**137** lieferte nach 30 min Reaktionszeit *cis*-**184a** in 44% Ausbeute bei einem

Diastereomerenverhältnis von 80:20, jedoch ohne Enantiomerenüberschuss (Eintrag 3). Die Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Kations (*S*)-**139** mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Binaphthylrückgrat führte ebenfalls zum racemischen *cis*-**184a** in 41% Ausbeute (Eintrag 4). Die geringen Ausbeuten sind auf die Bildung weitere Nebenprodukte zurückzuführen, deren Identifizierung allerdings nicht gelang.

Obwohl keine Enantioinduktion mit den chiralen Fluorphosphoniumionen beobachtet wurde, stellen diese Versuche dennoch eine neue Anwendungsmöglichkeit der Phosphonium-LEWIS-Säuren in der C–C-Bindungsknüpfung dar.[103,59] Im Zuge einer Zusammenarbeit zwischen den Arbeitsgruppen STEPHAN und OESTREICH wurde das Potential der achiralen Fluorphosphoniumionen in der NAZAROV-Reaktion weiter untersucht.[125a,168,169]

6.5 Fazit

Anhand der Anwendung des elektronenarmen, axial-chiralen Boran-Addukts (*S*)-**66**·DMS als LEWIS-Säurekatalysator in der NAZAROV-Reaktion wurde ein regio-, diastereo- und enantioselektiver Aufbau funktionalisierter Cyclopent-2-enone erarbeitet. Während alkoxyaktivierte Dienone gute Ausbeuten und Selektivitäten lieferten, gelang eine Ausweitung auf heteroarylgruppenaktivierte oder auf nicht aktivierte Substrate nicht. Dennoch stellt die borankatalysierte Variante eine attraktive Alternative zu den bereits bestehenden übergangsmetall- oder BRØNSTED-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierungen dar.

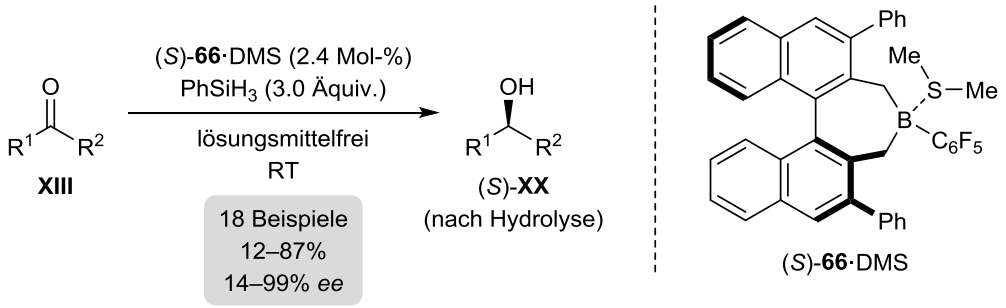
Des Weiteren wurde mithilfe der Fluorphosphoniumionen eine neue Einsatzmöglichkeit der Phosphor-LEWIS-Säuren zur C–C-Bindungsknüpfung aufgezeigt. Eine asymmetrische Reaktionsführung des Ringschlusses der Dienone mit den axial-chiralen Vertretern, obwohl deren Strukturmotive vergleichbar zu den erfolgreich etablierten Boranen sind, gelang jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht und bedarf weiterer Untersuchung.

[168] Diese Ergebnisse wurde größtenteils von MARIA VOGLER aus der Arbeitsgruppe OESTREICH erarbeitet. Der eigene Anteil belief sich lediglich auf die Synthese einiger Startmaterialien. Für eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse siehe: Lit. [82].

[169] OESTREICH und STEPHAN erweiterten zudem die Anwendungsmöglichkeit der achiralen Fluorphosphoniumionen auf die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dienen mit α,β-ungesättigten Ketonen. Die Verwendung der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien mit (*E*)-Chalcon blieb jedoch erfolglos. Während mit (*S*)-**136** als Katalysator nur das racemische DIELS–ALDER-Produkt erhalten wurde, wurde mit (*S*)-**139** kein Umsatz in der untersuchten Reaktion beobachtet.

7 ZUSAMMENFASSUNG

Die Verwendung chiraler Hauptgruppen-LEWIS-Säuren in der enantioselektiven Katalyse stellt eine attraktive Alternative zu den weitverbreiteten übergangsmetallhaltigen Methoden dar. Die Entwicklung neuartiger LEWIS-Säuren sowie deren Charakterisierung und Untersuchung deren Nutzens in katalytischen Umsetzungen ist demnach eine hohe Bedeutung beizumessen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedlichen Arten von LEWIS-Säuren untersucht, wobei zunächst die Anwendung eines axial-chiralen, elektronenarmen Borans im Vordergrund stand. Die in der Arbeitsgruppe OESTREICH etablierte, zehnstufigen Synthese ausgehend von (*S*)-BINOL lieferte bisher das Dihydroborepin (*S*)-**66** in Mischung mit dem Stannannebenprodukt $TMSM_2SnCl_2$.[76] Durch die Bildung eines LEWIS-Säure-Base-Addukts mit Dimethylsulfid gelang dessen Reinigung in Form des Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS, das nun ohne zinnhaltige Verunreinigungen verwendet werden konnte. Der anschließende Einsatz von (*S*)-**66**·DMS als Katalysator ermöglichte erstmals eine enantioselektive Variante der PIERS-Hydrosilylierung für eine Vielzahl von unterschiedlich substituierten Ketonen (Schema 7.1).



Schema 7.1: Enantioselektive Carbonylhydrosilylierung katalysiert durch das Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS.

Die Reduktionsprodukte – insbesondere solche mit halogenierten oder alkoxycarbonyl-substituierten Arylresten – wurden zumeist mit einem beeindruckend hohen Enantiomeren-überschuss bei zufriedenstellenden Ausbeuten erhalten. Im Zuge der Untersuchung wurden jedoch auch die Grenzen dieser Methode ersichtlich. So zeigte sich beispielsweise eine verminderte Selektivität und Ausbeute bei sterisch anspruchsvollen Substituenten in *ortho*-Position zur Carbonylgruppe.

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe STEPHAN wurde ein weiterer Ansatz zur enantio-selektiven Carbonylhydrosilylierung verfolgt, im Zuge dessen der Einsatz von axial-chiralen Fluorphosphoniumionen untersucht wurde. In Anlehnung an das Strukturmotiv des zuvor entwickelten Boran-DMS-Addukts (*S*)-**66**·DMS gelang die Darstellung der drei Vertreter

(*S*)-**136**, (*S*)-**137** sowie (*S*)-**139** mit Binaphthylrückgrat (Abbildung 7.1). Neben NMR-spektroskopischen sowie röntgenographischen Charakterisierungen erfolgten quantenchemische Berechnungen der FIA- und GEI-Werte, die den neuen Fluorphosphoniumionen eine hohe LEWIS-Acidität attestierten.

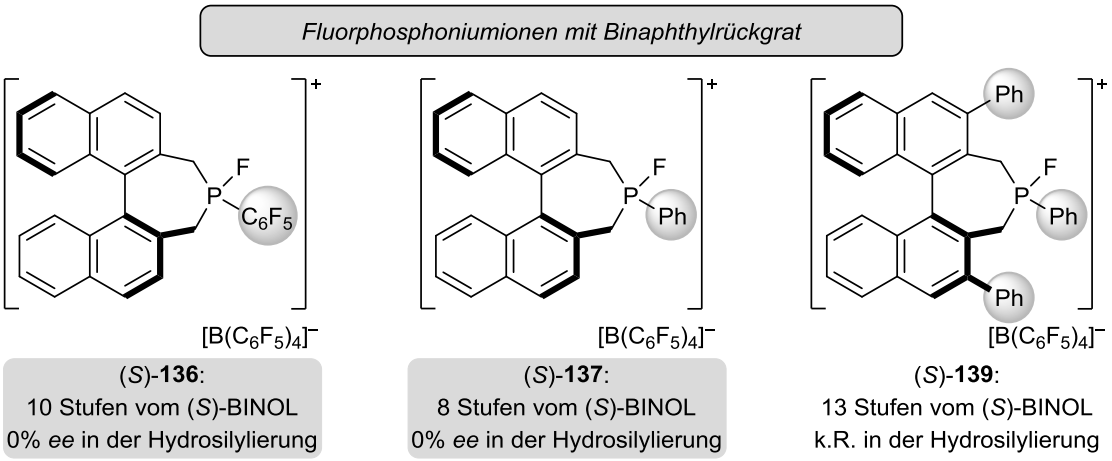


Abbildung 7.1: Untersuchte Fluorphosphoniumionen. k.R. = keine Reaktion.

Deren Anwendung in der enantioselektiven Carbonylhydrosilylierung blieb allerdings erfolglos. Während mit den Phosphoniumionen (*S*)-**136** und (*S*)-**137** lediglich die racemischen Silylether isoliert wurden, erfolgte mit dem Kation (*S*)-**139** keine Reduktion des Ketons (nicht gezeigt). Möglicherweise lässt sich das Ausbleiben einer Reaktion mit dem Katalysator (*S*)-**139** auf ein sterisch zu anspruchsvolles Binaphthylrückgrat zurückführen, wodurch das LEWIS-acide Phosphoratom zu stark abgeschirmt wird.

Aufgrund des Ausbleibens von Enantiomerenüberschüssen wurden daraufhin NMR-spektroskopische sowie experimentelle Untersuchungen zum angenommenen Mechanismus der fluorphosphoniumionkatalysierten Carbonylhydrosilylierung unternommen. Die Befunde legten nahe, dass neben der Hydridübertragung von der (erwarteten) chiralen Phosphorhydridspezies **XXXX** (graues Kästchen) auf das intermediär gebildete Silylcarboxoniumion **XVII** auch die Hydridübertragung ausgehend vom Hydrosilan **I** erfolgen könnte (Abbildung 7.2). Im zweiten Fall wäre eine Enantioinduktion durch ein chirales Fluorphosphoniumion nicht mehr gegeben. Des Weiteren wurde mit dem Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) von STEPHAN in Gegenwart von Et_3SiH eine Zersetzung zu einem Siloxyphosphoniumion beobachtet, das die Carbonylhydrosilylierung ebenfalls vermittelt (nicht gezeigt). Eine

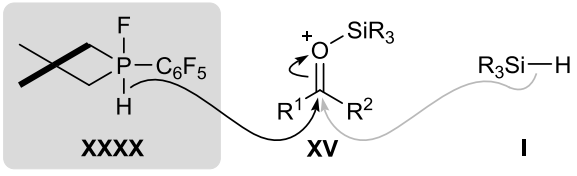
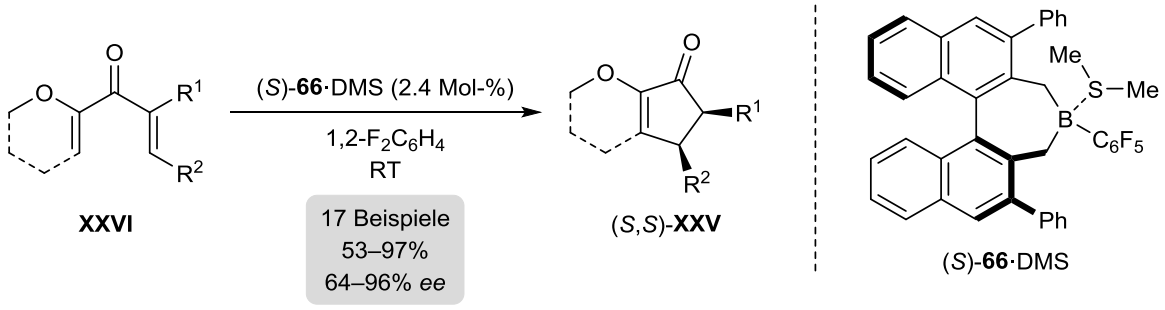


Abbildung 7.2: Konkurrierende Hydridquellen in der Hydrosilylierung mit Fluorphosphoniumionen.

ähnliche Zersetzung der axial-chiralen Fluorphosphoniumionen und somit eine Rolle als Initiatoren anstatt Katalysatoren kann nicht ausgeschlossen werden.

Der abschließende Teil dieser Arbeit ist der Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten der zuvor beschriebenen axial-chiralen Bor- und Phosphor-LEWIS-Säuren gewidmet. Dafür wurde die NAZAROV-Cyclisierung ausgewählt, deren LEWIS-säurekatalysierte, enantioselektive Varianten bisher ausschließlich auf den Einsatz von Übergangsmetallkomplexen oder chiralen BRØNSTED-Säuren beschränkt waren. Nach einer Untersuchung verschiedener Substrattypen stellte sich heraus, dass das Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS einen effizienten Katalysator für den Ringschluss alkoxyaktivierter Dienone **XXVI** darstellt, wodurch der Aufbau funktionalisierter Cyclopent-2-enone (*S*,*S*)-**XXV** in guten Ausbeuten und mit hohen Diastereo- und Enantioselektivitäten gelang (Schema 7.2).



Schema 7.2: Enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung alkoxyaktivierter Dienone **XXVI** katalysiert durch das Boran-DMS-Addukt (*S*)-**66**·DMS.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Stickstoffatmosphäre (getrocknet mit KC-Trockenperlen® Orange oder Phosphorpentoxid) oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in einem *i*-PrOH/KOH-Bad eingelegt, anschließend mit verdünnter wässriger Zitronensäure sowie deionisiertem Wasser gespült und bei 120°C getrocknet. Nach Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen wurden die Glasgeräte zuvor mit Königswasser (konzentrierte wässrige HCl-Lösung und konzentrierte wässrige HNO_3-Lösung im Verhältnis 3:1) gespült. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen oder bei 120°C gelagerte Glasspritzen und Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder mit einem Eintauchkühler TC100E der Fa. *huber* oder in einem Acetontrockeneisbad durchgeführt. Butyllithiumlösungen wurden nach der Methode von SUFFERT titriert.[170] Um Drücke von 10^{-4} bis 10^{-6} mbar zu erreichen, wurde entweder eine Turbomolekularpumpe der Fa. *Edwards* oder eine Öldiffusionspumpe der Fa. *Vacuubrand* verwendet.

Lösungsmittel

Dichlormethan (CH_2Cl_2), 1,2-Difluorbenzol (1,2-$F_2C_6H_4$), 1,2-Dichlorbenzol (1,2-$Cl_2C_6H_4$), Chlorbenzol (ClC_6H_5), Dichlorethan ($Cl_2C_2H_4$) und *n*-Pentan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Diethylether (Et_2O), Tetrahydrofuran (THF) und 1,4-Dioxan wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. *n*-Hexan wurde unter Stickstoffatmosphäre über Kalium erhitzt und abdestilliert oder einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Benzol wurde einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Für Reaktionen und Extraktionen wurde deionisiertes Wasser (H_2O) verwendet. Die zur Extraktion und Flashchromatographie verwendeten technischen Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Cyclohexan, Dichlormethan, *n*-Pentan und Essigsäureethylester wurden zuvor unter vermindertem Druck destilliert. Als Lösungsmittel für Reaktionen verwendetes Methanol, Ethanol, Dimethylformamid (DMF) und Tetrachlormethan wurden in technischer Qualität bezogen. Zur Flashchromatographie verwendetes Toluol wurde in HPLC-Qualität

[170] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509–510.

bezogen. Für die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) wurden Lösungsmittel entsprechenden Reinheitsgrades verwendet.

Physikalische Daten

Schmelzpunkte wurden mit einem Schmelzpunktbestimmungsgerät Leica Galen III der Fa. *Wagner & Munz* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurde auf mit Kieselgel 60 F254 beschichteten Glasplatten der Fa. *Merck KGaA* oder mit DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL G/UV_{254} der Fa. *Macherey-Nagel* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach verschiedenen Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht (λ = 254 nm) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (100 g), $Ce(SO_4)_2$ (4.00 g), konzentrierter H_2SO_4 (100 mL) und H_2O (900 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $KMnO_4$ (3.0 g), K_2CO_3 (20 g), KOH (0.30 g) und H_2O (300 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

Als stationäre Phase für die **Flashchromatographie** wurde Kieselgel Davisil LC60A (Korngröße 40–63 µm, Porengröße 60 Å) der Fa. *Grace GmbH* verwendet. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(d × h, A:B = a:b, gegebenenfalls Vorlauf, C, #n–m)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe an stationärer Phase sind. A und B geben die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und a:b deren Volumenverhältnis an. C ist das Fraktionsvolumen in mL, #n–m entspricht den Fraktionsnummern, in welchen sich die jeweilige Substanz befand.

Analytische **Gaschromatographie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs 7820A der Fa. *Agilent Technologies* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs FS-SE-54 der Fa. *CS Chromatographie Service* oder mit einer Quarzkapillarsäule des Typs HP-5 der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen, stationären Phase: 0.25 µm) durchgeführt. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.

Analytische Trennungen mittels **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC) wurden an einem Gerät 1290 Infinity oder 1200 Series der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt. Die als chirale stationäre Phase verwendeten Säulen sind jeweils angegeben.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* an den Geräten AV 400, AV 500 und AV 700 der Fa. *Bruker*. Als Lösungsmittel dienten $CDCl_3$, C_6D_6, ClC_6D_5 und CD_2Cl_2. Wenn nicht anders angegeben, wurden die Spektren bei 300 K aufgenommen. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^{1}H-NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im $CDCl_3$ enthaltenen $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm), des im C_6D_6 enthaltenen C_6D_5H (δ = 7.16 ppm), des im ClC_6D_5 enthaltenen ClC_6D_4H (δ = 7.14 ppm) und des im CD_2Cl_2 enthaltenen $CDHCl_2$ (δ = 5.32 ppm) kalibriert.[171] Die ^{13}C-NMR-Spektren sind auf die jeweiligen Resonanzlinien des $CDCl_3$ (δ = 77.16 ppm), C_6D_6 (δ = 128.06 ppm), ClC_6D_5 (δ = 128.25 ppm) und CD_2Cl_2 (δ = 53.84 ppm) kalibriert. Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^{1}H-NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale) geräteintern referenziert.[172] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), sept (Septett), m (Multiplett) und m_c (zentrosymmetrisches Multiplett), wobei diese auch kombiniert wurden. Breite Signale wurden durch ein der Abkürzung der Spinmultiplizität nachgestelltes „br“ gekennzeichnet. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei nicht zentrosymmetrischen Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren (^{1}H/^{1}H-COSY-, ^{1}H/^{1}H-NOESY-, ^{1}H/^{1}H-TOCSY-, ^{1}H/^{13}C-HMQC-, ^{1}H/^{13}C-HSQC-, ^{1}H/^{13}C-HMBC-, ^{1}H/^{19}F-HOESY-, ^{19}F/^{19}F-COSY-, ^{13}C/^{19}F-HMQC-, ^{1}H/^{29}Si-HMQC-, ^{1}H/^{31}P-HMQC-NMR-Spektren) unterstützt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen (* oder **) gekennzeichnet. Wenn nicht anders angegeben, sind die C_2-symmetrischen Phosphepinderivate die mit „ ' “ gekennzeichneten Atome generell mit solchen derselben Nummerierung ohne Kennzeichnung vertauschbar. Diastereotope Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome wurden mit „A“ und „B“ bezeichnet, wobei „A“ für das hochfeld- und „B“ für das tieffeldverschobene Proton steht. Der Zusatz „Ar“ bezeichnet nicht näher

[171] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[172] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

zugeordnete Wasserstoffatome oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Der Zusatz „Alkyl“ bezeichnet nicht näher zugeordnete aliphatische Kohlenstoffatome oder an diese gebundene Wasserstoffatome. Der Index „quart“ in der Auswertung der ^{13}C-NMR-Spektren steht für „quartär“ und bezeichnet nicht weiter zugeordnete quartäre Kohlenstoffatome. Für sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil der Fa. *Norell* verwendet.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Hochauflösende Massenbestimmungen wurden durch Elektronenstoßionisation (EI) an dem Gerät Finnigan MAT 95S (Elektronenenergie: 70 eV) sowie durch Elektrosprayionisation (ESI) bzw. durch chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) am Orbitrap LTQ XL der Fa. *Thermo Scientific* durchgeführt. Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist bei der Beschreibung der Experimente angegeben. GC-MS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs 5975C der Fa. *Agilent Technologies* mit Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt. Die GC-Einheit ist mit einer Quarzkapillarsäule des Typs HP-5MS der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0.25 µm) ausgestattet. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: Trägergas: He, Injektortemperatur: 300°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 0.8 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent* aufgenommen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen.

Drehwerte

Drehwerte optisch aktiver Substanzen wurden mit einem Polarimeter Polartronic H532 der Fa. *Schmidt+Haensch* ermittelt. Die Analyten wurden als Lösung in dem angegebenen Lösungsmittel in 1-dm-Küvetten vermessen. Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20}$ wurden nach folgender Formel berechnet:

$$[\alpha]_{\lambda}^{\vartheta} = \frac{[\alpha] \times 100}{c \times d}$$

Hierbei ist λ die Wellenlänge in nm, ϑ die Messtemperatur in °C, $[\alpha]$ der am Polarimeter ermittelte Drehwert, c die Konzentration in g/100 mL und d die Länge der Messküvette in

dm. Die Verwendung der Natrium-D-Linie (λ = 589 nm) als Lichtquelle ist mit „D“ gekennzeichnet.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von der Abteilung für Kristallstrukturbestimmung am *Institut für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Hierbei wurde ein Röntgendiffraktometer der Fa. *Agilent SuperNova* ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und graphitmonochromatischer Cu-K_α-Strahlung (λ = 1.5418 Å) verwendet. Geeignete Kristalle wurden mit Perfluorpolyalkylether-Öl auf einem Glasfaden befestigt und während der Messung auf 150 K gekühlt.

Software

Die Aufnahme und Auswertung von GC-Daten erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent Technologies*. NMR-Daten wurden mit dem Programm Topspin der Fa. *Bruker* ausgewertet. Für die Erstellung und Analyse der GC-MS-Daten diente Enhanced ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Erstellung und Analyse der HPLC-Daten diente das Programm Chemstation for LC 3D Systems B.04.03 der Fa. *Agilent Technologies*. Das Programm Mass++ der Firmen *Shimadzu Corporation* und *Eisai Co., Ltd.* wurde zur Analyse von APCI- und ESI-Daten verwendet. Für die Aufnahme und Auswertung von IR-Spektren wurden Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die Erstellung von Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw der Fa. *CambridgeSoft*. Abbildungen von Molekülstrukturen wurden mit dem Programm Mercury 3.9,[173] POV-Ray[174] und CYLview von C. Y. LEGAULT (University of Sherbrooke) erstellt.

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt: Dichlor(pentafluorphenyl)boran,[71,86] *tert*-Butylsilan,[175] Mesitylsilan,[86] 1-Cyclohexylethanon (**111**),[176] *rac*-Triethyl(1-phenylethoxy)silan (**26**),[30a] Fluor(triethyl)silan (**175**),[177] Tris(pentafluorphenyl)phosphinoxid,[178] Dichlor(diethylamino)phosphin.[179]

[173] Cambridge Crystallographic Data Centre: http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx.
[174] Persistence of Vision Pty. Ltd. http://povray.org
[175] C. D. F. Königs, M. Oestreich, *Synthesis* **2011**, 2062–2065.
[176] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647–2650.
[177] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2478–2482.
[178] L. Song, J. Hu, J. Wang, X. Liu, Z. Zhen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 689–693.
[179] L. E. Bowen, M. Charernsuk, T. W. Hey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, 560–567.

Folgende Verbindungen wurden im Arbeitskreis zur Verfügung gestellt: (*E*)-*N*-Phenyl-1-phenylethan-1-imin [(*E*)-**123**, hergestellt von J. HERMEKE],[180] (*E*)-*N*-Benzyl-1-phenylethan-1-imin [(*E*)-**55**, hergestellt von J. HERMEKE],[181] (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-1-(cyclohex-1-en-1-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-**195b**, hergestellt von M. VOGLER],[156] Tris(pentafluorphenyl)boran (**4**, hergestellt von J. MOHR oder kommerziell bezogen von der Fa. *Boulder Scientific Company*; verwendet nach zweifacher Sublimation),[182] Trityl-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat ($[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$, hergestellt von M. VOGLER).[182] (2*Z*,4*E*)-Ethyl-2-ethylidene-4-methyl-3-oxo-5-phenylpent-4-enoat [(*Z*,*E*)-**189**, hergestellt von M. VOGLER],[154] (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-**191f**, hergestellt von M. VOGLER], (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-**191g**, hergestellt von M. VOGLER)], (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**192f**, hergestellt von M. VOGLER], (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**192g**, hergestellt von M. VOGLER], (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-**183f**, hergestellt von M. VOGLER], (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-**183g**, hergestellt von M. VOGLER]. Die racemischen Alkohole *rac*-**96**–**106**, *rac*-**115**–**121** und *rac*-**162** wurden als Referenzen für die HPLC-Analysen gemäß AAV 3 dargestellt. Die racemischen Silylether *rac*-**39**, *rac*-**159**–**162** und *rac*-**166**–**170** wurden als Referenzen für die HPLC-Analysen gemäß AAV 6 dargestellt.

Nomenklatur und Nummerierung von Molekülstrukturen

Die Benennung der Verbindungen wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen, obschon diese weitgehend berücksichtigt wurden. Die Nummerierung der Molekülstrukturen ist sinngemäß und folgt nicht der Nummerierung in der Nomenklatur. Mit „ * “ gekennzeichnete Angaben zur Konfiguration bezeichnet eine Vertauschbarkeit.

[180] T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.
[181] D. Armesto, S. Esteban, W. M. Horspool, J.-A. F. Martin, P. Martínez-Alcazar, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 751–755.
[182] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon (AAV 1)

In einer Glovebox werden das Boran (1.0–5.0 Mol-%), Acetophenon (**7**, 1.0 Äquiv.), das entsprechende Hydrosilan (1.0–5.0 Äquiv.) und Tetracosan (~2 mg als interner Standard) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und – wenn angegeben – mit 1,2-$F_2C_6H_4$ (4 Tropfen) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und das Reaktionsgemisch wird für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC) wird das Reaktionsgefäß aus der Glovebox genommen. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den entsprechenden Alkohol **11**. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase ermittelt.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen (AAV 2)

In einer Glovebox werden das Boranaddukt (*S*)-**66**·DMS (2.4 Mol-%), das entsprechende Keton (1.0 Äquiv.), $PhSiH_3$ (3.0 oder 6.0 Äquiv.) und Mesitylen (10 µL als interner Standard) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und – wenn angegeben – mit 1,2-$F_2C_6H_4$ (10 Tropfen) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und das Reaktionsgemisch wird für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC) wird das Reaktionsgefäß aus der Glovebox genommen. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den entsprechenden Alkohol. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase ermittelt.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Alkohole (AAV 3)

Das entsprechende Keton (0.30–0.60 g, 1.0 Äquiv.) in *i*-PrOH (5.0–10 mL) oder MeOH (5.0 mL) wird mit $NaBH_4$ (0.4–0.6 Äquiv.) bei 0°C versetzt. Nach 5 min wird das Eisbad entfernt und das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wird das Reaktionsgemisch für 10 min auf 60°C erwärmt.

Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Essigsäureethylester (50 mL) aufgenommen und mit Wasser (3 × 15 mL), gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung (2 × 15 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den racemischen Alkohol.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung des lösungsmittelstabilisierten Triethylsilyliumions (AAV 4)

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[183,184] bereits etablierten Vorschrift wird in einer Glovebox $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (1.0 Äquiv.) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt, mit C_6D_6 (10 Tropfen) versetzt und für 2 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird zur Lösung Et_3SiH (1.1–1.4 Äquiv.) gegeben, wobei sich eine zweiphasige Reaktionsmischung bildet. Nach Rühren für 2 min wird die obere Phase entfernt und die untere, ölige Phase mit C_6D_6 (3 × 10 Tropfen) gewaschen. Das so erzeugte lösungsmittelstabilisierte Triethylsilyliumion wird direkt in der angegebenen Reaktion verwendet.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur phosphoniumionkatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen (AAV 5)

In einer Glovebox werden das Phosphoniumion (1.0–5.0 Mol-%), das angegebene Hydrosilan (1.1–7.0 Äquiv.) und das entsprechende Keton (1.0 Äquiv.) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und mit dem angegebenen Lösungsmittel (0.6 mL) versetzt. Das Gefäß wird verschlossen und für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie) werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den Silylether. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase ermittelt.

[183] H. F. T. Klare, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.
[184] L. Omann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2018**.

2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der racemischen Silylether (AAV 6)

In Anlehnung an eine Vorschrift von PIERS[217] werden das entsprechende Keton (1.0 Äquiv.), das Hydrosilan (1.0–2.0 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.0 Mol-%) vorgelegt und in CH_2Cl_2 (0.6 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den racemischen Silylether.

2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der α,β-ungesättigten Aldehyde (AAV 7)

In Anlehnung an eine Vorschrift von CHOWDARI und BARBAS[185] wird eine Lösung des entsprechenden Aldehyds (1.0 Äquiv.) und MeOH (20 mL) mit einer wässrigen NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 5 mL) versetzt. Anschließend wird eine Lösung des aliphatischen Aldehyds (1.5 Äquiv.) und MeOH (5 mL) unter Verwendung einer Spritzenpumpe langsam (8 mL/h) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wird eine wässrige HCl-Lösung (1M, 8 mL) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den entsprechenden α,β-ungesättigten Aldehyd.

2.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diallylalkohole (AAV 8)

In Anlehnung an eine Vorschrift von TRAUNER[152a] wird unter Schutzgasatmosphäre *t*BuLi (1.7–1.9M in *n*-Pentan, 1.1 Äquiv.) zu einer Lösung des entsprechenden Ethers oder 1-Bromcyclohexen (1.0 Äquiv.) in THF (3 mL) bei –78°C gegeben. Anschließend wird das

[185] N. S. Chowdari, C. F. Barbas, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 867–870.

Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 0.5–1 h gerührt. Nach erneutem Kühlen des Reaktionsgemisches auf –78°C wird eine Lösung des α,β-ungesättigten Aldehyds (1.1 Äquiv.) und THF (1.5 mL) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei 0°C gerührt und anschließend mit H_2O (40 mL) und *tert*-Butylmethylether (20 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert den Diallylalkohol.

2.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Dienone (AAV 9)

In Anlehnung an eine Vorschrift von TRAUNER[152a] wird DESS–MARTIN-Periodinan (1.1–1.3 Äquiv.) zu einer Lösung des entsprechenden Diallylalkohols (1.0 Äquiv.) und Pyridin in CH_2Cl_2 (50 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für die angegebene Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wird zum Reaktionsgemisch wässrige NaOH-Lösung (2M, 50 mL) hinzugefügt. Das Gemisch wird für weitere 10 min stark gerührt, bevor die Phasen getrennt werden und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 25 mL) extrahiert wird. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (25 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert das Dienon.

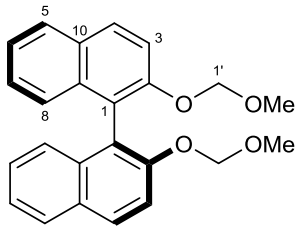
2.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur borankatalysierten NAZAROV-Cyclisierung (AAV 10)

In einer Glovebox werden das Boran (1.0–5.0 Mol-%), das entsprechende Dienon (1.0 Äquiv.) und Tetracosan (~2 mg als interner Standard) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und mit dem angegebenen Lösungsmittel (0.3 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für die entsprechende Zeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC) wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel liefert das Cyclopent-2-en-1-on. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase ermittelt.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Darstellung der 3,3'-diphenylsubstituierten Boranaddukte

3.1.1 (*S*)-2,2'-Bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl [(*S*)-72]



(*S*)-**72**
$C_{24}H_{22}O_4$
M = 374.44 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurde zu einer Suspension von Natriumhydrid (60 Gew.-% in Mineralöl, 4.25 g, 106 mmol, 3.00 Äquiv.) in THF (130 mL) bei 0°C portionsweise (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**, 10.1 g, 35.3 mmol, 1.00 Äquiv.] gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0°C gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine MOMBr-Lösung (90%ig, 6.90 mL, 76.3 mmol, 2.16 Äquiv.) zugegeben und bei 0°C für 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von H_2O (80 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 × 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 22 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 5:1, 320 mL Vorlauf, 50 mL, #4–31) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**72** (12.4 g, 33.1 mmol, 94%) als weißen Feststoff.

Smp.: 102–104°C (Essigsäureethylester).

R_f = 0.18 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 3.16 (s, 6H, OCH_3), 4.99 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 6.8 Hz, 2H, H-1'A), 5.10 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 6.8 Hz, 2H, H-1'B), 7.18 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 2H, H-5), 7.23 (m_c, 2H, H-7), 7.36 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.5 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.0 Hz, 2H, H-6), 7.60 (d, $^3J_{3,4}$ = 9.0 Hz, 2H, H-3), 7.89 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8), 7.97 (d, $^3J_{4,3}$ = 9.0 Hz, 2H, H-4').

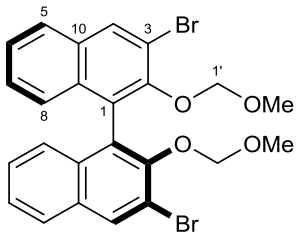
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 55.9 (2C, OCH_3), 95.3 (2C, C-1'), 117.4 (2C, C-3), 121.4 (2C, C-10), 124.2 (2C, C-6), 125.7 (2C, C-5), 126.4 (2C, C-7), 128.0 (2C, C-8), 129.5 (2C, C-4), 130.0 (2C, C-1), 134.1 (2C, C-9), 152.8 (2C, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3052, 2950, 2921, 2851, 2824, 1619, 1591, 1505, 1461, 1354, 1329, 1299, 1238, 1195, 1144, 1066, 1008, 919, 808, 752, 685.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{23}O_4^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 375.1591
gef. 375.1591

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[186]

3.1.2 (*S*)-3,3'-Dibrom-2,2'-bis(methoxymethoxy)-1,1'-binaphthyl [(*S*)-73]



(*S*)-**73**
$C_{24}H_{20}Br_2O_4$
M = 532.23 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurde das MOM-geschützte BINOL (*S*)-**72** (12.0 g, 32.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (125 mL) vorgelegt und bei –78°C tropfenweise mit *n*-Butyllithium (2.7M in Hexanfraktion, 34.4 mL, 92.9 mmol, 2.40 Äquiv.) versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 0°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneuten Abkühlen auf –78°C wurde tropfenweise Brom (6.00 mL, 116 mmol, 3.00 Äquiv.) in *n*-Pentan (30 mL) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wurde das Reaktionsgemisch auf eine gesättigte wässrige $Na_2S_2O_3$-Lösung (170 mL) gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (11 × 15 cm, Cyclo-

[186] Y. Li, Q. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4362–4365.

hexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (2 L) → 30:1, 2.2 L Vorlauf, 100 mL, #25–48) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**73** (17.6 g, 33.1 mmol, 85%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.44 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 7:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.58 (s, 6H, OCH_3), 4.81 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 5.8 Hz, 2H, H-1'A), 4.84 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 5.8 Hz, 2H, H-1'B), 7.19 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-5), 7.31 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.7 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.0 Hz, 2H, H-6), 7.44 (ddd, $^3J_{7,8}$ = 8.2 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.7 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.0 Hz, 2H, H-7), 7.81 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8), 8.27 (s, 2H, H-4).

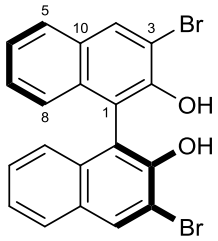
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 56.4 (2C, OCH_3), 99.3 (2C, C-1'), 117.5 (2C, C-3), 126.2 (2C, C-5), 126.7 (2C, C-7), 127.0 (4C, C-6, C-8), 127.5 (2C, C-10), 131.6 (2C, C-9), 133.1 (2C, C-4), 133.2 (2C, C-1), 150.3 (2C, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3475, 3052, 2952, 2921, 2851, 1614, 1576, 1495, 1447, 1419, 1376, 1357, 1299, 1262, 1187, 1141, 1075, 1027, 1003, 930, 874, 846, 818, 788, 771, 741, 681.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{20}Br_2O_4^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]:	ber.	529.9723
	gef.	529.9729

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.3 (*S*)-3,3'-Dibrom-(1,1'-binaphthalin)-2,2'-diol [(*S*)-74]



(*S*)-**74**
$C_{20}H_{12}Br_2O_2$
M = 444.12 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurde zu einer Lösung des MOM-geschützten Dibromids (*S*)-**73** (17.6 g, 33.1 mmol, 1.00 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (60 mL) konzentrierte wässrige HCl-Lösung (37%ig, 3 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 50°C für 7 d gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die

Filtration des Rückstands über Kieselgel (6 × 4 cm) mit *tert*-Butylmethylether als mobile Phase lieferte die Titelverbindung (*S*)-**74** in Mischung mit einem nicht charakterisierten Nebenprodukt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung im folgenden Reaktionsschritt zur Synthese von (*S*)-**75** umgesetzt.

R_f = 0.4 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 7:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.54 (s, 2H, OH), 7.10 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, H-5), 7.31 (m_c, 2H, H-6), 7.39 (m_c, 2H, H-7), 7.81 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8), 8.25 (s, 2H, H-4).

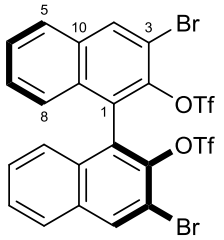
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 112.4 (2C, C-3), 114.8 (2C, C-10), 124.8 (2C, C-5), 125.0 (2C, C-7), 127.6 (2C, C-8), 127.7 (2C, C-6), 129.9 (2C, C-9), 132.9 (4C, C-4, C-1), 148.2 (2C, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3483, 3051, 1614, 1575, 1495, 1446, 1418, 1376, 1357, 1323, 1296, 1247, 1193, 1131, 1074, 1026, 1003, 929, 877, 818, 790, 742, 681.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{13}Br_2O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 442.9277
gef. 442.9267

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.4 (*S*)-3,3'-Dibrom-(1,1'-binaphthalin)-2,2'-diylbis(trifluormethansulfonat) [(*S*)-75]



(*S*)-**75**
$C_{22}H_{10}Br_2F_6O_6S_2$
M = 708.23 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurde zu einer Lösung des Diols (*S*)-**74** (14.6 g, 32.9 mmol, 1.00 Äquiv., berechnet für quantitative Ausbeute im vorigen Schritt) und Triethylamin (14.0 mL, 101 mmol, 3.07 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (100 mL) bei 0°C Trifluormethan-

sulfonsäureanhydrid (11.0 mL, 79.5 mmol, 2.42 Äquiv.) getropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Durch Zugabe von H_2O (80 mL) wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Filtration des Rückstands über Kieselgel (6 × 4 cm) mit *n*-Pentan als mobile Phase lieferte die Titelverbindung (*S*)-**75** (17.9 g, 25.4 mmol, 77% über zwei Stufen) als gelben Feststoff.

Smp.: 171–173°C (*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.3 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 25:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 7.21 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.41 (m_c, 2H, H-7), 7.61 (m_c, 2H, H-6), 7.92 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 2H, H-5), 8.44 (s, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 113.9 (2C, C-3), 118.0 (q, $^1J_{C,F}$ = 320 Hz, 2C, CF_3), 126.2 (2C, C-1), 127.45 (2C, C-8), 127.53 (2C, C-5), 128.4 (2C, C-7), 128.5 (2C, C-6), 132.6 (2C, C-9), 133.1 (2C, C-10), 135.8 (2C, C-4), 142.9 (2C, C-2).

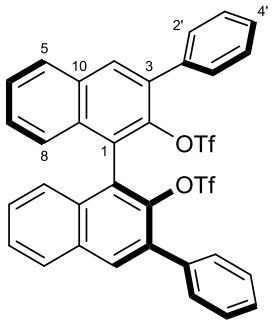
^{19}F-NMR (659 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –72.7 (s, 6F, CF_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3071, 1573, 1498, 1416, 1352, 1316, 1199, 1128, 983, 942, 891, 837, 805, 747, 691.

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{10}Br_2F_6O_6S_2^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 705.8184
gef. 705.8177

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.5 (*S*)-3,3'-Diphenyl-(1,1'-binaphthalin)-2,2'-diylbis(trifluormethansulfonat) [(*S*)-76]



(*S*)-**76**
$C_{34}H_{20}F_6O_6S_2$
M = 702.64 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von HARPER und URIBE-ROMO[187] wurde ein Gemisch des Dibromids (*S*)-**75** (8.00 g, 11.3 mmol, 1.00 Äquiv.), Phenylboronsäure (4.15 g, 34.1 mmol, 3.01 Äquiv.), $(PPh_3)_4Pd$ (1.30 g, 1.13 mmol, 10.0 Mol-%) und K_2CO_3 (2.40 g, 17.4 mmol, 1.54 Äquiv.) dreimal entgast und anschließend mit einem entgasten Lösungsmittelgemisch bestehend aus Benzol:EtOH:H_2O (80 mL, 5:2:1) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 3 d am Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf eine gesättigte wässrige NH_4Cl-Lösung (100 mL) gegossen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 × 70 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (11 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (3 L) → 50:1, 2.4 L Vorlauf, 100 mL, #25–51) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**76** (7.21 g, 10.3 mmol, 91%) als weißen Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 7.32–7.43 (m, 4H, H-5, H-6), 7.44–7.50 (m, 2H, H-4'), 7.53 (m_c, 4H, H-3'), 7.59 (ddd, $^3J_{7,8}$ = 8.3 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.4 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.2 Hz, 2H, H-7), 7.62–7.67 (m, 4H, H-2'), 7.99 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.3 Hz, 2H, H-8), 8.12 (s, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 117.7 (q, $^1J_{C,F}$ = 321 Hz, 2C, CF_3), 125.3 (2C, C-10), 127.65 (2C, C-5)*, 127.68 (2C, C-6)*, 127.74 (2C, C-7)*, 128.4 (2C, C-8), 128.6 (2C, C-4'), 128.7 (4C, C-3'), 130.0 (4C, C-2'), 132.6 (2C, C-9), 132.9 (2C, C-1), 133.4 (2C, C-4), 134.6 (2C, C-3), 136.4 (2C, C-1'), 144.2 (2C, C-2).

[187] G. S. Mohammad-Pour, R. T. Ly, D. C. Fairchild, A. Burnstine-Townley, D. A. Vazquez-Molina, K. D. Trieu, A. D. Campiglia, J. K. Harper, F. J. Uribe-Romo, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8036–8053.

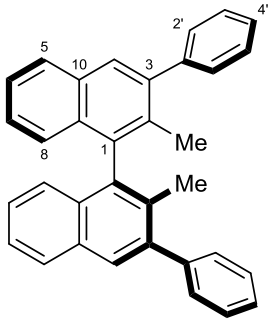
^{19}F-NMR (659 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –74.9 (s, 6F, CF_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3059, 1595, 1496, 1413, 1333, 1201, 1127, 1074, 1031, 978, 944, 898, 856, 816, 779, 762, 697, 665.

HRMS (APCI) für $C_{34}H_{20}F_6O_6S_2^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 702.0600
gef. 702.0599

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.6 (*S*)-2,2'-Dimethyl-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl [(*S*)-77]



(*S*)-**77**
$C_{34}H_{26}$
M = 434.58 g/mol

Methylmagnesiumiodid: Thermisch und mechanisch aktivierte Magnesiumspäne (0.35 g, 15 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden in Et_2O (20 mL) suspendiert und mit Methyliodid (0.90 mL, 15 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Die graue Supension wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

In Anlehnung an eine Vorschrift von MARUOKA[88] wurden das Bistriflat (*S*)-**76** (3.5 g, 4.9 mmol, 1.0 Äquiv.) und $(PPh_3)_2NiCl_2$ (0.30 g, 0.45 mmol, 9.0 Mol-%) in Et_2O (40 mL) vorgelegt, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit der frisch hergestellten Methylmagnesiumiodidlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 d am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Et_2O (100 mL) verdünnt und durch Zugabe von verdünnter wässriger HCl-Lösung (1M, 100 mL) bei 0°C wurde die Reaktion beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (2 × 50 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und die

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (7.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (1 L) → 50:1, 800 mL Vorlauf, 50 mL, #40–61) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**77** (1.6 g, 3.8 mmol, 78%) als gelblichen Feststoff.

Smp.: 173–181°C (*tert*-Butylmethylether).

R_f = 0.8 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.95 (s, 6H, CH_3), 7.12 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-5), 7.22–7.25 (m, 2H, H-6), 7.36–7.51 (m, 12H, H-7, H-2', H-3', H-4'), 7.85 (s, 2H, H-4), 7.90 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8).

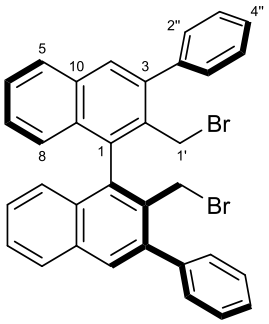
^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.4 (2C, CH_3), 125.5 (2C, C-7)*, 125.8 (2C, C-5), 126.3 (2C, C-6), 127.1 (2C, C-4')*, 128.1 (2C, C-8), 128.2 (4C, C-3'), 128.4 (2C, C-4), 129.7 (4C, C-2'), 132.2 (4C, C-1, C-10), 132.8 (2C, C-9), 136.7 (2C, C-3), 141.5 (2C, C-1'), 142.5 (2C, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3049, 1597, 1490, 1443, 1350, 1325, 1268, 1206, 1184, 1151, 1072, 1027, 1006, 979, 951, 893, 854, 745, 697.

HRMS (APCI) für $C_{34}H_{26}^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]:	ber.	434.2029
	gef.	434.2023

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.7 (*S*)-2,2'-Bis(brommethyl)-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl [(*S*)-78]



(*S*)-**78**
$C_{34}H_{24}Br_2$
M = 592.37 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurde eine Lösung des Binaphthyls (*S*)-**77** (3.21 g, 7.39 mmol, 1.00 Äquiv.), *N*-Bromsuccinimid (3.13 g, 17.6 mmol, 2.38 Äquiv.) und Dibenzoylperoxid (125 mg, 0.516 mmol, 6.98 Mol-%) in Tetrachlormethan (75 mL) für 1 d am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (3 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands mittels Flashchromatographie an Kieselgel (9 × 11 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 50:1, 400 mL Vorlauf, 100 mL, #1–20) und mehrmaliger Umkristallisation aus *n*-Pentan lieferte die Titelverbindung (*S*)-**78** (4.07 g, 6.86 mmol, 93%) als weißen Feststoff.

Smp.: 128–130°C (*n*-Pentan).

R_f = 0.4 (Cyclohexan:CH_2Cl_2 = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.27 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 10.2 Hz, 2H, H-1'A), 4.30 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 10.2 Hz, 2H, H-1'B), 7.17 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 2H, H-5), 7.30 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 8.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.6 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.2 Hz, 2H, H-6), 7.44–7.54 (m, 8H, H-7, H-3", H-4"), 7.63 (dd, $^3J_{2",3"}$ = 8.2 Hz, $^4J_{2",4"}$ = 1.5 Hz, 4H, H-2"), 7.92 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8), 7.92 (s, 2H, H-4).

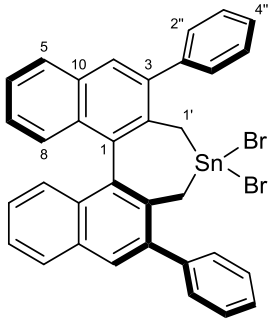
^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 32.2 (2C, C-1'), 126.7 (2C, C-6), 127.4 (2C, C-5), 127.5 (2C, C-4")*, 127.7 (2C, C-8), 128.0 (2C, C-7)*, 128.3 (4C, C-3"), 129.7 (4C, C-2"), 130.5 (2C, C-4), 132.0 (2C, C-10), 132.5 (2C, C-1), 133.3 (2C, C-9), 136.5 (2C, C-3), 140.6 (2C, C-1"), 141.1 (2C, C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3052, 2928, 1737, 1586, 1491, 1439, 1411, 1327, 1244, 1213, 1151, 1072, 1024, 951, 891, 859, 783, 747, 697.

HRMS (APCI) für $C_{34}H_{24}Br_2^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 590.0239
gef. 590.0243

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[88]

3.1.8 (*S*)-4,4'-Dibrom-2,6-diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin [(*S*)-79]



(*S*)-**79**
$C_{34}H_{24}Br_2Sn$
M = 711.08 g/mol

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[76] bereits etablierten Vorschrift wurde Zinnpulver (2.14 g, 18.0 mmol, 10.0 Äquiv.) in Toluol (13 mL) suspendiert und für 2 h im Ultraschallbad aktiviert. Eine Lösung des Dibromids (*S*)-**78** (1.07 g, 1.81 mmol, 1.00 Äquiv.) in Toluol (10 mL) und H_2O (1 Tropfen) wurde zur aktivierten Zinnsuspension gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d am Rückfluss erhitzt, nach deren Dauer ein vollständiger Umsatz (^{1}H-NMR-Spektroskopie) des Dibromids (*S*)-**78** festgestellt wurde. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch filtriert und der Rückstand mit Toluol (15 mL) gewaschen. Die Titelverbindung (*S*)-**79** (1.28 g, 1.80 mmol, quant.) wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck als dunkelgelber Feststoff erhalten.

Smp.: 172°C (Toluol).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.90 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 11.6 Hz, mit $^2J_{1'A,Sn}$ = 76 Hz für Satelliten, 2H, H-1'A), 3.56 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 11.6 Hz, mit $^2J_{1'B,Sn}$ = 76 Hz für Satelliten, 2H, H-1'B),

7.04 (d, $^{3}J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-5), 7.27–7.32 (m, 2H, H-6), 7.44–7.55 (m, 12H, H-7, H-2'', H-3'', H-4''), 7.91–7.95 (m, 4H, H-4, H-8).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.9 (2C, C-1'), 126.0 (2C, C-5), 126.3 (2C, C-7)*, 127.1 (2C, C-6), 127.7 (2C, C-4'')*, 128.4 (4C, C-3'')*, 128.5 (2C, C-8)**, 130.3 (2C, C-4)**, 130.5 (4C, C-2'')*, 131.2 (2C, C-1), 132.0 (2C, C-9), 132.4 (2C, C-10), 134.2 (2C, C-3), 139.8 (2C, C-2), 140.7 (2C, C-1'').

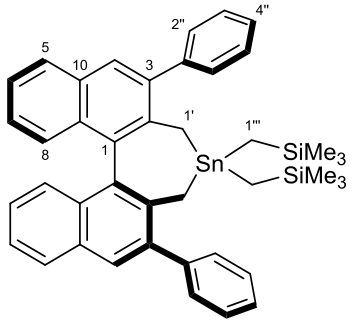
$^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR (187 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –14.6 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3050, 3021, 1736, 1701, 1654, 1583, 1490, 1442, 1397, 1326, 1258, 1207, 1178, 1149, 1072, 1023, 952, 891, 854, 819, 786, 746, 727, 697.

HRMS (APCI) für $C_{34}H_{24}Br_2Sn^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]:	ber.	711.9241
	gef.	711.9252
HRMS (APCI) für $C_{34}H_{23}^{+}$ [$(M+H–H_2SnBr_2)^{+}$]:	ber.	431.1794
	gef.	431.1794

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[76]

3.1.9 (*S*)-((2,6-Diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]-stannepin-4,4-diyl)bis(methylen))bis(trimethylsilan) [(*S*)-68]



(*S*)-**68**
$C_{42}H_{46}Si_2Sn$
M = 725.71 g/mol

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[77] bereits etablierten Vorschrift wurde das Dihydrostannepin (*S*)-**79** (1.28 g, 1.80 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et_2O (20 mL) vorgelegt und bei

–78°C tropfenweise mit (Trimethylsilyl)methyllithium (1.0M in *n*-Pentan, 3.60 mL, 3.60 mmol, 2.00 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 4 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Gemisch wurde mit CH_2Cl_2 (10 mL) verdünnt und nach Zugabe von Kieselgel (~2 g) wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (12 × 5 cm, Cyclohexan:CH_2Cl_2 = 30:1 (600 mL) → 20:1, 50 mL, #71–118) und anschließende Umkristallisation aus *n*-Pentan lieferte die Titelverbindung (*S*)-**68** (0.25 g, 0.32 mmol, 18%) als weißen Feststoff.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –0.38–(–0.30) (m, 22H, H-1‴, $Si(CH_3)_3$), 1.88 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 11.0 Hz, mit $^2J_{1'A,Sn}$ = 73 Hz für Satelliten, 2H, H-1'A), 2.56 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 11.0 Hz, mit $^2J_{1'B,Sn}$ = 33 Hz für Satelliten, 2H, H-1'B), 6.99 (dd, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.1 Hz, 2H, H-5), 7.19 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.6 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.2 Hz, 2H, H-6), 7.32–7.41 (m, 4H, H-7, H-4''), 7.44–7.55 (m, 8H, H-2'', H-3''), 7.80 (s, 2H, H-4), 7.87 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –2.2 (2C, C-1‴), 1.4 (6C, $Si(CH_3)_3$), 17.7 (2C, C-1'), 124.7 (2C, C-7), 125.8 (2C, C-5), 126.2 (2C, C-6), 127.3 (2C, C-4''), 128.3 (2C, C-8), 128.5 (4C, C-3''), 129.1 (2C, C-4), 130.5 (4C, C-2''), 131.4 (2C, C-9), 132.8 (2C, C-10), 133.0 (2C, C-1), 137.3 (2C, C-2), 139.5 (2C, C-3), 142.7 (2C, C-1'').

^{29}Si{^{1}H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2, optimiert auf *J* = 7 Hz): δ/ppm = 2.1 (s).

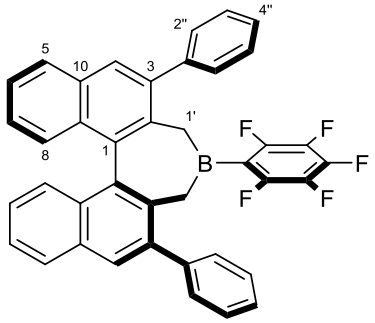
^{119}Sn{^{1}H}-NMR (187 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 88.5 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3051, 2949, 2882, 1596, 1491, 1445, 1397, 1347, 1300, 1244, 1211, 1189, 1072, 1001, 949, 926, 891, 826, 746, 702.

HRMS (APCI) für $C_{42}H_{47}Si_2Sn^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	727.2233
	gef.	727.2241

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[76]

3.1.10 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-2,6-diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin [(*S*)-66]



(*S*)-**66**
$C_{40}H_{24}BF_5$
M = 610.43 g/mol

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[77] bereits etablierten Vorschrift wurde in einer Glovebox das Dihydrostannepin (*S*)-**68** (307 mg, 423 µmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1.2 mL) vorgelegt und mit Dichlor(pentafluorphenyl)boran (123 mg, 494 µmol, 1.17 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch wurde für mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach 6 d wurde der vollständige Umsatz (^{1}H-NMR-Spektroskopie) zur Titelverbindung (*S*)-**66** sowie die Bildung von Dichlorbis[(trimethylsilyl)-methyl]stannan ($TMSM_2SnCl_2$, **70**) als Nebenprodukt festgestellt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1,2-$F_2C_6H_4$ (2 mL) aufgenommen und über Nacht bei –35°C gelagert. Nach Filtration der trüben, kalten Mischung über einen PTFE-Spritzenfilter und anschließendem Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 50°C wurde die Titelverbindung (*S*)-**66** (243 mg, 398 µmol, 94%) zusammen mit **70** (116 mg, 319 µmol) im Verhältnis von 1:0.8 als dunkelgelber Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.83 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 14.6 Hz, 2H, H-1'A), 3.17 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 14.6 Hz, 2H, H-1'B), 7.20–7.30 (m, 8H, H-5, H-6, H-3''), 7.31–7.41 (m, 6H, H-2'', H-4''), 7.46–7.52 (m, 2H, H-7), 7.87 (s, 2H, H-4), 7.94 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 31.0 (s_{br}, 2C, C-1'), 126.3 (2C, C-7), 126.5 (2C, C-6), 127.5 (2C, C-5), 127.6 (2C, C-4''), 128.5 (4C, C-2''), 128.6 (2C, C-8), 129.7 (2C, C-1), 129.9 (2C, C-4), 130.0 (4C, C-3''), 132.2 (2C, C-10), 132.7 (2C, C-9), 138.1 (2C, C-2), 141.7 (2C, C-3), 141.9 (2C, C-1''). Es wurde kein Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom der C_6F_5-Gruppe detektiert.

^{11}B-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 54.2 (s_{br}).

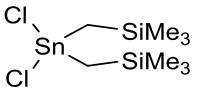
$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –131.9 (m_c, 2F, *o*-BC_6F_5), –152.8 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 20 Hz, 1F, *p*-BC_6F_5), –163.9 (m_c, 2F, *m*-BC_6F_5).

$^{19}F/^{13}C$-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –131.9/147.7 (*o*-BC_6F_5), –152.8/142.0 (*p*-BC_6F_5), –163.9/136.9 (*m*-BC_6F_5).

HRMS (APCI) für $C_{34}H_{23}^{+}$ [(M+H–$H_2BC_6F_5$)$^{+}$]: ber. 431.1794
gef. 431.1792

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[76]

*NMR-spektroskopische Daten für $TMSM_2SnCl_2$ (**70**):*



70
$C_8H_{22}Cl_2Si_2Sn$
M = 364.04 g/mol

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.19 (s, 18H, $Si(CH_3)_3$), 0.85 (s, mit $^{2}J_{H,Sn}$ = 89 Hz für Satelliten, 4H, CH_2).

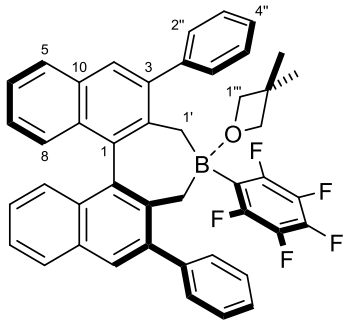
$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.1 (6C, $Si(CH_3)_3$), 13.5 (2C, CH_2).

$^{29}Si\{^{1}H\}$-DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2, optimiert auf *J* = 7 Hz): δ/ppm = 2.7 (s).

$^{119}Sn\{^{1}H\}$-NMR (187 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 148.7 (s_{br}).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[76]

3.1.11 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-2,6-diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin-3,3-Dimethyloxetanaddukt [(*S*)-66·3,3-DMO]



(*S*)-**66**·3,3-DMO
$C_{45}H_{34}BF_5O$
M = 696.57 g/mol

In einer Glovebox wurde das Borepinrohprodukt (*S*)-**66** (kontaminiert mit **70**, 21.0 mg, 21.5 µmol, 1.00 Äquiv.) mit einer Lösungsmittelmischung aus *n*-Hexan und 3,3-Dimethyloxetan (20:1, 0.3 mL) versetzt und für 5 min leicht geschüttelt. Nach langsamen Auflösen des dunkelgelben Feststoff blieb ein weißer Rückstand zurück. Die Suspension wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die gelbliche Lösung wurde abgenommen, der weiße Rückstand mit *n*-Hexan gewaschen (2 × 0.2 mL) und im Hochvakuum bei 50°C getrocknet. Die Titelverbindung (*S*)-**66**·3,3-DMO (12.0 g, 17.2 µmol, 80%) wurde als weißer Feststoff erhalten. Basierend auf ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse lag ein Verhältnis von 1:≤0.01 von (*S*)-**66**·3,3-DMO zu **70** vor.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.07 (s, 6H, CH_3), 1.77 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 13.3 Hz, 2H, H-1'A), 2.64 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 13.3 Hz, 2H, H-1'B), 3.95 (d, $^2J_{1'''A,1'''B}$ = 5.6 Hz, 2H, H-1'''A), 4.02 (d, $^2J_{1'''B,1'''A}$ = 5.6 Hz, 2H, H-1'''B), 7.16–7.21 (m, 4H, H-Ar), 7.28–7.45 (m, 12H, H-Ar), 7.75 (s, 2H, H-4), 7.88 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 25.1 (2C, CH_3), 25.7 (2C, C-1'), 33.5 (1C, C-2'''), 88.9 (2C, C-1'''), 125.0 (C-Ar), 125.8 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (2C, C-8), 128.8 (2C, C-4), 130.3 (C-Ar), 131.9 (2C, C_{quart}), 132.2 (2C, C_{quart}), 135.6 (2C, C_{quart}), 137.6 (2C, C_{quart}), 140.6 (2C, C_{quart}), 142.8 (2C, C_{quart}). Es wurde kein Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom der C_6F_5-Gruppe detektiert.

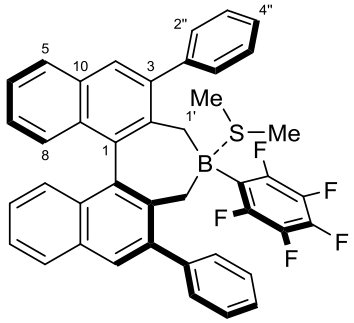
^{11}B-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 15.2 (s_{br}).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –130.8 (m_c, 2F, *o*-BC_6F_5), –157.1 (m_c, 1F, *p*-BC_6F_5), –164.3 (m_c, 2F, *m*-BC_6F_5).

$^{19}F/^{13}C$-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –130.8/148.9 (*o*-BC_6F_5), –157.1/140.1 (*p*-BC_6F_5), –164.3/136.9 (*m*-BC_6F_5).

$^{1}H/^{19}F$-HOESY-NMR (500/471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.06/–130.8 (CH_3/*o*-BC_6F_5), 1.98/–130.8 (H-1'A/*o*-BC_6F_5), 2.75/–130.8 (H-1'B/*o*-BC_6F_5), 3.91/–130.8 (H-1'''A/*o*-BC_6F_5), 3.98/–130.8 (H-1'''B/*o*-BC_6F_5).

3.1.12 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-2,6-diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin-Dimethylsulfidaddukt [(*S*)-66·DMS]



(*S*)-**66**·DMS
$C_{42}H_{30}BF_5S$
M = 672.56 g/mol

In einer Glovebox wurde das Borepinrohprodukt (*S*)-**66** (kontaminiert mit **70**, 57.0 mg, 58.5 µmol, 1.00 Äquiv.) mit einer Lösungsmittelmischung aus *n*-Hexan und Dimethylsulfid (20:1, 0.3 mL) versetzt und für 5 min leicht geschüttelt. Nach langsamen Auflösen des dunkelgelben Feststoff blieb ein weißer Rückstand zurück. Die gelbliche Lösung wurde abgenommen, der weiße Rückstand mit dem oben genannten Lösungsmittelgemisch gewaschen (6 × 0.2 mL) und im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung (*S*)-**66**·DMS (20.8 mg, 30.9 µmol, 53%) wurde als weißer Feststoff erhalten. Basierend auf ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse lag ein Verhältnis von 1:≤0.01 von (*S*)-**66**·DMS zu **70** vor. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Boranaddukts (*S*)-**66**·DMS (siehe Anhang A1.1) wurden durch Lösen in *n*-Hexan und langsamer Verdampfung des Lösungsmittels erhalten.

*Darstellung ausgehend vom Dihydrostannepin (S)-**68**:*

In einer Glovebox wurde das Dihydrostannepin (*S*)-**68** (500 mg, 689 µmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (5.0 mL) vorgelegt und mit Dichlor(pentafluorphenyl)boran (250 mg, 1.01 mmol, 1.46 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgefäß wurde verschlossen und das Reaktionsgemisch wurde für 7 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit wurde ein vollständiger Umsatz

(^{1}H-NMR-Spektroskopie) des Dihydrostannepins (*S*)-**68** zum Dihydroborepin (*S*)-**66** sowie dem Dichlorbis[(trimethylsilyl)methyl]stannan ($TMSM_2SnCl_2$, **70**) als Nebenprodukt festgestellt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1,2-$F_2C_6H_4$ (4 mL) aufgenommen und über einen PTFE-Spritzenfilter filtriert. Die gelbe Lösung wurde mit einem Lösungsmittelgemisch aus *n*-Hexan und Dimethylsulfid (20:1, 4 mL) überschichtet und für mehrere Tage bei –35°C gelagert. Anschließend wurde das Gemisch im Hochvakuum eingeengt (auf ca. 2 mL) und mit *n*-Hexan (2 mL) überschichtet. Nach mehreren Tagen der Lagerung des Gemisches bei –35°C bildete sich ein weißer Rückstand. Die gelbliche Lösung wurde abgenommen, der weiße Rückstand mit kaltem *n*-Hexan (5 × 1 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung (*S*)-**66**·DMS (351 mg, 522 mmol, 76%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.62 (s, 6H, $S(CH_3)_2$), 2.15 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 13.8 Hz, 2H, H-1'A), 2.98 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 13.8 Hz, 2H, H-1'B), 7.21–7.24 (m, 4H, H-7, H-8), 7.28–7.39 (m, 10H, H-2'', H-3'', H-4''), 7.40–7.44 (m, 2H, H-6), 7.77 (s, 2H, H-4), 7.90 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, 2H, H-5).

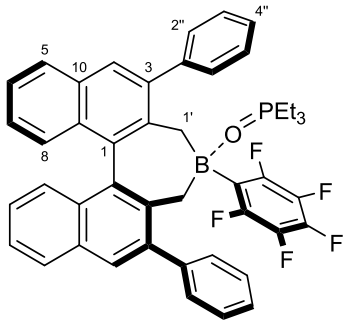
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 18.5 (2C, $S(CH_3)_2$), 26.1 (2C, C-1'), 125.3 (2C, C-6), 125.9 (2C, C-7), 127.1 (2C, C-8), 127.2 (4C, C-2'')*, 128.36 (2C, C-4'')*, 128.44 (2C, C-5), 129.0 (2C, C-4), 130.5 (4C, C-3'')*, 132.07 (2C, C-9)**, 132.11 (2C, C-10)**, 135.9 (2C, C-1), 136.4 (2C, C-2), 141.0 (2C, C-3), 142.7 (2C, C-1''). Es wurde kein Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom der C_6F_5-Gruppe detektiert.

^{11}B-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 21.5 (s_{br}).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –129.2 (m_c, 2F, *o*-BC_6F_5), –156.0 (m_c, 1F, *p*-BC_6F_5), –163.7 (m_c, 2F, *m*-BC_6F_5).

^{19}F/^{13}C-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –129.2/148.9 (*o*-BC_6F_5), –156.0/140.3 (*p*-BC_6F_5), –163.7/136.8 (*m*-BC_6F_5).

3.1.13 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-2,6-diphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin-Triethylphosphinoxidaddukt [(*S*)-**66**·OPEt$_3$]



(*S*)-**66**·OPEt$_3$
$C_{46}H_{39}BF_5OP$
M = 744.59 g/mol

In einer Glovebox wurde das Borepinrohprodukt (*S*)-**66** (kontaminiert mit **70**, 30 mg, 31 µmol, 1.0 Äquiv.) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.1 mL) gelöst und mit einer Lösung von Triethylphosphinoxid (1.0 mg, 31 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.1 mL) versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde mit *n*-Hexan (2.0 mL) überschichtet und bei –35°C gelagert. Nach mehreren Tagen hatte sich ein weißer Rückstand gebildet. Die gelbliche Lösung wurde abgenommen, der weiße Rückstand mit *n*-Hexan (3 × 0.1 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung (*S*)-**66**·OPEt$_3$ (7.2 mg, 9.7 µmol, 31%) wurde als weißer Feststoff erhalten. Basierend auf ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse lag ein Verhältnis von 1:≤0.01 von (*S*)-**66**·DMS zu **70** vor. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Boranaddukts (*S*)-**66**·OPEt$_3$ (siehe Anhang A1.2) wurden durch Lösen in CH_2Cl_2 und *n*-Hexan (1:1) und langsamer Verdampfung der Lösungsmittel erhalten. Die NMR-spektroskopischen Analysen erfolgten bei –40°C und 25°C.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ/ppm = 0.58–0.70 (m, 9H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.12–1.30 (m, 6H, P(CH_2CH_3)$_3$), 1.54 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 11.7 Hz, 1H, H-1'A), 1.92 (d, $^2J_{1'A',1'B'}$ = 13.4 Hz, 1H, H-1'A'), 2.56 (d, $^2J_{1'B',1'A'}$ = 13.7 Hz, 1H, H-1'B'), 2.71 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 11.7 Hz, 1H, H-1'B), 6.59 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.7 Hz, 1H, H-Ar), 7.00 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.7 Hz, 1H, H-Ar), 7.06–7.21 (m, 4H, H-Ar), 7.24–7.38 (m, 5H, H-Ar), 7.40–7.52 (m, 4H, H-Ar), 7.71 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.2 Hz, 2H, H-Ar), 7.77 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.84 (m_c, 1H, H-Ar), 7.90 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.2 Hz, 1H, H-Ar).

^{1}H/^{13}C-HSQC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ/ppm = (0.58–0.70)/5.2, (1.12–1.30)/(16.3–16.8), 1.54/28.2, 1.92/27.7, 2.56/27.7, 2.71/28.2, 6.59/129.1, 7.00/126.4, (7.06–7.21)/124.9, (7.06–7.21)/125.2, (7.06–7.21)/126.6, (7.06–7.21)/128.0, (7.24–7.38)/123.7, (7.24–7.38)/126.1, (7.24–7.38)/123.9, (7.24–7.38)/126.8, (7.40–7.52)/128.3, (7.40–

7.52)/130.3, (7.40–7.52)/127.6, (7.40–7.52)/126.8, 7.71/128.4, 7.71/130.8, 7.77/128.0, 7.84/128.3, 7.90/128.1.

$^{1}H/^{13}C$-HMBC-NMR (500/126 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ/ppm = 1.54/133.1, 1.54/139.6, 1.54/141.9, 1.92/135.0, 1.92/139.5, 1.92/141.8, (7.24–7.38)/130.7, (7.40–7.52)/131.7, (7.40–7.52)/142.8, 7.84/131.8, 7.84/143.5.

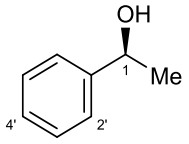
^{11}B-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2, 298 K): δ/ppm = 8.5 (s_{br}).

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ/ppm = –130.8 (m_c, 2F, *o*-BC_6F_5), –160.6 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 21 Hz, 1F, *p*-BC_6F_5), –164.6 (m_c, 2F, *m*-BC_6F_5).

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2, 298 K): δ/ppm = 71.8 (s).
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2, 233 K): δ/ppm = 73.0 (s).
$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (203 MHz, C_6D_6, 298 K): δ/ppm = 70.1 (s).

3.2 Borankatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen

3.2.1 (*S*)-1-Phenylethanol [(*S*)-11]



(*S*)-**11**
$C_8H_{10}O$
M = 122.17 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus Acetophenon (**7**, 22.0 mg, 0.183 mmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (59.0 mg, 549 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (3.0 mg, 4.0 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #21–39) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**11** (13.9 mg, 114 µmol, 62%, 93% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit kommerziell erhältlichem *rac*-**11** und (*S*)-**11**.

R_f = 0.46 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.13 (s_{br}, 1H, OH), 1.27 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 4.51 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.5, 1H, H-1), 7.08 (tt, $^3J_{4',3'}$ = 7.3 Hz, $^4J_{4',2'}$ = 1.5 Hz, 1H, H-4'), 7.14–7.18 (m, 2H, H-3'), 7.19–7.23 (m, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 25.6 (C-2), 70.2 (C-1), 125.6 (2C, C-2'), 127.4 (C-4'), 128.6 (2C, C-3'), 146.8 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3269, 2012, 1602, 1493, 1450, 1408, 1368, 1203, 1075, 1029, 1009, 897, 758, 697.

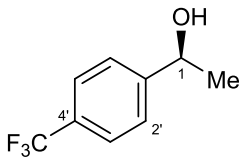
HRMS (APCI) für $C_8H_{11}O^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 123.0804
gef. 123.0791

$[\alpha]_D^{20}$ = –48° (c = 0.17, $CHCl_3$, 93% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –39.6° (c = 2.46, $CHCl_3$, 82% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 25.8 min [(*S*)-**11**], t_R = 30.8 min [(*R*)-**11**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.2 (*S*)-1-(4'-Trifluormethylphenyl)ethanol [(*S*)-96]



(*S*)-**96**
$C_9H_9F_3O$
M = 190.17 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-(Trifluormethyl)acetophenon (**85**, 22.0 mg, 117 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (38.0 mg, 351 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #25–40) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**96** (12.8 mg, 67.3 µmol, 57%, 82% *ee*) als farblose

[188] M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, P. R. Likhar, B. Sreedhar, S. Jha, S. Bhargava, M. Udayakiran, B. Jagadeesh, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2979–2982.

Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.34 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.51 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 1.91 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.6 Hz, 1H, OH), 4.97 (m_c, 1H, H-1), 7.49 (m_c, 2H, H-2'), 7.61 (m_c, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.6 (C-2), 70.0 (C-1), 124.2 (q, $^1J_{C,F}$ = 271 Hz, CF_3), 125.6 (q, $^3J_{C,F}$ = 4.0 Hz, 2C, C-3'), 125.7 (2C, C-2'), 129.8 (q, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, C-4'), 149.8 (C-1').

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –62.5 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3305, 2161, 1621, 1450, 1414, 1372, 1322, 1206, 1162, 1114, 1088, 1065, 1015, 898, 838, 737.

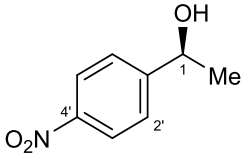
HRMS (EI) für $C_9H_9F_3O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 190.0600
gef. 190.0605

$[\alpha]_D^{20}$ = –32° (c = 0.39, $CHCl_3$, 82% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –34° (c = 5.52, $CHCl_3$, 97% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99.7:0.3, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 75.1 min [(*S*)-**96**], t_R = 79.3 min [(*R*)-**96**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.3 (*S*)-1-(4'-Nitrophenyl)ethanol [(*S*)-97]



(*S*)-**97**
$C_8H_9NO_3$
M = 167.16 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Nitroacetophenon (**86**, 22.0 mg, 133 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (86.0 mg, 799 µmol, 6.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.1 mg, 3.2 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 4 mL, #98–165) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**97** (12.5 mg, 74.8 µmol, 56%, 80% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.26 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.52 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.6 Hz, 3H, H-2), 1.93 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.8 Hz, 1H, OH), 4.99–5.07 (m, 1H, H-1), 7.55 (m_c, 2H, H-2'), 8.21 (m_c, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.7 (C-2), 69.7 (C-1), 123.9 (2C, C-3'), 126.3 (2C, C-2'), 147.4 (C-4'), 153.1 (C-1').

HRMS (EI) für $C_7H_6NO_3^+$ [$(M–CH_3)^+$]: ber. 152.0342
gef. 152.0340

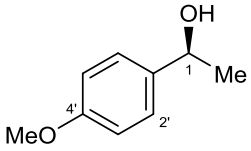
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2981, 2215, 1602, 1511, 1452, 1412, 1341, 1288, 1200, 1108, 1087, 1011, 899, 852, 769, 751, 698.

$[\alpha]_D^{20}$ = –17° (c = 0.65, $CHCl_3$, 80% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –22.6° (c = 1.00, $CHCl_3$, 85% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 40.6 min [(*S*)-**97**], t_R = 44.8 min [(*R*)-**97**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.4 (*S*)-1-(4'-Methoxyphenyl)ethanol [(*S*)-98]



(*S*)-**98**
$C_9H_{12}O_2$
M = 152.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Methoxyacetophenon (**87**, 22.0 mg, 146 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (48.0 mg, 439 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #39–61) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**98** (14.3 mg, 94.0 µmol, 64%, 28% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.34 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.48 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 1.67 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.5 Hz, 1H, OH), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 4.86 (m_c, 1H, H-1), 6.88 (m_c, 2H, H-3'), 7.30 (m_c, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.2 (C-2), 55.4 (OCH_3), 70.1 (C-1), 114.0 (2C, C-3'), 126.8 (2C, C-2'), 138.1 (C-1'), 159.1 (C-4').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3387, 2978, 2161, 1611, 1586, 1510, 1458, 1420, 1368, 1325, 1301, 1240, 1204, 1173, 1116, 1086, 1067, 1033, 1004, 895, 829.

HRMS (EI) für $C_9H_{11}O_2^+$ [$(M–H)^+$]: ber. 151.0754
gef. 151.0758

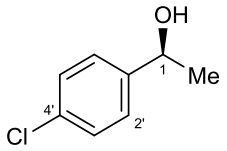
$[\alpha]_D^{20}$ = –13° (c = 0.18, $CHCl_3$, 28% *ee*), Lit.[189]: $[\alpha]_D^{25}$ = –27.3° (c = 5.11, $CHCl_3$, 64% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 31.1 min [(*R*)-**98**], t_R = 34.7 min [(*S*)-**98**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[190]

[189] J.-i. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Organometallics* **2009**, *28*, 630–638.
[190] K. Nakamura, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8957–8964.

3.2.5 (*S*)-1-(4'-Chlorphenyl)ethanol [(*S*)-99]



(*S*)-**99**
C_8H_9ClO
M = 156.61 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Chloracetophenon (**88**, 22.0 mg, 142 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (46.0 mg, 427 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.3 mg, 3.4 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.0 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #24–39) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**99** (14.2 mg, 90.7 µmol, 63%, 95% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.4 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.95 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.8 Hz, 1H, OH), 1.12 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.2 Hz, 3H, H-2), 4.30 (qd, $^3J_{1,2}$ = 6.2 Hz, $^3J_{1,OH}$ = 3.8 Hz, 1H, H-1), 6.89 (m_c, 2H, H-2'), 7.11 (m_c, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 25.5 (C-2), 69.4 (C-1), 127.0 (2C, C-2'), 128.6 (2C, C-3'), 133.0 (C-4'), 145.2 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2979, 1904, 1655, 1597, 1492, 1450, 1406, 1370, 1338, 1294, 1200, 1085, 1012, 896, 825, 777, 718.

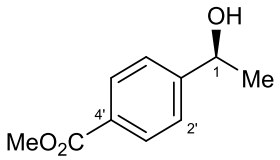
HRMS (EI) für $C_8H_9ClO^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 156.0336
gef. 156.0336

$[\alpha]_D^{20}$ = –38° (c = 0.28, $CHCl_3$, 95% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –50.1° (c = 7.11, $CHCl_3$, 94% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 25.3 min [(*S*)-**99**], t_R = 28.1 min [(*R*)-**99**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.6 (*S*)-Methyl-4-(1-hydroxyethyl)benzoat [(*S*)-100]



(*S*)-**100**
$C_{10}H_{12}O_3$
M = 180.20 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus Methyl-4-acetylbenzoat (**89**, 18.0 mg, 101 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (33.0 mg, 303 µmol, 3.00 Äquiv.), (*S*)-**66**·DMS (1.6 mg, 2.4 µmol, 2.4 Mol-%) und 1,2-$F_2C_6H_4$ (10 Tropfen). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.0 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #65–111) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**100** (15.9 mg, 88.2 µmol, 87%, 98% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (*S*)-**11**.

R_f = 0.31 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.50 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.6 Hz, 3H, H-2), 1.90 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.8 Hz, 1H, OH), 3.91 (s, 3H, OCH_3), 4.92–5.01 (m, 1H, H-1), 7.44 (m_c, 2H, H-2'), 8.02 (m_c, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.5 (C-2), 52.2 (OCH_3), 70.1 (C-1), 125.4 (2C, C-2'), 129.4 (C-4'), 130.0 (2C, C-3'), 151.0 (C-1'), 167.1 (CO_2CH_3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2988, 2158, 2007, 1718, 1701, 1611, 1576, 1435, 1414, 1368, 1274, 1192, 1109, 1087, 1017, 964, 898, 857, 830, 773, 706.

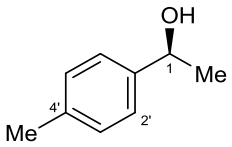
HRMS (EI) für $C_{10}H_{12}O_3^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 180.0781
gef. 180.0778

$[\alpha]_D^{20}$ = –38° (c = 1.36, $CHCl_3$, 98% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 50.3 min [(*S*)-**100**], t_R = 54.8 min [(*R*)-**100**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[191]

3.2.7 (*S*)-1-(4'-Methylphenyl)ethanol [(*S*)-101]



(*S*)-**101**
$C_9H_{12}O$
M = 136.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Methylacetophenon (**90**, 22.0 mg, 164 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (53.0 mg, 492 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 8.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #21–33) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**101** (15.1 mg, 111 µmol, 67%, 85% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.56 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.48 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 1.74 (s_{br}, 1H, OH), 2.35 (s, 3H, 4'-CH_3), 4.88 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 1H, H-1), 7.16 (d, $^3J_{3',2'}$ = 7.8 Hz, 2H, H-3'), 7.27 (d, $^3J_{2',3'}$ = 7.8 Hz, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 21.2 (4'-CH_3), 25.2 (C-2), 70.4 (C-1), 125.5 (2C, C-2'), 129.3 (2C, C-3'), 137.3 (C-4'), 143.0 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3274, 2985, 2008, 1905, 1615, 1513, 1449, 1413, 1367, 1342, 1303, 1201, 1180, 1070, 1008, 941, 897, 815, 726.

HRMS (EI) für $C_9H_{12}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 136.0883
gef. 136.0888

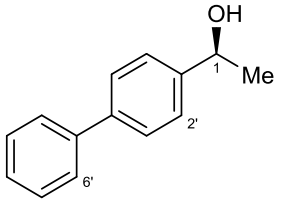
$[\alpha]_D^{20}$ = –49° (c = 0.33, $CHCl_3$, 85% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –39.4° (c = 2.72, $CHCl_3$, 83% *ee*).

[191] R. Rahaim, R. E. Maleczka, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 584–587.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 27.4 min [(*S*)-**101**], t_R = 31.9 min [(*R*)-**101**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.8 (*S*)-1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)ethanol [(*S*)-102]



(*S*)-**102**
$C_{14}H_{14}O$
M = 198.27 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Phenylacetophenon (**91**, 21.0 mg, 107 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (35.0 mg, 321 µmol, 3.00 Äquiv.), (*S*)-**66**·DMS (1.7 mg, 2.6 µmol, 2.4 Mol-%) und 1,2-$F_2C_6H_4$ (10 Tropfen). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #56–85) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**102** (13.6 mg, 68.6 µmol, 64%, 70% *ee*) als weißen Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.38 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

Smp.: 97–98°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.55 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.6 Hz, 3H, H-2), 1.80 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.6 Hz, 1H, OH), 4.93–5.00 (m, 1H, H-1), 7.32–7.37 (m, 1H, H-8'), 7.41–7.48 (m, 4H, H-2', H-7'), 7.56–7.61 (m, 4H, H-3', H-6').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.3 (C-2), 70.3 (C-1), 126.0 (2C, C-2'), 127.2 (2C, C-6')*, 127.4 (3C, C-3'*, C-8'), 128.9 (2C, C-7'), 140.6 (C-4'), 141.0 (C-5'), 144.9 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3033, 2974, 2930, 1563, 1482, 1450, 1400, 1343, 1288, 1243, 1192, 1121, 1067, 1021, 1004, 944, 893, 834, 759, 726, 685.

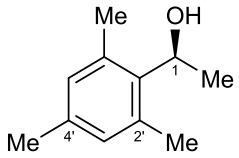
HRMS (EI) für $C_{14}H_{14}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 198.1039
gef. 198.1045

$[\alpha]_D^{20}$ = –30° (c = 0.94, $CHCl_3$, 70% *ee*), Lit.[192]: $[\alpha]_D^{28}$ = –43.7° (c = 0.75, $CHCl_3$, 99% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H_2O = 40:60, Fließrate: 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 38.7 min [(*S*)-**102**], t_R = 42.8 min [(*R*)-**102**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[192]

3.2.9 (*S*)-1-(2',4',6'-Trimethylphenyl)ethanol [(*S*)-103]



(*S*)-**103**
$C_{11}H_{16}O$
M = 164.25 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 2',4',6'-Trimethylacetophenon (**92**, 22.0 mg, 136 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (44.0 mg, 407 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #27–35) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**103** (2.8 mg, 17 µmol, 12%, 17% *ee*) als weißen Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.55 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

Smp.: 65–67°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.52 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.7 Hz, 3H, H-2), 1.66 (s_{br}, 1H, OH), 2.25 (s, 3H, 4'-CH_3), 2.42 (s, 6H, 2'-CH_3), 5.37 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 1H, H-1), 6.82 (s, 2H, H-3').

[192] N. A. Salvi, S. Chattopadhyay, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2833–2839.

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 20.7 (2C, 2'-CH_3), 20.8 (4'-CH_3), 21.7 (C-2), 67.7 (C-1), 130.3 (2C, C-3'), 135.8 (2C, C-2'), 136.6 (C-4'), 137.7 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2975, 2923, 2872, 2731, 2185, 1725, 1610, 1576, 1445, 1363, 1311, 1245, 1210, 1150, 1072, 1030, 999, 958, 925, 891, 849, 743, 719, 662.

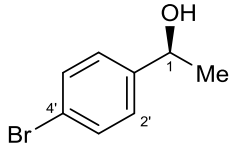
HRMS (EI) für $C_{11}H_{16}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 164.1196
gef. 164.1193

$[\alpha]_D^{20}$ = –12° (c = 0.29, $CHCl_3$, 17% *ee*); Lit.[193]: $[\alpha]_D^{20}$ = –44.4° (c = 2.94, $CHCl_3$, 66% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 22.4 min [(*S*)-**103**], t_R = 25.0 min [(*R*)-**103**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[193]

3.2.10 (*S*)-1-(4'-Bromphenyl)ethanol [(*S*)-104]



(*S*)-**104**
C_8H_9BrO
M = 201.06 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4'-Bromacetophenon (**93**, 22.0 mg, 111 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (36.0 mg, 332 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.8 mg, 2.7 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 9.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #39–55) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**104** (14.0 mg, 69.6 µmol, 63%, 95% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.45 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

[193] T. Yamamura, H. Nakatsuka, S. Tanaka, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9313–9315; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9483–9485.

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.03 (s_{br}, 1H, OH), 1.21 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.3 Hz, 3H, H-2), 4.37 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.3 Hz, 1H, H-1), 6.92 (m_c, 2H, H-2'), 7.36 (m_c, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 25.5 (C-2), 69.4 (C-1), 121.1 (C-4'), 127.4 (2C, C-2'), 131.6 (2C, C-3'), 145.7 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3300, 2975, 1903, 1593, 1488, 1448, 1401, 1369, 1335, 1294, 1200, 1111, 1068, 1008, 896, 820, 770, 715.

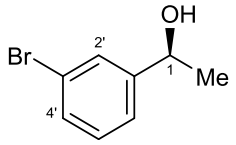
HRMS (EI) für $C_8H_9BrO^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 199.9831
gef. 199.9829

$[\alpha]_D^{20}$ = –32° (c = 0.36, $CHCl_3$, 95% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –46.2° (c = 1.00, $CHCl_3$, 97% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 28.7 min [(*S*)-**104**], t_R = 32.0 min [(*R*)-**104**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.11 (*S*)-1-(3'-Bromphenyl)ethanol [(*S*)-105]



(*S*)-**105**
C_8H_9BrO
M = 201.06 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 3'-Bromacetophenon (**94**, 22.0 mg, 111 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (36.0 mg, 332 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.8 mg, 2.7 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 6 mL, #16–25) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**105** (17.5 mg, 87.0 µmol, 78%, 99% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.59 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.48 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 1.84 (s_{br}, 1H, OH), 4.87 (m_c, 1H, H-1), 7.21 (dd, $^3J_{5',4'}$ = 7.7 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.7 Hz, 1H, H-5'), 7.27–7.31 (m, 1H, H-6'), 7.38–7.42 (m, 1H, H-4'), 7.50–7.53 (m, 1H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.4 (C-2), 69.9 (C-1), 122.8 (C-3'), 124.1 (C-6'), 128.7 (C-2'), 130.2 (C-5'), 130.6 (C-4'), 148.3 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3340, 2985, 1595, 1568, 1475, 1449, 1426, 1369, 1334, 1296, 1257, 1198, 1107, 1066, 1009, 903, 780, 694, 663.

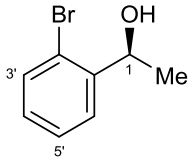
HRMS (EI) für $C_8H_9BrO^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 199.9831
gef. 199.9841

$[\alpha]_D^{20}$ = –35° (c = 0.32, $CHCl_3$, 99% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –27.6° (c = 1.00, $CHCl_3$, 82% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 25.1 min [(*S*)-**105**], t_R = 30.2 min [(*R*)-**105**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.12 (*S*)-1-(2'-Bromphenyl)ethanol [(*S*)-106]



(*S*)-**106**
C_8H_9BrO
M = 201.06 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 2'-Bromacetophenon (**95**, 22.0 mg, 111 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (36.0 mg, 332 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.8 mg, 2.7 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 8.0 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #14–21) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**106** (10.0 mg, 49.7 µmol, 45%, 73% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.56 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.48 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 2.00 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.3 Hz, 1H, OH), 5.24 (dq, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, $^3J_{1,OH}$ = 3.3 Hz, 1H, H-1), 7.13 (m_c, 1H, H-4'), 7.34 (m_c, 1H, H-5'), 7.51 (m_c, 1H, H-3'), 7.59 (m_c, 1H, H-6').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 23.7 (C-2), 69.4 (C-1), 121.9 (C-2'), 126.8 (C-6'), 128.0 (C-5'), 128.9 (C-4'), 132.8 (C-3'), 144.7 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3392, 2933, 1591, 1568, 1468, 1439, 1367, 1343, 1261, 1199, 1127, 1090, 1069, 1045, 1023, 1006, 945, 897, 750, 722, 667.

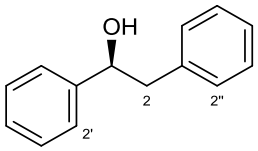
HRMS (EI) für $C_8H_9BrO^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 199.9831
gef. 199.9836

$[\alpha]_D^{20}$ = –44° (c = 0.29, $CHCl_3$, 73% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –28.8° (c = 1.00, $CHCl_3$, 52% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 20.0 min [(*S*)-**106**], t_R = 21.7 min [(*R*)-**106**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.13 (*S*)-1,2-Diphenylethanol [(*S*)-115]



(*S*)-**115**
$C_{14}H_{14}O$
M = 198.27 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 2-Phenylacetophenon (**107**, 22.0 mg, 112 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (36.0 mg, 332 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.8 mg, 2.7 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #37–45) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**115** (9.0 mg, 45 µmol, 40%, 74% *ee*) als weißen Feststoff.

Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.61 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

Smp.: 66–67°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.93 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.0 Hz, 1H, OH), 3.00 (dd, $^2J_{2A,2B}$ = 13.3 Hz, $^3J_{2A,1}$ = 8.6 Hz, 1H, H-2A), 3.06 (dd, $^2J_{2B,2A}$ = 13.3 Hz, $^3J_{2B,1}$ = 8.6 Hz, 1H, H-2B), 4.90 (m_c, 1H, H-1), 7.19–7.22 (m, 2H, H-2''), 7.23–7.26 (m, 1H, H-4''), 7.28–7.33 (m, 3H, H-4', H-3''), 7.33–7.38 (m, 4H, H-2', H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (175 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 46.3 (C-2), 75.5 (C-1), 126.0 (2C, C-2'), 126.8 (C-4''), 127.8 (C-4'), 128.6 (2C, C-3')*, 128.7 (2C, C-3'')*, 129.7 (2C, C-2''), 138.2 (C-1''), 144.0 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2887, 1602, 1495, 1454, 1407, 1316, 1273, 1208, 1150, 1072, 1026, 952, 917, 830, 778, 760, 741, 695.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{14}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 198.1039
gef. 198.1040

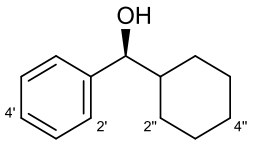
$[\alpha]_D^{20}$ = –9° (c = 0.77, $CHCl_3$, 74% *ee*). Lit.[194]: $[\alpha]_D^{22}$ = –13.0° (c = 1.05, $CHCl_3$, 90% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H_2O = 40:60, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 6.5 min [(*R*)-**115**], t_R = 11.2 min [(*S*)-**115**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[194,195]

[194] A. Tschöp, M. V. Nandakumar, O. Pavlyuk, C. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1030–1033.
[195] P. R. Blakemore, S. P. Marsden, H. D. Vater, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 773–776.

3.2.14 (*S*)-Cyclohexyl(phenyl)methanol [(*S*)-116]



(*S*)-**116**
$C_{13}H_{18}O$
M = 190.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus Cyclohexylphenylketon (**108**, 22.0 mg, 117 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (38.0 mg, 351 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #4–12) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**116** (5.3 mg, 28 µmol, 24%, 62% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.64 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.81–1.30 (m, 5H, H-Alkyl), 1.37 (m_c, 1H, H-Alkyl), 1.57–1.71 (m, 3H, H-1'', H-Alkyl), 1.73–1.82 (m, 2H, OH, H-Alkyl), 1.99 (m_c, 1H, H-Alkyl), 4.37 (m_c, 1H, H-1), 7.26–7.37 (m, 5H, H-2', H-3', H-4').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 26.1 (C-Alkyl), 26.2 (C-Alkyl), 26.6 (C-Alkyl), 29.0 (C-Alkyl), 29.5 (C-Alkyl), 45.1 (C-1''), 79.5 (C-1), 126.7 (2C, C-2'), 127.6 (C-4'), 128.3 (2C, C-3'), 143.8 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2936, 2854, 1725, 1603, 1492, 1449, 1306, 1256, 1197, 1067, 1013, 985, 912, 892, 848, 820, 758, 699.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{18}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 190.1352
gef. 190.1356

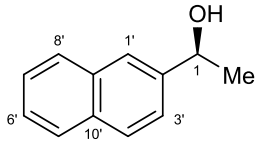
$[\alpha]_D^{20}$ = –14° (c = 0.59, $CHCl_3$, 62% *ee*), Lit.[196]: $[\alpha]_D^{20}$ = –18.4° (c = 1.00, $CHCl_3$, 90% *ee*).

[196] M. Hatano, R. Gouzu, T. Mizuno, H. Abe, T. Yamada, K. Ishihara, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1149–1158.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 30.4 min [(*S*)-**116**], t_R = 33.7 min [(*R*)-**116**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[197]

3.2.15 (*S*)-1-(2'-Naphthyl)ethanol [(*S*)-117]



(*S*)-**117**
$C_{12}H_{12}O$
M = 172.23 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 2-Acetonaphthon (**109**, 25.0 mg, 147 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (48.0 mg, 441 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.6 mg, 3.9 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach einem Tag durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #53–67) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**117** (19.5 mg, 113 µmol, 77%, 80% *ee*) als weißen Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.5 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

Smp.: 73–74°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (700 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.58 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 3H, H-2), 2.34 (s_{br}, 1H, OH), 5.03 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 1H, H-1), 7.46–7.53 (m, 3H, H-3', H-Ar), 7.77–7.80 (m, 1H, H-1'), 7.80–7.87 (m, 3H, H-8', H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.2 (C-2), 70.5 (C-1), 123.88 (C-1')*, 123.92 (C-3')*, 125.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.0 (C-8'), 128.4 (C-Ar), 133.0 (C-10'), 133.4 (C-9'), 143.3 (C-2').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3270, 3052, 3021, 2969, 2921, 2878, 1598, 1502, 1450, 1407, 1361, 1321, 1273, 1164, 1123, 1071, 1023, 949, 900, 860, 823, 771, 741, 702.

[197] T. G. Driver, J. R. Harris, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3836–3837.

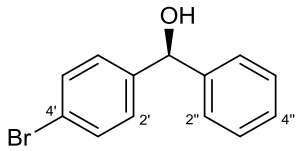
HRMS (EI) für $C_{12}H_{12}O^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 172.0883
gef. 172.0886

$[\alpha]_D^{20}$ = –47° (c = 0.28, $CHCl_3$, 80% *ee*), Lit.[188]: $[\alpha]_D^{25}$ = –40.8° (c = 0.90, MeOH, 79% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 35.9 min [(*S*)-**117**], t_R = 47.9 min [(*R*)-**117**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[188]

3.2.16 (*S*)-4'-Bromphenyl(phenyl)methanol [(*S*)-118]



(*S*)-**118**
$C_{13}H_{11}BrO$
M = 263.13 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 4-Brombenzophenon (**110**, 22.0 mg, 84.0 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (55.0 mg, 506 µmol, 6.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.4 mg, 2.0 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 8.5 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #43–55) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**118** (14.2 mg, 54.0 µmol, 64%, 14% *ee*) als weißen Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.5 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

Smp.: 50–52°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.23 (d, $^3J_{OH,1}$ = 3.5 Hz, 1H, OH), 5.82 (d, $^3J_{1,OH}$ = 3.5 Hz, 1H, H-1), 7.27–7.33 (m, 3H, H-2', H-4''), 7.34–7.38 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.46–7.50 (m, 2H, H-3').

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 75.8 (C-1), 121.6 (C-4'), 126.7 (2C, C-3")*, 128.0 (C-4"), 128.4 (2C, C-2'), 128.8 (2C, C-2")*, 131.7 (2C, C-3'), 142.9 (C-1'), 143.5 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2138, 2008, 1904, 1591, 1483, 1451, 1398, 1237, 1182, 1105, 1070, 1034, 1008, 917, 843, 789, 749, 697.

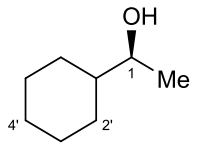
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{10}Br^+$ [(M–OH)$^+$]: ber. 244.9960
gef. 244.9970

$[\alpha]_D^{20}$ = +4° (c = 0.27, $CHCl_3$, 14% *ee*), Lit.[198]: $[\alpha]_D^{25}$ = +20.1° (c = 0.71, $CHCl_3$, 88% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 18.9 min [(*S*)-**118**], t_R = 21.6 min [(*R*)-**118**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[198]

3.2.17 (*S*)-1-Cyclohexylethanol [(*S*)-119]



(*S*)-**119**
$C_8H_{16}O$
M = 128.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 1-Cyclohexylethanon (**111**, 18.0 mg, 0.143 mmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (46.0 mg, 428 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.3 mg, 3.4 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 9:1, 4 mL, #41–59) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**119** (8.2 mg, 64 µmol, 45%, 25% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Für die HPLC-Analyse wurde die Titelverbindung (*S*)-**119** in das entsprechende 4-Nitrobenzoat (*S*)-**200** überführt. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.4 (*n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

[198] D. Glynn, J. Shannon, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1053–1060.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.90–1.06 (m, 2H, H-Alkyl), 1.15 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.3 Hz, 3H, H-2), 1.17–1.31 (m, 3H, H-1', H-Alkyl), 1.34 (s_{br}, 1H, OH), 1.61–1.89 (m, 6H, H-Alkyl), 3.54 (dq, $^3J_{1,1'}$ = 6.4 Hz, $^3J_{1,2}$ = 6.4 Hz, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 20.5 (C-2), 26.3 (C-Alkyl), 26.4 (C-Alkyl), 26.7 (C-Alkyl), 28.5 (C-Alkyl), 28.9 (C-Alkyl), 45.3 (C-1'), 72.4 (C-1).

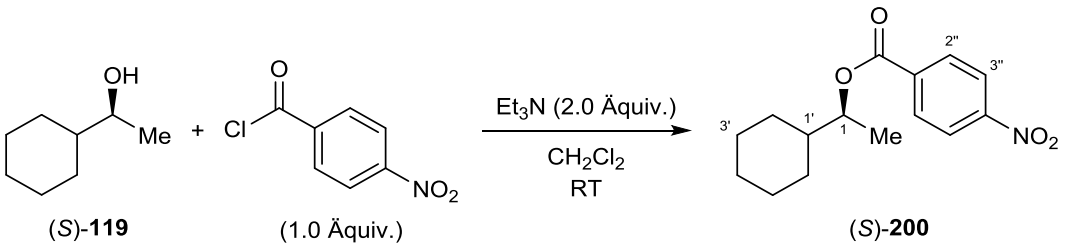
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3648, 3343, 2919, 2851, 2527, 2027, 1448, 1408, 1372, 1263, 1238, 1186, 1127, 1096, 1062, 1042, 999, 937, 891, 856, 834, 770.

HRMS (APCI) für $C_8H_{15}^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]: ber. 111.1168
gef. 111.1167

$[\alpha]_D^{20}$ = +2.9° (c = 0.49, $CHCl_3$, 25% *ee*), Lit.[200]: $[\alpha]_D^{20}$ = +3.7° (c = 0.70, $CHCl_3$, 91% *ee*).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[200]

*Darstellung von (S)-1-(4-Nitrobenzoyloxy)cyclohexylethanol [(S)-**200**] für die HPLC-Analyse:*



(*S*)-**119** (1.0 Äquiv.) (*S*)-**200**

In Anlehnung an eine Vorschrift von WILLS[199] wurden (*S*)-1-Cyclohexylethanol [(*S*)-**119**, 4.0 mg, 31 µmol, 1.0 Äquiv.] und Triethylamin (4.3 µL, 31 µmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1 mL) mit 4-Nitrobenzoylchlorid (5.8 mg, 31 µmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand in Essigsäureethylester (2 mL) und H_2O (2 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester (4 × 1 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch

[199] M. J. Palmer, J. A. Kenny, T. Walsgrove, A. M. Kawamoto, M. Wills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 416–427.

Flashchromatographie an Kieselgel (0.5 × 3 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 2 mL, #5–7) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**200** in Spuren (25% *ee*).

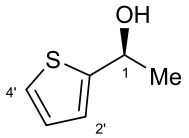
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.01–1.31 (m, 5H, H-Alkyl), 1.32 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.3 Hz, 3H, H-2), 1.57–1.87 (m, 6H, H-Alkyl), 5.03 (q, $^3J_{1,2}$ = 6.3 Hz, 1H, H-1), 8.18–8.23 (m, 2H, H-2'), 8.26–8.31 (m, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.2 (C-2), 26.10 (C-Alkyl), 26.14 (C-Alkyl), 26.5 (C-Alkyl), 28.6 (C-Alkyl), 28.8 (C-Alkyl), 42.8 (C-1'), 76.7 (C-1), 123.6 (C-1''), 130.8 (2C, C-2''), 136.5 (2C, C-3''), 150.6 (C-4''), 164.4 (CO_2).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 100:0, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 50.9 min [(*S*)-**200**], t_R = 55.0 min [(*R*)-**200**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[199]

3.2.18 (*S*)-1-(Thiophen-2-yl)ethanol [(*S*)-120]



(*S*)-**120**
C_6H_8OS
M = 128.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus 1-(Thiophen-2-yl)ethanon (**112**, 18.0 mg, 143 µmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (46.0 mg, 428 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.3 mg, 3.4 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #13–26) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**120** (6.7 mg, 52 µmol, 37%, 47% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten.

R_f = 0.44 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.61 (d, $^3J_{2,1}$ = 6.4 Hz, 3H, H-2), 1.94 (d, $^3J_{OH,1}$ = 4.8 Hz, 1H, OH), 5.10–5.18 (m, 1H, H-1), 6.95–7.00 (m, 2H, H-2', H-4'), 7.25 (dd, $^3J_{3',2'*}$ = 4.7 Hz, $^3J_{3',4'*}$ = 1.5 Hz, 1H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 25.4 (C-2), 66.4 (C-1), 123.3 (C-2')*, 124.6 (C-3'), 126.8 (C-4')*, 150.0 (C-1').

HRMS (EI) für $C_6H_8OS^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 128.0290
gef. 128.0292

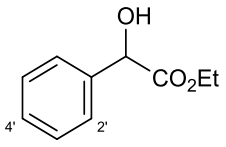
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3237, 2960, 1534, 1435, 1370, 1310, 1287, 1370, 1310, 1287, 1232, 1186, 1065, 1037, 1004, 978, 883, 849, 829, 693.

$[\alpha]_D^{20}$ = –11.8° (c = 0.27, $CHCl_3$, 47% *ee*), Lit.[200]: $[\alpha]_D^{20}$ = –24.6° (c = 0.90, $CHCl_3$, 97% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 15.5 min [(*S*)-**120**], t_R = 20.0 min [(*R*)-**120**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[200]

3.2.19 Ethyl-2-hydroxy-2-phenylacetate (121)



121
$C_{10}H_{12}O_3$
M = 180.20 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 2 aus Ethylphenylglyoxylat (**114**, 18.0 mg, 0.101 mmol, 1.00 Äquiv.), $PhSiH_3$ (33.0 mg, 303 µmol, 3.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.6 mg, 2.4 µmol, 2.4 Mol-%). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 7 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #49–56) lieferte die Titelverbindung **121** (2.9 mg, 16 µmol, 16%, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

[200] D. R. Li, A. He, J. R. Falck, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1756–1759.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.23 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.2 Hz, 3H, CH_3), 3.42–3.48 (m, 1H, OH), 4.17 (dq, $^2J_{A,B}$ = 10.6 Hz, $^3J_{A,CH_3}$ = 7.2 Hz, 1H, CH_2A), 4.27 (dq, $^2J_{B,A}$ = 10.6 Hz, $^3J_{B,CH_3}$ = 7.2 Hz, 1H, CH_2B), 5.16 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.6 Hz, 1H, H-1), 7.30–7.39 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.40–7.45 (m, 2H, H-2').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.2 (CH_3), 62.4 (CH_2), 72.9 (C-1), 126.7 (2C, C-2'), 128.5 (2C, C-3')*, 128.7 (C-4')*, 138.6 (C-1'), 173.8 (CO_2).

HRMS (APCI) für $C_{10}H_{12}O_3^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 180.0781
gef. 180.0787

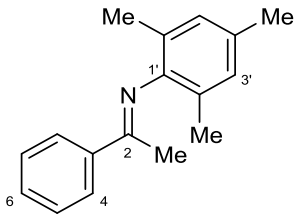
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3464, 2981, 2634, 2159, 1728, 1602, 1494, 1453, 1390, 1368, 1255, 1208, 1181, 1091, 1065, 1018, 942, 915, 863, 731, 696.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 50.5 min [(*S**)-**121**], t_R = 54.8 min [(*R**)-**121**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[74b]

3.3 Darstellung der acetophenonabgeleiteten Imine

3.3.1 (*E*)-*N*-Mesityl-1-phenylethan-1-imin [(*E*)-125]



(*E*)-**125**
$C_{17}H_{19}N$
M = 273.35 g/mol

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[72] bereits etablierten Vorschrift wurde ein Gemisch aus Acetophenon (**7**, 1.2 mL, 10 mmol, 1.0 Äquiv.), 2,4,6-Trimethylanilin (1.6 mL, 11 mmol, 1.1 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.12 g, 0.69 mmol, 6.9 Mol-%) in Toluol (8 mL) vorgelegt und für 64 h bei 120°C am Rückfluss erhitzt. Das dabei entstandene Wasser wurde durch eine DEAN-STARK-Apparatur abdestilliert. Anschließend wurde das

Reaktionsgemisch mit *tert*-Butylmethylether (20 mL) und H_2O (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser (2 × 20 mL) und gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung (20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum (180°C, 0.03 mbar) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**125** (1.3 g, 5.4 mmol, 54%, *E*:*Z* > 95:5) als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.03 (s, 6H, 2'-CH_3), 2.10 (s, 3H, H-1), 2.32 (s, 3H, 4'-CH_3), 6.90 (s, 2H, H-3'), 7.45–7.53 (m, 3H, H-5, H-6), 8.02–8.08 (m, 2H, H-4).

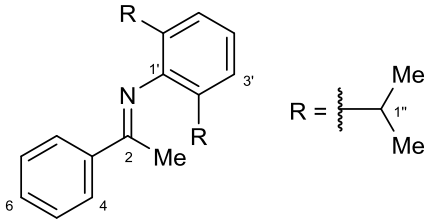
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.5 (C-1), 18.0 (2C, 2'-CH_3), 20.8 (4'-CH_3), 125.7 (2C, C-2'), 127.2 (2C, C-4), 128.5 (2C, C-5), 128.6 (2C, C-3'), 130.5 (C-6), 132.0 (C-4'), 139.4 (C-3), 146.6 (C-1'), 165.5 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2912, 1634, 1576, 1475, 1445, 1363, 1282, 1211, 1179, 1148, 1081, 1025, 969, 853, 789, 758, 690.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{20}N^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 238.1590
gef. 238.1595

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[201]

3.3.2 (*E*)-*N*-(2,6-Diisopropyl)phenyl-1-phenylethan-1-imin [(*E*)-126]



(*E*)-**126**
$C_{20}H_{25}N$
M = 279.43 g/mol

Gemäß einer in der Arbeitsgruppe OESTREICH[72] bereits etablierten Vorschrift wurde ein Gemisch aus Acetophenon (**7**, 0.48 mL, 4.1 mmol, 1.0 Äquiv.), 2,6-Diisopropylanilin

[201] J. S. M. Samec, A. H. Éll, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2327–2334.

(0.78 mL, 4.1 mmol, 1.0 Äquiv.) und *p*-Toluolsulfonsäure (54 mg, 0.31 mmol, 7.6 Mol-%) in Toluol (8 mL) vorgelegt und für 64 h bei 130°C am Rückfluss erhitzt. Das dabei entstandene Wasser wurde durch eine DEAN-STARK-Apparatur abdestilliert. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit *tert*-Butylmethylether (20 mL) und H_2O (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser (2 × 20 mL) und gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung (20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum (220°C, 0.06 mbar) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**126** (0.63 g, 2.3 mmol, 56%, *E*:*Z* > 95:5) als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.15 (d, $^3J_{2'',1''}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2''), 1.16 (d, $^3J_{2'',1''}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2''), 2.11 (s, 3H, H-1), 2.77 (sept, $^3J_{1'',2''}$ = 6.9 Hz, 2H, H-1''), 7.06–7.11 (m, 1H, H-4'), 7.14–7.18 (m, 2H, H-3'), 7.46–7.53 (m, 3H, H-5, H-6), 8.00–8.08 (m, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.2 (C-1), 23.1 (2C, C-2''), 23.4 (2C, C-2''), 28.4 (2C, C-1''), 123.1 (2C, C-3'), 123.4 (C-4'), 127.3 (2C, C-4), 128.6 (2C, C-5), 130.5 (C-6), 136.2 (2C, C-2'), 139.3 (C-3), 146.9 (C-1'), 164.9 (C-2).

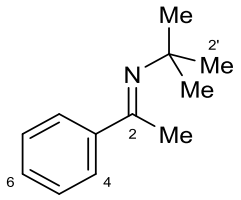
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2955, 2865, 1628, 1576, 1445, 1362, 1285, 1241, 1188, 1107, 1058, 1024, 964, 935, 820, 770, 734, 689.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{26}N^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	280.2060
	gef.	280.2066

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[202]

[202] P. Zhao, C. Krug, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12066–12073.

3.3.3 (*E*)-*N*-(*tert*-Butyl)-1-phenylethan-1-imin [(*E*)-127]



(*E*)-**127**
$C_{12}H_{17}N$
M = 175.28 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von ERKER[78h] wurden Acetophenon (**7**, 3.5 mL, 30 mmol, 1.0 Äquiv.) und *tert*-Butylamin (15.7 mL, 150 mmol, 5.00 Äquiv.) in Et_2O (30 mL) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde über eine Spritze mit Spritzenpumpe (0.4 mL/min) eine $TiCl_4$-Lösung (1M in CH_2Cl_2, 20 mL, 20 mmol, 0.67 Äquiv.) zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer wässrigen NaOH-Lösung (0.5M, 100 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch eine Kugelrohrdestillation im Vakuum (80°C, 0.4 mbar) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**127** (3.4 g, 19 mmol, 63%, *E*:*Z* > 95:5) als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.38 (9H, H-2'), 2.34 (s, 3H, H-1), 7.31–7.36 (m, 3H, H-5, H-6), 7.71–7.77 (m, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 19.2 (C-1), 30.6 (3C, C-2'), 55.4 (C-1'), 126.8 (2C, C-4), 128.2 (2C, C-5), 129.2 (C-6), 143.6 (C-3), 161.9 (C-2).

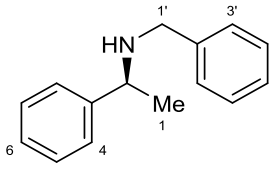
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2966, 1686, 1640, 1577, 1443, 1361, 1270, 1206, 1076, 1025, 984, 916, 760, 691.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{18}N^+$ [(M+H)$^+$]:	ber.	176.1434
	gef.	176.1431

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[78h]

3.4 Borankatalysierte Hydrosilylierung und Hydrierung von Iminen

3.4.1 (*S*)-*N*-Benzyl-1-phenylethanamin [(*S*)-56]



(*S*)-**56**
$C_{15}H_{17}N$
M = 211.31 g/mol

In einer Glovebox wurden das Boranaddukt (*S*)-**66**·DMS (1.5 mg, 2.0 µmol, 2.4 Mol-%), (*E*)-*N*-Benzyl-1-phenylethanimin (**55**, 20 mg, 96 µmol, 1.0 Äquiv.), $PhSiH_3$ (31 mg, 0.29 mmol, 3.0 Äquiv.) und Mesitylen (10 µL als interner Standard) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt. Nach einer Reaktionszeit von 1 d wurde ein vollständiger Umsatz festgestellt (GC). Die Reaktionsmischung wurde ohne weitere Aufarbeitung durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 7.0 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 50:1 (100 mL) → 9:1, 6 mL, #37–59) aufgereinigt. Die Titelverbindung (*S*)-**56** (12 mg, 58 µmol, 60%, 10% *ee*) wurde als farbloses Öl erhalten. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten.

R_f = 0.46 (*n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.37 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 3H, H-1), 1.58 (s_{br}, 1H, NH), 3.60 (d, $^2J_{1'A,1'B}$ = 13.2 Hz, 1H, H-1'A), 3.66 (d, $^2J_{1'B,1'A}$ = 13.2 Hz, 1H, H-1'B), 3.82 (q, $^3J_{2,1}$ = 6.7 Hz, 1H, H-2), 7.22–7.37 (m, 10H, H-Ar).

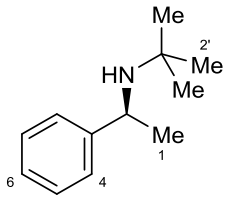
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 24.6 (C-1), 51.8 (C-1'), 57.7 (C-2), 126.9 (2C, C-Ar), 127.0 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 128.3 (2C, C-Ar), 128.5 (2C, C-Ar), 128.6 (2C, C-Ar), 140.8 (C-2'), 145.7 (C-3).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 11.6 min [(*R*)-**56**], t_R = 13.2 min [(*S*)-**56**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[203]

[203] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887–892.

3.4.2 (*S*)-*N*-(*tert*-Butyl)-*N*-(1-phenylethyl)amin [(*S*)-128]



(*S*)-**128**
$C_{12}H_{19}N$
M = 177.29 g/mol

In einer Glovebox wurden (*E*)-*tert*-Butyl-*N*-(1-phenylethyliden)amin [(*E*)-**127**, 21 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.] und das Boranaddukt (*S*)-**66**·DMS (4.0 mg, 6.0 µmol, 5.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (1 mL) in einem 5-mL-Gewindeglas vorgelegt. Das Gewindeglas wurde mit einem Septum verschlossen, aus der Glovebox genommen und unter Stickstoffgegenstrom in einen zuvor mit Stickstoff gespülten Stahlautoklaven BR-100 (Typ ST-SP-0.5 der Fa. *Berghof*) gestellt. Unter anhaltendem Stickstoffstrom wurde eine Nadel (0.90 × 50 mm, Fa. *Braun*) durch das Gummiseptum gestochen. Der Autoklav wurde verschlossen und zunächst dreimal mit Stickstoff und dann dreimal mit Wasserstoff gespült. Anschließend wurde ein Wasserstoffdruck von 20 bar bei Raumtemperatur eingestellt. Nach Rühren der Reaktionsmischung für zwei Tage wurde die Reaktionsmischung direkt NMR-spektroskopisch analysiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 5.0 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 5:1, 6 mL, #3–14) aufgereinigt. Die Titelverbindung (*S*)-**128** (19 mg, 0.11 mmol, 89%, 40% *ee*) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturdaten. Für die HPLC-Analysen wurde die Titelverbindung (*S*)-**128** in das entsprechende 2,2,2-Trifluoracetamid (*S*)-**201** überführt.

R_f = 0.1 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.99 (s, 9H, H-2'), 1.27 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, H-1), 1.54 (s_{br}, 1H, NH), 3.95 (q, $^3J_{2,1}$ = 6.9 Hz, 1H, H-2), 7.16 (m_c, 1H, H-6), 7.24–7.28 (m, 2H, H-5), 7.36–7.39 (m, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 27.5 (C-1), 30.1 (3C, C-2'), 51.2 (C-1'), 52.7 (C-2), 126.5 (C-6), 126.8 (2C, C-4), 128.4 (2C, C-5), 149.2 (C-3)[204].

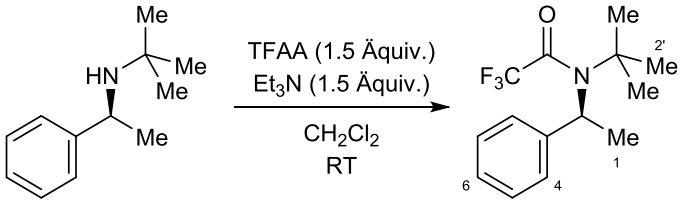
[204] Das Signal für dieses Kohlenstoffatom wurde über das entsprechende ^{1}H/^{13}C-HMBC-NMR (700/176 MHz, CD_2Cl_2) detektiert.

HRMS (ESI) für $C_{12}H_{20}N^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 178.1590
gef. 178.1595

$[\alpha]_D^{20}$ = +2.2° (c = 0.27, $CHCl_3$, 40% *ee*), Lit.[205]: $[\alpha]_D^{22}$ = –19.5° (c = 1.02, $CHCl_3$, 80% *ee* für (*R*)-**128**).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[78h]

*Darstellung von (S)-N-(tert-Butyl)-2,2,2-trifluor-N-(1-phenylethyl)acetamid [(S)-**201**] für die HPLC-Analyse:*



(*S*)-**128** (*S*)-**201**

In Anlehnung an eine Vorschrift von ERKER[78h] wurden *N*-(*tert*-Butyl)-*N*-(1-phenylethyl)amin [(*S*)-**128**, 19 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und Triethylamin (0.21 mL, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (1 mL) mit Trifluoressigsäureanhydrid (0.21 mL, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt wurde. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 10:1, 6 mL, #9–11) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**201** (13.6 mg, 49.8 µmol, 41%, 40% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.22 (s, 9H, H-2'), 1.8 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 3H, H-1), 5.24 (q, $^3J_{2,1}$ = 7.0 Hz, 1H, H-2), 7.18–7.22 (m, 1H, H-6), 7.23–7.31 (m, 4H, H-4, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 22.7 (C-1), 27.0 (3C, C-2'), 55.9 (C-2), 58.7 (C-1'), 117.3 (q, $^1J_{C,F}$ = 295 Hz, CF_3), 128.2 (2C, C-5), 129.3 (C-6), 129.5 (2C, C-4), 139.0 (C-3), 161.6 (q, $^2J_{C,F}$ = 35 Hz, CO).

[205] B. T. Cho, Y. S. Chun, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1583–1590.

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –67.6 (s).

HRMS (ESI) für $C_{10}H_{11}F_3NO^+$ [$(M+2H–C_4H_9)^+$]: ber. 218.0787
gef. 218.0791

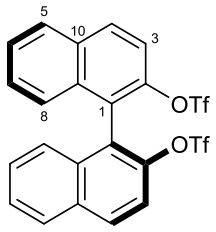
HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 5.5 min [(*S*)-**201**], t_R = 7.5 min [(*S*)-**201**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[78h]

3.5 Darstellung chiraler Fluorphosphoniumionen

3.5.1 Darstellung der Fluorphosphoniumionen (*S*)-136 und (*S*)-137

3.5.1.1 (*S*)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis(trifluormethansulfonat) [(*S*)-142]



(*S*)-**142**
$C_{22}H_{12}F_6O_6S_2$
M = 550.40 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von MARUOKA[88] wurde zu einer Lösung von (*S*)-BINOL [(*S*)-**71**, 20 g, 70 mmol, 1.0 Äquiv.], Pyridin (16.9 mL, 210 mmol, 3.00 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (200 mL) bei 0°C langsam Trifluormethansulfonsäureanhydrid (27 mL, 0.16 mol, 2.3 Äquiv.) über eine Spritze mit Spritzenpumpe (0.5 mL/min) zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Kieselgel (ca. 15 g) dem Reaktionsgemisch hinzugefügt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Filtration über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch von Cyclohexan und CH_2Cl_2 (1:1) und darauffolgendes Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck lieferte die Titelverbindung (*S*)-**142** (38.4 g, 70.0 mmol, quant.) als weißen Feststoff.

R_f = 0.48 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 17:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 7.33 (d, $^{3}J_{8,7}$ = 8.4 Hz, 2H, H-8), 7.44 (m_c, 2H, H-7), 7.60 (m_c, 2H, H-6), 7.68 (d, $^{3}J_{3,4}$ = 9.1 Hz, 2H, H-3), 8.03 (d, $^{3}J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 2H, H-5), 8.12 (d, $^{3}J_{4,3}$ = 9.1 Hz, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 118.3 (q, $^{1}J_{C,F}$ = 320 Hz, 2C, CF_3), 119.4 (2C, C-3), 123.6 (2C, C-1), 126.9 (2C, C-8), 127.5 (2C, C-6), 128.1 (2C, C-7), 128.5 (2C, C-5), 132.2 (2C, C-4), 132.5 (2C, C-10), 133.3 (2C, C-9), 145.6 (2C, C-2).

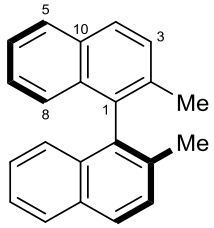
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –74.6 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1586, 1509, 1401, 1361, 1203, 1175, 1133, 1065, 1033, 956, 933, 869, 831, 807, 778, 751, 702.

HRMS (EI) für $C_{22}H_{12}F_6O_6S_2^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 549.9974
gef. 549.9968

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[206]

3.5.1.2 (*S*)-2,2-Dimethyl-1,1'-binaphthyl [(*S*)-143]



(*S*)-**143**
$C_{22}H_{18}$
M = 282.39 g/mol

Methylmagnesiumiodid: Thermisch und mechanisch aktivierte Magnesiumspäne (3.5 g, 0.15 mol, 4.0 Äquiv.) wurden in Et_2O (60 mL) suspendiert und mit Methyliodid (9.3 mL, 0.15 mol, 4.0 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt.

Gemäß einer Vorschrift von MARUOKA[88] wurden das Bistriflat (*S*)-**142** (19.9 g, 36.2 mmol, 1.00 Äquiv.) und (dppp)$NiCl_2$ (1.37 g, 2.53 mmol, 6.98 Mol-%) in Et_2O (60 mL) vorgelegt, auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit der frisch hergestellten Methylmagnesiumiodidlösung

[206] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.

versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und bei dieser Temperatur für 24 h gerührt. Nach vollständiger Reaktion (DC) wurde langsam eine wässrige HCl-Lösung (6M, 100 mL) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit H_2O (3 × 20 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (10 × 11 cm, *n*-Pentan, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #35–130) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**143** (9.87 g, 35.0 mmol, 97%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.69 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 19:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.05 (s, 6H, CH_3), 7.06 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.22 (ddd, $^3J_{7,8}$ = 8.7 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.7 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.2 Hz, 2H, H-7), 7.40 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 8.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 6.7 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.2 Hz, 2H, H-6), 7.52 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 2H, H-3), 7.87–7.92 (m, 4H, H-4, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 20.2 (2C, CH_3), 125.0 (2C, C-6), 125.8 (2C, C-8), 126.2 (2C, C-7), 127.6 (2C, C-4), 128.1 (2C, C-5), 128.9 (2C, C-3), 132.3 (2C, C-9), 132.9 (2C, C-10), 134.4 (2C, C-2), 135.2 (2C, C-1).

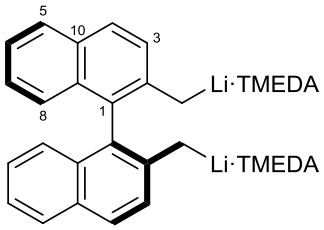
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1586, 1470, 1401, 1361, 1247, 1202, 1174, 1132, 1065, 1031, 955, 932, 830, 806, 778, 751, 702.

HRMS (EI) für $C_{22}H_{18}^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]:	ber.	282.1403
	gef.	282.1406

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[207]

[207] P. C. B. Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1543–1546.

3.5.1.3 Darstellung von (*S*)-144·2TMEDA durch Dilithiierung von (*S*)-143



(*S*)-**144**·2TMEDA
$C_{34}H_{48}Li_2N_4$
M = 526.67 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von BELLER[111b,c] wurde *n*BuLi (3.1M in Hexanfraktionen, 2.8 mL, 8.8 mmol, 2.5 Äquiv.) in einem 50-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und die Lösungsmittel wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Et_2O (7 mL) aufgenommen und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurde eine Lösungs des Binaphthyls (*S*)-**143** (1.0 g, 3.5 mmol, 1.0 Äquiv.) in Et_2O (5 mL) gefolgt von frisch destilliertem Tetramethylethylendiamin (TMEDA, 1.3 mL, 9.0 mmol, 2.6 Äquiv.) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Rührprozess gestoppt und die Reaktionsmischung für 3 d erschütterungsfrei unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert, um eine bessere Kristallisation zu ermöglichen. Die Suspension wurde über eine SCHLENK-Fritte filtriert und der erhaltene Rückstand wurde mit trockenem *n*-Hexan (7 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde das Dilithiumsalz (*S*)-**144**·2TMEDA (1.0 g, 1.9 mmol, 54%) als roter Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.76 (s_{br}, 32H, NCH_2, NCH_3), 1.88 (s, 2H, CH_2A), 2.13 (s, 2H, CH_2B), 6.71 (dd, $^3J_{6,5}$ = 8.3 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.1 Hz, 2H, H-6), 6.93 (dd, $^3J_{7,8}$ = 8.5 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.2 Hz, 2H, H-7), 7.07 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.3 Hz, 2H, H-8), 7.14 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.8 Hz, 2H, H-3), 7.36 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.7 Hz, 2H, H-4), 7.54 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.7 Hz, 2H, H-5).

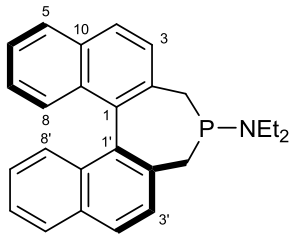
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 43.5 (2C, CH_2), 45.7 (8C, NCH_3), 56.8 (4C, NCH_2), 108.6 (2C, C-1), 114.5 (2C, C-6), 118.8 (2C, C-8), 126.2 (2C, C-10), 126.3 (2C, C-4), 127.3 (2C, C-3), 127.5 (2C, C-7), 128.8 (2C, C-5), 136.9 (2C, C-9), 150.1 (2C, C-2).

^{7}Li{^{1}H}-NMR (194 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.8 (s).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[208]

[208] S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 935–943.

3.5.1.4 (*S*)-*N*,*N*-Diethyl-3,5-dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin-4-amin [(*S*)-145]



(*S*)-**145**
$C_{26}H_{26}NP$
M = 383.47 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von BELLER[209] wurde eine Suspension des Dilithiumsalzes (*S*)-**144**·2TMEDA (0.50 g, 0.95 mmol, 1.0 Äquiv.) in *n*-Hexan (15 mL) auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von Dichlor(diethylamino)phosphin (0.182 g, 1.05 mmol, 1.11 Äquiv.) und *n*-Hexan (1 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 2 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Toluol (15 mL) suspendiert und über eine SCHLENK-Fritte filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde die die Titelverbindung (*S*)-**145** (0.33 g, 0.87 mmol, 92%) als gelber Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.99 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.0 Hz, 6H, CH_3), 2.63 (dd, $^2J_{A,P}$ = 19.6 Hz, $^2J_{A,B}$ = 14.2 Hz, 1H, CH_2A), 2.76–2.89 (m, 6H, NCH_2, CH_2A', CH_2B), 3.01 (d, $^2J_{B',A'}$ = 11.5 Hz, 1H, CH_2B'), 7.09 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.15–7.19 (m, 1H, H-Ar), 7.21 (d, $^3J_{H,H}$ = 3.4 Hz, 2H, H-Ar), 7.36–7.44 (m, 2H, H-Ar), 7.54 (d, $^3J_{H,H}$ = 8.5 Hz, 1H, H-Ar), 7.61 (d, $^3J_{H,H}$ = 9.0 Hz, 1H, H-Ar), 7.86–7.96 (m, 4H, H-Ar)

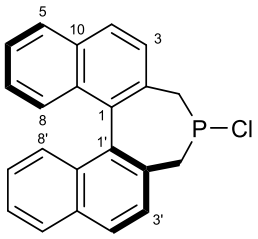
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 15.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 2.3 Hz, 2C, CH_3), 33.5 (d, $^1J_{C',P}$ = 17.5 Hz, CH_2'), 38.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 31.7 Hz, CH_2), 44.1 (d, $^2J_{C,P}$ = 14.1 Hz, 2C, NCH_2), 125.1 (d, $J_{C,P}$ = 11.5 Hz, C-Ar), 125.3 (d, $J_{C,P}$ = 5.9 Hz, C-Ar), 126.0 (C-Ar), 126.1 (C-Ar), 126.99 (C-Ar), 127.03 (C-Ar), 128.2 (d, $J_{C,P}$ = 2.5 Hz, C-Ar), 128.28 (C-Ar), 128.34 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 132.5 (C_{quart}), 132.6 (d, $J_{C,P}$ = 2.5 Hz, C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.3 (d, $J_{C,P}$ = 4.7 Hz, C_{quart}), 134.4 (d, $J_{C,P}$ = 3.5 Hz, C_{quart}), 136.1 (C_{quart}).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 72.8 (s).

[209] K. Junge, G. Ohme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91–96.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[209]

3.5.1.5 (*S*)-4-Chlor-4,5-dihyro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(*S*)-146]



(*S*)-**146**
$C_{22}H_{16}ClP$
M = 346.79 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von BELLER[209] wurde das Dihydrophosphepin (*S*)-**145** (1.13 g, 1.95 mmol, 1.00 Äquiv.) in einem 100-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in frisch destilliertem und entgastem Cyclohexan (60 mL) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde 1 h Chlorwasserstoffgas (erzeugt aus konzentrierter Salz- und Schwefelsäure) durch das Reaktionsgemisch geleitet.[210] Anschließend wurde 1 h Stickstoffgas durch das Reaktionsgemisch geleitet, bevor die Suspension über eine SCHLENK-Fritte filtriert wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**146** (0.66 g, 1.9 mmol, 65%) als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.76 (d, $^2J_{A,B}$ = 11.7 Hz, 1H, CH_2A), 2.83 (dd, $^2J_{A',P}$ = 29 Hz, $^2J_{A',B'}$ = 14.0 Hz, 1H, CH_2A'), 3.04 (d, $^2J_{B',P/A}$ = 14.6 Hz, 1H, CH_2B'), 3.36 (dd, $^2J_{B,P}$ = 20 Hz, $^2J_{B,B'}$ = 12.0 Hz, 1H, CH_2B), 7.22–7.30 (m, 4H, H-Ar), 7.42–7.48 (m, 3H, H-Ar), 7.49–7.56 (m, 1H, H-Ar), 7.86–7.98 (m, 4H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 37.2 (d, $^1J_{C',P}$ = 37 Hz, CH_2'), 39.4 (d, $^1J_{C,P}$ = 31 Hz, CH_2), 125.4 (C-Ar), 125.8 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 126.4 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.06 (C-Ar), 127.11 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.46 (C-Ar), 128.48 (C-Ar), 128.52 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 132.0 (C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 132.4 (C_{quart}), 132.5 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 132.9 (C_{quart}), 133.4 (C_{quart}), 134.4 (C_{quart}).

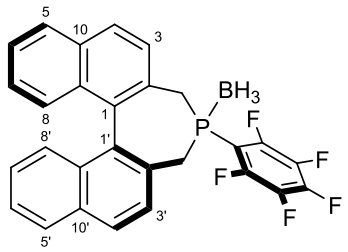
^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 114.6 (s).

[210] Für einen möglichen Versuchsaufbau siehe: Lit. [129].

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{16}P^+$ [$(M–Cl)^+$]: ber. 311.0984
gef. 311.0988

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[209]

3.5.1.6 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin-boranaddukt [(*S*)-**140**·BH_3]



(*S*)-**140**·BH_3
$C_{28}H_{19}BF_5P$
M = 492.24 g/mol

Pentafluorphenylmagnesiumbromid: Thermisch und mechanisch aktivierte Magnesiumspäne (37 mg, 1.5 mmol, 1.3 Äquiv.) wurden in Et_2O (5 mL) suspendiert und mit Brompentafluorbenzol (0.18 mL, 1.4 mmol, 1.2 Äquiv.) versetzt. Die schwarze Supension wurde für 4 h am Rückfluss erhitzt.

In Anlehnung an eine Vorschrift von MAZET[113a] wurde das chlorsubstituierte Dihydrophosphepin (*S*)-**146** (400 mg, 1.15 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (5 mL) vorgelegt und tropfenweise mit der frisch hergestellten Pentafluorphenylmagnesiumbromidlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h am Rückfluss erhitzt und bei Raumtemperatur für weitere 22 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von entgastem Wasser (15 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit entgastem Toluol (3 × 15 mL) extrahiert. Die Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in THF (5 mL) aufgenommen und mit einer BH_3·THF-Lösung (1M in THF, 3.5 mL, 3.5 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 6 h gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 10 cm, Cyclohexan:Toluol = 100:0 (1 L) → 8:1 (1.3 L) → 1:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #116–128) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**140**·BH_3 (0.15 g, 0.31 mmol, 26%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:Toluol = 4:1).

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.47–0.95 (m, 3H, BH_3), 3.02 (dd, $^2J_{A,B}$ = 15.5 Hz, $^2J_{A,P}$ = 4.4 Hz, 1H, CH_2A), 3.33 (dd, $^2J_{A',P}$ = 18.5 Hz, $^2J_{A',B'}$ = 13.6 Hz, 1H, CH_2A'), 3.60 (dd, $^2J_{B',A'}$ = 13.5 Hz, $^2J_{B',P}$ = 2.2 Hz, 1H, CH_2B'), 3.75 (dd, $^2J_{B,A}$ = 15.6 Hz, $^2J_{B,P}$ = 5.5 Hz, 1H, CH_2B), 7.16 (d, $^3J_{8',7'}$ = 8.6 Hz, 1H, H-8'), 7.22–7.29 (m, 3H, H-7, H-7', H-8), 7.35 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 1H, H-3), 7.47 (dd, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, 1H, H-6), 7.50 (dd, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, $^3J_{6',7'}$ = 6.9 Hz, 1H, H-6'), 7.69 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.4 Hz, 1H, H-3'), 7.87 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.5 Hz, 1H, H-4), 7.92 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 1H, H-5), 8.00 (d, $^3J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, 1H, H-5'), 8.05 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.5 Hz, 1H, H-4').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 30.1 (dd, $^1J_{C,P}$ = 29 Hz, J = 4.2 Hz, CH_2), 30.9 (dd, $^1J_{C,P}$ = 32 Hz, J = 6.4 Hz, CH_2'), 105.2 (m_c, *ipso*-PC_6F_5), 126.2 (C-3), 126.45 (C-6), 126.51 (C-6'), 126.8 (C-7)*, 127.00 (C-7')*, 127.02 (C-8)*, 127.2 (C-8')*, 128.7 (C-5), 128.8 (C-5'), 129.1 (d, $^2J_{C,P}$ = 6.5 Hz, C-2'), 129.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 3.8 Hz, C-3'), 129.3 (C-4'), 129.8 (C-4), 130.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 11.2 Hz, C-2), 132.3 (C-9'), 132.5 (C-9), 133.5 (C-10), 134.0 (C-10'), 134.3 (C-1), 134.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.6 Hz, C-1'), 138.4 (dm, $^1J_{C,F}$ = 249 Hz, 2C, *m*-PC_6F_5), 143.5 (dm, $^1J_{C,F}$ = 255 Hz, *p*-PC_6F_5), 147.5 (dm, $^1J_{C,F}$ = 249 Hz, 2C, *o*-PC_6F_5).

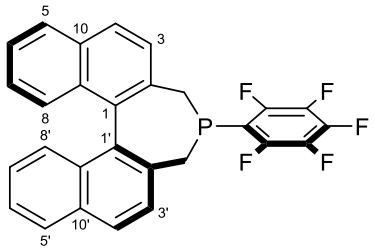
^{11}B{^{1}H}-NMR (160 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –37.8 (s_{br}).

^{19}F-NMR (659 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.7 (m_c, 2F, *o*-PC_6F_5), –147.9 (m_c, 1F, *p*-PC_6F_5), –159.3 (m_c, 2F, *m*-PC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 52.7 (s).

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{17}F_5OP^+$ [(M–BH_3+OH)$^+$]: ber. 495.0932
gef. 495.0932

3.5.1.7 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(*S*)-140]



(*S*)-**140**
$C_{28}H_{16}F_5P$
M = 478.40 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von MAZET[113b,211] wurden das Phosphepinboranaddukt (*S*)-**140**·BH_3 (35 mg, 71 µmol, 1.0 Äquiv.) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, 25 mg, 0.22 mmol, 3.1 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in Toluol (1 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan (3 mL) suspendiert und über Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**140** (24 mg, 51 µmol, 70%) als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.77 (dd, $^2J_{A,P}$ = 18.1 Hz, $^2J_{A,B}$ = 15.5 Hz, 1H, CH_2A), 3.18 (d, $^2J_{A',B'/P}$ = 12.0 Hz, 1H, CH_2A'), 3.31–3.41 (m, 2H, CH_2B, CH_2B'), 7.12–7.27 (m, 5H, H-3, H-7, H-7', H-8, H-8'), 7.40–7.49 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.67 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.3 Hz, 1H, H-3'), 7.81 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4), 7.90 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 1H, H-5), 7.94–8.00 (m, 2H, H-4', H-5').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 29.2–29.7 (m, 2C, CH_2), 112.0–123.0 (m, *ipso*-PC_6F_5), 125.6 (C-6), 125.9 (C-6'), 126.47, 126.50, 126.51, 126.9, 127.0 (5C, C-3, C-7, C-7', C-8, C-8'), 127.6 (C-3'), 128.6 (C-5), 128.7 (C-5'), 129.0 (C-4), 129.1 (C-4'), 132.3 (C-9), 132.5 (C-9'), 133.0 (C-10), 133.5 (C-1), 133.59 (C-10'), 133.64 (C-2'), 134.1 (C-2), 134.8 (C-1'), 137.9 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 250 Hz, 2C, *o*-PC_6F_5), 141.1 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 253 Hz, *p*-PC_6F_5), 147.1 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 249 Hz, 2C, *m*-PC_6F_5).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –130.0 (m$_c$, 2F, *o*-PC_6F_5), –154.0 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 1F, *p*-PC_6F_5), –161.8 (m$_c$, 2F, *m*-PC_6F_5).

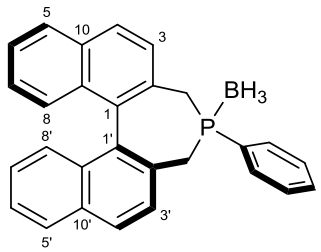
[211] N. Humbert, E. Larionov, L. Mantilli, P. Nareddy, C. Besnard, L. Guénée, C. Mazet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 745–751.

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 6.8 (s).

HRMS (EI) für $C_{28}H_{16}F_5P^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 478.0904
gef. 478.0909

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[111c]

3.5.1.8 (*S*)-4-Phenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepinboranaddukt [(*S*)-**141**·BH_3]



(*S*)-**141**·BH_3
$C_{28}H_{24}BP$
M = 402.28 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von MAZET[113b] wurde eine Suspension des Dilithiumsalzes (*S*)-**144**·2TMEDA (1.14 g, 2.16 mmol, 1.00 Äquiv.) in *n*-Hexan (10 mL) auf 0°C gekühlt. Eine Lösung von Dichlorphenylphosphin (0.32 mL, 2.4 mmol, 1.1 Äquiv.) und *n*-Hexan (5 mL) wurde hinzugegeben und die Reaktionsmischung wurde 4 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von entgastem Wasser (25 mL) bei Raumtemperatur beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit entgastem Toluol (3 × 25 mL) extrahiert. Die Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurden im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde in THF (8 mL) aufgenommen und mit einer BH_3·THF-Lösung (1M in THF, 6.5 mL, 6.5 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 16 h gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 18 cm, Cyclohexan:CH_2Cl_2 = 100:0 (500 mL) → 20:1 (1 L) → 10:1, 1 L Vorlauf, 100 mL, #29–56) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**141**·BH_3 (623 mg, 1.55 mmol, 72%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.60 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.48–1.00 (m, 3H, BH_3), 2.90 (dd, $^2J_{A,B}$ = 14.7 Hz, $^2J_{A,P}$ = 5.2 Hz, 1H, CH_2A), 3.04–3.12 (m, 2H, CH_2B, CH_2A'), 3.32 (dd, $^2J_{B',P*}$ = 17.0 Hz, $^2J_{B',A'*}$ = 13.6 Hz, 1H, CH_2B'), 7.10 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.14 (d, $^3J_{8',7'}$ = 8.5 Hz, 1H, H-8'), 7.23 (ddd, $^3J_{7',8'}$ = 8.3 Hz, $^3J_{7',6'}$ = 7.0 Hz, $^4J_{7',5'}$ = 1.3 Hz, 1H, H-7'), 7.27–7.31 (m, 2H, H-7, H-8), 7.36–7.40 (m, 2H, *o*-PC_6H_5), 7.42–7.52 (m, 5H, H-6, H-6', *m*-PC_6H_5, *p*-PC_6H_5), 7.67 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.5 Hz, 1H, H-3'), 7.88 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4), 7.95–7.98 (m, 2H, H-5, H-5'), 8.01 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4').

^{13}C{^{1}H}-NMR (175 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 30.0 (d, $^1J_{C,P}$ = 34 Hz, CH_2'), 32.5 (d, $^1J_{C,P}$ = 31 Hz, CH_2), 125.8 (C-6'), 126.0 (C-6), 126.4 (C-7'), 126.6 (C-8'), 126.7 (C-7)*, 127.1 (C-8)*, 128.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 44 Hz, *ipso*-PC_6H_5), 128.3 (C-3), 128.4 (C-4), 128.5 (C-5')**, 128.6 (C-5)**, 128.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 9.4 Hz, 2C, *o*-PC_6H_5), 129.0 (C-4'), 129.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 3.3 Hz, C-3'), 130.1 (d, $^2J_{C,P}$ = 6.5 Hz, C-2'), 131.0 (d, $^2J_{C,P}$ = 10.2 Hz, C-2), 131.9 (d, $^4J_{C,P}$ = 2.4 Hz, *p*-PC_6H_5), 132.2 (C-9'), 132.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 8.6 Hz, 2C, *m*-PC_6H_5), 132.4 (C-9), 133.0 (C-10), 133.4 (C-10'), 133.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.4 Hz, C-1'), 134.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 2.6 Hz, C-1).

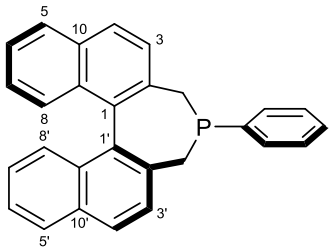
^{11}B{^{1}H}-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –40.2 (s_{br}).

^{31}P-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 41.2 (s).

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{23}BP^+$ [$(M–H)^+$]:	ber.	401.1625
	gef.	401.1623

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[113b]

3.5.1.9 (*S*)-4-Phenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(*S*)-141]



(*S*)-**141**
$C_{28}H_{21}P$
M = 388.45 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von MAZET[113b] wurden das Phosphepinboranaddukt (*S*)-**141**·BH_3 (0.15 g, 0.37 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, 125 mg, 1.11 mmol, 2.99 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in Toluol (2 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 60°C entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und über Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**141** (100 mg, 263 µmol, 70%) als weißer Feststoff erhalten.

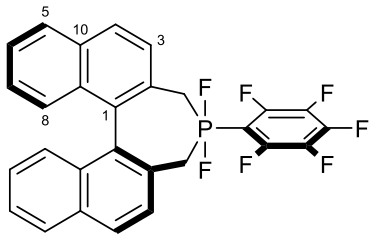
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.78–2.87 (m, 3H, CH_2A, CH_2B, CH_2A'), 3.05 (dd, $^2J_{B',A'*}$ = 16.9 Hz, $^2J_{B',P*}$ = 11.4 Hz, 1H, CH_2B'), 6.93 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.15–7.19 (m, 1H, H-8'), 7.19–7.33 (m, 8H, H-7, H-7', H-8, PC_6H_5), 7.37–7.46 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.66–7.72 (m, 2H, H-3', H-4), 7.87 (d, $^3J_{5,6}$ = 11.3 Hz, 1H, H-5), 7.93–7.98 (m, 2H, H-4', H-5').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 30.8 (d, $^1J_{C,P}$ = 16.3 Hz, CH_2'), 32.3 (d, $^1J_{C,P}$ = 23 Hz, CH_2), 125.2 (C-6), 125.4 (C-6'), 126.1 (C-7), 126.3 (C-7'), 126.8 (C-8), 126.9 (C-8'), 127.7 (C-3'), 127.8 (C-4), 128.2 (C-3), 128.55, 128.57, 128.61, 128.68, 128.70, 128.79 (6C, C-4', C-5', C-5, *m*-PC_6H_5, *p*-PC_6H_5), 131.7 (d, $^2J_{C,P}$ = 16.7 Hz, 2C, *o*-PC_6H_5), 132.3 (C-9), 132.6 (C-9'), 132.8 (C-10), 133.1 (C-1), 133.3 (C-10'), 134.08 (C-1')*, 134.11 (C-2)*, 134.9 (C-2'), 138.5 (d, $^1J_{C,P}$ = 24 Hz, *ipso*-PC_6H_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 7.5 (s).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[209]

3.5.1.10 (*S*)-4,4-Difluor-4-(pentafluorphenyl)-4,5-dihydro-3*H*-4λ^5-dinaphtho-[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphoran [(*S*)-147]



(*S*)-**147**
$C_{28}H_{16}F_7P$
M = 516.40 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde das Dihydrophosphepin (*S*)-**140** (60 mg, 0.13 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst. Eine Lösung von Xenondifluorid (32 mg, 0.19 mmol, 1.5 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (0.6 mL) wurde bei –78°C zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei –78°C gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das difluorsubstituierte Phosphoran (*S*)-**147** (65 mg, 0.13 mmol, quant.) wurde als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.19 (m_c, 2H, CH_2A), 3.98–4.16 (m, 2H, CH_2B), 7.05 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.4 Hz, 2H, H-8), 7.21 (dd, $^3J_{7,8}$ = 7.4 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.3 Hz, 2H, H-7), 7.46 (dd, $^3J_{6,7}$ = 7.3 Hz, $^3J_{6,5}$ = 6.9 Hz, 2H, H-6), 7.53 (d, $^3J_{3,4}$ = 7.9 Hz, 2H, H-3), 7.88–8.02 (m, 4H, H-4, H-5).

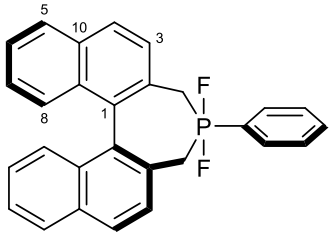
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 39.5 (dt, $^1J_{C,P}$ = 117 Hz, $^2J_{C,F}$ = 19.7 Hz, 2C, CH_2), 115.2 (dm, $^1J_{C,P}$ = 158 Hz, *ipso*-PC_6F_5), 126.3 (2C, C-6), 126.7 (2C, C-7), 127.2 (2C, C-8), 128.6 (2C, C-5), 129.2 (2C, C-4), 130.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 7.7 Hz, 2C, C-3), 132.0 (d, $^2J_{C,P}$ = 12.0 Hz, 2C, C-2), 133.2 (2C, C-9), 133.5 (2C, C-10), 134.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.9 Hz, 2C, C-1), 138.0 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 255 Hz, 2C, *m*-PC_6F_5), 142.5 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 252 Hz, 1C, *p*-PC_6F_5), 144.8 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, 2C, *o*-PC_6F_5).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –17.7 (d, $^1J_{F,P}$ = 650 Hz, 2F, PF_2), –134.9 (m_c, 2F, *o*-PC_6F_5), –152.5 (m_c, 1F, *p*-PC_6F_5), –160.9 (m_c, 2F, *m*-PC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –11.3 (t, $^1J_{P,F}$ = 650 Hz).

HRMS (EI) für $C_{28}H_{16}F_7P^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 516.0872
gef. 516.0878

3.5.1.11 (*S*)-4,4-Difluor-4-phenyl-4,5-dihydro-3*H*-4λ⁵-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-phosphoran [(*S*)-148]



(*S*)-**148**
$C_{28}H_{21}F_2P$
M = 426.45 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde das Dihydrophosphepin (*S*)-**141** (102 mg, 263 µmol, 1.00 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst. Eine Lösung von Xenondifluorid (65 mg, 0.38 mmol, 1.5 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (1 mL) wurde bei –78°C zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für 1 h bei –78°C gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das difluorsubstituierte Phosphoran (*S*)-**148** (112 mg, 263 mmol, quant.) wurde als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.09–3.27 (m, 2H, CH_2A), 3.68–3.80 (m, 2H, CH_2B), 7.07 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.7 Hz, 2H, H-8), 7.21 (dd, $^3J_{7,8}$ = 7.8 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.3 Hz, 2H, H-7), 7.43–7.51 (m, 4H, H-6, *m*-PC_6H_5), 7.51–7.54 (m, 1H, *p*-PC_6H_5), 7.56 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.7 Hz, 2H, H-3), 7.92 (dd, $^3J_{o\text{-}PC_6H_5,F}$ = 15.2 Hz, $^3J_{o\text{-}PC_6H_5,m\text{-}PC_6H_5}$ = 7.5 Hz, 2H, *o*-PC_6H_5), 7.95–8.01 (m, 4H, H-4, H-5).

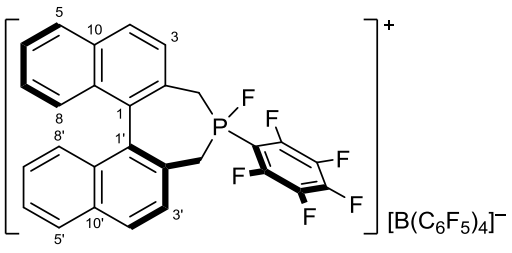
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 40.0 (dt, $^1J_{C,P}$ = 117 Hz, $^2J_{C,F}$ = 25 Hz, 2C, CH_2), 125.9 (2C, C-6), 126.4 (2C, C-7), 127.2 (2C, C-8), 128.5 (2C, C-5), 128.7 (2C, *m*-PC_6H_5), 128.8 (2C, C-4), 130.3–130.5 (m, 2C, C-3), 131.9 (*p*-PC_6H_5), 133.2 (2C, C-10), 133.3–133.5 (m, 4C, C-9, *o*-PC_6H_5), 133.8 (dt, $^2J_{C,P}$ = 12 Hz, $^3J_{C,F}$ = 4.8 Hz, 2C, C-2), 134.4 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.5 Hz, 2C, C-1), 138.3 (dt, $^1J_{C,P}$ = 174 Hz, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, *ipso*-PC_6H_5).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –32.0 (d, $^1J_{F,P}$ = 635 Hz).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –14.9 (t, $^1J_{P,F}$ = 635 Hz).

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{21}FP^+$ [(M–F)$^+$]: ber. 407.1359
gef. 407.1353

3.5.1.12 (*S*)-4-Fluor-4-(pentafluorphenyl)-4,5-dihydro-3*H*-4λ⁴-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat [(*S*)-136]



(*S*)-**136**
$C_{52}H_{16}BF_{26}P$
M = 1176.44 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (39 mg, 43 µmol, 1.1 Äquiv.) und Et_3SiH (6.0 mg, 51 µmol, 1.2 Äquiv.), mit einer Lösung des difluorierten Phosphorans (*S*)-**147** (20 mg, 39 µmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (0.3 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 (3 Tropfen) versetzt. Die obere Lösung wurde entfernt und die untere Phase mit C_6D_6 (3 × 0.3 mL) gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**136** (30 mg, 26 µmol, 66%) als braunen Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Phosphoniumions (*S*)-**136** (siehe Anhang A1.3) wurden durch Lösen in einer Mischung aus C_6D_6 und CD_2Cl_2 (~1:1) und langsamem Verdampfen der Lösungsmittel erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 4.11–4.20 (m, 1H, CH_2A), 4.20–4.28 (m, 1H, CH_2B), 4.32–4.53 (m, 2H, CH_2'), 7.20 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.9 Hz, 1H, H-8), 7.25 (d, $^3J_{8',7'}$ = 8.6 Hz, 1H, H-8'), 7.38–7.46 (m, 3H, H-3', H-7, H-7'), 7.63–7.74 (m, 3H, H-3, H-6, H-6'), 8.03 (d, $^3J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, 1H, H-5'), 8.07 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.6 Hz, 1H, H-4'), 8.12 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 1H, H-5), 8.26 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.5 Hz, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 31.5–32.3 (m, CH_2'), 32.3–33.2 (m, CH_2), 118.0 (d, $^2J_{C,P}$ = 8.4 Hz, C-2'), 119.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 11.3 Hz, C-2), 126.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.6 Hz, C-3'), 127.0 (C-8), 127.17 (C-8')*, 127.23 (C-3)*, 128.72 (C-6)**, 128.74 (C-6')**, 128.8 (C-7)**, 129.0 (C-7')**, 129.2 (C-5'), 129.3 (C-5), 132.27 (C-9), 132.32 (C-4)***, 132.4 (C-4')***, 132.7 (C-9'), 135.1–135.2 (m, 2C, C-10, C-10'), 135.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.4 Hz, C-1), 135.8 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.7 Hz, C-1'), 136.5 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 250 Hz, 8C, *m*-BC_6F_5), 138.5 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 242 Hz, 4C, *p*-BC_6F_5), 148.5 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 237 Hz, 8C, *o*-BC_6F_5). Es wurden keine Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome der BC_6F_5- und der PC_6F_5-Gruppe detektiert.

$^{11}B\{^1H\}$-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

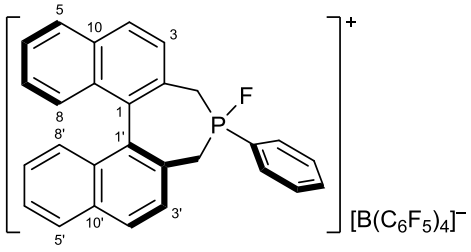
$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –123.4 (m_c, 2F, *o*-PC_6F_5), –127.4 (m_c, 1F, *p*-PC_6F_5), –129.0 (d, $^1J_{F,P}$ = 1098 Hz, 1F, PF), –133.3 (m_c, 8F, *o*-BC_6F_5), –151.6 (m_c, 2F, *m*-PC_6F_5), –163.6 (t, $^3J_{F,F}$ = 21 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.5 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 115.9 (d, $^1J_{P,F}$ = 1098 Hz).

$^{19}F/^{13}C$-HMQC (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –123.4/148.6 (*o*-PC_6F_5), –127.4/149.4 (*p*-PC_6F_5), –133.3/148.0 (*o*-BC_6F_5), –151.6/139.1 (*m*-PC_6F_5), –163.6/138.2 (*p*-BC_6F_5), –167.5/136.3 (*m*-BC_6F_5).

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{16}F_6P^+$ [(M–$B(C_6F_5)_4)^+$] ber. 497.0888
gef. 497.0879

3.5.1.13 (*S*)-4-Fluor-4-phenyl-4,5-dihydro-3*H*-4λ⁴-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat [(*S*)-137]



(*S*)-**137**
$C_{52}H_{21}BF_{21}P$
M = 1086.49 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (0.12 g, 0.13 mmol, 1.1 Äquiv.) und Et_3SiH (17 mg, 0.15 mmol, 1.3 Äquiv.), mit einer Lösung des difluorierten Phosphorans (*S*)-**148** (50 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (0.4 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 5 min gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 (3 Tropfen) versetzt. Die obere Lösung wurde entfernt und die untere Phase wurde mit C_6D_6 (0.1 mL) und *n*-Pentan (3 × 0.3 mL) gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**137** (62 mg, 57 µmol, 49%) als weißer Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Phosphoniumions (*S*)-**137** (siehe

Anhang A1.4) wurden durch Lösen in einer Mischung aus *n*-Pentan und CD_2Cl_2 und langsamem Verdampfen der Lösungsmittel erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.96–4.22 (m, 4H, CH_2, CH_2'), 7.34 (d, $^3J_{3',4'}$ = 8.5 Hz, 1H, H-3'), 7.68–7.86 (m, 13 H, H-3, H-Ar), 8.04 (t, $^3J_{p\text{-}PC_6H_5,m\text{-}PC_6H_5}$ = 7.3 Hz, 1H, *p*-PC_6H_5), 8.08 (d, $^3J_{4',3'}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4'), 8.24 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.4 Hz, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 31.4 (dd, $^1J_{C,P^*}$ = 60 Hz, $^2J_{C,F^*}$ = 9.1 Hz, CH_2'), 31.9 (dd, $^1J_{C,P^*}$ = 60 Hz, $^2J_{C,F^*}$ = 9.1 Hz, CH_2), 115.1 (dd, $^3J_{C,P}$ = 86 Hz, $^2J_{C,F}$ = 9.0 Hz, *ipso*-PC_6H_5), 119.4 (dd, $^2J_{C,P}$ = 7.8 Hz, $^3J_{C,F}$ = 2.8 Hz, C-2'), 121.4 (d, $^2J_{C,P}$ = 11.9 Hz, C-2), 123.7–125.0 (m, C-Ar), 127.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.7 Hz, C-3), 127.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.2 Hz, C-3'), 131.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 13 Hz, 2C, *m*-PC_6H_5), 131.8–131.9 (m, 11C, *o*-PC_6H_5, C-Ar), 132.3 (C-9), 132.7 (C-9'), 134.7–134.8 (m, 2C, C-10, C-10'), 134.9 (d, $^3J_{C,P}$ = 3.9 Hz, C-1), 135.8 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.5 Hz, C-1'), 136.6 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 245 Hz, 8C, *m*-BC_6F_5), 138.6 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 244 Hz, 4C, *p*-BC_6F_5), 139.3 (*p*-PC_6H_5), 148.6 (dm$_c$, $^1J_{C,F}$ = 245 Hz, 8C, *o*-BC_6F_5). Es wurden keine Signale für die *ipso*-Kohlenstoffatome der BC_6F_5-Gruppe detektiert.

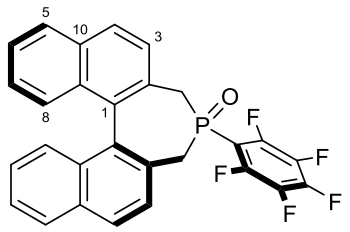
^{11}B{^{1}H}-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –133.1 (m$_c$, 8F, *o*-BC_6F_5), –138.5 (d, $^1J_{F,P}$ = 1060 Hz, 1F, PF), –163.5 (t, $^3J_{F,F}$ = 21 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.4 (m$_c$, 8F, *m*-BC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 123.2 (d, $^1J_{P,F}$ = 1060 Hz).

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{21}FP^+$ [(M–B(C_6F_5)$_4$)$^+$]:	ber.	407.1359
	gef.	407.1356

3.5.1.14 (*S*)-4-(Pentafluorphenyl)-3,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-phosphepinoxid [(*S*)-156]



(*S*)-**156**
$C_{28}H_{16}F_5OP$
M = 494.40 g/mol

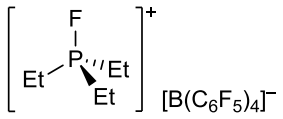
In einer Glovebox wurde das Phosphoniumion (*S*)-**136** (2.5 mg, 2.0 µmol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.3 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Eine Lösung von Triethylphosphinoxid (0.24 mg, 2.0 µmol, 1.0 Äquiv.) und CD_2Cl_2 (0.1 mL) wurde hinzugefügt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-spektroskopischen Daten ließen auf die Bildung der Titelverbindung (*S*)-**156** sowie von Triethylfluorphosphoniumion **157** schließen.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für (S)-**156**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.14–3.25 (m, 1H, CH_2A), 3.32–3.39 (m, 1H, CH_2A'), 3.60–3.71 (m, 1H, CH_2B'), 3.72–3.81 (m, 1H, CH_2B), 7.14–7.19 (m, 1H, H-Ar), 7.19–7.24 (m, 1H, H-Ar), 7.24–7.30 (m, 3H, H-Ar), 7.44–7.54 (m, 2H, H-Ar), 7.64–7.69 (m, 1H, H-Ar), 7.83–7.86 (m, 1H, H-Ar), 7.89–7.93 (m, 1H, H-Ar), 7.98–8.02 (m, 1H, H-Ar), 8.02–8.07 (m, 1H, H-Ar).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –129.7 (m_c, 2F, *o*-PC_6F_5), –145.7 (m_c, 1F, *p*-PC_6F_5), –158.8 (m_c, 2F, *m*-PC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 51.9 (s).

*NMR-spektroskopische Daten für das Triethylfluorphosphoniumion **157**:*



157
$C_{30}H_{15}BF_{21}P$
M = 816.20 g/mol

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.18 (dt, $^{3}J_{CH_3,P}$ = 18 Hz, $^{3}J_{CH_3,CH_2}$ = 7.6 Hz, 5H, CH_2CH_3), 1.44 (dt, $^{3}J_{CH_3,P}$ = 20 Hz, $^{3}J_{CH_3,CH_2}$ = 7.7 Hz, 4H, CH_2CH_3), 1.80–1.96 (m, 3H, CH_2CH_3), 2.46–2.58 (m, 3H, CH_2CH_3).

^{11}B{^{1}H}-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.6 (s).

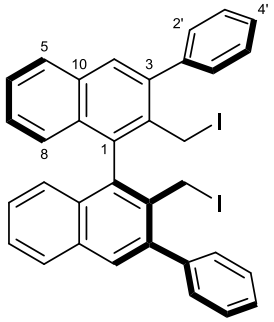
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –133.1 (m_c, 8F, *o*-BC_6F_5), –157.9 (d, $^{1}J_{F,P}$ = 990 Hz), –163.7 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 21 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.6 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 147.4 (d, $^{1}J_{P,F}$ = 990 Hz).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[60]

3.5.2 Darstellung des 3,3'-diphenylsubstituierten Fluorphosphoniumions (*S*)-139

3.5.2.1 (*S*)-2,2'-Bis(iodmethyl)-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl [(*S*)-153]



(*S*)-**153**
$C_{34}H_{24}I_2$
M = 686.37 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von ISHIHARA[212] wurden das Dibromid (*S*)-**78** (0.10 g, 0.17 mmol, 1.00 Äquiv.) und Natriumiodid (152 mg, 1.01 mmol, 6.01 Äquiv.) in Aceton (5 mL) gelöst und für 4 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurde H_2O (5 mL) zugefügt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung gewaschen (5 mL), über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands

[212] M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, *328*, 1376–1379.

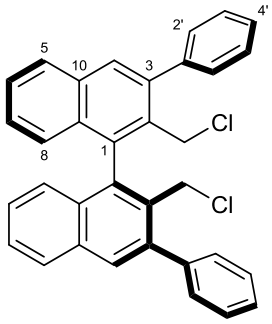
durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 15 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 10:1, 20 mL, #11–22) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**153** (84 mg, 0.12 mmol, 72%) als gelben Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.21 (d, $^2J_{A,B}$ = 9.3 Hz, 2H, CH_2A), 4.34 (d, $^2J_{B,A}$ = 9.2 Hz, 2H, CH_2B), 7.17 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.28–7.32 (m, 2H, H-7), 7.44–7.54 (m, 8H, H-6, H-3', H-4'), 7.62–7.66 (m, 4H, H-2'), 7.87 (s, 2H, H-4), 7.91 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.8 (2C, CH_2), 126.9 (2C, C-7), 127.2 (2C, C-6), 127.4 (2C, C-8), 127.7 (2C, C-4'), 128.2 (2C, C-5), 128.4 (4C, C-3'), 129.6 (4C, C-2'), 130.7 (2C, C-4), 131.7 (2C, C-9), 132.7 (2C, C-2), 133.2 (2C, C-10), 135.8 (2C, C-1), 140.7 (2C, C-1'), 141.2 (2C, C-3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1580, 1490, 1442, 1235, 1210, 1152, 1026, 891, 786, 749, 699.

3.5.2.2 (*S*)-2,2'-Bis(chlormethyl)-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl [(*S*)-154]



(*S*)-**154**
$C_{34}H_{24}Cl_2$
M = 503.47 g/mol

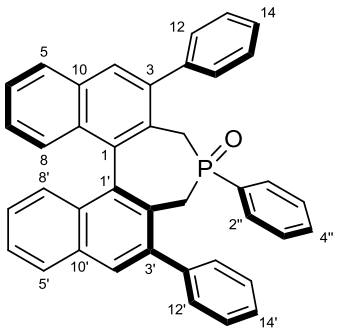
In Anlehnung an eine Vorschrift von ZHANG[119b] wurden das Dibromid (*S*)-**78** (1.64 g, 2.78 mmol, 1.00 Äquiv.) und Lithiumchlorid (940 mg, 22.2 mmol, 8.00 Äquiv.) in DMF (20 mL) gelöst und bei Raumtemperatur für 6.5 h gerührt. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch wässrige HCl-Lösung (2M, 10 mL) hinzugefügt und die Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung (*S*)-**154** (1.40 g, 2.78 mmol, quant.) wurde als gelber Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.32 (d, $^2J_{A,B}$ = 11.2 Hz, 2H, CH_2A), 4.37 (d, $^2J_{B,A}$ = 11.2 Hz, 2H, CH_2B), 7.17 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.29 (ddd, $^3J_{7,8}$ = 8.3 Hz, $^3J_{7,6}$ = 6.8 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.2 Hz, 2H, H-7), 7.42–7.47 (m, 2H, H-4'), 7.47–7.55 (m, 6H, H-6, H-3'), 7.60–7.65 (m, 4H, H-2'), 7.93 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, 2H, H-5), 7.95 (s, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 43.8 (2C, CH_2), 126.7 (2C, C-7), 127.3 (2C, C-6), 127.4 (2C, C-8), 127.7 (2C, C-4'), 128.0 (2C, C-5), 128.3 (4C, C-3'), 129.8 (4C, C-2'), 130.4 (2C, C-4), 132.2 (2C, C-9), 132.7 (2C, C-2), 133.3 (2C, C-10), 136.7 (2C, C-1), 140.7 (2C, C-1'), 141.0 (2C, C-3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1441, 1264, 1210, 1024, 898, 796, 750, 700.

3.5.2.3 (*S*)-2,4,6-Triphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepinoxid [(*S*)-152]



(*S*)-**152**
$C_{40}H_{29}OP$
M = 556.64 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von FU[116a] wurden das Dibromid (*S*)-**78** (0.40 g, 0.68 mmol, 1.0 Äquiv.) und Natriumhydrid (50 mg, 2.1 mmol, 3.1 Äquiv.) in einem 100-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in THF (20 mL) suspendiert. Anschließend wurde eine Phenylphosphin-Lösung (10 Gew.-% in *n*-Hexan, 1.4 mL, 0.88 mmol, 1.3 Äquiv.) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch wurde für 10 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und langsam mit einer wässrigen H_2O_2-Lösung (30%ig, 2.0 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter wässriger $Na_2S_2O_3$-Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

$MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (3 × 25 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 10:1 (550 mL) → 5:1 (660 mL) → 0:1 (500 mL) → *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #84–89) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**152** (0.10 g, 0.18 mmol, 26%, >99% *ee*) als weißen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Phosphepinoxids (*S*)-**152** (siehe Anhang A1.5) wurden durch Lösen in $CDCl_3$ und langsamem Verdampfen des Lösungsmittels erhalten.

R_f = 0.67 (CH_2Cl_2:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.27 (dd, $^2J_{A,B}$ = 14.3 Hz, $^2J_{A,P}$ = 9.0 Hz, 1H, CH_2A), 3.34 (dd, $^2J_{A',P}$ = 22 Hz, $^2J_{A',B'}$ = 14.2 Hz, 1H CH_2A'), 3.50 (dd, $^2J_{B,P}$ = 14.8 Hz, $^2J_{B,A}$ = 14.8 Hz, 1H, CH_2B), 3.62 (dd, $^2J_{B',P}$ = 14.2 Hz, $^2J_{B',A'}$ = 14.2 Hz, 1H, CH_2B'), 6.76 (s_{br}, 2H, H-Ar), 7.05–7.11 (m, 2H, H-2''), 7.11–7.32 (m, 10H, H-7, H-7', H-8, H-8', H-3'', H-Ar), 7.34–7.39 (m, 2H, H-Ar), 7.43–7.53 (m, 5H, H-6, H-6', H-13, H-4''), 7.77 (s, 1H, H-4'), 7.93 (d, $^3J_{5',6'}$ = 8.3 Hz, 1H, H-5'), 7.97 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, 1H, H-5), 8.00 (s, 1H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 30.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 65 Hz, CH_2), 33.3 (d, $^1J_{C,P}$ = 65 Hz, CH_2'), 126.2 (C-6)*, 126.4 (C-6')*, 126.5 (C-7), 126.6 (C-7'), 126.8 (C-8), 127.1 (C-8'), 127.4 (2C, C-Ar), 128.1–128.3 (m, 4C, C-3, C-3', C-Ar), 128.3–128.5 (m, 4C, C-5, C-5', C-13), 128.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 10.6 Hz, 2C, C-3''), 129.5 (C-4'), 130.2 (C-4), 130.9 (d, $^2J_{C,P}$ = 8.5 Hz, 2C, C-2''), 131.8 (d, $^1J_{C,P}$ = 88 Hz, C-1''), 131.9–132.0 (m, 3C, C-9, C-9', C-4''), 132.46 (C-10), 132.53 (C-10'), 135.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.0 Hz, C-1), 135.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.4 Hz, C-1'), 140.2 (C-11'), 140.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 3.9 Hz, C-2'), 140.8 (C-11), 141.2 (d, $^2J_{C,P}$ = 4.2 Hz, C-2). Vier weitere Arylkohlenstoffatome konnten nicht zugeordnet werden.

^{31}P{^{1}H}-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 53.2 (s).

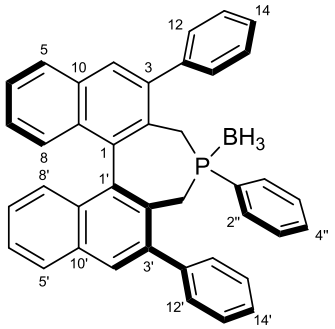
HRMS (APCI) für $C_{40}H_{30}OP^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 557.2029
gef. 557.2022

$[\alpha]_D^{20}$ = +60° (c = 1.00, $CHCl_3$, >99% *ee*), Lit.[116a]: $[\alpha]_D^{24}$ = –64° (c = 1.00, $CHCl_3$, für (*R*)-**152**).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 70:30, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 7.3 min [(*S*)-**152**]. Es wurde kein Signal für das Enantiomer (*R*)-**152** detektiert.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[116a]

3.5.2.4 (*S*)-2,4,6-Triphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepinboran-addukt [(*S*)-150·BH_3]



(*S*)-**150**·BH_3
$C_{40}H_{32}BP$
M = 554.48 g/mol

Das Dichlorid (*S*)-**154** (1.40 g, 2.78 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in einem 250-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in THF (70 mL) gelöst. Anschließend wurden Phenylphosphin (0.32 mL, 3.0 mmol, 1.1 Äquiv.) und Natriumhydrid (300 mg, 12.5 mmol, 4.50 Äquiv.) in THF (6 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde der Rückstand in THF (30 mL) aufgenommen und mit einer BH_3·THF-Lösung (1M in THF, 8.4 mL, 8.4 mmol, 3.0 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, bevor die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt wurden. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.5 × 11 cm, Cyclohexan:CH_2Cl_2 = 3:1, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #27–55) und anschließende Umkristallisation aus Cyclohexan:CH_2Cl_2 (3:1) lieferte die Titelverbindung (*S*)-**150**·BH_3 (864 mg, 1.56 mmol, 56%) als weißen Feststoff. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des Phosphepinboranaddukts (*S*)-**150**·BH_3 (siehe Anhang A1.6) wurden durch Lösen in einer Mischung aus Cyclohexan und CH_2Cl_2 (~10:1) und langsamem Verdampfen der Lösungsmittel erhalten.

R_f = 0.19 (Cyclohexan:CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –0.07–0.80 (m, 3H, BH_3), 2.96 (dd, $^2J_{A,B}$ = 14.8 Hz, $^2J_{A,P}$ = 9.1 Hz, 1H, CH_2A), 3.26 (dd, $^2J_{A',P}$ = 17.5 Hz, $^2J_{A',B'}$ = 13.5 Hz, 1H, CH_2A'), 3.33 (dd, $^2J_{B,A}$ = 14.8 Hz, $^2J_{B,P}$ = 5.9 Hz, 1H, CH_2B), 3.41 (dd, $^2J_{B',A'}$ = 13.4 Hz, $^2J_{B',P}$ = 2.5 Hz, 1H,

CH_2B'), 6.94–6.97 (m, 2H, H-12), 7.04–7.10 (m, 2H, H-2''), 7.13–7.26 (m, 7H, H-8, H-8', H-13, H-14, H-3''), 7.26–7.33 (m, 2H, H-7, H-7'), 7.37–7.42 (m, 1H, H-14'), 7.42–7.50 (m, 3H, H-13', H-4''), 7.50–7.56 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.59–7.71 (m, 2H, H-12'), 7.82 (s, 1H, H-4), 7.97 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 1H, H-5), 7.99–8.04 (m, 2H, H-4', H-5').

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 24.6 (d, $^1J_{C,P}$ = 33 Hz, CH_2'), 29.0 (d, $^1J_{C,P}$ = 30 Hz, CH_2), 126.54 (C-6')*, 126.56 (C-6)*, 126.63 (C-7'), 126.7 (C-7), 126.8 (C-8'), 126.9 (C-8), 127.2 (C-14), 127.6 (C-14'), 127.9 (d, $^1J_{C,P}$ = 45 Hz, C-1''), 128.33–128.48 (m, 4C, C-13, C-13'), 128.52 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.9 Hz, C-3'), 128.7 (2C, C-5, C-5'), 129.0 (d, $^3J_{C,P}$ = 9.9 Hz, 2C, C-3''), 129.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 9.8 Hz, C-3), 129.8 (C-4), 129.9 (2C, C-12), 130.1 (C-4'), 131.1 (2C, C-12'), 131.7 (C-4''), 131.9 (d, $^2J_{C,P}$ = 8.7 Hz, 2C, C-2''), 132.1 (2C, C-9, C-9'), 132.9 (C-10), 131.1 (C-10'), 135.4 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.6 Hz, C-1'), 135.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 3.2 Hz, C-1), 140.5 (C-11), 140.6 (d, $^2J_{C,P}$ = 2.4 Hz, C-2), 141.2 (C-11'), 141.5 (d, $^2J_{C,P}$ = 3.2 Hz, C-2').

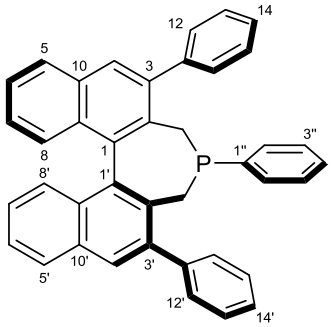
$^{11}B\{^1H\}$-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –38.7 (s_{br}).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 41.1 (s_{br}).

HRMS (LIFDI) für $C_{40}H_{32}BP^+$ [M^+]: ber. 554.2329
gef. 554.2317

$[\alpha]_D^{20}$ = –56° (c = 1.00, $CHCl_3$).

3.5.2.5 (*S*)-2,4,6-Triphenyl-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]phosphepin [(*S*)-150]



(*S*)-**150**
$C_{40}H_{29}P$
M = 540.65 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von MAZET[113b] wurden das Phosphepinboranaddukt (*S*)-**150**·BH_3 (0.30 g, 0.54 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO, 0.18 g, 1.6 mmol, 3.0 Äquiv.) in einem 25-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in Toluol (2 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 80°C entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Hexan (5 mL) suspendiert und über Aluminiumoxid filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**150** (0.18 g, 0.33 mmol, 61%) als weißer Feststoff erhalten.

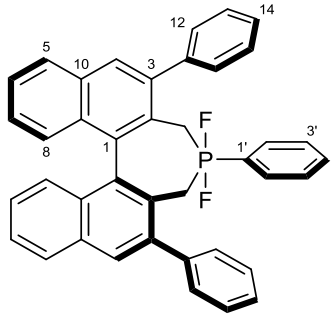
^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.71–2.81 (m, 2H, CH_2A, CH_2A'), 2.99 (dd, $^2J_{B,A}$ = 15.1 Hz, $^2J_{B,P}$ = 11.1 Hz, 1H, CH_2B), 3.25 (dd, $^2J_{B',A'}$ = 14.8 Hz, $^2J_{B',P}$ = 4.6 Hz, 1H, CH_2B'), 6.78 (m_c, 2H, H-2''), 7.07 (m_c, 2H, H-3''), 7.11–7.27 (m, 8H, H-7, H-7', H-8, H-8', H-4'', H-13', H-14'), 7.34–7.40 (m, 1H, H-14), 7.42–7.49 (m, 4H, H-6, H-6', H-13), 7.67 (s, 1H, H-4'), 7.70–7.75 (m, 4H, H-12, H-12'), 7.88 (d, $^2J_{5',6'}$ = 8.1 Hz, 1H, H-5'), 7.92 (s, 1H, H-4), 7.96 (d, $^2J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 26.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 16.7 Hz, CH_2), 28.2 (d, $^1J_{C,P}$ = 25 Hz, CH_2'), 125.7 (C-6'), 125.9 (C-6), 126.1 (C-7'), 126.2 (C-7), 126.7 (C-14')*, 126.87 (C-8'), 126.91 (C-8), 127.6 (2C, C-14), 128.5–128.6 (m, 8C, C-5, C-13, C-13'*, C-3'', C-4''), 129.1 (C-4'), 129.6 (C-4), 130.25 (2C, C-12), 130.28 (2C, C-12'), 131.7 (C-9'), 131.8 (d, $^2J_{C,P}$ = 18 Hz, 2C, C-2''), 132.1 (C-9), 132.18 (C-10'), 132.20 (C-2'), 132.7 (C-10), 132.8 (C-2), 134.5 (C-1'), 135.2 (C-1), 136.7 (d, $^1J_{C,P}$ = 23 Hz, C-1''), 140.5 (C-3), 140.7 (C-3'), 141.6 (C-11), 142.0 (C-11').

^{31}P{^{1}H}-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 4.8 (s).

HRMS (APCI) für $C_{40}H_{30}P^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 541.2080
gef. 541.2074

3.5.2.6 (*S*)-4,4-Difluor-2,4,6-triphenyl-4,5-dihydro-3*H*-4λ^5-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-phosphoran [(*S*)-155]



(*S*)-**155**
$C_{40}H_{29}F_2P$
M = 578.64 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde das Dihydrophosphepin (*S*)-**150** (0.18 g, 0.33 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst. Eine Lösung von Xenondifluorid (0.10 g, 0.59 mmol, 1.8 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (1 mL) wurde bei –78°C zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch für 1 h bei –78°C gerührt wurde, wurden die flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 × 30 Tropfen) gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Das difluorsubstituierte Phosphoran (*S*)-**155** (0.11 g, 0.19 mmol, 57%) wurde als weißer Feststoff erhalten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des difluorsubstituierten Phosphorans (*S*)-**155** (siehe Anhang A1.7) wurden durch Lösen in einer Mischung aus *n*-Pentan und CH_2Cl_2 (~5:1) und langsamem Verdampfen der Lösungsmittel erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.93 (m_c, 2H, CH_2A), 4.01 (dd, $^2J_{B,P}$ = 20 Hz, $^2J_{B,A}$ = 14.6 Hz, 2H, CH_2B), 7.08–7.15 (m, 2H, H-8), 7.17–7.34 (m, 4H, H-7, H-3'), 7.35–7.43 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.43–7.67 (m, 12H, H-6, H-12, H-13, H-14), 7.93–8.02 (m, 4H, H-4, H-5).

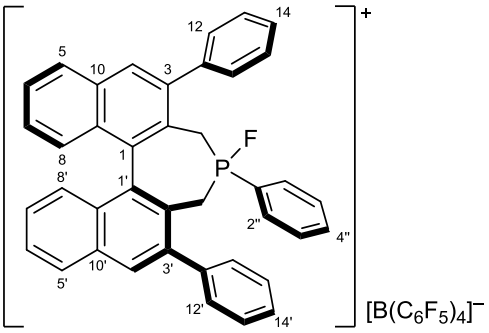
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 35.4 (dt, $^1J_{C,P}$ = 116 Hz, $^2J_{C,F}$ = 14.6 Hz, 2C, CH_2), 126.3 (2C, C-6), 126.5 (2C, C-7), 127.1 (2C, C-8), 127.7 (2C, C-14), 128.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 16.6 Hz, 2C, C-3'), 128.5 (2C, C-5), 128.6 (4C, C-13), 129.5 (2C, C-4), 130.4 (4C, C-12), 131.3 (1C, C-4'), 132.1–132.7 (4C, C-2*, C-2'), 132.8 (2C, C-10), 133.0 (2C, C-9), 135.6 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.9 Hz, 2C, C-1), 138.2 (dt, $^1J_{C,P}$ = 176 Hz, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, 1C, C-1'), 142.0–142.0 (m, 4C, C-3*, C-11).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –30.3 (d, $^1J_{F,P}$ = 630 Hz).

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –13.6 (t, $^{1}J_{P,F}$ = 630 Hz).

HRMS (APCI) für $C_{40}H_{29}F_1P^+$ [$(M–F)^+$]: ber. 559.1985
gef. 559.1968

3.5.2.7 (*S*)-4-Fluor-2,4,6-triphenyl-4,5-dihydro-3*H*-4λ⁴-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]-phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)borat [(*S*)-139]



(*S*)-**139**
$C_{64}H_{29}BF_{21}P$
M = 1238.69 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (80 mg, 87 µmol, 0.90 Äquiv.) und Et_3SiH (12 mg, 0.10 mmol, 1.1 Äquiv.), mit einer Lösung des difluorierten Phosphorans (*S*)-**155** (55 mg, 95 µmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (0.6 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 5 min gerührt und anschließend mit CH_2Cl_2 (2 Tropfen) versetzt. Die obere Lösung wurde entfernt und die untere Phase wurde mit *n*-Pentan (4 × 15 Tropfen) gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde die Titelverbindung (*S*)-**139** (99 mg, 80 µmol, 84%) als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 3.84–3.96 (m, 2H, CH_2A, CH_2'A), 4.35 (m_c, 1H, CH_2B), 4.66 (m_c, 1H, CH_2'B), 7.12–7.19 (m, 2H, H-2''), 7.26–7.33 (m, 2H, H-8, H-8'), 7.39–7.43 (m, 1H, H-14')*, 7.43–7.56 (m, 13H, H-7, H-7', H-12, H-12', H-13, H-13', H-14*, H-3''), 7.67 (m_c, 1H, H-6'), 7.71 (m_c, 1H, H-6), 7.91 (m_c, 1H, H-4''), 8.00 (s, 1H, H-4'), 8.03 (d, $^{3}J_{5',6'}$ = 8.0 Hz, 1H, H-5'), 8.13 (d, $^{3}J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 1H, H-5), 8.21 (s, 1H, H-4).

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 25.4 (dd, $^{1}J_{C,P^*}$ = 59 Hz, $^{2}J_{C,F^*}$ = 7.9 Hz, CH_2), 27.2 (dd, $^{1}J_{C,P^*}$ = 62 Hz, $^{2}J_{C,F^*}$ = 10.7 Hz, CH_2'), 114.5 (dd, $^{1}J_{C,P}$ = 86 Hz, $^{2}J_{C,F}$ = 10.0 Hz, C-1''), 117.4 (dd, $^{2}J_{C,P}$ = 7.2 Hz, $^{3}J_{C,F}$ = 3.2 Hz, C-2'), 120.0 (d, $^{2}J_{C,P}$ = 11.2 Hz, C-2), 124.4 (m_c, 4C,

ipso-BC_6F_5), 127.0 (C-8), 127.1 (C-8'), 128.4 (C-7), 128.5 (C-7'), 128.7 (2C, C-6, C-14*), 129.0 (2C, C-6', C-14'*), 129.2 (2C, C-5, C-5'), 129.5–129.8 (m, 8C, C-12, C-12', C-13, C-13'), 131.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 13.3 Hz, 2C, C-3''), 131.8 (C-9)**, 132.0–132.2 (m, 5C, C-4, C-4', C-2'', C-9'**), 134.2 (C-10), 134.5 (C-10'), 136.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 3.9 Hz, C-1), 136.7 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 247 Hz, 8C, *m*-BC_6F_5), 137.3 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.8 Hz, C-1'), 138.7 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 246 Hz, 4C, *p*-BC_6F_5), 138.6 (C-11'), 139.0 (C-4''), 139.3 (C-11), 140.1 (d, $^3J_{C,P}$ = 5.0 Hz, C-3'), 140.5 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.5 Hz, C-3), 148.6 (dm_c, $^1J_{C,F}$ = 243 Hz, 8C, *o*-BC_6F_5).

$^{11}B\{^1H\}$-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

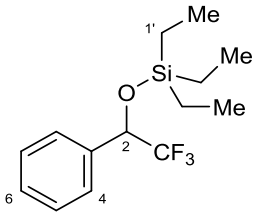
$^{19}F\{^1H\}$-NMR (472 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –133.0 (m_c, 8F, *o*-BC_6F_5), –134.7 (d, $^1J_{F,P}$ = 1054 Hz, 1F, PF), –163.6 (t, $^3J_{F,F}$ = 20.1 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.4 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 120.9 (d, $^1J_{P,F}$ = 1054 Hz).

HRMS (APCI) für $C_{40}H_{29}FP^+$ [$(M–B(C_6F_5)_4)^+$]: ber. 559.1985
gef. 559.1964

3.6 Phosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen

3.6.1 *rac*-Triethyl-(2,2,2-trifluor-1-phenylethoxy)silan (*rac*-39)



rac-**39**
$C_{14}H_{21}F_3OSi$
M = 290.40 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 30 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3SiH (24 mg, 0.21 mmol, 1.2 Äquiv.) und (*S*)-**137** (2.0 mg, 1.7 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 6 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #2–4) lieferte die Titelverbindung *rac*-**39** (39 mg, 0.13 mmol, 73%, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.73 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.55–0.66 (m, 6H, H-1'), 0.90 (t, $^{3}J_{2',1'}$ = 7.9 Hz, 9H, H-2'), 4.97 (q, $^{3}J_{2,F}$ = 6.7 Hz, 1H, H-2), 7.37–7.42 (m, 3H, H-5, H-6), 7.44–7.79 (m, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 4.8 (3C, C-1'), 6.6 (3C, C-2'), 73.7 (q, $^{2}J_{C,F}$ = 32 Hz, C-2), 124.8 (q, $^{1}J_{C,F}$ = 284 Hz, C-1), 128.0 (2C, C-4), 128.7 (2C, C-5), 129.5 (C-6), 136.1 (C-3).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –78.7 (s).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.55–0.66/24.4 (H-1'), 0.90/24.4 (H-2').

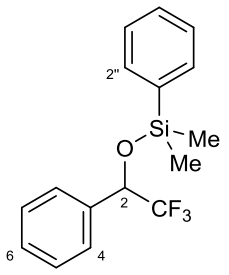
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2957, 2879, 1456, 1365, 1269, 1240, 1205, 1166, 1126, 1072, 1004, 974, 853, 830, 728, 697, 671.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{16}F_3OSi^+$ [$(M–C_2H_5)^+$]: ber. 261.0917
gef. 261.0923

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 50:50, Fließrate: 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 59.7 min [(*S**)-**39**], t_R = 65.2 min [(*R**)-**39**] (nicht vollständig basisliniengetrennt).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[62]

3.6.2 *rac*-(2,2,2-Trifluor-1-phenylethoxy)dimethyl(phenyl)silan (*rac*-159)



rac-**159**
$C_{16}H_{17}F_3OSi$
M = 310.39 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.), Me_2PhSiH (18 mg, 0.13 mmol, 1.2 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.4 mg, 1.2 µmol,

1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 4 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #2–5) lieferte die Titelverbindung *rac*-**159** (34 mg, 0.11 mmol, 92%, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.27 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.33 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.38 (s, 3H, $SiCH_3$), 4.90 (q, $^3J_{2,F}$ = 6.7 Hz, 1H, H-2), 7.32–7.43 (m, 8H, H-Ar), 7.49–7.53 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –1.5 ($SiCH_3$), –1.4 ($SiCH_3$), 73.8 (q, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, C-2), 124.7 (q, $^1J_{C,F}$ = 281 Hz, C-1), 128.1 (2C, C-Ar), 128.3 (2C, C-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.6 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 133.9 (2C, C-Ar), 135.5 (C-3), 136.4 (C-1').

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –78.6 (s).

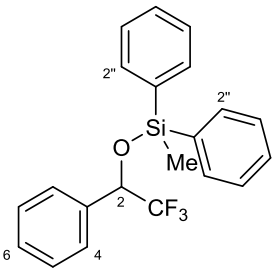
^{29}Si{^{1}H}-DEPT-NMR (99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 13.1 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2960, 1428, 1367, 1267, 1206, 1167, 1117, 1072, 1029, 999, 860, 828, 786, 738, 697.

HRMS (EI) für $C_{16}H_{17}F_3OSi^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 310.0995
gef. 310.0981

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 6.2 min [(*S**)-**159**], t_R = 8.2 min [(*R**)-**159**].

3.6.3 *rac*-(2,2,2-Trifluor-1-phenylethoxy)methyl(diphenyl)silan (*rac*-160)



rac-**160**
$C_{21}H_{19}F_3OSi$
M = 372.46 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.), $MePh_2SiH$ (25 mg, 0.13 mmol, 1.2 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.4 mg, 1.2 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 2 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #3–7) lieferte die Titelverbindung *rac*-**160** (22 mg, 59 µmol, 51%, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.38 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.61 (s, 3H, $SiCH_3$), 5.00 (q, $^3J_{2,F}$ = 6.7 Hz, 1H, H-2), 7.35–7.49 (m, 11H, H-Ar), 7.54–7.59 (m, 4H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –2.7 ($SiCH_3$), 73.6 (q, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, C-2), 124.8 (q, $^1J_{C,F}$ = 281 Hz, C-1), 128.2 (2C, C-Ar), 128.3 (2C, C-Ar), 128.4 (2C, C-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.7 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 134.7 (2C, C-Ar), 134.8 (2C, C-Ar), 134.9 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 135.3 (C_{quart}).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –78.3 (s).

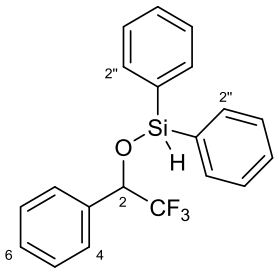
^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.61/1.8 ($SiCH_3$), 5.00/1.8 (H-2').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3048, 1454, 1428, 1366, 1267, 1206, 1168, 1115, 1072, 1029, 998, 843, 791, 725, 696, 663.

HRMS (EI) für $C_{21}H_{19}F_3OSi^{+\bullet}$ [$M^{+\bullet}$]: ber. 372.1152
gef. 372.1140

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate: 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 36.3 min [(*S**)-**160**], t_R = 41.7 min [(*R**)-**160**].

3.6.4 *rac*-(2,2,2-Trifluor-1-phenylethoxy)diphenylsilan (*rac*-161)



rac-**161**
$C_{20}H_{17}F_3OSi$
M = 358.44 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.), Ph_2SiH_2 (23 mg, 0.13 mmol, 1.2 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.4 mg, 1.2 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 2 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #5–9) lieferte die Titelverbindung *rac*-**161** (5.0 mg, 14 µmol, 12%, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.32 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5.04 (q, $^3J_{2,F}$ = 6.7 Hz, 1H, H-2), 5.42 (s, 1H, SiH), 7.34–7.51 (m, 11H, H-Ar), 7.53–7.57 (m, 2H, H-Ar), 7.58–7.62 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 75.0 (q, $^2J_{C,F}$ = 33 Hz, C-2), 124.6 (q, $^1J_{C,F}$ = 285 Hz, C-1), 128.2 (2C, C-Ar), 128.5 (2C, C-Ar), 128.6 (2C, C-Ar), 128.8 (2C, C-Ar), 129.8 (C-Ar), 131.2 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 132.67 (C-Ar), 132.71 (C-Ar), 134.5 (C-Ar), 135.0 (2C, C-Ar), 135.1 (2C, C-Ar).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –78.3 (s).

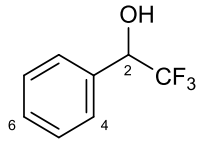
^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5.04/–8.1 (H-2), 5.42/–8.1 (SiH), 7.53–7.57/–8.1 (H-Ar), 7.58–7.62/–8.1 (H-Ar).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2137, 1428, 1366, 1268, 1206, 1170, 1121, 1070, 1028, 849, 809, 733, 695.

HRMS (EI) für $C_8H_7F_3O^+$ [(M+H–$C_{12}H_{11}Si$)$^+$]: ber. 176.0444
gef. 176.0434

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 50:50, Fließrate: 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 46.9 min [(*S**)-**161**], t_R = 80.1 min [(*R**)-**161**].

3.6.5 *rac*-2,2,2-Trifluor-1-phenylethanol (*rac*-162)



rac-**162**
$C_8H_7F_3O$
M = 176.14 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.), $PhSiH_3$ (14 mg, 0.13 mmol, 1.2 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.4 mg, 1.2 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 24 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (50 mL) → 6:1, 4 mL, #16–20) lieferte die Titelverbindung *rac*-**162** (12 mg, 68 µmol, 57%, 0% *ee*) als gelbe Flüssigkeit.

R_f = 0.22 (*n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.75 (d, $^3J_{OH,2}$ = 4.7 Hz, 1H, OH), 5.06 (m_c, 1H, H-2), 7.41–7.45 (m, 3H, H-5, H-6), 7.45–7.51 (m, 2H, H-4).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 72.9 (q, $^2J_{C,F}$ = 34 Hz, C-2), 124.8 (q, $^1J_{C,F}$ = 285 Hz, C-1), 127.8 (2C, C-4), 129.0 (2C, C-5), 129.9 (C-6), 134.6 (C-3).

^{19}F{1H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –78.7 (s).

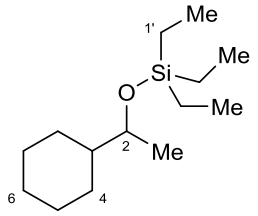
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3403, 1456, 1429, 1356, 1262, 1165, 1121, 1058, 922, 865, 832, 758, 700.

HRMS (EI) für $C_8H_7F_3O^+$ [M^+]: ber. 176.0444
gef. 176.0445

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 22.5 min [(*S**)-**162**], t_R = 24.1 min [(*R**)-**162**].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[213]

3.6.6 *rac*-(1-Cyclohexylethoxy)triethylsilan (*rac*-166)



rac-**166**
$C_{14}H_{30}OSi$
M = 242.48 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 Cyclohexylmethylketon (**111**, 15 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3SiH (29 mg, 0.25 mmol, 2.1 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.4 mg, 1.2 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 1 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #2–5) lieferte die Titelverbindung *rac*-**166** (>95% Umsatz, 0% *ee*) in Mischung mit Disiloxan **178** als farblose Flüssigkeit. Für die HPLC-Analyse wurde die Titelverbindung *rac*-**166** zum entsprechenden 4-Nitrobenzoat **200** umgesetzt.

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.58 (q, $^3J_{1',2'}$ = 7.8 Hz, 6H, H-1'), 0.89–0.98 (m, 11H, H-2', H-Alkyl), 1.07 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 3H, H-1), 1.11–1.27 (m, 4H, H-3, H-Alkyl), 1.59–1.83 (m, 5H, H-Alkyl), 3.55 (qd, $^3J_{2,1}$ = 6.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.1 Hz, 1H, H-2).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5.4 (3C, C-1'), 7.1 (3C, C-2'), 21.0 (C-1), 26.86 (C-Alkyl), 26.88 (C-Alkyl), 27.2 (C-Alkyl), 29.1 (C-Alkyl), 29.2 (C-Alkyl), 46.2 (C-3), 72.9 (C-2).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.55–0.62/15.5 (H-1'), 0.89–0.98/15.5 (H-2'), 3.55/15.5 (H-2).

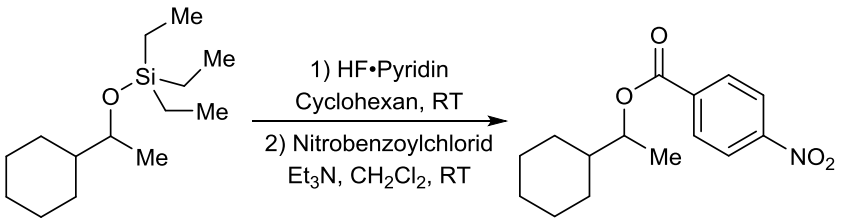
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2923, 2875, 1450, 1413, 1372, 1298, 1236, 1188, 1139, 1069, 1003, 967, 910, 840, 775, 722, 672.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{31}OSi^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 243.2139
gef. 243.2140

[213] E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, Z. Livingstone, M. D. McCall, *Dalton Trans., Perkin Trans. 1* **2002**, 416–427.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[64]

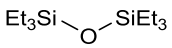
*Darstellung von 1-(4-Nitrobenzoyloxy)cyclohexylethanol (rac-**200**) für die HPLC-Analyse:*



166 **200**

Die experimentellen Details und die analytischen Daten des Esters **200** sind im Experimentellen Teil im Kapitel 3.2.17 aufgeführt.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für Hexaethyldisiloxan (**178**):*



178

$C_{12}H_{30}OSi_2$

M = 246.54 g/mol

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.53 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.8 Hz, 12H, SiC*H*$_2$CH$_3$), 0.89–0.98 (m, 18H, SiCH$_2$C*H*$_3$).

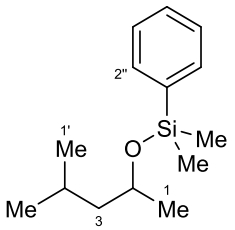
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 6.8 (6C, SiC*H*$_2$CH$_3$), 7.0 (6C, SiCH$_2$C*H*$_3$).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.53/9.3 (SiC*H*$_2$CH$_3$), 0.89–0.98/9.3 (SiCH$_2$C*H*$_3$).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[214]

[214] M. G. Voronkov, A. A. Trukhina, L. I. Belousova, I. P. Tsyrendorzhieva, N. N. Vlasova, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1751–1753.

3.6.7 *rac*-Dimethyl[(4-methylpentan-2-yl)oxy](phenyl)silan (*rac*-167)



rac-**167**
$C_{14}H_{24}OSi$
M = 236.43 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus Isobutylmethylketon (**163**, 15 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.), Me_2PhSiH (28 mg, 0.21 mmol, 1.4 Äquiv.) und (*S*)-**136** (1.8 mg, 1.5 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 24 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 10:1, 4 mL, #39–41) lieferte die Titelverbindung *rac*-**167** (>95% Umsatz, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.73 (*n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 12:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.33 (m_c, 6H, $SiCH_3$), 0.90 (m_c, 3H, H-5)*, 0.91 (m_c, 3H, H-1')*, 1.15 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.1 Hz, 3H, H-1), 1.17–1.24 (m, 1H, H-3A), 1.33–1.40 (m, 1H, H-3B), 1.67–1.76 (m, 1H, H-4), 3.80–3.88 (m, 1H, H-2), 7.32–7.38 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.53–7.56 (m, 2H, H-2'').

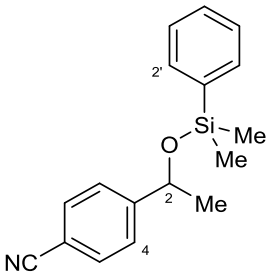
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –1.0 ($SiCH_3$), –0.9 ($SiCH_3$), 22.6 (C-5)*, 23.3 (C-1')*, 24.3 (C-1), 25.0 (C-4), 49.5 (C-3), 67.5 (C-2), 128.1 (2C, C-3''), 129.8 (C-4''), 133.9 (2C, C-2''), 139.2 (C-1'').

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.33/–0.9 ($SiCH_3$).

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{21}OSi^+$ [$(M–CH_3)^+$]: ber. 221.1362
gef. 220.9857

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 50:50, Fließrate: 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 40.3 min [(*S**)-**167**], t_R = 43.3 min [(*R**)-**167**] (nicht vollständig basisliniengetrennt).

3.6.8 *rac*-[1-(4-Cyanophenyl)ethoxy]dimethyl(phenyl)silan (*rac*-168)



rac-**168**
$C_{17}H_{19}NOSi$
M = 281.43 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 4-Acetylbenzonitril (**164**, 20 mg, 0.14 mmol, 1.0 Äquiv.), Me_2PhSiH (20 mg, 0.15 mmol, 1.1 Äquiv.) und (*S*)-**136** (4.9 mg, 4.2 µmol, 3.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 5 d durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 90:1, 4 mL, #29) lieferte die Titelverbindung *rac*-**168** (0% *ee*) in Spuren.

R_f = 0.71 (*n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.32 (s, 3H, $SiCH_3$), 0.36 (s, 3H, $SiCH_3$), 1.39 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 3H, H-1), 4.90 (q, $^3J_{2,1}$ = 6.2 Hz, 1H, H-2), 7.32–7.40 (m, 3H, H-3'*, H-4'), 7.40–7.44 (m, 2H, H-4), 7.51–7.56 (m, 2H, H-2')*, 7.58–7.62 (m, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –1.3 ($SiCH_3$), –1.1 ($SiCH_3$), 26.8 (C-1), 70.9 (C-2), 111.1 (C-6), 119.3 (CN), 126.5 (2C, C-4), 128.2 (2C, C-3')*, 130.1 (C-4'), 132.5 (2C, C-5), 133.9 (2C, C-2')*, 138.0 (C-1'), 152.2 (C-3).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.32/7.9 ($SiCH_3$), 0.36/7.9 ($SiCH_3$).

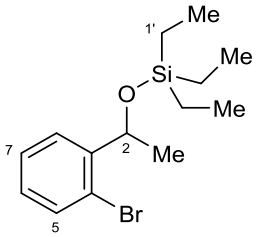
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2958, 2228, 1608, 1427, 1406, 1252, 1206, 1117, 1088, 1027, 956, 826, 785, 727, 698.

HRMS (EI) für $C_{16}H_{16}NOSi^+$ [$(M–CH_3)^+$]: ber. 266.0996
gef. 266.0994

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.5 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 20.3 min [(*S**)-**168**], t_R = 31.6 min [(*R**)-**168**].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[215]

3.6.9 *rac*-[1-(2-Bromphenyl)ethoxy]triethylsilan (*rac*-169)



rac-**169**
$C_{14}H_{23}BrOSi$
M = 315.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 2'-Bromacetophenon (**95**, 35 mg, 0.18 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3SiH (23 mg, 0.20 mmol, 1.1 Äquiv.) und (*S*)-**136** (2.1 mg, 1.8 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 2 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 15 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #3–8) lieferte die Titelverbindung *rac*-**169** (>95% Umsatz, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.51–0.64 (m, 6H, H-1'), 0.91 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.8 Hz, 9H, H-2'), 1.38 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.3 Hz, 3H, H-1), 5.18 (q, $^3J_{2,1}$ = 6.2 Hz, 1H, H-2), 7.10 (ddd, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 7.6 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.7 Hz, 1H, H-6), 7.33 (ddd, $^3J_{7,8}$ = 7.6 Hz, $^3J_{7,6}$ = 7.6 Hz, $^4J_{7,5}$ = 1.2 Hz, 1H, H-7), 7.47 (dd, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.2 Hz, 1H, H-5), 7.63 (dd, $^3J_{8,7}$ = 7.8 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.8 Hz, 1H, H-8).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5.1 (3C, C-1'), 6.9 (3C, C-2'), 25.8 (C-1), 69.9 (C-2), 121.1 (C-4), 127.8 (C-8), 128.0 (C-7), 128.7 (C-6), 132.5 (C-5), 146.5 (C-3).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.51–0.64/19.0 (H-1'), 0.91/19.0 (H-2'), 5.18/19.0 (H-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2953, 2785, 1466, 1438, 1413, 1368, 1237, 1200, 1130, 1094, 1018, 950, 794, 722, 665.

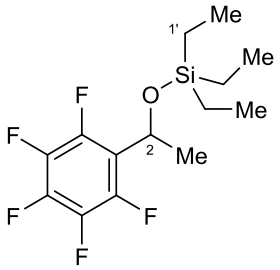
[215] J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{18}BrOSi^+$ [$(M–C_2H_5)^+$]: ber. 285.0305
gef. 285.0308

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 50:50, Fließrate: 0.5 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 71.0 min [(*S**)-**169**], t_R = 76.6 min [(*R**)-**169**].

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.[216]

3.6.10 *rac*-Triethyl[1-(Pentafluorphenyl)ethoxy]silan (*rac*-170)



rac-**170**
$C_{14}H_{19}F_5OSi$
M = 326.38 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 5 aus 1-(Pentafluorphenyl)ethan-1-on (**165**, 36 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3SiH (23 mg, 0.20 mmol, 1.1 Äquiv.) und (*S*)-**136** (2.0 mg, 1.7 µmol, 1.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.6 mL). Die Aufreinigung nach 2 h durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 4 mL, #2–4) lieferte die Titelverbindung *rac*-**170** (>95% Umsatz, 0% *ee*) als farblose Flüssigkeit. Es wurden keine Bedingungen für eine HPLC-Analyse gefunden. Daraufhin wurde der Enantiomerenüberschuss mittels des Drehwerts abgeschätzt.

R_f = 0.54 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (700 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.51–0.61 (m, 6H, H-1'), 0.89 (t, $^3J_{2',1'}$ = 8.0 Hz, 9H, H-2'), 1.56 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 3H, H-1), 5.26 (q, $^3J_{2,1}$ = 6.6 Hz, 1H, H-2).

^{13}C{^{1}H}-NMR (176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 4.8 (3C, C-1'), 6.7 (3C, C-2'), 24.0 (C-1), 62.5 (C-2), 119.6 (C-3)[204].

[216] M. Teci, N. Lentz, E. Brenner, D. Matt, L. Toupet, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13991–13998.

^{19}F-NMR (659 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –142.1 (dd, $^3J_{F,F}$ = 22 Hz, $^4J_{F,F/H}$ = 8.3 Hz, 2F, *o*-C_6F_5), –155.6 (t, $^3J_{F,F}$ = 21.0 Hz, 1F, *p*-C_6F_5), –161.5 (m_c, 2F, *m*-C_6F_5).

^{19}F/^{13}C-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –142.1/146.6 (*o*-C_6F_5), –155.6/142.1 (*p*-C_6F_5), –161.5/139.3 (*m*-C_6F_5).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.51–0.61/20.8 (H-1'), 0.89/20.8 (H-2'), 5.26/20.8 (H-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2957, 2879, 1650, 1499, 1458, 1415, 1374, 1302, 1238, 1151, 1103, 1055, 963, 890, 800, 727, 671.

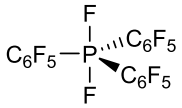
HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}F_5OSi^+$ [$(M–C_2H_5)^+$]: ber. 297.0729
gef. 297.0730

$[\alpha]_D^{20}$ = 0° (c = 1.18, $CHCl_3$, 0% *ee*).

3.7 NMR-Spektroskopische Untersuchung der fluorphosphonium-ionkatalysierten Hydrosilylierung

3.7.1 Darstellung achiraler Phosphoniumionen

3.7.1.1 Difluortris-(pentafluorphenyl)-λ^5-phosphoran (35)



35
$C_{18}F_{17}P$
M = 570.14 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von STEPHAN[58] wurde eine Lösung von Tris(pentafluorphenyl)-phosphin (**34**, 415 mg, 780 µmol, 1.00 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (4 mL) mit einer Lösung von Xenondifluorid (133 mg, 786 µmol, 1.01 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (2.5 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (3 × 2 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **35** (418 mg, 733 µmol, 94%) als weißer Feststoff erhalten.

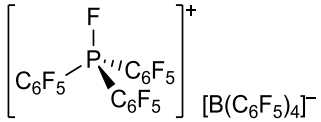
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 109.0 (dm, $^1J_{C,P}$ = 204 Hz, 3C, *ipso*-PC_6F_5), 137.9 (dm, $^1J_{C,F}$ = 256 Hz, 6C, *m*-PC_6F_5), 144.2 (dm, $^1J_{C,F}$ = 256 Hz, 3C, *p*-PC_6F_5), 145.9 (dm, $^1J_{C,F}$ = 256 Hz, 6C, *o*-PC_6F_5).

$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.5 (dsept, $^1J_{F,P}$ = 696 Hz, $^4J_{F,F}$ = 15.5 Hz, 2F, PF_2), –132.5 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –146.3 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 3F, *p*-PC_6F_5), –159.3 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –48.0 (t, $^1J_{P,F}$ = 696 Hz).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[58]

3.7.1.2 Fluortris-(pentafluorphenyl)-λ⁴-phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat (33)



33

$C_{42}BF_{36}P$

M = 1230.19 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[58] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (0.35 g, 0.38 mmol, 1.1 Äquiv.) und Et_3SiH (54 mg, 0.46 mmol, 1.2 Äquiv.), mit einer Lösung des difluorierten Phosphorans **35** (0.19 g, 0.34 mmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (2 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 4 h gerührt, anschließend mit CH_2Cl_2 (0.5 mL) versetzt und von der Rührplatte genommen. Über Nacht bildete sich ein gelber, kristalliner Rückstand am Gefäßboden. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand wurde mit CH_2Cl_2 (3 × 1 mL) und *n*-Pentan (1 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **33** (0.35 g, 0.28 mmol, 82%) als weißer Feststoff erhalten.

$^{11}B\{^1H\}$-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.8 (s).

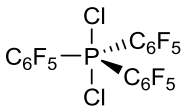
$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (659 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –119.5 (dm, $^{1}J_{F,P}$ = 1059 Hz, 1F, PF), –121.5 (m_c, 3F, *p*-PC_6F_5), –124.3 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –133.5 (m_c, 8F, *o*-BC_6F_5), –149.6 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5), –163.9 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 20.6 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.9 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 69.8 (dm, $^{1}J_{P,F}$ = 1059 Hz).

$^{19}F/^{13}C$-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –121.5/151.4 (*p*-PC_6F_5), –124.3/148.7 (*o*-PC_6F_5), –133.5/148.0 (*o*-BC_6F_5), –149.6/139.4 (*m*-PC_6F_5), –163.9/138.2 (*p*-BC_6F_5), –167.9/136.3 (*m*-BC_6F_5).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[58]

3.7.1.3 Dichlortris-(pentafluorphenyl)-λ⁵-phosphoran (181)



181

$C_{18}Cl_2F_{15}P$

M = 603.05 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von STEPHAN[64] wurde eine Lösung von Tris(pentafluorphenyl)-phosphin (**34**, 100 mg, 188 µmol, 1.00 Äquiv.) und CH_2Cl_2 (0.5 mL) mit einer Sulfurylchlorid-Lösung (0.24M in CH_2Cl_2, 0.10 mL, 0.24 mmol, 1.3 Äquiv.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (4 × 30 Tropfen) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **181** (101 mg, 177 µmol, 94%) als weißer Feststoff erhalten.

$^{13}C\{^{1}H\}$-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 119.9 (dm, $^{1}J_{C,P}$ = 182 Hz, 3C, *ipso*-PC_6F_5), 138.4 (dm, $^{1}J_{C,F}$ = 250 Hz, 6C, *m*-PC_6F_5), 143.4–146.1 (m, 9C, *o*-PC_6F_5, *p*-PC_6F_5).

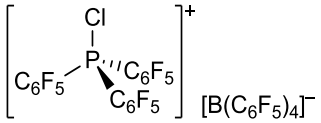
$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.5 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –146.3 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 22 Hz, 3F, *p*-PC_6F_5), –158.8 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5).

$^{19}F/^{13}C$-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.5/(143.4–146.1) (*o*-PC_6F_5), –146.3/(143.4–146.1) (*p*-PC_6F_5), –158.8/138.4 (*m*-PC_6F_5).

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –104.5 (s_{br}).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[64]

3.7.1.4 Chlortris-(pentafluorphenyl)-λ⁴-phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat (179)



179

$C_{42}BClF_{35}P$

M = 1246.64 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[64] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (0.11 g, 0.12 mmol, 1.1 Äquiv.) und Et_3SiH (15 mg, 0.13 mmol, 1.1 Äquiv.) mit einer Lösung des dichlorierten Phosphorans **181** (65 mg, 0.11 mmol, 1.0 Äquiv.) in C_6D_6 (1 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 1 h gerührt, anschließend mit CH_2Cl_2 (3 Tropfen) versetzt und von der Rührplatte genommen. Über Nacht bildete sich ein gelber, kristalliner Rückstand am Gefäßboden. Die überstehende Lösung wurde entfernt und der Rückstand wurde mit *n*-Pentan (3 × 1 mL), CH_2Cl_2 (2 × 1 mL) und erneut mit *n*-Pentan (1 mL) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstands im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **179** (0.11 g, 88 µmol, 80%) als weißer Feststoff erhalten.

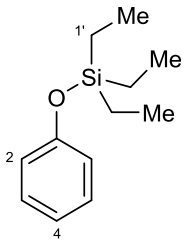
$^{11}B\{^{1}H\}$-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

$^{19}F\{^{1}H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –124.8 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –124.9–(–125.1) (m, 3F, *p*-PC_6F_5), –133.4 (s_{br}, 8F, *o*-BC_6F_5), –150.4 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5), –163.8 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.8 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

$^{31}P\{^{1}H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 27.4 (s_{br}).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[64]

3.7.1.5 Triethyl(phenoxy)silan (182)



182
$C_{12}H_{20}OSi$
M = 208.38 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von PIERS[217] wurden $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 76 mg, 0.37 mmol, 5.0 Mol-%) und Et_3SiH (0.87 g, 7.4 mmol, 1.0 Äquiv.) in einem 10-mL-SCHLENK-Rohr vorgelegt und in Toluol (1 mL) gelöst. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von Phenol (0.70 g, 7.4 mmol, 1.0 Äquiv.) in Toluol (1 mL) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 25 cm, *n*-Pentan, 20 mL, #7–21) lieferte die Titelverbindung **182** (1.4 g, 6.6 mmol, 89%) als farblose Flüssigkeit. Die Titelverbindung **182** wurde mit der Freeze-Pump-Thaw-Methode entgast und in einer Glovebox über 4Å Molekularsieb bei –35°C gelagert.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.75 (q, $^3J_{1',2'}$ = 7.8 Hz, 6H, H-1'), 1.00 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.8 Hz, 9H, H-2'), 6.83–6.87 (m, 2H, H-2), 6.91–6.96 (m, 1H, H-4), 7.19–7.25 (m, 2H, H-3).

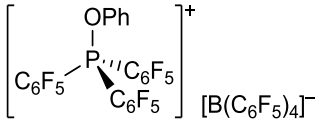
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 5.3 (3C, C-1'), 6.8 (3C, C-2'), 120.3 (2C, C-2), 121.6 (C-4), 129.8 (2C, C-3), 156.1 (C-1).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.75/20.9 (H-1'), 1.00/20.9 (H-2').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[218]

[217] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.
[218] K. Chulsky, R. Dobrovetsky, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6804–6807.

3.7.1.6 Phenoxytris-(pentafluorphenyl)-λ⁴-phosphonium-tetrakis-(pentafluorphenyl)-borat (180)



180

$C_{48}H_5BF_{35}OP$

M = 1304.29 g/mol

Gemäß einer Vorschrift von STEPHAN[128a] wurde das Phosphoniumion **33** (37 mg, 30 µmol, 1.0 Äquiv.) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und in CH_2Cl_2 (40 Tropfen) suspendiert. Die Suspension wurde mit Triethyl(phenoxy)silan (**182**, 32 mg, 0.15 mmol, 5.1 Äquiv.) versetzt und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, der Rückstand mit kaltem *n*-Pentan (3 × 20 Tropfen) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Eine Umkristallisation aus einem Lösungsmittelgemisch von CH_2Cl_2 und *n*-Pentan lieferte die Titelverbindung **180** (18 mg, 14 µmol, 46%) als weißen Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 6.99–7.08 (m, 2H, *o*-C_6H_5), 7.44–7.51 (m, 3H, *m*-C_6H_5, *p*-C_6H_5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 119.2 (d, $^3J_{C,P}$ = 4.8 Hz, 2C, *o*-C_6H_5), 130.2 (*p*-C_6H_5), 132.4 (2C, *m*-C_6H_5), 149.5 (d, $^2J_{C,P}$ = 12.3 Hz, *ipso*-C_6H_5). Es wurden keine Kohlenstoffatome der C_6F_5-Gruppen detektiert.

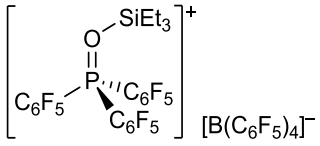
^{11}B{^{1}H}-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –125.4 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –126.7 (m, 3F, *p*-PC_6F_5), –133.3 (s_{br}, 8F, *o*-BC_6F_5), –151.2 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5), –163.9 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.8 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 36.9 (s_{br}).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[128a]

3.7.1.7 Darstellung des Siloxyphosphoniumions 174



174

$C_{48}H_{15}BF_{35}OPSi$

M = 1342.46 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von STEPHAN[133] wurde eine frisch hergestellte Silyliumionlösung, gemäß AAV 4 aus $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (20 mg, 22 µmol, 1.2 Äquiv.) und Et_3SiH (3.0 mg, 26 µmol, 1.4 Äquiv.), mit einer Lösung von Tris(pentafluorphenyl)phosphinoxid (**176**, 10 mg, 18 µmol, 1.0 Äquiv.) und C_6D_6 (0.4 mL) versetzt. Das resultierende Zweiphasensystem wurde bei Raumtemperatur für 5 min gerührt, bevor CH_2Cl_2 (3 Tropfen) hinzugefügt wurde. Die obere Phase wurde entfernt und die untere Phase mit C_6D_6 (3 × 0.1 mL) gewaschen. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wurde die Titelverbindung **174** (17 mg, 13 µmol, 72%) als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.87–1.05 (m, 15H, $Si(CH_2CH_3)_3$).

^{11}B{^{1}H}-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.6 (s).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.4 (s_{br}, 6F, *o*-PC_6F_5), –129.1 (s_{br}, 3F, *p*-PC_6F_5), –133.2 (s_{br}, 8F, *o*-BC_6F_5), –152.0 (s_{br}, 6F, *m*-PC_6F_5), –163.9 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.8 (s_{br}, 8F, *m*-BC_6F_5).

^{19}F/^{13}C-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.4/148.4 (*o*-PC_6F_5), –129.1/149.4 (*p*-PC_6F_5), –133.2/148.6 (*o*-BC_6F_5), –152.0/139.5 (*m*-PC_6F_5), –163.9/138.7 (*p*-BC_6F_5), –167.8/136.8 (*m*-BC_6F_5).

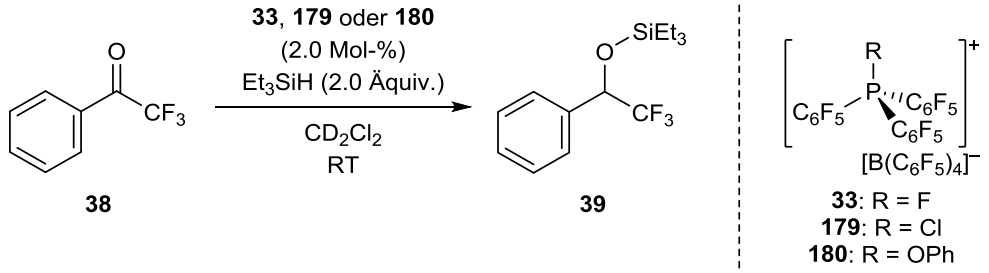
^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 17.7 (s_{br}).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf *J* = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = (0.87–1.05)/53.6 ($Si(CH_2CH_3)_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[133]

3.7.2 Mechanistische Experimente

3.7.2.1 Phosphoniumionkatalysierte Hydrosilylierung von 38



38 **39**

33: R = F
179: R = Cl
180: R = OPh

*Verwendung von **33**:*

In einer Glovebox wurde Phosphoniumion **33** (3.0 mg, 2.4 µmol, 2.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (27 mg, 0.23 mmol, 2.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die quantitative Bildung des Silylethers **39** nach 1 h.

*Verwendung von **179**:*

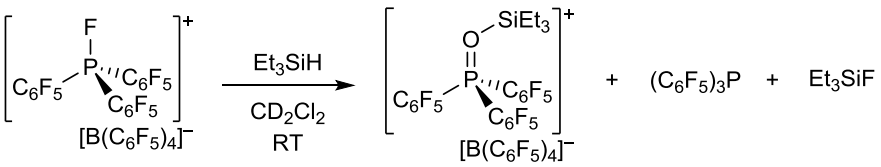
In einer Glovebox wurde Phosphoniumion **179** (2.9 mg, 2.4 µmol, 2.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (27 mg, 0.23 mmol, 2.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die quantitative Bildung des Silylethers **39** nach 1 h.

*Verwendung von **180**:*

In einer Glovebox wurde Phosphoniumion **180** (3.0 mg, 2.4 µmol, 2.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 20 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (27 mg, 0.23 mmol, 2.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die quantitative Bildung des Silylethers **39** nach 22 h.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **39**:* Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.6.1 dokumentierten Daten überein.

3.7.2.2 Zersetzung des Phosphoniumions 33 in Gegenwart von Et_3SiH



33 **174** **34** **175**

In einer Glovebox wurde das Phosphoniumion **33** (4.9 mg, 4.0 µmol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurde Et_3SiH (0.47 mg, 4.0 µmol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.1 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Nach der ersten Messung wurde erneut Et_3SiH (4.2 mg, 36 µmol, 9.0 Äquiv.) zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch erneut NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung des Siloxyphosphoniumions **174**, Tris(pentafluorphenyl)-phosphin **34**, Fluorsilan **175** sowie weitere unbekannte fluorhaltige Nebenprodukte.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **174**:* Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.7.1.7 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **34**:*
$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –130.3 (m_c, 6F, *o*-PC_6F_5), –148.5 (t, $^3J_{F,F}$ = 20 Hz, 3F, *p*-PC_6F_5), –160.4 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5).

$^{31}P\{^1H\}$-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –74.5 (sept, $^3J_{P,F}$ = 36 Hz).

Die analytischen Daten stimmen mit einer kommerziell erhältlichen Probe überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **175**:*
^1H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.68 (m_c, 6H, $SiCH_2$), 0.99 (t, $^3J_{CH_3,SiCH_2}$ = 7.9 Hz, 9H, CH_3).

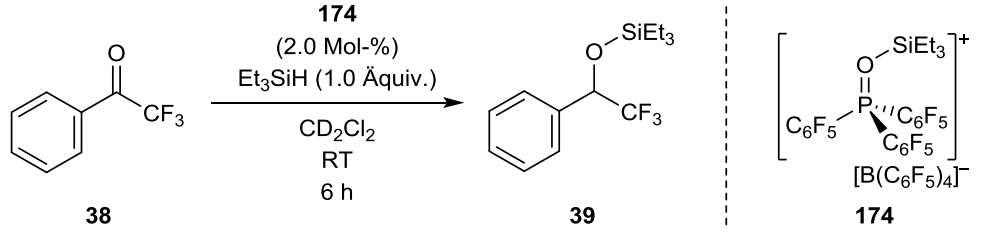
$^{19}F\{^1H\}$-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –175.9 (s).

$^{29}Si\{^1H\}$-DEPT-NMR (99 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 33.1 (d, $^1J_{Si,F}$ = 289 Hz).

Die analytischen Daten stimmen mit einer Probe von **175** überein, die in Anlehnung an eine Vorschrift von KUNAI und ISHIKAWA dargestellt wurde.[177]

3.7.2.3 Hydrosilylierung des Ketons 38 katalysiert durch das Siloxyphosphoniumion 174

Verwendung von Et_3SiH:

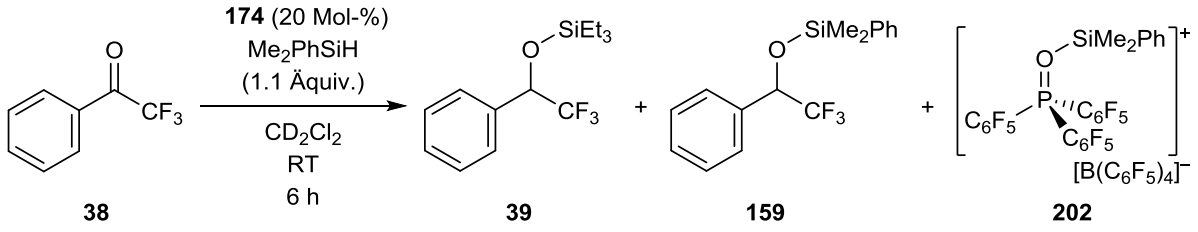


In einer Glovebox wurde Siloxyphosphoniumion **174** (1.5 mg, 1.1 µmol, 2.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 10 mg, 57 µmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (8.0 mg, 69 µmol, 1.2 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die quantitative Bildung des Silylethers **39** nach 6 h.

Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für ***39****:*

Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.6.1 dokumentierten Daten überein.

Verwendung von Me_2PhSiH:



In einer Glovebox wurde Siloxyphosphoniumion **174** (6.2 mg, 4.6 µmol, 20 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden 2,2,2-Trifluor-1-phenylethan-1-on (**38**, 4.0 mg, 23 µmol, 1.0 Äquiv.) und Me_2PhSiH (3.4 mg, 25 µmol, 1.1 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung der Silylether **39** und

159 in einem Verhältnis von 19:81[219] sowie die Bildung der neuen Siloxyphosphoniumspezies **202**.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **39**:* Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.6.1 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **159**:* Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit den in Kapitel 3.6.2 dokumentierten Daten überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **202**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.90 (s, 6H, $SiCH_3$), 7.44–7.49 (m, 2H, H-Ar), 7.55–7.60 (m, 3H, H-Ar).

^{11}B{^{1}H}-NMR (161 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –16.7 (s).

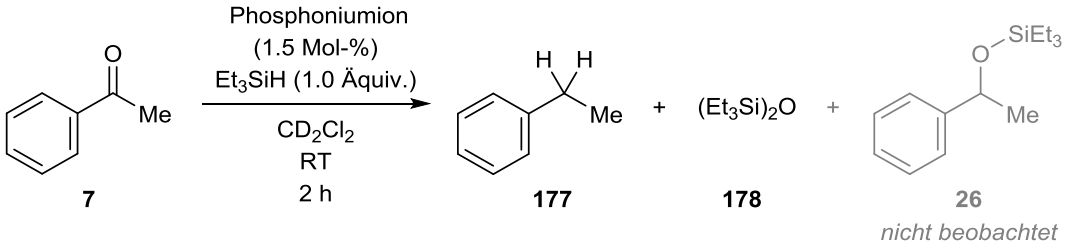
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = –128.0 (s_{br}, 6F, *o*-PC_6F_5), –130.0 (s_{br}, 3F, *p*-PC_6F_5), –133.3 (m_c, 8F, *o*-BC_6F_5), –152.4 (m_c, 6F, *m*-PC_6F_5), –163.8 (t, $^{3}J_{F,F}$ = 20 Hz, 4F, *p*-BC_6F_5), –167.8 (m_c, 8F, *m*-BC_6F_5).

^{31}P{^{1}H}-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 17.5 (s_{br}).

^{1}H/^{29}Si-HMQC-NMR (500/99 MHz, optimiert auf J = 7 Hz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 0.90/36.6 ($SiCH_3$).

[219] Das Verhältnis wurde durch Integration der Signale von **39** und **159** im ^{19}F{^{1}H}-NMR-Spektrum bestimmt.

3.7.2.4 Phosphoniumionvermittelte Desoxygenierung von Acetophenon



7 **177** **178** **26**

nicht beobachtet

*Verwendung von **33**:*

In einer Glovebox wurde Phosphoniumion **33** (3.0 mg, 2.4 µmol, 1.5 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden Acetophenon (**7**, 20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung von Phenylethan **177** und Disiloxan **178** sowie nicht reagiertes Acetophenon (**7**) nach 2 h. Der Silylether **26** wurde nicht detektiert.

*Verwendung von (S)-**137**:*

In einer Glovebox wurde Phosphoniumion (*S*)-**137** (2.8 mg, 2.4 µmol, 1.5 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.4 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen mit YOUNG-Ventil überführt. Anschließend wurden Acetophenon (**7**, 20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) und Et_3SiH (20 mg, 0.17 mmol, 1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde direkt NMR-spektroskopisch vermessen. Die Spektren zeigten die Bildung von Phenylethan **177** und Disiloxan **178** sowie nicht reagiertes Acetophenon (**7**) nach 2 h. Der Silylether **26** wurde nicht detektiert.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **7**:*

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 2.60 (s, 3H, CH_3), 7.46–7.51 (m, 2H, *m*-C_6H_5), 7.60 (m_c, 1H, *p*-C_6H_5), 7.94–7.98 (m, 2H, *o*-C_6H_5).

Die analytischen Daten stimmen mit einer kommerziell erhältlichen Probe überein.

*Ausgewählte NMR-spektroskopische Daten für **177**:*

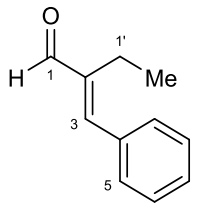
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.23 (t, $^3J_{CH_3,CH_2}$ = 7.6 Hz, 3H, CH_3), 2.64 (q, $^3J_{CH_2,CH_3}$ = 7.6 Hz, 2H, CH_2), 7.11–7.32 (m, 5H, C_6H_5).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[62]

3.8 Darstellung der Dienone für die NAZAROV-Cyclisierung

3.8.1 Darstellung der *α,β*-ungesättigten Aldehyde

3.8.1.1 (*E*)-2-Ethyl-3-phenylacrylaldehyd [(*E*)-191b]



(*E*)-**191b**
$C_{11}H_{12}O$
M = 160.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus Benzaldehyd (2.00 g, 18.8 mmol, 1.00 Äquiv.) und Butyraldehyd (2.05 g, 28.4 mmol, 1.51 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 50:1, 1 L Vorlauf, 50 mL, #16–32) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191b** (1.23 g, 7.68 mmol, 41%) als gelbes Öl.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.15 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.5 Hz, 3H, H-2'), 2.57 (q, $^3J_{1',2'}$ = 7.5 Hz, 2H, H-1'), 7.21 (s, 1H, H-3), 7.37–7.42 (m, 1H, H-7), 7.42–7.48 (m, 2H, H-6), 7.49–7.53 (m, 2H, H-5), 9.55 (s, 1H, H-1).

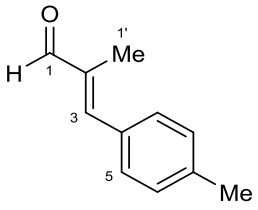
^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 13.0 (C-2'), 18.2 (C-1'), 128.9 (2C, C-6), 129.7 (C-7), 129.8 (2C, C-5), 135.0 (C-4), 144.6 (C-2), 149.7 (C-3), 195.7 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2967, 1805, 1678, 1623, 1492, 1450, 1408, 1378, 1325, 1293, 1181, 1137, 1056, 1027, 978, 923, 882, 846, 809, 782, 750, 694.

HRMS (APCI) für $C_{11}H_{13}O^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 161.0961
gef. 161.0961

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[220]

3.8.1.2 (*E*)-3-(4-Methylphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191d]



(*E*)-**191d**
$C_{11}H_{12}O$
M = 160.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-Methylbenzaldehyd (3.01 g, 25.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (2.13 g, 36.7 mmol, 1.47 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 18 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (400 mL) → 50:1 (1020 mL) → 25:1, 1.3 L Vorlauf, 50 mL, #13–31) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191d** (2.64 g, 16.5 mmol, 66%) als gelbes Öl.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.08 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 2.40 (s, 3H, 7-CH_3), 7.23 (s, 1H, H-3), 7.26 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.45 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6), 9.57 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 21.6 (7-CH_3), 129.6 (2C, C-5), 130.3 (2C, C-6), 132.6 (C-4), 137.7 (C-2), 140.2 (C-7), 150.1 (C-3), 195.7 (C-1).

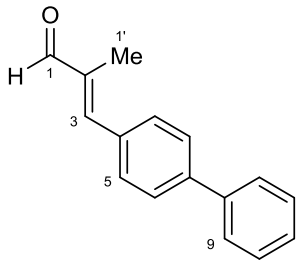
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2922, 2869, 1644, 1620, 1509, 1442, 1387, 1346, 1316, 1286, 1255, 1215, 1184, 1138, 1056, 1013, 965, 905, 841, 812, 769, 743, 714.

HRMS (APCI) für $C_{11}H_{13}O^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	161.0961
	gef.	161.0955

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[221]

[220] M. G. Mura, L. De Luca, M. Taddei, J. M. J. Williams, A. Porcheddu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2586–2589.

3.8.1.3 (*E*)-3-[(1,1'-Biphenyl)-4-yl]-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191e]



(*E*)-**191e**
$C_{16}H_{14}O$
M = 222.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-Phenylbenzaldehyd (1.99 g, 12.3 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (950 mg, 16.4 mmol, 1.33 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 14.5 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (150 mL) → 50:1, 1.1 L Vorlauf, 30 mL, #31–71) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191e** (1.86 g, 8.37 mmol, 68%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 96°C (*tert*-Butylmethylether).

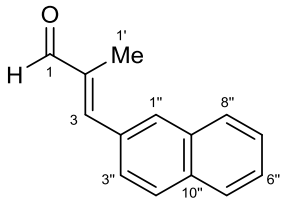
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.14 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 7.28 (s, 1H, H-3), 7.38–7.44 (m, 1H, H-11), 7.46–7.52 (m, 2H, H-10), 7.60–7.71 (m, 6H, H-5, H-6, H-9), 9.61 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 127.1 (2C, C-9), 127.3 (2C, C-6), 128.0 (C-11), 129.0 (2C, C-10), 130.7 (2C, C-5), 134.1 (C-4), 138.2 (C-2), 140.0 (C-8), 142.3 (C-7), 149.3 (C-3), 195.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2815, 2713, 2114, 1918, 1721, 1674, 1598, 1482, 1439, 1420, 1398, 1357, 1317, 1268, 1183, 1123, 1074, 1004, 895, 858, 830, 762, 720, 689.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{15}O^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 223.1117
gef. 223.1115

3.8.1.4 (*E*)-2-Methyl-3-(naphthalen-2-yl)acrylaldehyd [(*E*)-191f]



(*E*)-**191f**
$C_{14}H_{12}O$
M = 196.25 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 2-Naphthaldehyd (3.60 g, 23.1 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (2.00 g, 34.5 mmol, 1.49 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 20:1, 900 mL Vorlauf, 100 mL, #13–29) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191f** (3.47 g, 17.7 mmol, 77%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 88°C (*tert*-Butylmethylether).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.18 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 7.42 (s, 1H, H-3), 7.55 (m_c, 2H, H-6'', H-7''), 7.64 (dd, $^3J_{3'',4''}$ = 8.6 Hz, $^4J_{3'',3}$ = 1.6 Hz, 1H, H-3''), 7.84–7.92 (m, 3H, H-4'', H-5'', H-8''), 8.01 (s, 1H, H-1''), 9.65 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.2 (C-1'), 126.87 (C-3'')*, 126.93 (C-7'')*, 127.5 (C-6''), 127.9 (C-5''), 128.5 (C-4''), 128.7 (C-8''), 130.5 (C-1''), 132.8 (C-2''), 133.2 (C-9''), 133.6 (C-10''), 138.7 (C-2), 149.9 (C-3), 195.6 (C-1).

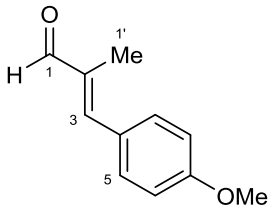
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2840, 2728, 2114, 1922, 1670, 1614, 1505, 1439, 1341, 1267, 1218, 1185, 1014, 949, 918, 860, 820, 757, 686.

HRMS (ESI) für $C_{14}H_{12}O^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 197.0961
gef. 197.0959

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[221]

[221] X. Fan, H. Lv, Y.-H. Guan, H.-B. Zhu, X.-M. Cui, K. Guo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4119–4122.

3.8.1.5 (*E*)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191g]



(*E*)-**191g**
$C_{11}H_{12}O_2$
M = 176.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-Methoxybenzaldehyd (2.00 g, 14.7 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.25 g, 21.5 mmol, 1.46 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 50:1, 1 L Vorlauf, 50 mL, #34–54) gefolgt von einer Kugelrohrdestillation im Vakuum (150°C, 30 mbar) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191g** (0.94 g, 5.3 mmol, 36%) als gelbes Öl.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.08 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.97 (m_c, 2H, H-6), 7.19 (s, 1H, H-3), 7.53 (m_c, 2H, H-5), 9.54 (s, 1H, H-1).

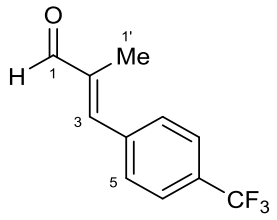
^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 55.5 (OCH_3), 114.4 (2C, C-6), 128.1 (C-4), 132.2 (2C, C-5), 136.4 (C-2), 150.0 (C-3), 160.9 (C-7), 195.7 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2955, 2836, 2767, 2711, 2117, 1668, 1597, 1509, 1441, 1405, 1359, 1303, 1251, 1173, 1114, 1012, 890, 822, 766, 693.

HRMS (APCI) für $C_{11}H_{13}O_2^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	177.0910
	gef.	177.0908

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[221]

3.8.1.6 (*E*)-2-Methyl-3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)acrylaldehyd [(*E*)-191h]



(*E*)-**191h**
$C_{11}H_9F_3O$
M = 214.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (2.00 g, 11.5 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.02 g, 17.6 mmol, 1.53 Äquiv.). Die Aufreinigung nach drei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 50:1, 1 L Vorlauf, 50 mL, #24–50) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191h** (1.31 g) als gelbes Öl in Mischung mit einem nicht charakterisierten Nebenprodukt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung im folgenden Reaktionsschritt zur Darstellung von (*E*)-**192h** umgesetzt.

R_f = 0.36 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.08 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 7.30 (s, 1H, H-3), 7.62 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, 2H, H-5), 7.70 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6), 9.63 (s, 1H, H-1).

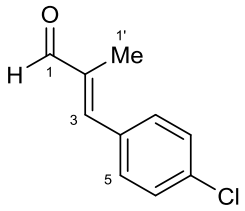
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 124.0 (q, $^1J_{C,F}$ = 273 Hz, CF_3), 125.8 (q, $^3J_{C,F}$ = 3.3 Hz, 2C, C-6), 130.1 (2C, C-5), 131.2 (q, $^2J_{C,F}$ = 32 Hz, C-7), 138.6 (C-4), 140.4 (C-2), 147.5 (C-3), 195.2 (C-1).

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –62.9 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2118, 1685, 1617, 1512, 1416, 1320, 1163, 1111, 1065, 1013, 886, 834, 761, 738, 688.

HRMS (ESI) für $C_{11}H_{10}F_3O^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 215.0678
gef. 215.0675

3.8.1.7 (*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191i]



(*E*)-**191i**
$C_{10}H_9ClO$
M = 180.63 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-Chlorbenzaldehyd (3.0 g, 21 mmol, 1.0 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.4 g, 24 mmol, 1.5 Äquiv.). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (420 mL) → 10:1, 100 mL Vorlauf, 50 mL, #15–25) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191i** (2.7 g, 15 mmol, 70%) als gelbes Öl.

R_f = 0.32 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.06 (s, 3H, H-1'), 7.21 (s, 1H, H-3), 7.41–7.44 (m, 2H, H-6), 7.45–7.49 (m, 2H, H-5), 9.58 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 129.2 (2C, C-6), 131.3 (2C, C-5), 133.7 (C-4), 135.7 (C-7), 138.9 (C-2), 148.3 (C-3), 195.3 (C-1).

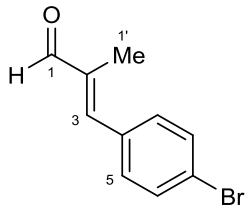
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2955, 2858, 1915, 1720, 1668, 1618, 1585, 1488, 1443, 1394, 1358, 1306, 1278, 1184, 1111, 1088, 1006, 891, 859, 819, 697.

HRMS (EI) für $C_{10}H_9ClO^{\bullet+}$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 180.0336
gef. 180.0332

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[222]

[222] T. E. Goodwin, D. G. Ratcliff, C. M. Crowder, N. K. Seitzinger, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 815–820.

3.8.1.8 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191j]



(*E*)-**191j**
$C_{10}H_9BrO$
M = 225.09 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 4-Brombenzaldehyd (5.0 g, 27 mmol, 1.0 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.9 g, 32 mmol, 1.2 Äquiv.). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 8 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 49:1 (950 mL) → 19:1, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #51–82) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191j** (4.5 g, 20 mmol, 74%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.22 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 19:1).

Smp.: 38°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.05 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 7.20 (s, 1H, H-3), 7.38–7.40 (m, 2H, H-5), 7.57–7.59 (m, 2H, H-6), 9.58 (s, 1H, H-1).

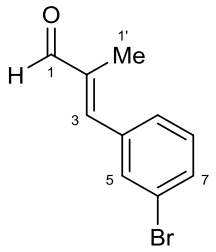
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 124.1 (C-7), 131.5 (2C, C-5), 132.1 (2C, C-6), 134.1 (C-4), 139.0 (C-2), 148.3 (C-3), 195.3 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1674, 1582, 1485, 1183, 1072, 1005, 805.

HRMS (EI) für $C_{10}H_{10}BrO^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	224.9910
	gef.	224.9904

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[185]

3.8.1.9 (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191k]



(*E*)-**191k**
$C_{10}H_9BrO$
M = 225.09 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 3-Brombenzaldehyd (5.0 g, 27 mmol, 1.0 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.9 g, 32 mmol, 1.2 Äquiv.). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 6 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 19:1, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #14–35) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191k** (5.1 g, 23 mmol, 85%) als gelbes Öl.

R_f = 0.23 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 19:1).

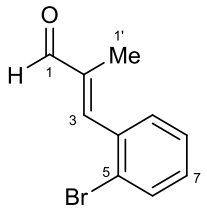
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.06 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 7.19 (s, 1H, H-3), 7.31–7.34 (m, 1H, H-8), 7.43–7.45 (m, 1H, H-9), 7.51–7.54 (m, 1H, H-7), 7.65–7.66 (m, 1H, H-5), 9.59 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 122.9 (C-6), 128.5 (C-9), 130.3 (C-8), 132.5 (C-7), 132.7 (C-5), 137.3 (C-4), 139.7 (C-2), 147.8 (C-3), 195.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1674, 1623, 1557, 1356, 1185, 1072, 1014, 876, 778, 679.

HRMS (EI) für $C_{10}H_{10}BrO^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 224.9910
gef. 224.9905

3.8.1.10 (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd [(*E*)-191l]



(*E*)-**191l**
$C_{10}H_9BrO$
M = 225.09 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus 2-Brombenzaldehyd (5.0 g, 27 mmol, 1.0 Äquiv.) und Propionaldehyd (1.9 g, 32 mmol, 1.2 Äquiv.). Die Aufreinigung nach zwei Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 99:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #26–60) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191l** (4.0 g, 18 mmol, 67%) als gelbes Öl.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 19:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.95 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 7.23–7.26 (m, 1H, H-7), 7.36–7.40 (m, 1H, H-8), 7.42–7.44 (m, 1H, H-9), 7.45–7.46 (m, 1H, H-3), 7.67 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.0 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.1 Hz, 1H, H-6), 9.69 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 10.9 (C-1'), 124.7 (C-5), 127.4 (C-8), 130.5 (C-9), 130.6 (C-7), 133.3 (C-6), 135.2 (C-4), 140.1 (C-2), 148.2 (C-3), 195.4 (C-1).

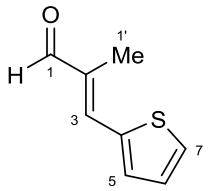
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1682, 1432, 1186, 1140, 1024, 747, 667.

HRMS (EI) für $C_{10}H_{10}BrO^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	224.9910
	gef.	224.9908

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[223]

[223] W.-D. Z. Li, W.-G. Duo, C.-H. Zhuang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3538–3541.

3.8.1.11 (*E*)-2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)acrylaldehyd [(*E*)-191n]



(*E*)-**191n**
C_8H_8OS
M = 152.21 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 7 aus Thiophen-2-carbaldehyd (3.00 g, 26.7 mmol, 1.00 Äquiv.) und Propionaldehyd (2.37 g, 40.8 mmol, 1.53 Äquiv.). Die Aufreinigung nach vier Tagen durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 50:1, 1.4 L Vorlauf, 50 mL, #19–49) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**191n** (2.57 g, 16.9 mmol, 63%) als gelbes Öl.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.10 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 7.18 (dd, $^3J_{6,7}$ = 5.0 Hz, $^3J_{6,5}$ = 3.8 Hz, 1H, H-6), 7.40 (d, $^3J_{5,6}$ = 3.8 Hz, 1H, H-5), 7.44 (s, 1H, H-3), 7.62 (d, $^3J_{7,6}$ = 5.1 Hz, 1H, H-7), 9.53 (s, 1H, H-1).

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 10.9 (C-1'), 128.0 (C-6), 131.3 (C-7), 132.9 (C-5), 135.3 (C-2), 139.0 (C-4), 142.1 (C-3), 194.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3101, 2820, 2709, 1663, 1605, 1510, 1417, 1356, 1251, 1222, 1166, 1078, 1051, 1009, 886, 840, 703.

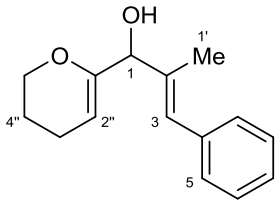
HRMS (APCI) für $C_8H_9OS^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 153.0369
gef. 153.0368

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[224]

[224] L. Zhan, L. Sun, Y.-Y. Li, Y. Liu, Y.-X. Yang, R. Yuan, P. Wang, C.-S. Da, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3516–3519.

3.8.2 Darstellung der Diallylalkohole

3.8.2.1 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192a]



(*E*)-**192a**
$C_{15}H_{18}O_2$
M = 230.31 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (1.50 g, 1.63 mL, 17.8 mmol, 1.00 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 11.4 mL, 19.4 mmol, 1.09 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191a** (2.90 g, 19.8 mmol, 1.11 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7.5 × 13 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1 (500 mL) → 6:1, 50 mL, #25–33) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192a** (3.28 g, 14.2 mmol, 80%) als gelbes Öl.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.37–1.43 (m, 2H, H-4"), 1.74–1.79 (m, 2H, H-3"), 1.92 (d, $^3J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 1.93 (s_{br}, 1H, OH), 3.67 (m_c, 2H, H-5"), 4.52 (s, 1H, H-1), 4.83 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.7 Hz, 1H, H-2"), 6.75 (s, 1H, H-3), 7.02–7.07 (m, 1H, H-7), 7.14–7.18 (m, 2H, H-6), 7.26–7.30 (m, 2H, H-5).

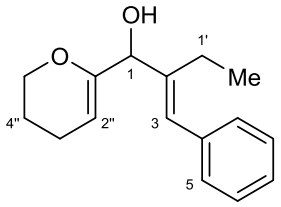
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.2 (C-3"), 22.7 (C-4"), 66.3 (C-5"), 77.8 (C-1), 96.9 (C-2"), 126.6 (C-7), 127.0 (C-3), 128.4 (2C, C-6), 129.5 (2C, C-5), 138.38 (C-2)*, 138.44 (C-4)*, 154.3 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3395, 2925, 2847, 1673, 1598, 1491, 1442, 1380, 1348, 1230, 1154, 1059, 916, 853, 809, 751, 697.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{19}O_2^+$ [(M+H)$^+$]:	ber.	231.1380
	gef.	231.1373
HRMS (ESI) für $C_{15}H_{17}O^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]:	ber.	213.1274
	gef.	213.1269

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152]

3.8.2.2 (*E*)-2-Benzylidene-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-butan-1-ol [(*E*)-192b]



(*E*)-**192b**
$C_{16}H_{20}O_2$
M = 244.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.55 g, 0.60 mL, 6.5 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 4.0 mL, 6.8 mmol, 1.0 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191b** (1.12 g, 6.99 mmol, 1.08 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 200 mL Vorlauf, 50 mL, #22–37) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192b** (0.90 g, 3.7 mmol, 57%) als gelbes Öl.

R_f = 0.35 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.12 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.6 Hz, 3H, H-2'), 1.35–1.47 (m, 2H, H-4''), 1.74–1.81 (m, 2H, H-3''), 1.86 (m_c, 1H, OH), 2.36 (dq, $^2J_{1'A,1'B}$ = 14.0 Hz, $^3J_{1'A,2'}$ = 7.4 Hz, 1H, H-1'A), 2.49 (dq, $^2J_{1'B,1'A}$ = 13.9 Hz, $^3J_{1'B,2'}$ = 7.6 Hz, 1H, H-1'B), 3.65 (ddd, $^2J_{5''A,5''B}$ = 10.6 Hz, $^3J_{5''A,4''A}$ = 7.3 Hz, $^3J_{5''A,4''B}$ = 3.4 Hz, 1H, H-5''A), 3.71 (ddd, $^2J_{5''B,5''A}$ = 10.4 Hz, $^3J_{5''B,4''A}$ = 6.6 Hz, $^3J_{5''B,4''B}$ = 3.3 Hz, 1H, H-5''B), 4.60 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.2 Hz, 1H, H-1), 4.85 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2''), 6.82 (s, 1H, H-3), 7.06 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.6 Hz, 1H, H-7), 7.17–7.20 (m, 2H, H-6), 7.32–7.36 (m, 2H, H-5).

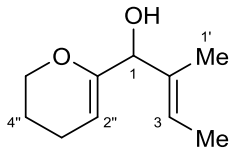
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.0 (C-2'), 20.3 (C-3''), 22.0 (C-1'), 22.6 (C-4''), 66.4 (C-5''), 76.3 (C-1), 97.2 (C-2''), 126.67 (C-3)*, 126.70 (C-7)*, 128.5 (2C, C-6), 129.1 (2C, C-5), 138.5 (C-4), 144.1 (C-2), 154.5 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2871, 1672, 1597, 1491, 1445, 1377, 1347, 1272, 1230, 1153, 1058, 1028, 977, 916, 891, 857, 813, 749, 697.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 245.1536
gef. 245.1531

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O^+$ [$(M+H-H_2O)^+$]: ber. 227.1430
gef. 227.1428

3.8.2.3 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylbut-2-en-1-ol [(*E*)-192c]



(*E*)-**192c**
$C_{10}H_{16}O_2$
M = 168.24 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (1.50 g, 1.63 mL, 17.8 mmol, 1.00 Äquiv.), *t*BuLi (1.9M in *n*-Pentan, 9.5 mL, 18 mmol, 1.0 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191c** (1.65 g, 19.6 mmol, 1.10 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (300 mL) → 20:1 (1 L) → 10:1, 1 L Vorlauf, 100 mL, #17–33) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192c** (1.83 g, 10.9 mmol, 61%) als gelbes Öl.

R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.34–1.44 (m, 2H, H-4"), 1.54 (d, $^3J_{1',3}$ = 6.7 Hz, 3H, H-4), 1.69 (s, 3H, H-1'), 1.75–1.80 (m, 2H, H-3"), 1.86 (s_{br}, 1H, OH), 3.66 (m_c, 2H, H-5"), 4.44 (m_c, 1H, H-1), 4.83 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2"), 5.64 (m_c, 1H, H-3).

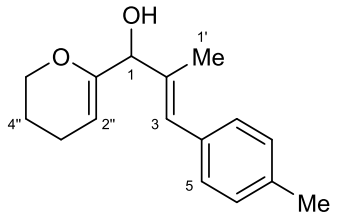
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 12.1 (C-1'), 13.3 (C-4), 20.2 (C-3"), 22.7 (C-4"), 66.2 (C-5"), 77.5 (C-1), 96.1 (C-2"), 121.4 (C-3), 136.2 (C-2), 154.6 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3393, 2926, 2860, 1673, 1436, 1379, 1346, 1274, 1230, 1156, 1060, 1029, 916, 887, 842, 820, 776, 726.

HRMS (ESI) für $C_{10}H_{17}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 169.1223
gef. 169.1220

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152a]

3.8.2.4 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(4-methylphenyl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192d]



(*E*)-**192d**
$C_{16}H_{20}O_2$
M = 244.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.92 g, 1.0 mL, 11 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 7.0 mL, 12 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191d** (1.94 g, 12.1 mmol, 1.10 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1 (400 mL) → 6:1, 50 mL, #37–59) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192d** (1.8 g, 7.4 mmol, 67%) als gelbes Öl.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

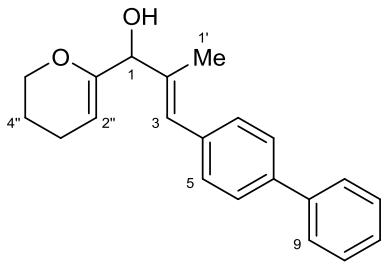
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.35–1.45 (m, 2H, H-4''), 1.73–1.80 (m, 2H, H-3''), 1.84 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.2 Hz, 1H, OH), 1.96 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 2.12 (s, 3H, 7-CH_3), 3.67 (m_c, 2H, H-5''), 4.54 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.2 Hz, 1H, H-1), 4.84 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 3.9 Hz, 1H, H-2''), 6.76 (s, 1H, H-3), 7.00 (d, $^3J_{6,5}$ = 7.9 Hz, 2H, H-6), 7.25 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.2 (C-3''), 21.2 (7-CH_3), 22.7 (C-4''), 66.3 (C-5''), 77.9 (C-1), 96.8 (C-2''), 127.1 (C-3), 129.1 (2C, C-6), 129.5 (2C, C-5), 135.6 (C-4), 136.0 (C-7), 137.6 (C-2), 154.4 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2920, 2847, 1673, 1510, 1443, 1378, 1347, 1273, 1230, 1154, 1059, 1010, 916, 870, 802, 767, 732.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}O_2^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	245.1536
	gef.	245.1527
HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O^+$ [$(M+H-H_2O)^+$]:	ber.	227.1430
	gef.	227.1425

3.8.2.5 (*E*)-3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192e]



(*E*)-**192e**
$C_{21}H_{22}O_2$
M = 306.41 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.46 g, 0.50 mL, 5.5 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 3.5 mL, 6.0 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191e** (1.33 g, 5.98 mmol, 1.09 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 400 mL Vorlauf, 25 mL, #17–29) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192e** (1.0 g, 3.3 mmol, 60%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.37 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 45°C (*tert*-Butylmethylether).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.42 (m_c, 2H, H-4''), 1.76–1.82 (m, 2H, H-3''), 1.87 (s_{br}, 1H, OH), 1.98 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 3.69 (m_c, 2H, H-5''), 4.55 (d, $^3J_{1,OH}$ = 3.8 Hz, 1H, H-1), 4.85 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2''), 6.80 (s, 1H, H-3), 7.12–7.15 (m, 1H, H-11), 7.23 (m_c, 2H, H-10), 7.35 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.1 Hz, 2H, H-5), 7.47 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6), 7.48–7.51 (m, 2H, H-9).

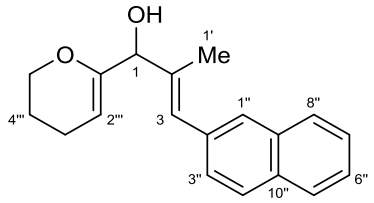
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.6 (C-1'), 20.3 (C-3''), 22.7 (C-4''), 66.3 (C-5''), 77.9 (C-1), 97.0 (C-2''), 126.7 (C-3), 127.2 (2C, C-6), 127.37 (2C, C-9)*, 127.41 (C-11)*, 129.1 (2C, C-10), 130.0 (2C, C-5), 137.5 (C-4), 138.6 (C-2), 139.6 (C-7), 141.5 (C-8), 154.3 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3318, 2923, 1717, 1670, 1599, 1521, 1484, 1445, 1405, 1360, 1269, 1228, 1155, 1060, 1006, 915, 875, 837, 760, 737, 690.

HRMS (ESI) für $C_{21}H_{22}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 307.1693
gef. 307.1691

HRMS (ESI) für $C_{21}H_{20}O^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]: ber. 289.1557
gef. 289.1588

3.8.2.6 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(naphthalen-2-yl)prop-2-en-1-ol [(*E*)-192f]



(*E*)-**192f**
$C_{19}H_{20}O_2$
M = 280.37 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.60 g, 0.65 mL, 7.1 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.9M in *n*-Pentan, 4.1 mL, 7.8 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191f** (1.54 g, 7.85 mmol, 1.11 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1 (300 mL) → 20:1 (2.1 L) → 10:1, 800 mL Vorlauf, 100 mL, #31–40) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192f** (1.22 g, 4.35 mmol, 61%) als gelbes Öl.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.45–1.59 (m, 2H, H-4'''), 1.85–1.93 (m, 2H, H-3'''), 1.98 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.4 Hz, 1H, OH), 2.10 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 3.79 (m_c, 2H, H-5'''), 4.68 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.4 Hz, 1H, H-1), 4.97 (t, $^3J_{2''',3'''}$ = 3.7 Hz, 1H, H-2'''), 7.00 (s, 1H, H-3), 7.34 (m_c, 2H, H-Ar), 7.52 (dd, $^3J_{3'',4''}$ = 8.5 Hz, $^4J_{3'',1''}$ = 1.7 Hz, 1H, H-3''), 7.68–7.75 (m, 3H, H-4'', H-Ar), 7.83 (s, 1H, H-1'').

^{13}C{^{1}H}-NMR (101 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.5 (C-1'), 20.2 (C-3'''), 22.7 (C-4'''), 66.3 (C-5'''), 77.8 (C-1), 97.0 (C-2'''), 125.8 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 127.0 (C-3), 132.7 (C-10''), 134.0 (C-9''), 135.9 (C-2''), 138.8 (C-2), 154.3 (C-1''').

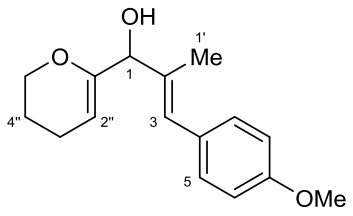
^{13}C{^{1}H}-DEPT-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 127.88 (C-3''), 127.91 (C-4'')*, 128.19 (C-Ar)*, 128.24 (C-Ar)*, 128.3 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2925, 2846, 1672, 1625, 1595, 1503, 1435, 1378, 1346, 1271, 1229, 1153, 1058, 1015, 974, 913, 862, 816, 737, 661.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{21}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 281.1536
gef. 281.1525

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.7 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192g]



(*E*)-**192g**
$C_{16}H_{20}O_3$
M = 260.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.37 g, 0.40 mL, 4.4 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.8M in *n*-Pentan, 2.7 mL, 4.9 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191g** (0.80 g, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 20:1 (2.5 L) → 10:1, 50 mL, #37–59) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192g** (0.62 g, 2.4 mmol, 55%) als gelbes Öl.

R_f = 0.19 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

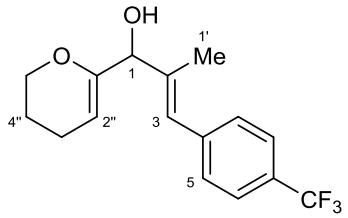
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.38–1.46 (m, 2H, H-4"), 1.76–1.82 (m, 2H, H-3"), 1.84 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.1 Hz, 1H, OH), 1.97 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 3.31 (s, 3H, OCH_3), 3.69 (m_c, 2H, H-5"), 4.56 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.8 Hz, 1H, H-1), 4.86 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.7 Hz, 1H, H-2"), 6.74 (s, 1H, H-3), 6.79 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.8 Hz, 2H, H-5), 7.25 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.7 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.3 (C-3"), 22.7 (C-4"), 54.8 (OCH_3), 66.3 (C-5"), 78.0 (C-1), 96.7 (C-2"), 114.0 (2C, C-6), 126.8 (C-3), 130.7 (2C, C-5), 130.9 (C-4), 136.6 (C-2), 154.5 (C-1"), 158.8 (C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2928, 1673, 1605, 1573, 1508, 1440, 1381, 1348, 1296, 1245, 1175, 1059, 1031, 915, 869, 834, 813, 766, 735.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}O_3^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 261.1485
gef. 261.1484

3.8.2.8 (*E*)-3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192h]



(*E*)-**192h**
$C_{16}H_{17}F_3O_2$
M = 298.31 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.46 g, 0.50 mL, 5.5 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 6.8 mL, 12 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191h** (1.31 g, ≈1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 16 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (1 L) → 10:1, 800 mL Vorlauf, 50 mL, #60–89) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192h** (0.84 g, 2.8 mmol, 24% über zwei Stufen) als gelbes Öl.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.36–1.45 (m, 2H, H-4''), 1.76–1.79 (m, 5H, H-3'', H-1'), 1.81–1.84 (m, 1H, OH), 3.66 (m_c, 2H, H-5''), 4.43 (m_c, 1H, H-1), 4.77 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2''), 6.62 (s, 1H, H-3), 7.05 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.33 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

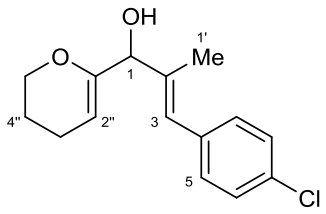
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.2 (C-3''), 22.6 (C-4''), 66.3 (C-5''), 77.5 (C-1), 97.3 (C-2''), 125.2 (q, $^3J_{C,F}$ = 3.6 Hz, 2C, C-6), 125.4 (C-3), 127.4 (q, $^1J_{C,F}$ = 288 Hz, CF_3), 129.5 (2C, C-5), 140.6 (C-2), 141.9 (C-4), 154.0 (C-1''). Es wurde kein Signal für das Kohlenstoffatom (C-7) detektiert.

^{19}F-NMR (471 MHz, C_6D_6): δ/ppm = –62.1 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2931, 2851, 1674, 1613, 1446, 1409, 1380, 1321, 1276, 1231, 1160, 1108, 1063, 1014, 916, 873, 816, 773, 730, 681.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{18}F_3O_2^+$ [(M+H)$^+$]:	ber.	299.1253
	gef.	299.1251
HRMS (APCI) für $C_{16}H_{16}F_3O^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]:	ber.	281.1148
	gef.	281.1147

3.8.2.9 (*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192i]



(*E*)-**192i**
$C_{15}H_{17}ClO_2$
M = 264.75 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.50 g, 0.54 mL, 5.9 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.9M in *n*-Pentan, 3.4 mL, 6.5 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191i** (1.47 g, 8.16 mmol, 1.38 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 10:1, 50 mL, #21–40) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192i** (0.88 g, 3.3 mmol, 56%) als gelbes Öl.

R_f = 0.37 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

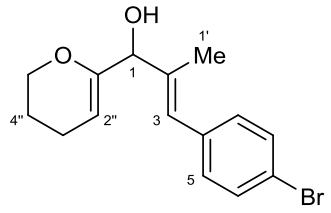
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.34–1.42 (m, 2H, H-4"), 1.73–1.82 (m, 6H, H-1', H-3", OH), 3.66 (m_c, 2H, H-5"), 4.44 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.3 Hz, 1H, H-1), 4.78 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.5 Hz, 1H, H-2"), 6.57 (s, 1H, H-3), 6.96 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, H-5), 7.10 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.2 (C-3"), 22.6 (C-4"), 66.3 (C-5"), 77.6 (C-1), 97.1 (C-2"), 125.6 (C-3), 128.6 (2C, C-6), 130.7 (2C, C-5), 132.4 (C-7), 136.8 (C-4), 139.1 (C-2), 154.1 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3400, 2927, 2847, 1901, 1718, 1672, 1591, 1488, 1443, 1379, 1348, 1273, 1230, 1154, 1087, 1059, 1010, 915, 860, 834, 801, 773, 721.

HRMS (EI) für $C_{15}H_{17}ClO_2^{\bullet+}$ [$M^{\bullet+}$]: ber. 264.0912
gef. 264.0916

3.8.2.10 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192j]



(*E*)-**192j**
$C_{15}H_{17}BrO_2$
M = 309.20 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (1.36 g, 1.48 mL, 16.2 mmol, 1.00 Äquiv.), *t*BuLi (1.8M in *n*-Pentan, 9.7 mL, 17 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191j** (4.00 g, 17.8 mmol, 1.10 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #23–60) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192j** (3.38 g, 10.9 mmol, 67%) als gelbes Öl.

R_f = 0.14 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.35–1.44 (m, 2H, H-4"), 1.74–1.77 (m, 2H, H-3"), 1.77–1.78 (m, 4H, H-1', OH), 3.60–3.64 (m, 1H, H-5"A), 3.66–3.70 (m, 1H, H-5"B), 4.43 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.0 Hz, 1H, H-1), 4.78 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2"), 6.55 (s, 1H, H-3), 6.88–6.89 (m, 2H, H-5), 7.24–7.25 (m, 2H, H-6).

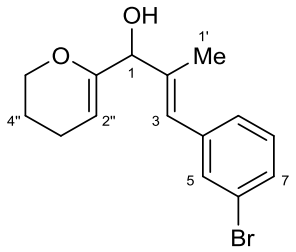
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 20.2 (C-3"), 22.6 (C-4"), 66.3 (C-5"), 77.6 (C-1), 97.1 (C-2"), 120.6 (C-7), 125.6 (C-3), 131.0 (2C, C-5), 131.5 (2C, C-6), 137.2 (C-4), 139.2 (C-2), 154.1 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3399, 2927, 2846, 1672, 1485, 1229, 1059, 1006.

HRMS (EI) für $C_{15}H_{16}BrO^+$ [$(M+H-H_2O)^+$]: ber. 291.0379
gef. 291.0380

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.11 (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192k]



(*E*)-**192k**
$C_{15}H_{17}BrO_2$
M = 309.20 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (1.53 g, 1.66 mL, 18.2 mmol, 1.00 Äquiv.), *t*BuLi (1.8M in *n*-Pentan, 11 mL, 20 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191k** (4.5 g, 20 mmol, 1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #23–53) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192k** (3.98 g, 12.9 mmol, 71%) als gelbes Öl.

R_f = 0.13 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

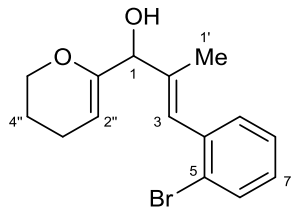
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.33–1.43 (m, 2H, H-4''), 1.73–1.77 (m, 2H, H-3''), 1.77–1.79 (m, 4H, H-1', OH), 3.58–3.63 (m, 1H, H-5''A), 3.65–3.69 (m, 1H, H-5''B), 4.41 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.1 Hz, 1H, H-1), 4.75 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2''), 6.54 (s, 1H, H-3), 6.73–6.77 (m, 1H, H-8), 6.99–7.01 (m, 1H, H-9), 7.16–7.17 (m, 1H, H-7), 7.46–7.47 (m, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.3 (C-1'), 20.2 (C-3''), 22.6 (C-4''), 66.3 (C-5''), 77.5 (C-1), 97.2 (C-2''), 122.7 (C-6), 125.3 (C-3), 127.9 (C-9), 129.6 (C-8), 129.9 (C-7), 132.3 (C-5), 139.9 (C-2), 140.6 (C-4), 154.0 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3403, 2929, 2868, 1556, 1471, 1229, 1058, 775.

HRMS (EI) für $C_{15}H_{16}BrO^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]: ber. 291.0379
gef. 291.0380

3.8.2.12 (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192l]



(*E*)-**192l**
$C_{15}H_{17}BrO_2$
M = 309.20 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (0.95 g, 1.0 mL, 11 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.8M in *n*-Pentan, 6.8 mL, 12 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191l** (2.8 g, 12 mmol, 1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #25–39) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192l** (2.1 g, 6.8 mmol, 62%) als gelbes Öl.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.35–1.47 (m, 2H, H-4"), 1.76–1.79 (m, 5H, H-1', H-3"), 1.88 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.6 Hz, 1H, OH), 3.63–3.67 (m, 1H, H-5"A), 3.70–3.74 (m, 1H, H-5"B), 4.52 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.3 Hz, 1H, H-1), 4.83 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2"), 6.66–6.70 (m, 1H, H-7), 6.86 (s, 1H, H-3), 6.89–6.92 (m, 1H, H-8), 7.14–7.15 (m, 1H, H-9), 7.43 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.1 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.1 Hz, 1H, H-6).

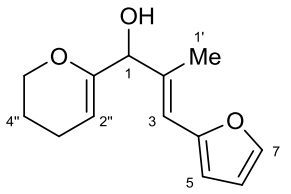
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.3 (C-1'), 20.2 (C-3"), 22.7 (C-4"), 66.3 (C-5"), 77.1 (C-1), 97.1 (C-2"), 124.8 (C-5), 126.3 (C-3), 127.0 (C-8), 128.3 (C-7), 131.2 (C-9), 132.9 (C-6), 138.6 (C-4), 140.1 (C-2), 154.1 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3422, 2927, 2869, 1463, 1431, 1229, 1059, 1021, 749.

HRMS (EI) für $C_{15}H_{16}BrO^+$ [(M+H–H_2O)$^+$]: ber. 291.0379
gef. 291.0379

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.13 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(furan-2-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol [(*E*)-192m]



(*E*)-**192m**
$C_{13}H_{16}O_3$
M = 220.27 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (5.0 g, 5.4 mL, 59 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.9M in *n*-Pentan, 35 mL, 66 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191m** (8.9 g, 65 mmol, 1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 21 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 20:1 (2.1 L), 300 mL Vorlauf, 100 mL, #51–78) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192m** (6.05 g, 27.5 mmol, 47%) als braunes Öl.

R_f = 0.26 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.31–1.42 (m, 2H, H-4"), 1.70–1.75 (m, 2H, H-3"), 1.79 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.3 Hz, 1H, OH), 2.06 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 3.62 (m_c, 2H, H-5"), 4.43 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.7 Hz, 1H, H-1), 4.75 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.5 Hz, 1H, H-2"), 6.12–6.14 (m, 2H, H-5, H-6), 6.64–6.66 (m, 1H, H-3), 7.08 (m_c, 1H, H-7).

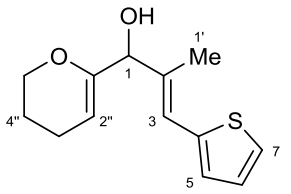
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 15.2 (C-1'), 20.2 (C-3"), 22.6 (C-4"), 66.2 (C-5"), 77.5 (C-1), 97.1 (C-2"), 109.3 (C-5), 111.4 (C-6), 115.6 (C-3), 136.9 (C-2), 141.4 (C-7), 154.0 (C-1"), 154.1 (C-4).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2927, 2848, 1673, 1489, 1436, 1378, 1348, 1274, 1230, 1152, 1058, 1015, 916, 883, 773, 728.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{17}O_3^+$ [(M+H)$^+$]:	ber.	221.1172
	gef.	221.1163

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.14 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)-prop-2-en-1-ol [(*E*)-192n]



(*E*)-**192n**
$C_{13}H_{16}O_2S$
M = 236.33 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 3,4-Dihydro-*2H*-pyran (1.1 g, 1.2 mL, 13 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.8M in *n*-Pentan, 8.0 mL, 14 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191n** (2.25 g, 14.8 mmol, 1.14 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 20:1 (1.7 L) → 10:1, 800 mL Vorlauf, 50 mL, #52–78) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192n** (2.05 g, 8.67 mmol, 67%) als gelbes Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.31–1.42 (m, 2H, H-4"), 1.71–1.76 (m, 2H, H-3"), 1.76–1.81 (m, 1H, OH), 2.05 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.1 Hz, 3H, H-1'), 3.63 (m_c, 2H, H-5"), 4.46 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.6 Hz, 1H, H-1), 4.77 (t, $^3J_{2",3"}$ = 3.8 Hz, 1H, H-2"), 6.75–6.78 (m, 1H, H-6), 6.86–6.89 (m, 3H, H-3, H-5, H-7).

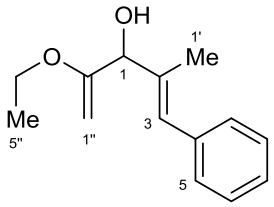
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.8 (C-1'), 29.8 (C-3"), 22.2 (C-4"), 65.9 (C-5"), 77.3 (C-1), 96.7 (C-2"), 120.0 (C-7)*, 124.6 (C-5)*, 126.6 (C-6), 127.1 (C-3), 136.1 (C-2), 141.1 (C-4), 153.7 (C-1").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2926, 2845, 1672, 1509, 1432, 1381, 1348, 1274, 1228, 1149, 1058, 915, 891, 853, 826, 773, 689.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{17}O_2S^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 237.0944
gef. 237.0946

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.15 (*E*)-4-Ethoxy-2-methyl-1-phenylpenta-1,4-dien-3-ol [(*E*)-192o]



(*E*)-**192o**
$C_{14}H_{18}O_2$
M = 218.30 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus Ethylvinylether (1.5 g, 2.0 mL, 21 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 13 mL, 22 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191o** (3.3 g, 23 mmol, 1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 20:1 (2 L) → 10:1, 1.2 L Vorlauf, 50 mL, #24–37) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**192o** (2.18 g, 9.99 mmol, 48%) als gelbes Öl.

R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

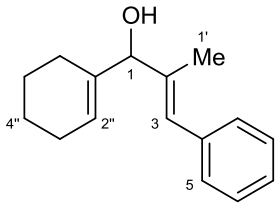
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.98 (t, $^3J_{5'',4''}$ = 7.0 Hz, 3H, H-5''), 1.83 (d, $^3J_{OH,1}$ = 5.2 Hz, 1H, OH), 1.90 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 3.41 (m_c, 2H, H-4''), 3.97 (d, $^2J_{1''A,1''B}$ = 2.1 Hz, 1H, H-1''A), 4.38 (d, $^2J_{1''B,1''A}$ = 2.1 Hz, 1H, H-1''B), 4.57 (d, $^3J_{1,OH}$ = 5.0 Hz, 1H, H-1), 6.70 (s, 1H, H-3), 7.02–7.07 (m, 1H, H-7), 7.14–7.19 (m, 2H, H-6), 7.26 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.0 Hz, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.0 (C-1'), 14.3 (C-5''), 63.1 (C-4''), 78.3 (C-1), 82.0 (C-1''), 126.7 (C-7), 127.3 (C-3), 128.4 (2C, C-6), 129.4 (2C, C-5), 138.3 (2C, C-2, C-4), 162.7 (C-2'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3208, 2980, 2878, 1621, 1490, 1442, 1377, 1357, 1286, 1230, 1156, 1115, 1081, 1047, 1012, 973, 939, 916, 869, 805, 753, 693.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	219.1380
	gef.	219.1375
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{17}O^+$ [$(M+H-H_2O)^+$]:	ber.	201.1274
	gef.	201.1272

3.8.2.16 (*E*)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-193a]



(*E*)-**193a**
$C_{16}H_{20}O$
M = 228.34 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 8 aus 1-Bromcyclohexen (1.0 g, 6.2 mmol, 1.0 Äquiv.), *t*BuLi (1.7M in *n*-Pentan, 4.0 mL, 6.8 mmol, 1.1 Äquiv.) und dem α,β-ungesättigten Aldehyd (*E*)-**191a** (1.0 g, 6.8 mmol, 1.1 Äquiv.). Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 50:1 (510 mL) → 20:1, 900 mL Vorlauf, 50 mL, #26–56) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**193a** (0.83 g, 3.6 mmol, 58%) als gelbes Öl.

R_f = 0.31 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.58–1.69 (m, 4H, H-4'', H-5''), 1.71 (d, $^3J_{OH,1}$ = 2.5 Hz, 1H, OH), 1.79 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 1.86–2.04 (m, 2H, H-6''), 2.08–2.15 (m, 2H, H-3''), 4.53 (s, 1H, H-1), 5.85–5.88 (m, 1H, H-2''), 6.63 (s, 1H, H-3), 7.21–7.26 (m, 1H, H-7), 7.30–7.38 (m, 4H, H-5, H-6).

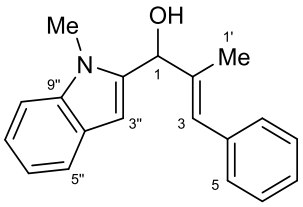
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.2 (C-1'), 22.7 (C-4'')*, 22.8 (C-5'')*, 24.4 (C-6''), 25.2 (C-3''), 81.2 (C-1), 123.9 (C-2''), 125.8 (C-3), 126.5 (C-7), 128.2 (2C, C-6), 129.1 (2C, C-5), 137.9 (C-1')**, 138.0 (C-4)**, 138.5 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2920, 2854, 1598, 1490, 1437, 1347, 1311, 1283, 1234, 1137, 1028, 976, 916, 839, 802, 747, 696.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}O^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	229.1587
	gef.	229.1216
HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}^+$ [$(M+H-H_2O)^+$]:	ber.	211.1481
	gef.	211.1476

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.2.17 (*E*)-2-Methyl-1-(1-methyl-1*H*-indol-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-194a]



(*E*)-**194a**
$C_{19}H_{19}NO$
M = 277.37 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von ZHU und ZHOU[158] wurde eine Lösung von *N*-Methylindol (0.92 g, 7.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und THF (12 mL) mit *n*BuLi (2.7M in Hexanfraktionen, 3.0 mL, 8.1 mmol, 1.2 Äquiv.) bei 0°C versetzt. Nach 1 h Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur wurde der α,β-ungesättigte Aldehyd (*E*)-**191a** (1.1 g, 7.5 mmol, 1.1 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (2 L) → 10:1, 900 mL Vorlauf, 50 mL, #46–63) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**194a** (1.45 g, 5.23 mmol, 75%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.26 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 110°C (*tert*-Butylmethylether).

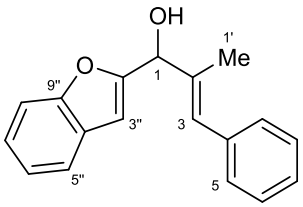
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.37 (d, $^3J_{OH,1}$ = 4.9 Hz, 1H, OH), 1.72 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 3.29 (s, 3H, NCH_3), 4.98 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.5 Hz, 1H, H-1), 6.45 (s, 1H, H-3''), 6.74 (s, 1H, H-3), 7.06–7.12 (m, 2H, H-7, H-8''), 7.17–7.29 (m, 6H, H-5, H-6, H-6'', H-7''), 7.69–7.24 (m, 1H, H-5'').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 15.6 (C-1'), 29.8 (NCH_3), 72.8 (C-1), 101.7 (C-3''), 109.4 (C-8''), 120.1 (C-6''), 121.2 (C-5''), 122.1 (C-7''), 126.3 (C-3), 126.9 (C-7), 128.3 (C-4''), 128.5 (2C, C-6), 129.4 (2C, C-5), 138.0 (C-4)*, 138.1 (C-2)*, 138.9 (C-9''), 140.1 (C-2'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3055, 3023, 2943, 1542, 1467, 1445, 1410, 1356, 1312, 1281, 1231, 1167, 1120, 1041, 976, 917, 889, 841, 787, 746, 726, 693.

HRMS (ESI) für $C_{19}H_{20}NO^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 278.1539
gef. 278.1543

3.8.2.18 (*E*)-1-(Benzofuran-2-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-194b]



(*E*)-**194b**
$C_{18}H_{16}O_2$
M = 264.32 g/mol

Eine Lösung von Benzofuran (0.42 g, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.) und THF (15 mL) wurde mit *n*BuLi (2.7M in Hexanfraktionen, 1.5 mL, 4.1 mmol, 1.2 Äquiv.) bei 0°C versetzt. Nach 1 h Rühren des Reaktionsgemisches bei Raumtemperatur wurde der α,β-ungesättigte Aldehyd (*E*)-**191a** (0.58 g, 4.0 mmol, 1.1 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktion wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Zugabe von gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 × 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 14 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 25 mL, #30–56) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**194b** (0.86 g, 3.3 mmol, 92%) als gelbes Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.95 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 2.33 (m_c, 1H, OH), 5.44 (d, $^3J_{1,OH}$ = 4.6 Hz, 1H, H-1), 6.72 (m_c, 1H, H-3"), 6.78–6.80 (m, 1H, H-3), 7.21–7.30 (m, 3H, H-6", H-7", H-7), 7.33–7.39 (m, 4H, H-5, H-6), 7.47–7.50 (m, 1H, H-8"), 7.55–7.58 (m, 1H, H-5").

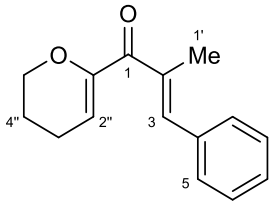
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.5 (C-1'), 74.2 (C-1), 103.2 (C-3"), 111.5 (C-8"), 121.2 (C-5"), 123.0 (C-6"), 124.0 (C-7"), 127.0 (C-7), 127.9 (C-3), 128.3 (3C, C-6, C-4") 129.2 (2C, C-5), 136.7 (C-2), 137.3 (C-4), 155.1 (C-9"), 157.8 (C-2").

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3325, 1598, 1490, 1451, 1380, 1295, 1251, 1168, 1127, 1042, 1008, 953, 920, 876, 855, 804, 741, 697.

HRMS (ESI) für $C_{18}H_{17}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 265.1223
gef. 265.1226

3.8.3 Darstellung der Divinylketone

3.8.3.1 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-on [(*E*)-183a]



(*E*)-**183a**
$C_{15}H_{16}O_2$
M = 228.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192a** (1.03 g, 4.47 mmol, 1.00 Äquiv.), Pyridin (3.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (2.36 g, 5.56 mmol, 1.24 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 1.5 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 13 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #39–66) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183a** (0.62 g, 2.7 mmol, 60%) als orangenes Öl.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 5:2).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.32 (m_c, 2H, H-4''), 1.70 (m_c, 2H, H-3''), 2.13 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 3.68 (t, $^3J_{5'',4''}$ = 5.6 Hz, 2H, H-5''), 5.72 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.3 Hz, 1H, H-2''), 6.99–7.05 (m, 1H, H-7), 7.07–7.12 (m, 2H, H-6), 7.18–7.22 (m, 2H, H-5), 7.47 (s, 1H, H-3).

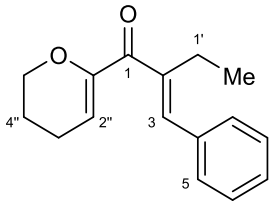
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.7 (C-1'), 20.8 (C-3''), 21.9 (C-4''), 66.0 (C-5''), 109.9 (C-2''), 127.9 (C-7), 128.6 (2C, C-6), 129.9 (2C, C-5), 136.6 (C-2)*, 136.7 (C-4)*, 139.0 (C-3), 152.6 (C-1''), 192.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2927, 2871, 1644, 1619, 1490, 1443, 1387, 1346, 1287, 1255, 1215, 1138, 1057, 1014, 966, 907, 848, 757, 692.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{17}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 229.1223
gef. 229.1219

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152a]

3.8.3.2 (*E*)-2-Benzyliden-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-butan-1-on [(*E*)-183b]



(*E*)-**183b**
$C_{16}H_{18}O_2$
M = 242.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192b** (0.80 g, 3.3 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.8 g, 4.2 mmol, 1.3 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (300 mL) → 20:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #13–39) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183b** (0.62 g, 2.6 mmol, 79%) als orangenen Feststoff.

R_f = 0.33 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 35°C (*tert*-Butylmethylether).

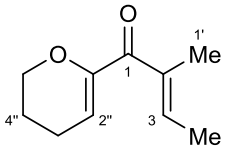
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.09 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.5 Hz, 3H, H-2'), 1.89–1.95 (m, 2H, H-4''), 2.26 (m_c, 2H, H-3''), 2.63 (q, $^3J_{1',2'}$ = 7.5 Hz, 2H, H-1'), 4.17 (m_c, 2H, H-5''), 5.86 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.3 Hz, 1H, H-2''), 7.10 (s, 1H, H-3), 7.30–7.34 (m, 1H, H-7), 7.34–7.42 (m, 4H, H-5, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 13.3 (C-2'), 21.1 (C-3''), 21.5 (C-1'), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 114.1 (C-2''), 128.3 (C-7), 128.6 (2C, C-6), 129.2 (2C, C-5), 136.0 (C-4), 137.3 (C-3), 142.6 (C-2), 152.1 (C-1''), 193.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2964, 2875, 1733, 1654, 1617, 1491, 1446, 1380, 1272, 1248, 1214, 1162, 1065, 1028, 928, 884, 806, 756, 699.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 243.1380
gef. 243.1374

3.8.3.3 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-but-2-en-1-on [(*E*)-183c]



(*E*)-**183c**
$C_{10}H_{14}O_2$
M = 166.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192c** (1.8 g, 11 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (5.7 g, 13 mmol, 1.2 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 23 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 10:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #19–37) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183c** (0.53 g, 3.2 mmol, 29%) als gelbes Öl.

R_f = 0.24 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.30 (m_c, 2H, H-4''), 1.43 (d, $^3J_{4,3}$ = 7.0 Hz, 3H, H-4), 1.67 (m_c, 2H, H-3''), 1.84 (s, 3H, H-1'), 3.64 (t, $^3J_{5'',4''}$ = 5.1 Hz, 2H, H-5''), 5.59 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.0 Hz, 1H, H-2''), 6.57 (m_c, 1H, H-3).

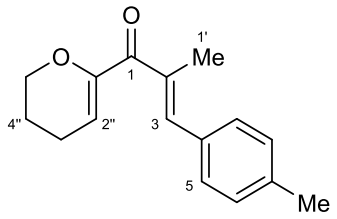
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 10.3 (C-1'), 12.2 (C-4), 18.7 (C-3''), 19.9 (C-4''), 63.9 (C-5''), 106.6 (C-2''), 134.9 (C-2), 135.4 (C-3), 150.8 (C-1''), 189.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2876, 2097, 1742, 1636, 1441, 1380, 1345, 1263, 1225, 1185, 1156, 1061, 1032, 984, 940, 919, 896, 810, 778, 732, 660.

HRMS (ESI) für $C_{10}H_{15}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 167.1067
gef. 167.1065

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152a]

3.8.3.4 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(4-methylphenyl)-prop-2-en-1-on [(*E*)-183d]



(*E*)-**183d**
$C_{16}H_{18}O_2$
M = 242.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192d** (1.5 g, 6.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (4.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.0 g, 7.1 mmol, 1.2 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:1 (500 mL) → 20:1, 1.3 L Vorlauf, 50 mL, #30–56) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183d** (0.91 g, 3.8 mmol, 62%) als gelbes Öl.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

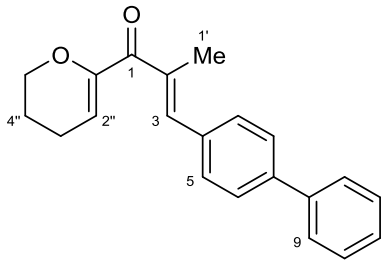
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.89–1.95 (m, 2H, H-4''), 2.13 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.25 (m_c, 2H, H-3''), 2.38 (s, 3H, 7-CH_3), 4.16 (m_c, 2H, H-5''), 5.79 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.1 Hz, 1H, H-2''), 7.21 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.0 Hz, 2H, H-6), 7.24 (s, 1H, H-3), 7.32 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.9 (C-1'), 21.0 (C-3''), 21.4 (7-CH_3), 21.8 (C-4''), 66.5 (C-5''), 112.8 (C-2''), 129.3 (2C, C-6), 129.8 (2C, C-5), 133.2 (C-4), 135.2 (C-2), 138.6 (C-7), 139.3 (C-3), 151.5 (C-1''), 193.9 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2922, 2869, 1644, 1620, 1509, 1442, 1387, 1346, 1286, 1255, 1215, 1184, 1138, 1056, 1013, 965, 905, 841, 812, 769, 743, 714.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 243.1380
gef. 243.1380

3.8.3.5 (*E*)-3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183e]



(*E*)-**183e**
$C_{21}H_{20}O_2$
M = 304.39 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192e** (0.86 g, 2.8 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.5 g, 3.5 mmol, 1.3 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 20 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (400 mL) → 50:1 (510 mL) → 20:1, 600 mL Vorlauf, 20 mL, #83–100) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183e** (0.25 g, 0.82 mmol, 29%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 91°C (*tert*-Butylmethylether).

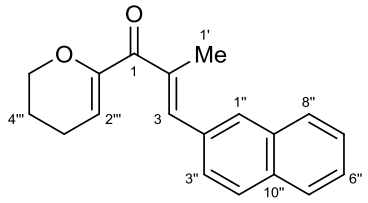
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.90–1.96 (m, 2H, H-4''), 2.19 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.72 (m_c, 2H, H-3''), 4.18 (m_c, 2H, H-5''), 5.83 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.1 Hz, 1H, H-2''), 7.29 (s, 1H, H-3), 7.35–7.40 (m, 1H, H-11), 7.44–7.48 (m, 2H, H-10), 7.48–7.52 (m, 2H, H-5), 7.61–7.66 (m, 4H, H-6, H-9).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.0 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 113.0 (C-2''), 127.2 (4C, C-6, C-9), 127.8 (C-11), 129.0 (2C, C-10), 130.3 (2C, C-5), 135.0 (C-4), 136.0 (C-2), 138.6 (C-3), 140.5 (C-8), 141.2 (C-7), 151.5 (C-1''), 193.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 1919, 1701, 1643, 1619, 1484, 1445, 1406, 1358, 1253, 1214, 1139, 1080, 1055, 1004, 968, 942, 912, 835, 759, 688.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{21}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 305.1536
gef. 305.1531

3.8.3.6 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-(naphthalen-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on [(*E*)-183f]



(*E*)-**183f**
$C_{19}H_{18}O_2$
M = 278.35 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192f** (1.0 g, 3.6 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.9 g, 4.5 mmol, 1.3 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 19 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 20:1, 1 L Vorlauf, 50 mL, #28–36) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183f** (0.29 g, 1.0 mmol, 28%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.49 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 66°C (*tert*-Butylmethylether).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.94 (m_c, 2H, H-4'''), 2.22 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 2.28 (m_c, 2H, H-3'''), 4.19 (t, $^3J_{5''',4'''}$ = 5.2 Hz, 2H, H-5'''), 5.87 (t, $^3J_{2''',3'''}$ = 4.7 Hz, 1H, H-2'''), 7.42 (s, 1H, H-3), 7.48–7.54 (m, 3H, H-3'', H-Ar), 7.82–7.86 (m, 3H, H-Ar), 7.88 (s, 1H, H-1'').

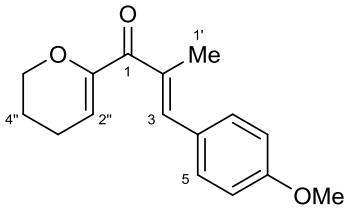
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.1 (C-3'''), 21.8 (C-4'''), 66.6 (C-5'''), 113.1 (C-2'''), 126.6 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.2 (C-3''), 127.8 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 129.4 (C-1''), 133.1 (C_{quart}), 133.3 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 136.3 (C-2), 139.1 (C-3), 151.6 (C-1'''), 193.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2933, 2879, 2099, 1636, 1618, 1440, 1396, 1339, 1301, 1252, 1214, 1187, 1136, 1058, 1015, 928, 907, 862, 813, 755, 694.

HRMS (ESI) für $C_{19}H_{19}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 279.1380
gef. 279.1381

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.7 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183g]



(*E*)-**183g**
$C_{16}H_{18}O_3$
M = 258.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192g** (0.50 g, 1.9 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (0.90 g, 2.1 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 23 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 20:1 (1.2 L) → 10:1, 600 mL Vorlauf, 20 mL, #56–86) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183g** (0.32 g, 1.2 mmol, 63%) als gelbes Öl.

R_f = 0.27 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

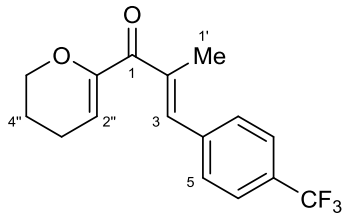
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.31–1.37 (m, 2H, H-4"), 1.72 (m_c, 2H, H-3"), 2.21 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 3.26 (s, 3H, OCH_3), 3.68–3.72 (m, 2H, H-5"), 5.72 (t, $^3J_{2",3"}$ = 4.2 Hz, 1H, H-2"), 6.71 (m_c, 2H, H-6), 7.21 (m_c, 2H, H-5), 7.54 (s, 1H, H-3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.7 (C-1'), 20.8 (C-3"), 22.0 (C-4"), 54.8 (OCH_3), 66.0 (C-5"), 109.3 (C-2"), 114.2 (2C, C-6), 129.2 (C-4), 131.7 (2C, C-5), 134.7 (C-2), 139.4 (C-3), 152.8 (C-1"), 160.1 (C-7), 192.3 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 1638, 1598, 1508, 1441, 1389, 1345, 1300, 1249, 1213, 1174, 1138, 1112, 1057, 1014, 966, 939, 904, 827, 768, 744, 719.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O_3^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 259.1329
gef. 259.1331

3.8.3.8 (*E*)-3-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183h]



(*E*)-**183h**
$C_{16}H_{15}F_3O_2$
M = 296.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192h** (0.72 g, 2.4 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.4 g, 3.3 mmol, 1.4 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 20:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #20–35) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183h** (0.41 g, 1.4 mmol, 58%) als gelben Feststoff.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.89–1.96 (m, 2H, H-4''), 2.12 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.24–2.30 (m, 2H, H-3''), 4.15–4.18 (m, 2H, H-5''), 5.86 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.2 Hz, 1H, H-2''), 7.20 (s, 1H, H-3), 7.49 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.64 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

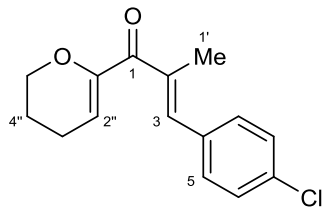
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.1 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 113.7 (C-2''), 124.1 (q, $^1J_{C,F}$ = 271 Hz, 7-CF_3), 125.5 (q, $^3J_{C,F}$ = 3.5 Hz, 2C, C-6), 129.7 (2C, C-5), 130.1 (q, $^2J_{C,F}$ = 32.3 Hz, C-7), 136.4 (C-3), 138.1 (C-2), 139.6 (C-4), 151.3 (C-1''), 193.3 (C-1).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –62.7 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2933, 1650, 1615, 1445, 1410, 1320, 1256, 1219, 1163, 1110, 1063, 1012, 966, 908, 843, 782, 745, 701.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{16}F_3O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 297.1097
gef. 297.1091

3.8.3.9 (*E*)-3-(4-Chlorphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183i]



(*E*)-**183i**
$C_{15}H_{15}ClO_2$
M = 262.73 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192i** (0.70 g, 2.6 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.5 g, 3.5 mmol, 1.3 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 12 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 19 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (100 mL) → 20:1 (1 L) → 10:1, 1 L Vorlauf, 50 mL, #23–35) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183i** (0.10 g, 0.38 mmol, 15%) als gelben Feststoff.

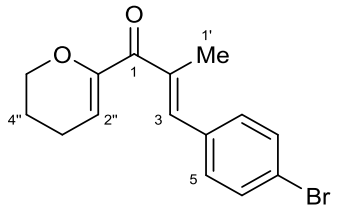
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.32 (m_c, 2H, H-4''), 1.70 (m_c, 2H, H-3''), 2.00 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 3.70 (t, $^3J_{5'',4''}$ = 5.2 Hz, 2H, H-5''), 5.72 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.3 Hz, 1H, H-2''), 6.85–6.89 (m, 2H, H-5), 7.02–7.04 (m, 2H, H-6), 7.25 (s, 1H, H-3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 14.6 (C-1'), 20.8 (C-3''), 21.9 (C-4''), 66.0 (C-5''), 110.1 (C-2''), 128.8 (2C, C-6), 131.1 (2C, C-5), 134.2 (C-7), 135.0 (C-4), 137.1 (C-2), 137.3 (C-3), 152.4 (C-1''), 192.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2927, 2871, 2086, 1905, 1647, 1619, 1488, 1442, 1388, 1346, 1282, 1253, 1219, 1138, 1085, 1057, 1009, 966, 907, 816, 781, 748, 727, 694.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}ClO_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 263.0833
gef. 263.0832

3.8.3.10 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183j]



(*E*)-**183j**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192j** (2.0 g, 6.5 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (4.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.0 g, 7.1 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #29–36) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183j** (0.96 g, 3.1 mmol, 48%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.22 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

Smp.: 42°C (Essigsäureethylester).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.89–1.94 (m, 2H, H-4''), 2.10 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 2.24–2.27 (m, 2H, H-3''), 4.15–4.17 (m, 2H, H-5''), 5.82 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.2 Hz, 1H, H-2''), 7.15 (s, 1H, H-3), 7.25–7.28 (m, 2H, H-5), 7.51–7.53 (m, 2H, H-6).

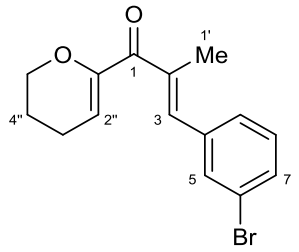
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.9 (C-1'), 21.0 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 113.3 (C-2''), 122.5 (C-7), 131.2 (2C, C-5), 131.8 (2C, C-6), 134.9 (C-4), 136.7 (C-2), 137.3 (C-3), 151.4 (C-1''), 193.5 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2944, 2876, 1636, 1618, 1251, 1215, 1057, 1005, 939, 908, 836, 809, 753.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0339

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.11 (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183k]



(*E*)-**183k**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192k** (2.0 g, 6.5 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (4.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.0 g, 7.1 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 11 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 500 mL Vorlauf, 20 mL, #20–35) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183k** (1.46 g, 4.75 mmol, 73%) als gelbes Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

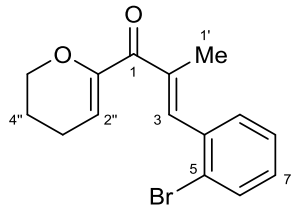
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.87–1.92 (m, 2H, H-4''), 2.09 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.22–2.26 (m, 2H, H-3''), 4.13–4.15 (m, 2H, H-5''), 5.81 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.2 Hz, 1H, H-2''), 7.11 (s, 1H, H-3), 7.24–7.25 (m, 1H, H-8), 7.29–7.31 (m, 1H, H-9), 7.42–7.44 (m, 1H, H-7), 7.51–7.52 (m, 1H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.9 (C-1'), 21.1 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 113.5 (C-2''), 122.6 (C-6), 128.1 (C-9), 130.1 (C-8), 131.2 (C-7), 132.4 (C-5), 136.7 (C-3), 137.3 (C-2), 138.1 (C-4), 151.3 (C-1''), 193.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2927, 2871, 1647, 1620, 1284, 1252, 1217, 1056, 1015, 907, 776, 681.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0331

3.8.3.12 (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183l]



(*E*)-**183l**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192l** (0.95 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.4 g, 3.4 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 13 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 100:0 (500 mL) → 9:1, 1 L Vorlauf, 20 mL, #31–48) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183l** (0.65 g, 2.1 mmol, 69%) als gelbes Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.90–1.95 (m, 2H, H-4''), 1.98 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.27–2.30 (m, 2H, H-3''), 4.17–4.19 (m, 2H, H-5''), 6.04 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.2 Hz, 1H, H-2''), 7.17–7.20 (m, 1H, H-7), 7.25 (d, $^4J_{3,1'}$ = 1.4 Hz, 1H, H-3), 7.32–7.34 (m, 2H, H-8, H-9), 7.62–7.63 (m, 1H, H-6).

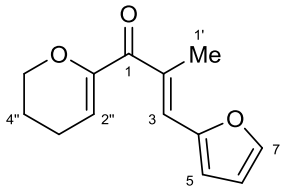
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.6 (C-1'), 21.2 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.6 (C-5''), 114.6 (C-2''), 124.4 (C-4)*, 127.3 (C-8)**, 129.6 (C-7), 130.6 (C-9)**, 132.9 (C-6), 136.4 (C-5)*, 137.2 (C-2), 137.5 (C-3), 151.1 (C-1''), 193.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2923, 1646, 1622, 1251, 1059, 1015, 909, 753, 727.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0339

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.13 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(furan-2-yl)-2-methylprop-2-en-1-on [(*E*)-183m]



(*E*)-**183m**
$C_{13}H_{14}O_3$
M = 218.25 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192m** (4.0 g, 18 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (13.5 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (9.6 g, 23 mmol, 1.3 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 3 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 17 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 20:1, 1.7 L Vorlauf, 100 mL, #26–39) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183m** (1.9 g, 8.7 mmol, 48%) als rotes Öl.

R_f = 0.36 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.87–1.94 (m, 2H, H-4''), 2.19 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 2.23 (m_c, 2H, H-3''), 4.15 (m_c, 2H, H-5''), 5.71 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.1 Hz, 1H, H-2''), 6.51 (dd, $^3J_{6,5}$ = 3.6 Hz, $^3J_{6,7}$ = 1.8 Hz, 1H, H-6), 6.63 (d, $^3J_{5,6}$ = 3.6 Hz, 1H, H-5), 7.17 (s, 1H, H-3), 7.54 (d, $^3J_{7,6}$ = 1.7 Hz, 1H, H-7).

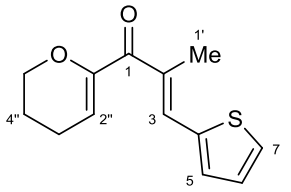
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.8 (C-1'), 20.9 (C-3''), 21.7 (C-4''), 66.5 (C-5''), 111.8 (C-2''), 112.3 (C-7), 114.7 (C-5), 127.1 (C-3), 132.7 (C-2), 144.1 (C-6), 151.5 (C-1''), 152.0 (C-4), 192.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 1611, 1473, 1443, 1386, 1346, 1261, 1225, 1206, 1179, 1152, 1126, 1055, 1016, 919, 882, 809, 739, 697.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{15}O_3^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	219.1016
	gef.	219.1013

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.14 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)-prop-2-en-1-on [(*E*)-183n]



(*E*)-**183n**
$C_{13}H_{14}O_2S$
M = 234.31 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192n** (1.8 g, 7.6 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (6.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.3 g, 7.8 mmol, 1.0 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 3 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (200 mL) → 20:1 (840 mL) → 10:1, 700 mL Vorlauf, 50 mL, #20–30) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183n** (1.15 g, 4.91 mmol, 65%) als rotes Öl.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 1.27–1.33 (m, 2H, H-4''), 1.67 (m_c, 2H, H-3''), 2.28 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 3.65 (m_c, 2H, H-5''), 5.67 (t, $^3J_{2'',3''}$ = 4.1 Hz, 1H, H-2''), 6.67 (dd, $^3J_{6,5}$ = 5.2 Hz, $^3J_{6,7}$ = 4.2 Hz, 1H, H-6)*, 6.89–6.91 (m, 2H, H-5, H-7*), 7.73–7.75 (m, 1H, H-3).

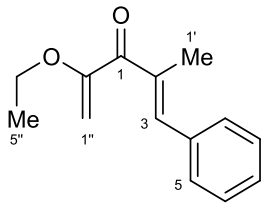
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 15.1 (C-1'), 20.7 (C-3''), 21.9 (C-4''), 66.0 (C-5''), 109.3 (C-2''), 127.4 (C-6)*, 129.1 (C-7)*, 131.4 (C-5), 132.4 (C-3), 133.4 (C-2), 140.1 (C-4), 152.7 (C-1''), 191.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2928, 1630, 1599, 1417, 1385, 1340, 1264, 1230, 1204, 1131, 1053, 1013, 966, 902, 856, 744, 702.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{15}O_2S^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 235.0787
gef. 235.0784

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.15 (*E*)-4-Ethoxy-2-methyl-1-phenylpenta-1,4-dien-3-ol [(*E*)-183o]



(*E*)-**183o**
$C_{14}H_{16}O_2$
M = 216.28 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**192o** (2.09 g, 9.57 mmol, 1.00 Äquiv.), Pyridin (8.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (4.86 g, 11.5 mmol, 1.20 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 18 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (500 mL) → 20:1, 1.2 L Vorlauf, 50 mL, #5–19) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**183o** (1.5 g, 6.9 mmol, 72%) als gelbes Öl.

R_f = 0.5 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.41 (t, $^3J_{5",4"}$ = 7.0 Hz, 3H, H-5"), 2.14 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 3.90 (q, $^3J_{4",5"}$ = 7.0 Hz, 2H, H-4"), 4.62 (d, $^2J_{1"A,1"B}$ = 2.6 Hz, 1H, H-1"A), 4.82 (d, $^2J_{1"B,1"A}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1"B), 7.31–7.36 (m, 1H, H-7), 3.39–7.45 (m, 5H, H-3, H-5, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.2 (C-1'), 14.4 (C-5"), 63.9 (C-4"), 92.5 (C-1"), 128.6 (2C, C-5)*, 128.7 (C-7), 129.9 (2C, C-6)*, 135.9 (C-2)**, 136.0 (C-4)**, 141.4 (C-3), 158.5 (C-2"), 194.5 (C-1).

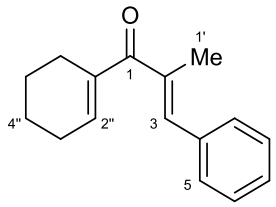
IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2979, 1653, 1602, 1490, 1442, 1381, 1289, 1188, 1114, 1050, 974, 927, 825, 766, 738, 694.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{17}O_2^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	217.1223
	gef.	217.1215

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[225]

[225] C. Bee, E. Leclerec, M. A. Tius, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4927–4930.

3.8.3.16 (*E*)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-on [(*E*)-195a]



(*E*)-**195a**
$C_{16}H_{18}O$
M = 226.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**193a** (0.70 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.4 g, 3.3 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 20 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 100:0 (400 mL) → 20:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #6–27) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**195a** (0.64 g, 2.8 mmol, 90%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.76 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 45°C (*tert*-Butylmethylether).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.70 (m_c, 4H, H-4", H-5"), 2.12 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.23–2.29 (m, 2H, H-3"), 2.33–2.38 (m, 2H, H-6"), 6.61–6.65 (m, 1H, H-2"), 7.02–7.04 (m, 1H, H-3), 7.29–7.34 (m, 1H, H-7), 7.38–7.41 (m, 4H, H-5, H-6).

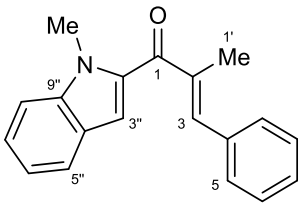
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.9 (C-4")*, 22.2 (C-5")*, 24.5 (C-6"), 26.1 (C-3"), 128.1 (C-7), 128.5 (2C, C-6), 129.6 (2C, C-5), 136.3 (C-2)**, 137.1 (C-4)**, 137.7 (C-3), 138.6 (C-1"), 140.7 (C-2"), 201.1 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2921, 1620, 1573, 1489, 1436, 1369, 1317, 1309, 1268, 1230, 1180, 1122, 1076, 1049, 1005, 964, 930, 886, 839, 767, 750, 722, 695.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}O^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 227.1430
gef. 227.1430

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

3.8.3.17 (*E*)-2-Methyl-1-(1-methyl-1*H*-indol-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on [(*E*)-196a]



(*E*)-**196a**
$C_{19}H_{17}NO$
M = 275.35 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**194a** (1.2 g, 4.3 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (2.0 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (2.1 g, 5.0 mmol, 1.2 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 500 mL Vorlauf, 25 mL, #10–15) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**196a** (0.75 g, 2.7 mmol, 63%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.70 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 68°C (*tert*-Butylmethylether).

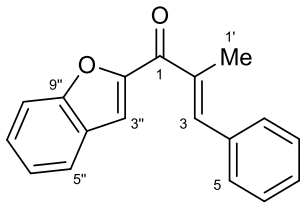
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.31 (s, 3H, H-1'), 4.10 (s, 3H, NCH_3), 7.10 (s, 1H, H-3''), 7.15–7.21 (m, 1H, H-6''), 7.33–7.50 (m, 7H, H-5, H-6, H-7, H-7'', H-8''), 7.50–7.53 (s_{br}, 1H, H-3), 7.68–7.71 (m, 1H, H-5'').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.7 (C-1'), 31.9 (NCH_3), 110.4 (C-8''), 113.1 (C-3'), 120.8 (C-6''), 122.9 (C-5''), 125.6 (C-7''), 126.0 (C-4''), 128.60 (C-7), 128.64 (2C, C-6), 129.9 (2C, C-5), 135.5 (C-2''), 136.1 (C-4)*, 138.4 (C-2)*, 140.3 (C-9''), 140.8 (C-3), 191.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2111, 1919, 1606, 1504, 1450, 1371, 1318, 1244, 1206, 1168, 1149, 1117, 1035, 1010, 925, 887, 853, 811, 759, 731, 691.

HRMS (ESI) für $C_{19}H_{18}NO^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 276.1383
gef. 276.1381

3.8.3.18 (*E*)-1-(Benzofuran-2-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-on [(*E*)-196b]



(*E*)-**196b**
$C_{18}H_{14}O_2$
M = 262.31 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 9 aus dem Diallylalkohol (*E*)-**194b** (0.79 g, 3.0 mmol, 1.0 Äquiv.), Pyridin (1.2 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.2 g, 3.3 mmol, 1.1 Äquiv.) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel (6 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (210 mL) → 10:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #5–7) lieferte die Titelverbindung (*E*)-**196b** (0.62 g, 2.2 mmol, 69%) als gelbes Öl.

R_f = 0.57 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.30 (d, $^4J_{1',3}$ = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 7.30–7.35 (m, 1H, H-6''), 7.35–7.40 (m, 1H, H-7''), 7.42–7.51 (m, 6H, H-5, H-6, H-7, H-3''), 7.61–7.65 (m, 2H, H-3, H-8''), 7.70–7.73 (m, 1H, H-5'').

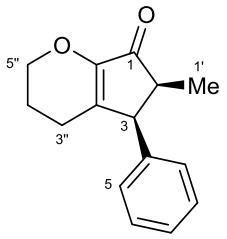
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.7 (C-1'), 112.6 (C-8''), 115.5 (C-3''), 123.2 (C-5''), 124.0 (C-6''), 127.1 (C-4''), 128.1 (C-7), 128.7 (2C, C-6), 128.9 (C-7''), 129.9 (2C, C-5), 135.9 (C-4), 136.9 (C-2), 140.6 (C-3), 152.2 (C-2''), 156.0 (C-9''), 187.1 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1625, 1544, 1488, 1439, 1386, 1359, 1326, 1286, 1211, 1176, 1127, 1074, 1020, 954, 927, 901, 890, 849, 795, 741, 688.

HRMS (ESI) für $C_{18}H_{15}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 263.1067
gef. 263.1070

3.9 Borankatalysierte NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketonen

3.9.1 (5*S*,6*S*)-6-Methyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184a]



(5*S*,6*S*)-**184a**
$C_{15}H_{16}O_2$
M = 228.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183a** (28.0 mg, 0.123 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 88:12) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (100 mL) → 6:1, 100 mL Vorlauf, 6 mL, #19–55) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184a** (25.9 mg, 113 µmol, 92%, d.r. (*cis*:*trans*) = 75:25) als weißen Feststoff. Eine Diastereomerenanreicherung gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 50:1) lieferte (5*S*,6*S*)-**184a** (14 mg, 61 µmol, 50%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 90% *ee*) als weißen Feststoff und (5*S*,6*R*)-**184a** (3.4 mg, 15 µmol, 12%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95, 90% *ee*) als farbloses Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls (siehe Anhang A1.8) bestimmt. Die Kristallisation hierfür erfolgte aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Heptan und *i*-PrOH.

R_f = 0.08 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

Smp.: 79°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.89–2.03 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.22 (m, 2H, H-3''), 2.75 (m_c, 1H, H-2), 4.01 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.7 Hz, 1H, H-3), 4.19 (m_c, 2H, H-5''), 7.02 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.0 Hz, 2H, H-5), 7.23–7.27 (m, 1H, H-7), 7.28–7.33 (m, 2H, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.4 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.4 (C-2), 49.0 (C-3), 67.2 (C-5''), 127.2 (C-7), 128.6 (2C, C-6), 129.0 (2C, C-5), 138.8 (C-4), 144.9 (C-2''), 151.7 (C-1''), 203.0 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 3061, 2926, 2867, 1700, 1650, 1491, 1452, 1436, 1397, 1365, 1338, 1313, 1288, 1214, 1163, 1137, 1094, 1067, 1045, 978, 952, 901, 864, 805, 752, 700.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{17}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 229.1223
gef. 229.1226

$[\alpha]_D^{20}$ = –35° (c = 1.08, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 90% *ee*), Lit.[156]: $[\alpha]_D^{23}$ = +36.8° (c = 0.10, $CHCl_3$, 92% *ee* für (5*R*,6*R*)-**184a**).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 36.8 min [(5*S*,6*S*)-**184a**], t_R = 77.0 min [(5*R*,6*R*)-**184a**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152a]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184a**:*
R_f = 0.10 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 6:1).

^1H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.27 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.10 (m_c, 2H, H-3''), 2.25 (m_c, 1H, H-2), 3.33–3.56 (m, 1H, H-3), 4.12–4.19 (m, 2H, H-5''), 7.12–7.15 (m, 2H, H-5), 7.26–7.29 (m, 1H, H-7), 7.31–7.37 (m, 2H, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 49.5 (C-2), 53.4 (C-3), 67.1 (C-5''), 127.3 (C-7), 127.5 (2C, C-5), 129.1 (2C, C-6), 141.3 (C-4), 145.3 (C-2''), 150.9 (C-1''), 202.7 (C-1).

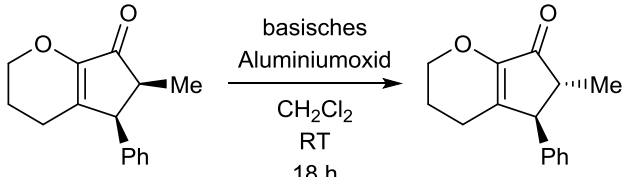
HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 52.1 min [(5*R*,6*S*)-**184a**], t_R = 58.7 min [(5*S*,6*R*)-**184a**].

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.01 ppm [(5*S*,6*S*)-**184a**] und 3.33–3.56 ppm [(5*S*,6*R*)-**184a**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184a**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183a** (30.0 mg, 131 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.4 mg, 6.6 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 93:7) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.5 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1, 6 mL, #9–31) lieferte *rac*-**184a** (28.0 mg, 123 µmol, 94%, d.r. (*cis*:*trans*) = 93:7) als weißen Feststoff.

*Epimerisierung von (5S,6S)-**184a**:*

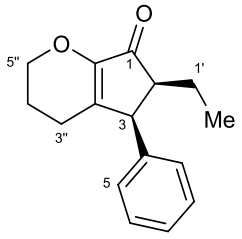


(5*S*,6*S*)-**$184a**
90% *ee*
cis:*trans* > 95:5

(5*S*,6*R*)-**$184a**
90% *ee*
cis:*trans* = 9:91

In Anlehnung an eine Vorschrift von RUEPING[153] wurden das Cyclopent-2-en-1-on (5*S*,6*S*)-**184a** (10 mg, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 90% *ee*) und basisches Aluminiumoxid (50 mg, MP EcoChrom™, Aktivität I) in einem 5-mL-Gewindeglas vorgelegt und in CH_2Cl_2 (1 mL) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine Filtration der Suspension über Kieselgel lieferte das Diastereomer (5*S*,6*R*)-**184a** (7 mg, d.r. (*trans*:*cis*) = 91:9, 90% *ee*) ohne Verlust des Enantiomerenüberschusses.

3.9.2 (5*S*,6*S*)-6-Ethyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184b]



(5*S*,6*S*)-**184b**
$C_{16}H_{18}O_2$
M = 242.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183b** (30.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 63:37) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL) lieferte die

Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184b** (#34–54, 12.6 mg, 52.0 µmol, 42%, d.r. (*cis*:*trans*) = 87:13, 79% *ee*) als weißen Feststoff und (5*S*,6*R*)-**184b** (#24–33, 9.8 mg, 40 µmol, 32%, d.r. (*cis*:*trans*) = 15:85, 78% *ee*) als weißen Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.22 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 70°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.73 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-2'), 0.83–0.93 (m, 1H, H-1'A), 1.58–1.67 (m, 1H, H-1'B), 1.83–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.03–2.20 (m, 2H, H-3''), 2.48–2.54 (m, 1H, H-2), 4.01 (m_c, 1H, H-3), 4.11–4.21 (m, 2H, H-5''), 7.05–7.08 (m, 2H, H-5), 7.23–7.26 (m, 1H, H-7), 7.27–7.34 (m, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.5 (C-2'), 20.2 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.5 (C-3''), 48.7 (C-3), 51.1 (C-2), 67.2 (C-5''), 127.3 (C-7), 128.5 (2C, C-6), 129.1 (2C, C-5), 138.7 (C-4), 145.2 (C-2''), 151.4 (C-1''), 202.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2961, 2929, 2868, 1697, 1647, 1488, 1449, 1397, 1339, 1298, 1270, 1216, 1189, 1158, 1106, 1050, 1017, 967, 910, 884, 769, 746, 702.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 243.1380
gef. 243.1383

$[\alpha]_D^{20}$ = +41° (c = 0.61, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) = 87:13, 79% *ee*), Lit.[153]: $[\alpha]_D^{23}$ = +35° (c = 0.10, $CHCl_3$, 92% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 20.8 min [(5*S*,6*S*)-**184b**], t_R = 45.6 min [(5*R*,6*R*)-**184b**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[153]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184b**:*
R_f = 0.27 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.97 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-2'), 1.57–1.67 (m, 1H, H-1'A), 1.83–1.99 (m, 3H, H-1'B, H-4''), 1.99–2.16 (m, 2H, H-3''), 2.22–2.26 (m, 1H, H-2), 3.47 (m_c, 1H, H-3), 4.10–4.16 (m, 2H, H-5''), 7.12–7.15 (m, 2H, H-5), 7.23–7.26 (m, 1H, H-7), 7.30–7.35 (m, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.5 (C-2'), 21.7 (C-4''), 22.8 (C-3''), 24.2 (C-1'), 50.8 (C-3), 55.5 (C-2), 67.0 (C-5''), 127.2 (C-7), 127.5 (2C, C-5), 129.1 (2C, C-6), 141.9 (C-4), 146.2 (C-2''), 151.0 (C-1''), 202.4 (C-1).

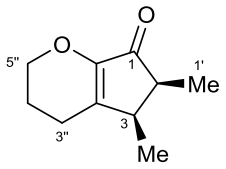
HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 30.3 min [(5*R*,6*S*)-**184b**], t_R = 36.5 min [(5*S*,6*R*)-**184b**].

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.01 ppm [(5*S*,6*S*)-**184b**] und 3.47 ppm [(5*S*,6*R*)-**184b**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184b**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183b** (30.0 mg, 131 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.4 mg, 6.6 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 93:7) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte *cis*-**184b** (#20–32, 18.9 mg, 78.0 µmol, 63%, d.r. (*cis*:*trans*) = 86:14) als weißen Feststoff und *trans*-**184b** (#14–19, 2.0 mg, 8.3 µmol, 6%, d.r. (*cis*:*trans*) = 14:86) als farbloses Öl.

3.9.3 (5*R*,6*S*)-5,6-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*R*,6*S*)-184c]



(5*R*,6*S*)-**184c**
$C_{10}H_{14}O_2$
M = 166.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183c** (28.0 mg, 168 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.8 mg, 4.1 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit

von 9 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 57:43) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (400 mL) → 3:1, 6 mL, #21–47) lieferte die Titelverbindung (5*R*,6*S*)-**184c** (24.0 mg, 144 µmol, 86%, d.r. (*cis*:*trans*) = 56:44, 83% *ee* für (5*R*,6*S*)-**184c**, 86% *ee* für (5*R*,6*R*)-**184c**) als gelbes Öl in einer untrennbaren Mischung der Diastereomere. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*R*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.05 (d, $^3J_{4,3}$ = 7.2 Hz, 3H, H-4), 1.10 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 1.93–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.19 (m, 1H, H-3''A), 2.41–2.45 (m, 1H, H-3''B), 2.50 (m_c, 1H, H-3), 2.82 (m_c, 1H, H-2), 4.00–4.04 (m, 1H, H-5''A), 4.13–4.18 (m, 1H, H-5''B).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.3 (C-4), 14.9 (C-1'), 21.7 (C-3'')*, 22.1 (C-4'')*, 36.2 (C-2), 42.3 (C-3), 66.9 (C-5''), 148.7 (C-2''), 149.7 (C-1'')**, 203.3 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2932, 2885, 1700, 1651, 1623, 1490, 1451, 1398, 1370, 1338, 1282, 1238, 1209, 1135, 1106, 1040, 1026, 979, 947, 927, 882, 816, 763, 737, 701.

HRMS (ESI) für $C_{10}H_{15}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 167.1067
gef. 167.1066

$[\alpha]_D^{20}$ = +5° (c = 0.59, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) = 56:44, 83% *ee*), Lit.[156]: $[\alpha]_D^{23}$ = –22.1° (c = 0.23, $CHCl_3$, 88% *ee* für (5*S*,6*R*)-**184c**).

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98.5:1.5, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 31.1 min [(5*S*,6*R*)-**184c**], t_R = 35.4 min [(5*R*,6*S*)-**184c**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152a]

*Ausgewählte analytische Daten für (5R,6R)-**184c**:*
R_f = 0.12 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.17 (d, $^3J_{4,3}$ = 6.9 Hz, 3H, H-4), 1.18 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.3 Hz, 3H, H-1'), 1.89 (m_c, 1H, H-3), 1.93–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.19–2.24 (m, 1H, H-3''A), 2.24–2.29 (m, 1H, H-2), 2.37–2.41 (m, 1H, H-3''B), 4.04–4.13 (m, 2H, H-5'').

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.8 (C-4), 18.0 (C-1'), 21.7 (C-3")*, 22.1 (C-4")*, 41.4 (C-2), 47.5 (C-3), 66.8 (C-5"), 147.5 (C-2"), 149.9 (C-1")**, 202.3 (C-1).

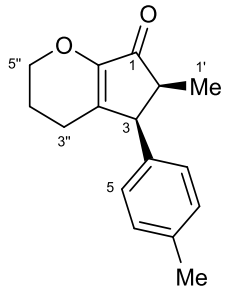
HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98.5:1.5, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 24.6 min [(5*S*,6*S*)-**184c**], t_R = 28.8 min [(5*R*,6*R*)-**184c**].

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basislinengetrennten Signale der Protonen (H-1' und H-4) bei 1.10 ppm [(5*R*,6*S*)-**184c**] und 1.17 ppm [(5*R*,6*R*)-**184c**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184c**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183c** (30.0 mg, 180 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 4.6 mg, 9.0 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 9 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 50:50) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (100 mL) → 6:1, 6 mL, #37–69) lieferte *rac*-**184c** (19.0 mg, 114 µmol, 63%, d.r. (*cis*:*trans*) = 51:49) als gelbes Öl. Eine Anreicherung eines Diastereomeres durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 50:1) lieferte *trans*-**184c** (10 mg, 60 µmol, 33%, d.r. (*cis*:*trans*) = 32:68) als gelbes Öl.

3.9.4 (5*S*,6*S*)-6-Methyl-5-(4-methylphenyl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184d]



(5*S*,6*S*)-**184d**
$C_{16}H_{18}O_2$
M = 242.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183d** (30.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 91:9) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1,

6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184d** (#22–36, 23.1 mg, 95.3 µmol, 77%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 93% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184d** (#16–21, 4.0 mg, 17 µmol, 14%, d.r. (*cis*:*trans*) = 15:85) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.2 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.01 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.20 (m, 2H, H-3''), 2.32 (s, 3H, 7-CH_3), 2.72 (m_c, 1H, H-2), 3.97 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.4 Hz, 1H, H-3), 4.17 (m_c, 2H, H-5''), 6.90 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.4 Hz, 2H, H-5), 7.11 (d, $^3J_{6,5}$ = 7.5 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.1 (7-CH_3), 21.8 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.4 (C-2), 48.6 (C-3), 67.2 (C-5''), 128.9 (2C, C-5), 129.3 (2C, C-6), 135.6 (C-4), 136.9 (C-7), 145.2 (C-2''), 151.6 (C-1''), 203.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2874, 1702, 1646, 1510, 1449, 1400, 1372, 1286, 1212, 1137, 1096, 1045, 980, 950, 902, 809, 763, 730.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 243.1380
gef. 243.1373

$[\alpha]_D^{20}$ = –27° (c = 2.11, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 93% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 90:10, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 16.5 min [(5*S*,6*S*)-**184d**], t_R = 23.7 min [(5*R*,6*R*)-**184d**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[163]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184d**:*
R_f = 0.15 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.25 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.3 Hz, 3H, H-1'), 1.87–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.07–2.13 (m, 2H, H-3''), 2.20–2.27 (m, 1H, H-2), 2.34 (s, 3H, 7-CH_3), 3.30 (m_c, 1H, H-3), 4.15 (m_c, 2H, H-5''), 7.02 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.15 (d, $^3J_{6,5}$ = 7.8 Hz, 2H, H-6).

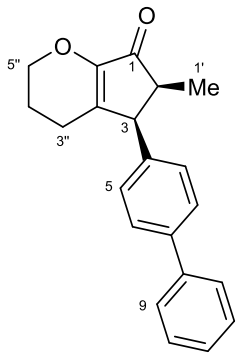
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.2 (7-CH_3), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 49.5 (C-2), 53.0 (C-3), 67.0 (C-5''), 127.4 (2C, C-5), 129.8 (2C, C-6), 137.0 (C-7), 138.2 (C-4), 145.5 (C-2''), 150.8 (C-1''), 202.8 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.97 ppm [(5*S*,6*S*)-**184d**] und 3.30 ppm [(5*S*,6*R*)-**184d**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184d**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183d** (30.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.0 mg, 5.8 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 82:18) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte *cis*-**184d** (#20–36, 22 mg, 91 µmol, 73%, d.r. (*cis*:*trans*) = 94:6) als gelbes Öl und *trans*-**184d** (#14–19, 4.7 mg, 19 µmol, 15%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl.

3.9.5 (5*S*,6*S*)-5-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta-[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6S)-184e]



(5*S*,6*S*)-**184e**
$C_{21}H_{20}O_2$
M = 304.39 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183e** (37.0 mg, 122 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 77:23) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #22–33, #34–48) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184e** (24.9 mg, 81.8 µmol, 67%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 86% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184e** (5.7 mg, 19 µmol, 16%, d.r. (*cis*:*trans*) = 15:85, 82% *ee*) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte

durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.18 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 60°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.65 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.82–1.95 (m, 2H, H-4''), 2.06–2.19 (m, 2H, H-3''), 2.65–2.73 (m, 1H, H-2), 3.96 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.0 Hz, 1H, H-3), 4.11 (m_c, 2H, H-5''), 7.00 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.8 Hz, 2H, H-5), 7.22–7.26 (m, 1H, H-11), 7.31–7.36 (m, 2H, H-10), 7.43–7.46 (m, 2H, H-6), 7.46–7.50 (m, 2H, H-9).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.5 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.7 (C-3''), 43.5 (C-2), 48.7 (C-3), 67.2 (C-5''), 127.1 (2C, C-9), 127.3 (2C, C-6), 127.5 (C-11), 128.9 (2C, C-10), 129.4 (2C, C-5), 137.8 (C-4), 140.1 (C-7), 140.7 (C-8), 144.9 (C-2''), 151.8 (C-1''), 203.0 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2928, 2873, 1702, 1644, 1520, 1485, 1448, 1402, 1269, 1137, 1045, 1006, 979, 950, 902, 845, 763, 734, 696.

HRMS (ESI) für $C_{21}H_{21}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 305.1536
gef. 305.1532

$[\alpha]_D^{20}$ = 12° (c = 2.67, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 86% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralpak ID, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 80:20, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 15.7 min [(5*S*,6*S*)-**184e**], t_R = 21.1 min [(5*R*,6*R*)-**184e**].

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184e**:*
R_f = 0.12 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.20 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 1.82–1.90 (m, 2H, H-4''), 2.02–2.08 (m, 2H, H-3''), 2.20 (qd, $^3J_{2,1'}$ = 7.4 Hz, $^3J_{2,3}$ = 2.2 Hz, 1H, H-2), 3.29 (m_c, 1H, H-3), 4.05–4.10 (m, 2H, H-5''), 7.11 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 2H, H-5), 7.22–7.28 (m, 1H, H-11), 7.32–7.37 (m, 2H, H-10), 7.45–7.50 (m, 4H, H-6, H-9).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.1 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 49.4 (C-2), 53.0 (C-3), 67.1 (C-5''), 127.1 (2C, C-9), 127.5 (C-11), 127.8 (2C, C-5)*, 127.9 (2C, C-6)*, 128.9 (2C, C-10), 140.4 (2C, C-4, C-7), 140.8 (C-8), 145.2 (C-2''), 150.9 (C-1''), 202.6 (C-1).

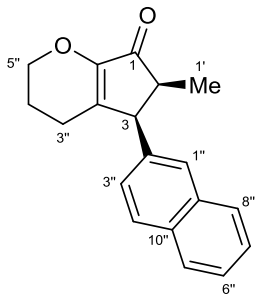
HPLC (Daicel Chiralpak ID, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 80:20, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 16.4 min [(5*S*,6*R*)-**184e**], t_R = 17.3 min [(5*R*,6*S*)-**184e**].

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.96 ppm [(5*S*,6*S*)-**184e**] und 3.29 ppm [(5*S*,6*R*)-**184e**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184e**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183e** (30 mg, 99 µmol, 1.0 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.5 mg, 4.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 75:25) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.5 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1, 6 mL, #14–50) lieferte *rac*-**184e** (29 mg, 95 µmol, 96%, d.r. (*cis*:*trans*) = 77:23) als gelben Feststoff.

3.9.6 (5*S*,6*S*)-6-Methyl-5-(naphth-2-yl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184f]



(5*S*,6*S*)-**184f**
$C_{19}H_{18}O_2$
M = 278.35 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183f** (34.0 mg, 122 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 91:9) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #26–34, #35–50) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184f** (29.2 mg, 105 µmol, 86%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 85% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184f** (3.4 mg, 12 µmol, 10%, d.r.

(*cis*:*trans*) = 7:93) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.11 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.72 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.91–2.05 (m, 2H, H-4''), 2.14–2.25 (m, 2H, H-3''), 2.83 (m_c, 1H, H-2), 4.17–4.19 (m, 1H, H-3), 4.19–4.27 (m, 2H, H-5''), 7.11 (d, $^3J_{3''',4'''}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3'''), 7.44–7.51 (m, 2H, H-Ar), 7.51–7.56 (s_{br}, 1H, H-1'''), 7.77–7.81 (m, 2H, H-4''', H-Ar), 7.81–7.85 (m, 1H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.7 (C-3''), 43.5 (C-2), 49.2 (C-3), 67.2 (C-5''), 126.0 (C-Ar), 126.4 (2C, C-3''', C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.8 (2C, C-1''', C-Ar), 128.2 (C-Ar), 132.7 (C-10'''), 133.5 (C-9'''), 136.3 (C-2'''), 144.9 (C-2''), 151.8 (C-1''), 203.0 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2928, 2872, 1702, 1647, 1598, 1506, 1450, 1399, 1370, 1285, 1215, 1137, 1094, 1045, 982, 955, 911, 858, 819, 728.

HRMS (ESI) für $C_{19}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 279.1380
gef. 279.1384

$[\alpha]_D^{20}$ = +5° (c = 3.00, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 85% *ee*), Lit.[153]: $[\alpha]_D^{25}$ = +7° (c = 0.10, $CHCl_3$, 88% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 34.9 min [(5*S*,6*S*)-**184f**], t_R = 48.8 min [(5*R*,6*R*)-**184f**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[153]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184f**:*
R_f = 0.20 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.31 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 1.92–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.05–2.17 (m, 2H, H-3''), 2.36 (m_c, 1H, H-2), 3.52 (m_c, 1H, H-3), 4.16–4.20 (m, 2H, H-5''), 7.20 (dd, $^3J_{H,H}$ = 8.4 Hz, $^4J_{H,H}$ = 1.9 Hz, 1H, H-Ar), 7.45–7.52 (m, 2H, H-Ar), 7.64 (s_{br}, 1H, H-Ar), 7.77–7.85 (m, 3H, H-Ar).

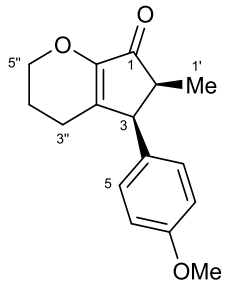
$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 49.3 (C-2), 53.5 (C-3), 67.1 (C-5''), 124.9 (C-Ar), 126.0 (C-Ar), 126.56 (C-Ar), 126.64 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 132.8 (C_{quart}), 133.6 (C_{quart}), 138.6 (C-2'''), 145.3 (C-2''), 151.1 (C-1''), 202.6 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-2 und H-3) bei 2.83 ppm [(5*S*,6*S*)-**184f**] und 3.52 ppm [(5*S*,6*R*)-**184f**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184f**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183f** (33.0 mg, 119 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.0 mg, 5.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 89:11) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #23–31, #32–48) lieferte *cis*-**184f** (30.2 mg, 108 µmol, 91%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als gelbes Öl und *trans*-**184f** (2.0 mg, 7.2 µmol, 6%, d.r. (*cis*:*trans*) = 17:83) als gelbes Öl.

3.9.7 (5*S*,6*S*)-5-(4-Methoxyphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184g]



(5*S*,6*S*)-**184g**
$C_{16}H_{18}O_3$
M = 258.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183g** (32.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #30–53) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184g** (27.3 mg, 106 µmol, 85%, d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8, 64% *ee* für (5*S*,6*S*)-**184g**, 73% *ee* für (5*S*,6*R*)-**184g**) als gelben Feststoff.

Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.15 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 68–71°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.01 (m, 2H, H-4''), 2.12–2.23 (m, 2H, H-3''), 2.71 (m_c, 1H, H-2), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.6 Hz, 1H, H-3), 4.17 (m_c, 2H, H-5''), 6.84 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.4 Hz, 2H, H-6), 6.93 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.3 Hz, 2H, H-5).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.5 (C-2), 48.2 (C-3), 55.3 (OCH_3), 67.2 (C-5''), 114.0 (2C, C-6), 129.9 (2C, C-5), 130.6 (C-4), 145.2 (C-2''), 151.5 (C-1''), 158.8 (C-7), 203.0 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2961, 2926, 1692, 1645, 1606, 1508, 1444, 1399, 1366, 1327, 1280, 1241, 1175, 1137, 1109, 1028, 979, 949, 902, 841, 809, 761.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}O_3^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 259.1329
gef. 259.1322

$[\alpha]_D^{20}$ = –17° (c = 1.02, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8, 64% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralpak ID, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 41.2 min [(5*S*,6*S*)-**184g**], t_R = 61.6 min [(5*R*,6*R*)-**184g**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[163]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184g**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.24 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 2.06–2.10 (m, 2H, H-3''), 2.20–2.22 (m, 1H, H-2), 3.28 (m_c, 1H, H-3), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 6.86 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 2H, H-6)*, 7.04 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-5)*.
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.9 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.1 (C-3''), 49.5 (C-2), 52.6 (C-3), 67.0 (C-5''), 114.4 (2C, C-6)*, 128.4 (2C, C-5)*, 145.6 (C-2''), 202.7 (C-1).

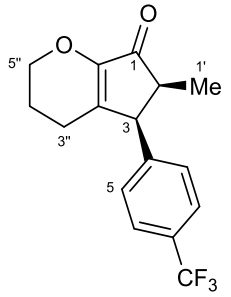
HPLC (Daicel Chiralpak ID, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 47.2 min [(5*S*,6*R*)-**184g**], t_R = 49.3 min [(5*R*,6*R*)-**184g**].

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.96 ppm [(5*S*,6*S*)-**184g**] und 3.28 ppm [(5*S*,6*R*)-**184g**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184g**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183g** (30.0 mg, 116 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.0 mg, 5.8 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 76:24) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #30–52) lieferte *rac*-**184g** (27.4 mg, 106 µmol, 91%, d.r. (*cis*:*trans*) = 76:24) als gelben Feststoff.

3.9.8 (5*S*,6*S*)-6-Methyl-5-(4-(trifluormethyl)phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta-[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6S)-184h]



(5*S*,6*S*)-**184h**
$C_{16}H_{15}F_3O_2$
M = 296.29 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183h** (36.0 mg, 122 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 86:14) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184h** (#41–69, 29.2 mg, 98.6 µmol, 81%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 79% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184h** (#35–40, 5.3 mg, 18 µmol, 15%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.09 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.89–2.05 (m, 2H, H-4''), 2.09–2.24 (m, 2H, H-3''), 2.79 (m_c, 1H, H-2), 4.09 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.7 Hz, 1H, H-3), 4.20 (m_c, 2H, H-5''), 7.16 (d, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, 2H, H-5), 7.57 (m, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.5 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.1 (C-2), 48.8 (C-3), 67.3 (C-5''), 124.2 (q, $^1J_{C,F}$ = 270 Hz, 7-CF_3), 125.6 (q, $^3J_{C,F}$ = 3.5 Hz, 2C, C-6), 129.3 (2C, C-5), 129.7 (q, $^2J_{C,F}$ = 32 Hz, C-7), 143.1 (C-4), 143.9 (C-2''), 152.1 (C-1''), 202.3 (C-1).

^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –62.5 (s).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 1721, 1686, 1617, 1514, 1419, 1380, 1322, 1255, 1161, 1109, 1064, 1017, 927, 846, 805, 761, 703.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{16}F_3O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 297.1097
gef. 297.1089

$[\alpha]_D^{20}$ = –16° (c = 2.89, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 79% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 36.2 min [(5*S*,6*S*)-**184h**], t_R = 50.7 min [(5*R*,6*R*)-**184h**].

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184h**:*
R_f = 0.06 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.28 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 1.91–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.02–2.16 (m, 2H, H-3''), 2.32 (m_c, 1H, H-2), 3.42 (m_c, 1H, H-3), 4.13–4.21 (m, 2H, H-5''), 7.26 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.60 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

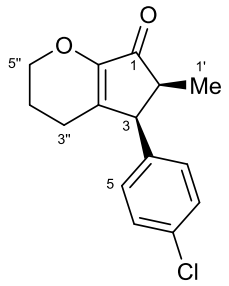
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.1 (C-1'), 21.6 (C-4''), 22.1 (C-3''), 49.3 (C-2), 53.1 (C-3), 67.1 (C-5''), 126.6 (q, $^3J_{C,F}$ = 3.5 Hz, 2C, C-6), 127.9 (2C, C-5), 144.2 (C-2''), 145.6 (C-4), 151.3 (C-1''), 201.9 (C-1).
^{19}F{^{1}H}-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –62.5 (s).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.09 ppm [(5*S*,6*S*)-**184h**] und 3.42 ppm [(5*S*,6*R*)-**184h**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184h**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183h** (25 mg, 84 µmol, 1.0 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.1 mg, 4.1 µmol, 4.9 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 83:17) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 9 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte *cis*-**184h** (#45–80, 19.3 mg, 65.1 µmol, 78%, d.r. (*cis*:*trans*) = 95:5) als gelbes Öl und *trans*-**184h** (#30–40, 4.1 mg, 14 µmol, 17%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl.

3.9.9 (5*S*,6*S*)-5-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184i]



(5*S*,6*S*)-**184i**
$C_{15}H_{15}ClO_2$
M = 262.73 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183i** (28.0 mg, 107 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.7 mg, 2.5 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 89:11) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (350 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184i** (#40–67, 21.2 mg, 80.7 µmol, 75%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 89% *ee*) als gelben Feststoff und (5*S*,6*R*)-**184i** (#25–39, 3.0 mg, 11 µmol, 10%, d.r. (*cis*:*trans*) = 6:94) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls (siehe Anhang A1.9) bestimmt. Die Kristallisation hierfür erfolgte aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Heptan und *i*-PrOH.

R_f = 0.06 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 70–72°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.02 (m, 2H, H-4''), 2.10–2.22 (m, 2H, H-3''), 2.74 (m_c, 1H, H-2), 3.99 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.8 Hz, 1H, H-3), 4.18 (m_c, 2H, H-5''), 6.96 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.28 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.5 (C-3''), 43.1 (C-2), 48.3 (C-3), 67.2 (C-5''), 128.8 (2C, C-6), 130.2 (2C, C-5), 133.1 (C-7), 137.3 (C-4), 144.3 (C-2''), 151.8 (C-1''), 202.6 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2884, 1703, 1650, 1486, 1451, 1399, 1371, 1288, 1219, 1192, 1162, 1136, 1089, 1046, 1014, 979, 902, 832, 791, 723, 690.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}ClO_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 263.0833
gef. 263.0837

$[\alpha]_D^{20}$ = –25° (c = 2.00, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 89% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 97:3, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 41.4 min [(5*R*,6*R*)-**184i**], t_R = 46.1 min [(5*S*,6*S*)-**184i**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[163]

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184i**:*
R_f = 0.14 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.26 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.03–2.13 (m, 2H, H-3''), 2.20 (m_c, 1H, H-2), 3.30–3.34 (m, 1H, H-3), 4.12–4.20 (m, 2H, H-5''), 7.07 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, H-5), 7.31 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 2H, H-6).

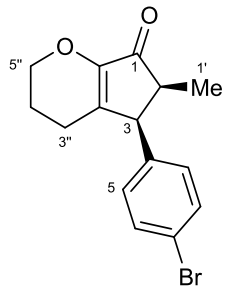
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.1 (C-3''), 49.4 (C-2), 52.7 (C-3), 67.1 (C-5''), 128.8 (2C, C-5), 129.3 (2C, C-6), 133.1 (C-7), 139.8 (C-4), 144.6 (C-2''), 151.1 (C-1''), 202.2 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.99 ppm [(5*S*,6*S*)-**184i**] und 3.30–3.34 ppm [(5*S*,6*R*)-**184i**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184i**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183i** (30.0 mg, 114 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.0 mg, 5.8 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 2 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.5 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (210 mL) → 6:1, 6 mL, #18–66) lieferte *rac*-**184i** (26.4 mg, 98.6 µmol, 86%, d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8) als gelben Feststoff.

3.9.10 (5*S*,6S)-5-(4-Bromphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184j]



(5*S*,6*S*)-**184j**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183j** (38.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 90:10) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184j** (#38–54, 33.0 mg, 107 µmol, 86%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 93% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184j** (#32–37, 4.0 mg, 13 µmol, 10%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.13 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.8 Hz, 3H, H-1'), 1.88–2.02 (m, 2H, H-4''), 2.09–2.22 (m, 2H, H-3''), 2.74 (m_c, 1H, H-2), 3.98 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.9 Hz, 1H, H-3), 4.17 (m_c, 2H, H-5''), 6.90 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.43 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.6 Hz, 2H, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.5 (C-3''), 43.2 (C-2), 48.5 (C-3), 67.2 (C-5''), 121.1 (C-7), 130.6 (2C, C-5), 131.8 (2C, C-6), 137.9 (C-4), 144.2 (C-2''), 151.9 (C-1''), 202.6 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2873, 1707, 1647, 1486, 1452, 1400, 1368, 1286, 1137, 1096, 1067, 1045, 1008, 979, 957, 901, 835, 795, 752, 733, 699.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0322

$[\alpha]_D^{20}$ = –21° (c = 2.78, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 93% *ee*), Lit.[156]: $[\alpha]_D^{22}$ = +18.3° (c = 0.83, $CHCl_3$, 90% *ee* für (5*R*,6*R*)-**184j**).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 90:10, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 20.3 min [(5*R*,6*R*)-**184j**], t_R = 22.4 min [(5*S*,6*S*)-**184j**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

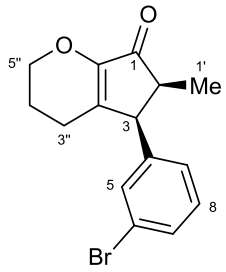
*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184j**:*
R_f = 0.11 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^1H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.25 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.0 Hz, 3H, H-1'), 1.90–1.97 (m, 2H, H-4''), 2.05–2.10 (m, 2H, H-3''), 3.29–3.33 (m, 1H, H-3), 4.12–4.18 (m, 2H, H-5''), 6.98–7.03 (m, 2H, H-Ar), 7.44–7.48 (m, 3H, H-Ar).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.98 ppm [(5*S*,6*S*)-**184j**] und 3.29–3.33 ppm [(5*S*,6*R*)-**184j**] aus dem ^1H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184j**:*
Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183j** (30.0 mg, 97.7 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.5 mg, 4.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 95:5) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #28–56) lieferte *rac*-**184j** (28.2 mg, 91.8 µmol, 94%, d.r. (*cis*:*trans*) = 95:5) als gelbes Öl.

3.9.11 (5*S*,6*S*)-5-(3-Bromphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184k]



(5*S*,6*S*)-**184k**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183k** (38.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 90:10) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184k** (#30–44, 26.9 mg, 87.6 µmol, 68%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 90% *ee*) als gelbes Öl und (5*S*,6*R*)-**184k** (#22–29, 4.9 mg, 16 µmol, 13%, d.r. (*cis*:*trans*) = 16:84) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.10 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.70 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.90–2.03 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.20 (m, 2H, H-3''), 2.75 (m_c, 1H, H-2), 3.98 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.6 Hz, 1H, H-3), 4.19 (m_c, 2H, H-5''), 6.95 (d, $^3J_{9,8}$ = 7.5 Hz, 1H, H-9), 7.16–7.22 (m, 2H, H-5, H-8), 7.37–7.41 (m, 1H, H-7).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.2 (C-2), 48.7 (C-3), 67.2 (C-5''), 122.9 (C-6), 127.5 (C-9), 130.2 (C-8), 130.5 (C-7), 132.0 (C-5), 141.3 (C-4), 144.0 (C-2''), 152.0 (C-1''), 202.5 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2930, 2874, 1703, 1647, 1590, 1563, 1471, 1423, 1401, 1372, 1286, 1137, 1097, 1068, 1045, 981, 951, 906, 883, 821, 758, 704, 677.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0321

$[\alpha]_D^{20}$ = –22° (c = 3.11, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 90% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 90:10, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 30.7 min [(5*R*,6*R*)-**184k**], t_R = 42.8 min [(5*S*,6*S*)-**184k**].

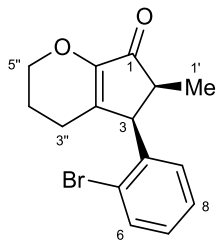
*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184k**:*
R_f = 0.07 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.26 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.90–1.98 (m, 2H, H-4'')*, 2.07–2.13 (m_c, 2H, H-3'')*, 3.30 (m_c, 1H, H-3) 4,.14–4.19 (m, 2H, H-5'').

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 3.98 ppm [(5*S*,6*S*)-**184k**] und 3.30 ppm [(5*S*,6*R*)-**184k**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184k**:*
Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183k** (30.0 mg, 97.7 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.5 mg, 4.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 95:5) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #26–32, #34–54) lieferte *cis*-**184k** (27.3 mg, 88.9 µmol, 91%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als gelbes Öl und *trans*-**184k** (2.0 mg, 6.5 µmol, 7%, d.r. (*cis*:*trans*) = 17:83) als gelbes Öl.

3.9.12 (5*S*,6*S*)-5-(2-Bromphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184l]



(5*S*,6*S*)-**184l**
$C_{15}H_{15}BrO_2$
M = 307.19 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183l** (37.0 mg, 120 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (1.9 mg, 2.8 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 85:15) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #18–36) lieferte die Titelverbindung (5*S*,6*S*)-**184l** (31.5 mg, 103 µmol, 85%, d.r. (*cis*:*trans*) = 85:15) als gelbes Öl. Eine Diastereomerenanreicherung gelang durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 50:1) lieferte (5*S*,6*S*)-**184l** (12.1 mg, 39.4 µmol, 33%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 96% *ee*) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.11 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.68 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 1.96–2.02 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.31 (m, 2H, H-3''), 2.85 (m_c, 1H, H-2), 4.21 (m_c, 2H, H-5''), 4.85 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.7 Hz, 1H, H-3), 6.86 (dd, $^3J_{9,8}$ = 7.7 Hz, $^4J_{9,7}$ = 1.7 Hz, 1H, H-9), 7.12 (ddd, $^3J_{7,6}$ = 8.0 Hz, $^3J_{7,8}$ = 7.7 Hz, $^4J_{7,9}$ = 1.3 Hz, 1H, H-7), 7.25 (ddd, $^3J_{8,9}$ = 7.5 Hz, $^3J_{8,7}$ = 7.5 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.3 Hz, 1H, H-8), 7.60 (dd, $^3J_{6,7}$ = 8.0 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.3 Hz, 1H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.4 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.8 (C-3''), 42.3 (C-2), 47.7 (C-3), 67.2 (C-5''), 126.5 (C-5), 127.5 (C-8), 128.7 (C-7), 129.3 (C-9), 133.2 (C-6), 138.3 (C-4), 143.7 (C-2''), 152.3 (C-1''), 202.7 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2928, 2873, 1702, 1648, 1562, 1465, 1436, 1399, 1368, 1338, 1286, 1215, 1137, 1096, 1045, 1020, 979, 951, 901, 864, 824, 806, 750, 699, 675.

HRMS (ESI) für $C_{15}H_{16}BrO_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 307.0328
gef. 307.0322

$[\alpha]_D^{20}$ = –92° (c = 1.00, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 96% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 14.2 min [(5*S*,6*S*)-**184l**], t_R = 17.8 min [(5*R*,6*R*)-**184l**].

*Ausgewählte analytische Daten für (5S,6R)-**184l**:*
R_f = 0.10 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

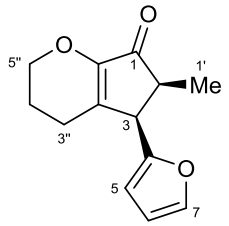
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.35 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1').

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-1') bei 0.68 ppm [(5*S*,6*S*)-**184l**] und 1.35 ppm [(5*S*,6*R*)-**184l**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184l**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183l** (30.0 mg, 97.7 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.5 mg, 4.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #20–36) lieferte *cis*-**184l** (29.2 mg, 95.1 µmol, 97%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als gelbes Öl.

3.9.13 (5*R*,6*S*)-5-(Furan-2-yl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*R*,6*S*)-184m]



(5*R*,6*S*)-**184m**
$C_{13}H_{14}O_3$
M = 218.25 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183m** (27.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 9 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 90:10) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*R*,6*S*)-**184m** (#25–38, 22.2 mg, 102 µmol, 82%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 92% *ee*) als orangenen Feststoff und (5*R*,6*R*)-**184m** (#18–24, 2.6 mg, 12 µmol, 10%, d.r. (*cis*:*trans*) = 13:87) als gelbes Öl. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*R*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.12 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 76°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.83 (d, $^{3}J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.93–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.15–2.32 (m, 2H, H-3''), 2.70 (m_c, 1H, H-2), 4.08–4.11 (m, 1H, H-3), 4.11–4.22 (m, 2H, H-5''), 6.05 (m_c, 1H, H-5), 6.30–6.33 (m, 1H, H-6), 7.33–7.35 (m, 1H, H-7).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.8 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.6 (C-3''), 42.6 (C-2), 43.4 (C-3), 67.2 (C-5''), 108.2 (C-5), 110.3 (C-6), 142.1 (C-2''), 142.2 (C-7), 151.5 (C-1''), 151.8 (C-4), 202.3 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2933, 2884, 1700, 1652, 1502, 1450, 1397, 1370, 1334, 1307, 1283, 1236, 1136, 1094, 1069, 1041, 1011, 982, 947, 928, 880, 816, 763, 736.

HRMS (ESI) für $C_{13}H_{15}O_3^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 219.1016
gef. 219.1010

$[\alpha]_D^{20}$ = –6° (c = 1.00, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 92% *ee*), Lit.[156]: $[\alpha]_D^{24}$ = +23.7° (c = 0.50, $CHCl_3$, 92% *ee* für (5*S*,6*R*)-**184m**).

HPLC (Daicel Chiralcel AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 93:7, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 24.6 min [(5*R*,6*S*)-**184m**], t_R = 54.5 min [(5*S*,6*R*)-**184m**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

*Ausgewählte analytische Daten für (5R,6R)-**184m**:*
R_f = 0.17 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.27 (d, $^{3}J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.92–1.98 (m, 2H, H-4''), 2.19–2.24 (m, 2H, H-3''), 2.48 (m_c, 1H, H-2), 3.50 (m_c, 1H, H-3), 4.10–4.17 (m, 2H, H-5''), 6.13 (d, $^{3}J_{5,6}$ = 3.1 Hz, 1H, H-5), 6.31–6.33 (m, 1H, H-6), 7.34–7.36 (m, 1H, H-7).

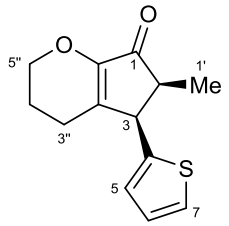
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.4 (C-3''), 45.6 (C-2), 46.3 (C-3), 67.0 (C-5''), 106.4 (C-5), 110.4 (C-6), 142.2 (C-7), 142.7 (C-2''), 150.6 (C-1''), 153.8 (C-4), 202.7 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-2) bei 2.70 ppm [(5*R*,6*S*)-**184m**] und 2.48 ppm [(5*R*,6*R*)-**184m**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184m**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183m** (40.0 mg, 183 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 4.7 mg, 9.2 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 9 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 42:58) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte *cis*-**184m** (#50–70, 10.5 mg, 48.1 µmol, 26%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als orangenen Feststoff und *trans*-**184m** (#20–42, 15.9 mg, 86.9 µmol, 47%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als braunen Feststoff.

3.9.14 (5*R*,6*S*)-6-Methyl-5-(thiophen-2-yl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*R*,6*S*)-184n]



(5*R*,6*S*)-**184n**
$C_{13}H_{14}O_2S$
M = 234.31 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183n** (29.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 3.0 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 94:6) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (5*R*,6*S*)-**184n** (#22–38, 25.1 mg, 107 µmol, 86%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 79% *ee*) als orangenen Feststoff und (5*R*,6*R*)-**184n** (#16–20, 1.0 mg, 4.3 µmol, 3%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl. Die relative Konfiguration wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls (siehe Anhang A1.10) bestimmt. Die Kristallisation hierfür erfolgte aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Heptan und *i*-PrOH. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich des Drehwerts und durch Vergleich mit (5*R*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.2 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 70–72°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.83 (dd, $^3J_{1',2}$ = 7.3 Hz, $^4J_{1',3}$ = 1.0 Hz, 3H, H-1'), 1.91–2.03 (m, 2H, H-4''), 2.18–2.26 (m, 1H, H-3''A), 2.32–2.41 (m, 1H, H-3''B), 2.73 (m_c, 1H, H-2), 4.12–4.24 (m, 2H, H-5''), 4.30 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.5 Hz, 1H, H-3), 6.77–6.79 (m, 1H, H-5), 6.95–6.98 (m, 1H, H-6), 7.17–7.20 (m, 1H, H-7).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 11.9 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.9 (C-2), 44.1 (C-3), 67.3 (C-5''), 124.5 (C-7), 126.3 (C-5), 127.1 (C-6), 142.7 (C-4), 144.2 (C-2''), 151.3 (C-1''), 202.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2927, 2870, 1701, 1650, 1435, 1397, 1365, 1338, 1287, 1234, 1206, 1143, 1103, 1071, 1045, 977, 950, 886, 830, 759, 692.

HRMS (ESI) für $C_{13}H_{15}O_2S^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 235.0787
gef. 235.0789

$[\alpha]_D^{20}$ = –29° (c = 2.67, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 79% *ee*), Lit.[156]: $[\alpha]_D^{23}$ = +48.1° (c = 1.00, $CHCl_3$, 92% *ee* für (5*S*,6*R*)-**184n**).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 95:5, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 31.9 min [(5*S*,6*R*)-**184n**], t_R = 42.8 min [(5*R*,6*S*)-**184n**].

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]
*Ausgewählte analytische Daten für (5R,6R)-**184n**:*
R_f = 0.14 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.29 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.92–1.98 (m, 2H, H-4''), 2.11–2.20 (m, 1H, H-3''A), 2.23–2.32 (m, 1H, H-3''B), 2.35–2.41 (m, 1H, H-2), 3.68 (m_c, 1H, H-3), 4.13–4.18 (m, 2H, H-5''), 6.87–6.89 (m, 1H, H-5), 6.96 (dd, $^3J_{6,7*}$ = 5.2 Hz, $^3J_{6,5*}$ = 5.0 Hz, 1H, H-6), 7.19–7.22 (m, 1H, H-7).

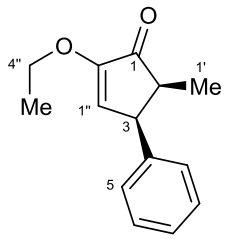
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 48.3 (C-3), 49.9 (C-2), 67.1 (C-5''), 124.5 (C-7), 124.9 (C-5), 127.2 (C-6), 144.2 (C-2''), 144.9 (C-4), 150.5 (C-1''), 201.6 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.30 ppm [(5*R*,6*S*)-**184n**] und 3.68 ppm [(5*R*,6*R*)-**184n**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **184n**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183n** (30.0 mg, 128 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.3 mg, 6.4 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 74:26) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL) lieferte *cis*-**184n** (#27–40, 19.2 mg, 81.9 µmol, 64%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als orangenen Feststoff und *trans*-**184n** (#18–25, 6.0 mg, 26 µmol, 20%, d.r. (*cis*:*trans*) < 5:95) als gelbes Öl.

3.9.15 (4*S*,5*S*)-2-Ethoxy-5-methyl-4-phenylcyclopent-2-en-1-on [(4*S*,5*S*)-184o]



(4*S*,5*S*)-**184o**
$C_{14}H_{16}O_2$
M = 216.28 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183o** (30.0 mg, 139 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.2 mg, 3.3 µmol, 2.4 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 3 d. Die Aufreinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1, 6 mL, #7–16) lieferte die Titelverbindung (4*S*,5*S*)-**184o** (16 mg, 74 µmol, 53%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 86% *ee*) als gelben Feststoff. Die Zuordnung der Absolutkonfiguration erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten und durch Vergleich mit (5*S*,6*S*)-**184i**, welche durch röntgenographische Analyse bestimmt wurde.

R_f = 0.33 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 85°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 0.69 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.09 (t, $^3J_{5'',4''}$ = 7.0 Hz, 3H, H-5''), 2.39 (qd, $^3J_{2,1'}$ = 7.4 Hz, $^3J_{2,3}$ = 7.4 Hz, 1H, H-2), 3.43 (m_c, 2H, H-4''), 3.60 (dd, $^3J_{3,2}$ = 7.0 Hz, $^3J_{3,1''}$ = 3.2 Hz, 1H, H-3), 5.69 (d, $^3J_{1'',3}$ = 3.2 Hz, 1H, H-1''), 6.75–6.80 (m, 2H, H-5), 7.01–7.11 (m, 3H, H-6, H-7).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ/ppm = 13.2 (C-1'), 14.5 (C-5''), 43.8 (C-2), 45.2 (C-3), 65.2 (C-4''), 126.9 (C-1''), 127.1 (C-7), 128.5 (2C, C-6), 129.1 (2C, C-5), 140.7 (C-4), 157.0 (C-2''), 202.9 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2983, 2932, 2892, 1701, 1622, 1490, 1452, 1400, 1371, 1338, 1273, 1239, 1182, 1134, 1109, 1060, 1026, 976, 887, 816, 782, 738, 708.

HRMS (ESI) für $C_{14}H_{17}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 217.1223
gef. 217.1218

$[\alpha]_D^{20}$ = –39° (c = 1.11, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 86% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralpak AS-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 17.3 min [(4*S*,5*S*)-**184o**], t_R = 23.1 min [(4*R*,5*R*)-**184o**].

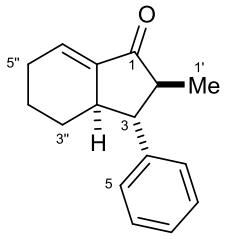
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses von (4*S*,5*S*)-**184o** und (4*S*,5*R*)-**184o** aus dem Rohprodukt war aufgrund der Bildung einer komplexen Reaktionsmischung nicht möglich.

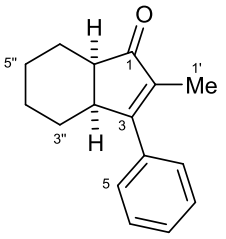
*Darstellung einer racemischen Probe von **184o**:*

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**183o** (40.0 mg, 185 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 4.7 mg, 9.2 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 3 d. Die Aufreinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL, #14–36) lieferte *rac*-**184o** (21 mg, 97 µmol, 52%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5) als gelben Feststoff.

3.9.16 *trans*-2-Methyl-3-phenyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (*trans*-197a) und 2-Methyl-3-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-*1H*-inden-1-on (198a)



trans-**197a**
$C_{16}H_{18}O$
M = 226.32 g/mol



198a
$C_{16}H_{18}O$
M = 226.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**195a** (28.0 mg, 124 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (4.2 mg, 6.2 µmol, 5.0 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (**197a**:**198a** = 72:28, **197a** d.r. (*trans*:*cis*) = 94:6) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 10:1 (110 mL) → 4:1, 6 mL) lieferte *trans*-**197a** (#84–95, 10.7 mg, 47.3 µmol, 38%, **197a**:**198a** = 95:5, **197a** d.r. (*trans*:*cis*) > 95:5, 27% *ee* für *trans*-**197a**, 29% *ee* für **198a**) als gelbes Öl und eine Produktmischung aus **197a** und **198a** (#96–122, 13.1 mg, 57.9 µmol, 47%, **197a**:**198a** = 53:47, **197a** d.r. (*trans*:*cis*) = 87:13) als gelbes Öl.

*Analytische Daten für trans-**197a**:*
R_f = 0.61 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.02–1.10 (m, 4H, H-1', H-3"A), 1.44–1.55 (m, 1H, H-4"A), 1.82–1.89 (m, 1H, H-4"B), 1.91–1.97 (m, 1H, H-3"B), 2.15–2.25 (m, 1H, H-5"A), 2.25–2.30 (m, 1H, H-2), 2.30–2.38 (m, 1H, H-5"B), 2.42–2.50 (m, 1H, H-3), 2.58–2.66 (m, 1H, H-2"), 6.80 (m_c, 1H, H-6"), 7.24–7.29 (m, 3H, H-5, H-7), 7.34–7.38 (m, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.2 (C-1'), 21.8 (C-4"), 25.8 (C-5"), 27.0 (C-3"), 44.2 (C-2"), 51.0 (C-3), 56.6 (C-2), 127.0 (C-7), 127.6 (2C, C-5), 128.8 (2C, C-6), 133.0 (C-6"), 140.6 (C-1"), 141.1 (C-4), 206.1 (C-1).

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}O^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	227.1430
	gef.	227.1432

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 7.7 min (*trans*-**197a**, Mindermengenenantiomer), t_R = 9.0 min (*trans*-**197a**, Hauptmengenenantiomer).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

*Ausgewählte analytische Daten für das Mindermengendiastereomer von **197a**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.61 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 2.62–2.70 (m, 1H, H-2), 3.93 (m_c, 1H, H-3), 6.83–6.91 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.3 (C-1'), 45.5 (C-2), 53.3 (C-3), 129.1 (C-Ar).

*Ausgewählte analytische Daten für **198a**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.99–1.05 (m, 1H, H-3''A), 1.17–1.30 (m, 2H, H-4''A, H-5''A), 1.36–1.52 (m, 2H, H-4''B, H-5''B), 1.65–1.74 (m, 1H, H-6''A), 1.75–1.82 (m, 1H, H-3''B), 1.83 (m_c, 3H, H-1'), 1.91–1.98 (m, 1H, H-6''B), 2.50–2.59 (m, 1H, H-1''), 3.22–3.29 (m, 1H, H-2''), 7.30–7.40 (m, 5H, H-5, H-6, H-7).

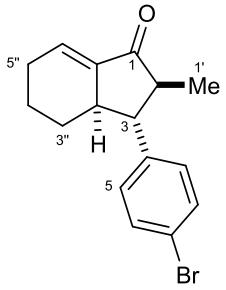
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 9.8 (C-1'), 21.3 (C-4'')*, 21.5 (C-5'')*, 23.0 (C-6''), 28.3 (C-3''), 41.6 (C-2''), 45.7 (C-1''), 127.8 (C-7)**, 128.5 (2C, C-5)**, 128.7 (2C, C-6)**, 135.0 (C-2), 135.8 (C-4), 170.8 (C-3), 211.4 (C-1).

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 98:2, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 7.3 min (**198a**, Mindermengenenantiomer), t_R = 9.0 min (**198a**, Hauptmengenenantiomer).

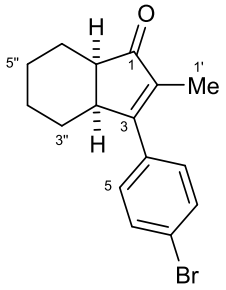
Das Verhältnis zwischen *trans*-**197a**, dessen Diastereomer und **198a** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen bei 2.30–2.38 ppm, 0.61 ppm und 3.22–3.29 ppm aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **197a** und **198a**:*
Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**195a** (30.0 mg, 133 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.4 mg, 6.6 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (**197a**:**198a** = 84:16, **197a** d.r. (*trans*:*cis*) = 95:5) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 12 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 6:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #4–7) lieferte eine Produktmischung aus **197a** und **198a** (22.2 mg, 98.1 µmol, 74%, **197a**:**198a** = 79:21, **197a** d.r. (*trans*:*cis*) > 95:5) als gelbes Öl.

3.9.17 *trans*-3-(4-Bromphenyl)-2-methyl-2,3,3a,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (*trans*-197b) und 3-(4-Bromphenyl)-2-methyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-*1H*-inden-1-on (198b)



trans-**197b**
$C_{16}H_{17}BrO$
M = 305.22 g/mol



198b
$C_{16}H_{17}BrO$
M = 305.22 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**195b** (25.0 mg, 81.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.7 mg, 4.0 µmol, 5.0 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (**197b**:**198b** = 70:30, **197b** d.r. (*trans*:*cis*) = 90:10) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL, #16–28) lieferte eine Produktmischung aus **197b** und **198b** (20.5 mg, 67.2 µmol, 82%, **197b**:**198b** = 63:37, **197b** d.r. (*trans*:*cis*) > 95:5, 19% *ee* für *trans*-**197b**, 23% *ee* für **198b**) als gelbes Öl.

*Analytische Daten für trans-**197b**:*

R_f = 0.54 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.02–1.10 (m, 4H, H-1', H-3"A), 1.43–1.58 (m, 1H, H-4"A), 1.82–1.86 (m, 1H, H-4"B), 1.89–1.95 (m, 1H, H-3"B), 2.20–2.27 (m, 2H, H-3, H-5"A), 2.29–2.44 (m, 2H, H-2, H-5"B), 2.52–2.62 (m, 1H, H-2"), 6.80 (m_c, 1H, H-6"), 7.14 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-5), 7.48 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 2H, H-6).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 12.1 (C-1'), 21.8 (C-4"), 25.7 (C-5"), 26.9 (C-3"), 44.2 (C-2"), 50.9 (C-3), 56.1 (C-2), 120.8 (C-7), 129.3 (2C, C-5), 131.9 (2C, C-6), 133.4 (C-6"), 140.17 (C-4), 140.21 (C-1"), 205.5 (C-1).

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{18}BrO^+$ [$(M+H)^+$]:	ber.	305.0536
	gef.	305.0538

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 12.8 min (*trans*-**197b**, Mindermengenenantiomer), t_R = 19.4 min (*trans*-**197b**, Hauptmengenenantiomer).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[156]

*Ausgewählte analytische Daten für das Mindermengendiastereomer von **197b**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.78 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.8 Hz, 3H, H-1'), 2.99–3.01 (m, 1H, H-Alkyl), 4.00–4.05 (m, 1H, H-Alkyl).

*Ausgewählte analytische Daten für **198b**:*
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.00–1.04 (m, 1H, H-3"A), 1.21–1.37 (m, 2H, H-4"A, H-5"A), 1.43–1.50 (m, 2H, H-4"B, H-5"B), 1.71–1.80 (m, 1H, H-6"A), 1.82–1.87 (m, 4H, H-3"B, H-1'), 1.97–2.04 (m, 1H, H-6"B), 2.53–2.62 (m, 1H, H-1"), 3.24–3.33 (m, 1H, H-2"), 7.30 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.6 Hz, 2H, H-5), 7.58 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.6 Hz, 2H, H-6).

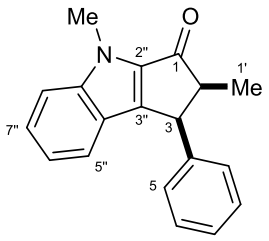
^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 9.8 (C-1'), 21.3 (C-4")*, 21.5 (C-5")*, 22.9 (C-6"), 28.4 (C-3"), 41.4 (C-2"), 45.7 (C-1"), 123.3 (C-7), 129.5 (2C, C-5), 132.0 (2C, C-6), 134.7 (C-4), 135.4 (C-2), 169.4 (C-3), 211.1 (C-1).

HPLC (Daicel Chiralpak IA, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 1.0 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 12.1 min (**198b**, Mindermengenenantiomer), t_R = 13.6 min (**198b**, Hauptmengenenantiomer).

Das Verhältnis zwischen *trans*-**197b**, dessen Diastereomer und **198b** wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen bei 2.29–2.44 ppm, 0.78 ppm und 3.24–3.33 ppm aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **197b** und **198b**:*
Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**195b** (25.0 mg, 81.9 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 2.1 mg, 4.1 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (**197b**:**198b** = 77:23, **197b** d.r. (*trans*:*cis*) = 89:11) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 20:1 (210 mL) → 3:1, 6 mL, #37–44) lieferte eine Produktmischung aus **197b** und **198b** (22.2 mg, 72.7 µmol, 89%, **197b**:**198b** = 77:23, **197b** d.r. (*trans*:*cis*) > 84:16) als gelbes Öl.

3.9.18 (1*S**,2*S**)-2,4-Dimethyl-1-phenyl-1,4-dihydrocyclopenta[*b*]indol-3(2*H*)-on [(*S**,*S**)-199a]



(1*S**,2*S**)-**199a**
$C_{19}H_{17}NO$
M = 275.35 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**196a** (33.0 mg, 120 µmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*)-**66**·DMS (2.0 mg, 6.0 µmol, 5.0 Mol-%) in 1,2-$F_2C_6H_4$ (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 24 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 87:13) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL) lieferte die Titelverbindung (1*S**,2*S**)-**199a** (#10–16, 29.1 mg, 106 µmol, 88%, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 9% *ee*) als gelben Feststoff und (1*S**,2*R**)-**199a** (#7–9, 3.0 mg, 11 µmol, 9%, d.r. (*cis*:*trans*) = 30:70, 5% *ee*) als gelbes Öl. Die relative Konfiguration wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls (siehe Anhang A1.11) bestimmt. Die Kristallisation hierfür erfolgte aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Heptan und*i*-PrOH.

R_f = 0.8 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

Smp.: 111–113°C (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.76 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.7 Hz, 3H, H-1'), 3.29 (m_c, 1H, H-2), 3.91 (s, 3H, NCH_3), 4.70 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.6 Hz, 1H, H-3), 6.94–7.00 (m, 3H, H-5, H-6''), 7.12–7.24 (m, 3H, H-6, H-7), 7.26–7.29 (m, 1H, H-5''), 7.31–7.33 (m, 2H, H-7'', H-8'').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 14.1 (C-1'), 30.3 (NCH_3), 43.7 (C-3), 52.5 (C-2), 111.1 (C-8''), 120.5 (C-6''), 122.5 (C-5''), 122.9 (C-4''), 126.8 (C-7)*, 126.9 (C-7'')*, 128.3 (2C, C-6), 129.1 (2C, C-5), 138.7 (C-2''), 140.0 (C-4), 144.5 (C-3''), 145.4 (C-9''), 197.4 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2929, 2872, 1674, 1613, 1541, 1490, 1451, 1423, 1367, 1286, 1213, 1160, 1136, 1097, 1076, 1045, 983, 955, 915, 858, 820, 793, 741, 700.

HRMS (ESI) für $C_{19}H_{18}NO^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 276.1383
gef. 276.1383

$[\alpha]_D^{20}$ = –15° (c = 3.11, $CHCl_3$, d.r. (*cis*:*trans*) > 95:5, 9% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptan:*i*-PrOH = 99:1, Fließrate: 0.8 mL/min, λ = 250 nm, Säulentemperatur: 20°C): t_R = 19.8 min [(1*S**,2*S**)-**199a**], t_R = 25.8 min [(1*R**,2*R**)-**199a**].

Ausgewählte analytische Daten für (1*S**,2*R**)-**199a***:*
R_f = 0.9 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

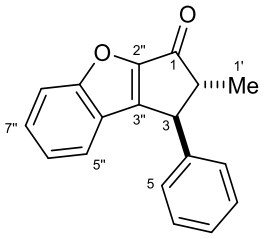
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.38 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 2.27 (qd, $^3J_{2,1'}$ = 7.5 Hz, $^3J_{2,3}$ = 2.8 Hz, 1H, H-2), 3.90 (s, 3H, NCH_3), 4.03–4.05 (m, 1H, H-3).

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.4 (C-1'), 48.6 (C-3), 58.9 (C-2).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.70 ppm [(1*S**,2*S**)-**199a**] und 4.03–4.05 ppm [(1*S**,2*R**)-**199a**] aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

*Darstellung einer racemischen Probe von **199a**:*
Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*E*)-**196a** (32.0 mg, 116 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 3.2 mg, 5.9 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 6 h. Die Aufreinigung des Rohprodukts (d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL, #4–10) lieferte *cis*-**199a** (20.0 mg, 72.6 µmol, 63%, d.r. (*cis*:*trans*) = 92:8) als gelben Feststoff.

3.9.19 *trans*-2-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-cyclopenta[*b*]benzofuran-3-on (*trans*-199b)



trans-**199b**
$C_{18}H_{14}O_2$
M = 262.31 g/mol

In einer Glovebox wurden $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 6.2 mg, 12 µmol, 5.0 Mol-%), Dienon (*E*)-**196b** (32 mg, 0.12 mmol, 1.0 Äquiv.) und Tetracosan (~2 mg als interner Standard) in einem 2-mL-Gewindeglas vorgelegt und mit Dichlorethan (0.6 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei 80°C gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstands (d.r. (*trans*:*cis*) = 87:13) durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:CH_2Cl_2 = 10:1 (400 mL) → *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1, 6 mL, #74–76) lieferte die Titelverbindung *trans*-**199b** (17 mg, 65 µmol, 54%, d.r. (*trans*:*cis*) > 95:5) als weißen Feststoff und *cis*-**199b** (3.9 mg, 15 µmol, 12%, d.r. (*trans*:*cis*) = 36:64) als weißen Feststoff. Die relative Konfiguration wurde durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls (siehe Anhang A1.12) bestimmt. Die Kristallisation hierfür erfolgte aus einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus *n*-Pentan und CH_2Cl_2.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.47 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 2.87 (qd, $^3J_{2,1'}$ = 7.5 Hz, $^3J_{2,3}$ = 2.5 Hz, 1H, H-2), 4.08 (m_c, 1H, H-3), 7.19–7.25 (m, 3H, H-5, H-6"), 7.25–7.37 (m, 4H, H-6, H-7, H-7"), 7.46 (m_c, 1H, H-5"), 7.61 (d, $^3J_{8",7"}$ = 8.2 Hz, 1H, H-8").

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.3 (C-1'), 47.5 (C-3), 57.9 (C-2), 113.9 (C-8"), 122.6 (C-7"), 124.2 (C-6"), 124.3 (C-4"), 127.3 (2C, C-5), 127.6 (C-7), 129.2 (2C, C-6), 129.3 (C-5"), 140.4 (C-4), 151.4 (C-3"), 155.4 (C-2"), 162.3 (C-9"), 192.6 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2964, 1698, 1614, 1584, 1496, 1438, 1388, 1365, 1340, 1188, 1114, 1082, 1039, 1005, 964, 935, 876, 845, 806, 737, 701.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{15}O_2^+$ [(M+H)$^+$]: ber. 263.1067
gef. 263.1067

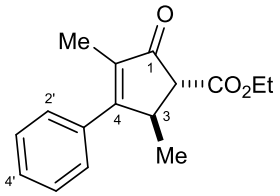
*Ausgewählte analytische Daten für cis-***199b***:*

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.87 (d, $^3J_{1',2}$ = 7.8 Hz, 3H, H-1'), 3.42 (qd, $^3J_{2,1'}$ = 7.8 Hz, $^3J_{2,3}$ = 6.4 Hz, 1H, H-2), 4.77 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.4 Hz, 1H, H-3), 7.02–7.09 (m, 2H, H-5), 7.22–7.41 (m, 5H, H-6'', H-7'', H-6, H-7), 7.47–7.53 (m, 1H, H-5''), 7.62–7.67 (m, 1H, H-8'').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 13.9 (C-1'), 42.7 (C-3), 51.6 (C-2), 113.9 (C-7''), 122.7 (C-6''), 124.2 (C-5''), 127.5 (C-7), 128.7 (2C, C-6), 129.0 (2C, C-5), 193.8 (C-1).

Das Diastereomerenverhältnis wurde durch Integration der basisliniengetrennten Signale der Protonen (H-3) bei 4.08 ppm (*trans*-**199b**) und 4.77 ppm (*cis*-**199b**) aus dem ^{1}H-NMR-Spektrum bestimmt.

3.9.20 *trans*-Ethyl-2,4-dimethyl-5-oxo-3-phenylcyclopent-3-en-1-carboxylat (*trans*-190)



trans-**190**
$C_{16}H_{18}O_3$
M = 258.32 g/mol

Dargestellt gemäß AAV 10 aus dem Dienon (*Z*,*E*)-**189** (40.0 mg, 155 µmol, 1.00 Äquiv.) und $B(C_6F_5)_3$ (**4**, 4.0 mg, 7.7 µmol, 5.0 Mol-%) in CH_2Cl_2 (0.3 mL) und einer Reaktionszeit von 3 d. Die Aufreinigung des Rohprodukts durch Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 11 cm, *n*-Pentan:*tert*-Butylmethylether = 10:1 (330 mL) → 3:1, 6 mL, #8–14) lieferte *trans*-**190** (16.3 mg, 63.1 µmol, 40%, d.r. (*trans*:*cis*) > 95:5) als farbloses Öl.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.13 (d, $^3J_{3\text{-}CH_3,3}$ = 7.2 Hz, 3H, 3-CH_3), 1.33 (t, $^3J_{CH_2CH_3,CH_2CH_3}$ = 7.1 Hz, 3H, CH_2CH_3), 1.86 (d, $^4J_{5\text{-}CH_3,4}$ = 2.0 Hz, 3H, 5-CH_3), 3.14 (d, $^3J_{2,3}$ = 2.8 Hz, 1H, H-2), 3.65–3.72 (m, 1H, H-3), 4.22–4.29 (m, 2H, CH_2CH_3), 7.38–7.44 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.44–7.49 (m, 2H, H-3').

^{13}C{^{1}H}-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 9.9 (5-CH_3), 14.4 (CH_2CH_3), 19.2 (3-CH_3), 40.3 (C-3), 59.9 (C-2), 61.7 (CH_2CH_3), 128.0 (2C, C-2'), 128.8 (2C, C-3'), 129.5 (C-4'), 134.7 (C-2)*, 134.8 (C-5)*, 169.4 ($CO_2CH_2CH_3$), 172.3 (C-4), 201.8 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$/cm^{-1} = 2932, 1700, 1652, 1622, 1451, 1398, 1370, 1338, 1273, 1238, 1205, 1134, 1107, 1060, 1025, 979, 948, 927, 883, 816, 778, 737, 702.

HRMS (ESI) für $C_{16}H_{19}O_3^+$ [$(M+H)^+$]: ber. 259.1329
gef. 259.1330

Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses von *trans*-**190** und *cis*-**190** aus dem Rohprodukt war aufgrund der Bildung einer komplexen Reaktionsmischung nicht möglich.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[154]

ANHANG

A1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

A1.1 Borepinaddukt (*S*)-66·DMS

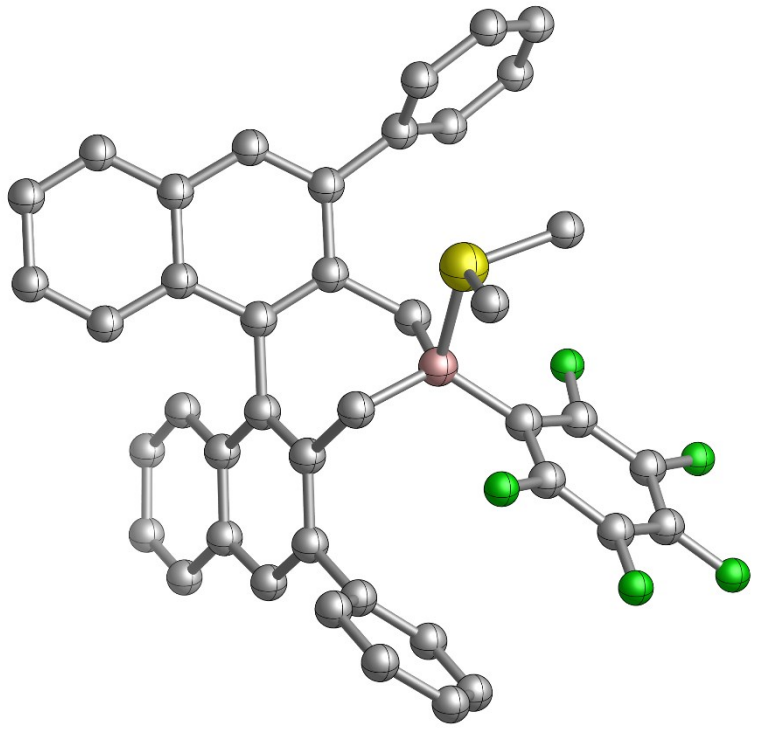


Abbildung A1: Molekülstruktur des Borepinaddukts (*S*)-**66**·DMS. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1469970	
Empirical formula	$C_{42}H_{30}BF_5S$ [(*S*)-**66**·DMS]	
Formula weight	672.53 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 11.1346(2) Å	α = 90°
	b = 10.5539(2) Å	β = 98.7877(17)°
	c = 28.3860(6) Å	γ = 90°
Volume	3296.56(11) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.355 Mg/m^3	

Absorption coefficient	1.371 mm^{-1}
F(000)	1392
Crystal size	0.13 x 0.11 x 0.11 mm^3
Θ range for data collection	3.15 to 67.49°
Index ranges	–13 ≤ h ≤13, –12 ≤ k ≤ 10, –34 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	12650
Independent reflections	8306 [R(int) = 0.0333]
Completeness to Θ = 67.49°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8638 and 0.8419
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	8306 / 1 / 904
Goodness-of-fit on F^2	1.065
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.1003
R indices (all data)	R1 = 0.0513, wR2 = 0.1124
Absolute structure parameter	0.035(18)
Largest diff. peak and hole	0.251 and –0.265 $e.Å^{-3}$

A1.2 Borepinaddukt (*S*)-66·$OPEt_3$

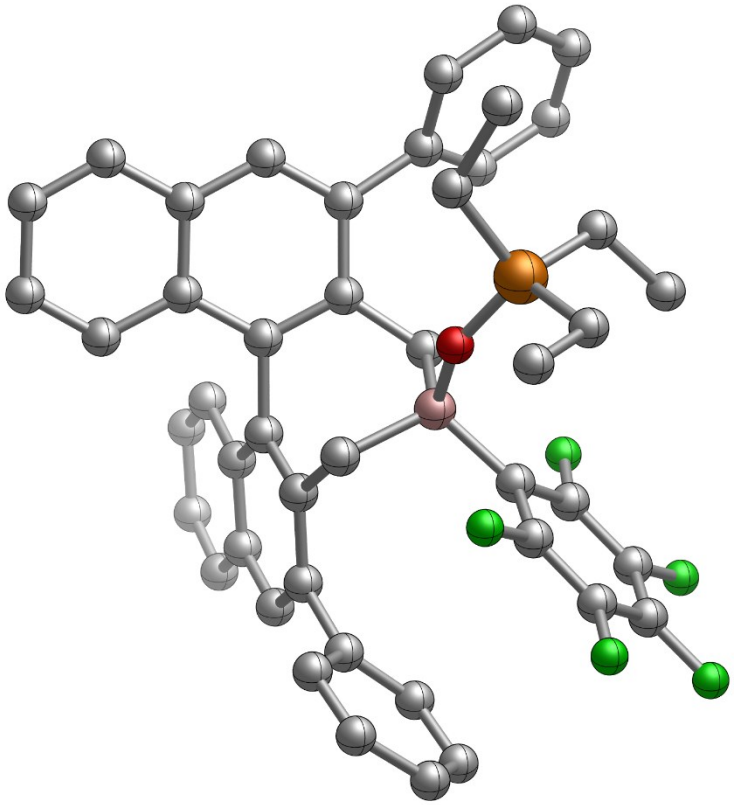


Abbildung A2: Molekülstruktur des Borepinaddukts (*S*)-**66**·$OPEt_3$. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1844016	
Empirical formula	$C_{46}H_{39}BF_5OP \cdot CH_2Cl_2$ [(*S*)-**66**·$OPEt_3 \cdot CH_2Cl_2$]	
Formula weight	829.48 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 9.1526(2) Å	α = 90°
	b = 20.9279(6) Å	β = 90°
	c = 42.3045(14) Å	γ = 90°
Volume	8103.2(4) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.360 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.315 mm^{-1}	
F(000)	3440	

Crystal size	0.36 x 0.13 x 0.03 mm^3
Θ range for data collection	2.36 to 67.50°
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 9, –24 ≤ k ≤ 25, –49 ≤ l ≤ 50
Reflections collected	59011
Independent reflections	14598 [R(int) = 0.0871]
Completeness to Θ = 67.50°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9338 and 0.4879
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	14598 / 84 / 1078
Goodness-of-fit on F^2	1.027
Final R indices [I>2Θ(I)]	R1 = 0.0572, wR2 = 0.1353
R indices (all data)	R1 = 0.0802, wR2 = 0.1524
Absolute structure parameter	0.00(2)
Largest diff. peak and hole	0.382 and –0.834 $e.Å^{-3}$

A1.3 Phosphoniumion (*S*)-136

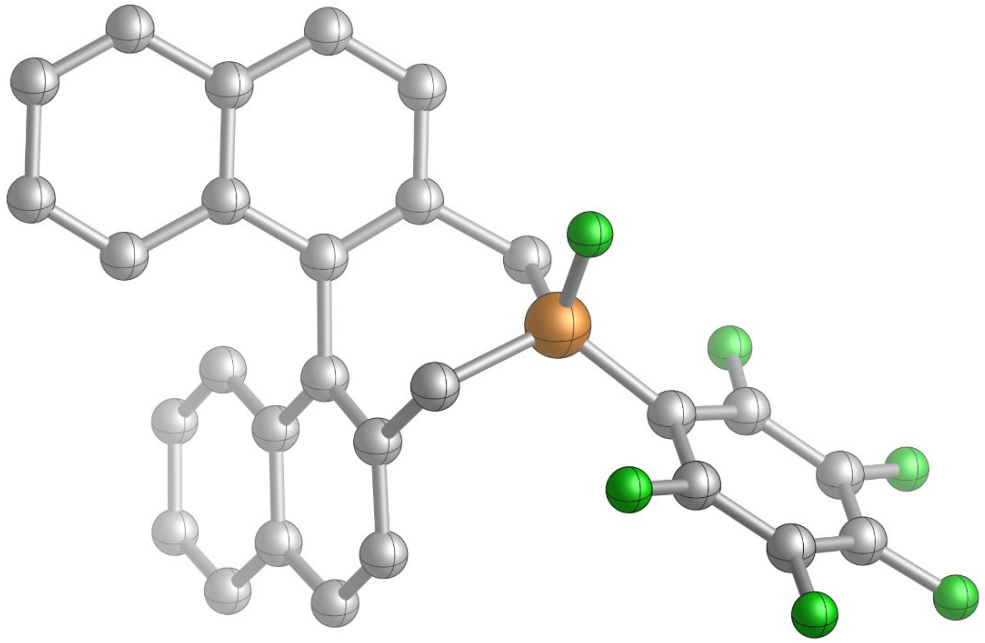


Abbildung A3: Molekülstruktur des Phosphoniumions (*S*)-**136**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und das Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$ sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1882909	
Empirical formula	$C_{52}H_{16}BF_{26}P$ [(*S*)-**136**]	
Formula weight	1176.43	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I2	
Unit cell dimensions	a = 17.6934(3) Å	α = 90°
	b = 15.9072(2) Å	β = 109.5640(18)°
	c = 19.8783(3) Å	γ = 90°
Volume	5271.78(14) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.482 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.635 mm^{-1}	
F(000)	2328	
Crystal size	0.32 x 0.20 x 0.06 mm^3	
Θ range for data collection	2.90 to 67.49°	

Index ranges	$-21 \leq h \leq 18$, $-19 \leq k \leq 12$, $-23 \leq l \leq 23$
Reflections collected	10335
Independent reflections	6683 [R(int) = 0.0176]
Completeness to $\Theta = 67.49°$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9054 and 0.6193
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	6683 / 1 / 721
Goodness-of-fit on F^2	1.061
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0821
R indices (all data)	R1 = 0.0328, wR2 = 0.0848
Absolute structure parameter	0.04(2)
Largest diff. peak and hole	0.206 and –0.250 e.Å^{-3}

A1.4 Phsophoniumion (*S*)-137

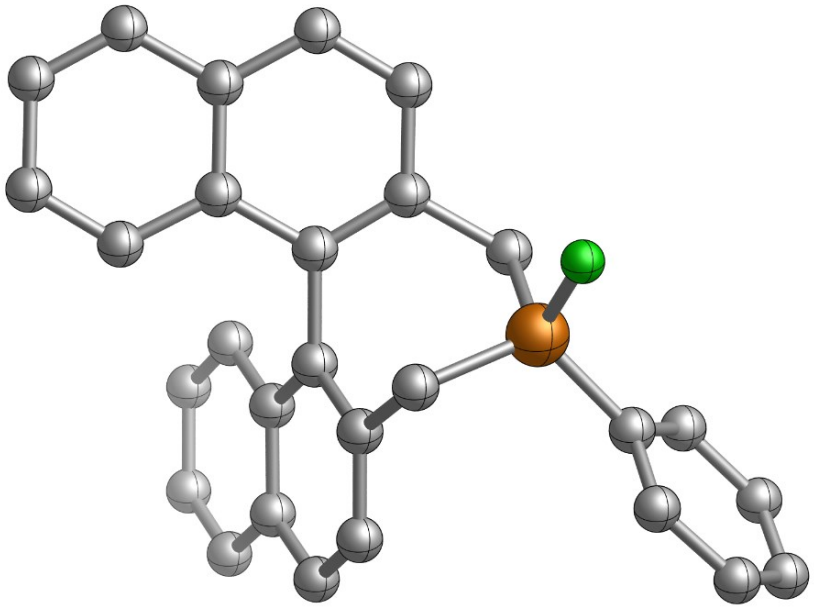


Abbildung A4: Molekülstruktur des Phosphoniumions (*S*)-**137**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome, Lösungs-mittelmoleküle und das Gegenion $[B(C_6F_5)_4]^-$ sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1882910	
Empirical formula	$C_{52}H_{21}BF_{21}P \cdot CH_2Cl_2$ [(*S*)-**137**$\cdot CH_2Cl_2$]	
Formula weight	1171.39	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 8.8706(2) Å	α = 104.309(2)°
	b = 13.6433(4) Å	β = 93.4893(19)°
	c = 20.1498(5) Å	γ = 90.937(2)°
Volume	2357.35(10) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.650 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.684 mm^{-1}	
F(000)	1168	
Crystal size	0.29 x 0.19 x 0.15 mm^3	
Θ range for data collection	3.54 to 67.49°	

Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-16 \leq k \leq 16$, $-18 \leq l \leq 24$
Reflections collected	15497
Independent reflections	10068 [R(int) = 0.0299]
Completeness to $\Theta = 67.49°$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.6921 and 0.5130
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	10068 / 3 / 1405
Goodness-of-fit on F^2	1.012
Final R indices [$I>2\sigma(I)$]	R1 = 0.0527, wR2 = 0.1379
R indices (all data)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1423
Absolute structure parameter	0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.680 and –0.853 e.Å^{-3}

A1.5 Phosphepinoxid (*S*)-152

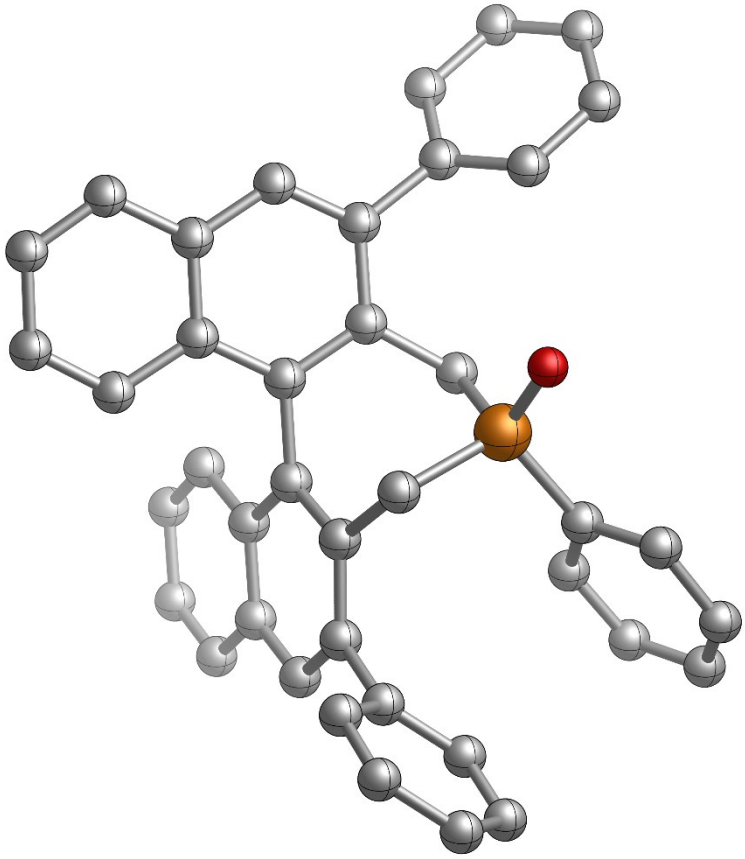


Abbildung A5: Molekülstruktur des Phosphepinoxids (*S*)-**152**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	unpublished	
Empirical formula	$C_{40}H_{29}OP \cdot CHCl_3$ [(*S*)-**152**·$CHCl_3$]	
Formula weight	675.97	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 9.53352(16) Å	α = 90°
	b = 17.6057(3) Å	β = 101.8863(15)°
	c = 10.13326(13) Å	γ = 90°
Volume	1664.34(5) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.349 Mg/m^3	

Absorption coefficient	3.198 mm^{-1}
F(000)	700
Crystal size	0.22 x 0.20 x 0.09 mm^3
Θ range for data collection	4.46 to 67.46°
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$, $-21 \leq k \leq 19$, $-12 \leq l \leq 10$
Reflections collected	6155
Independent reflections	4585 [R(int) = 0.0133]
Completeness to Θ = 67.47°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7705 and 0.5451
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4585 / 1 / 446
Goodness-of-fit on F^2	1.034
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0529, wR2 = 0.1382
R indices (all data)	R1 = 0.0545, wR2 = 0.1409
Absolute structure parameter	0.01(2)
Largest diff. peak and hole	0.631 and –0.620 $e.Å^{-3}$

A1.6 Phosphepinboranaddukt (*S*)-150·BH_3

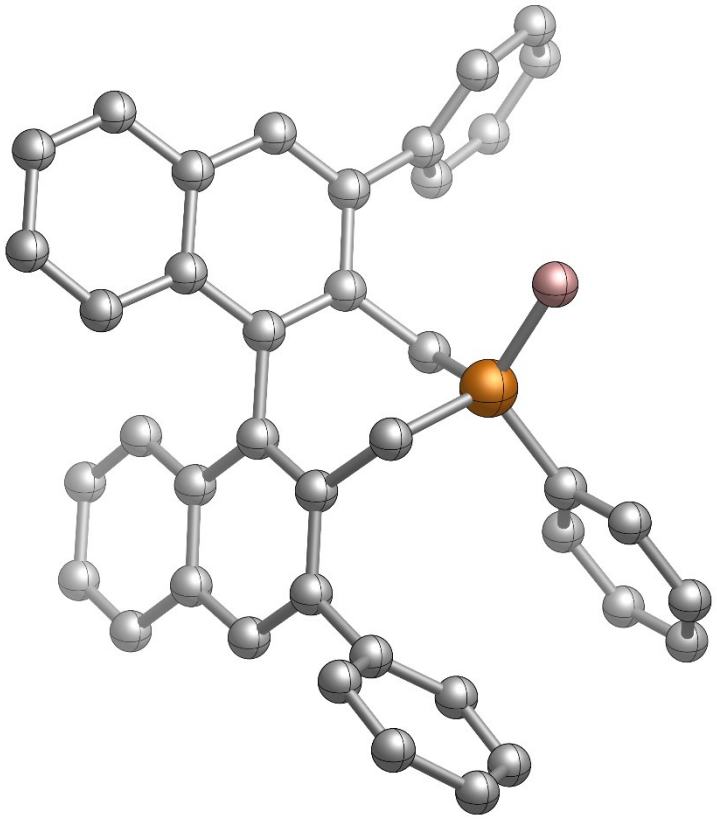


Abbildung A6: Molekülstruktur des Phosphepinboranaddukts (*S*)-**150**·BH_3. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoff-atome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	unpublished	
Empirical formula	$C_{40}H_{32}BP$ [(*S*)-**150**·BH_3]	
Formula weight	554.44	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 10.05041(13) Å	α = 90°
	b = 13.7655(2) Å	β = 90°
	c = 21.5794(3) Å	γ = 90°
Volume	2985.48(7) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.234 Mg/m^3	

Absorption coefficient	1.010 mm^{-1}
F(000)	1168
Crystal size	0.17 x 0.11 x 0.10 mm^3
Θ range for data collection	3.81 to 67.49°
Index ranges	$-12 \le h \le 11$, $-16 \le k \le 16$, $-25 \le l \le 25$
Reflections collected	20488
Independent reflections	5377 [R(int) = 0.0270]
Completeness to Θ = 67.49°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9022 and 0.8447
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5377 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F^2	1.041
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0689
R indices (all data)	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0704
Absolute structure parameter	–0.014(13)
Largest diff. peak and hole	0.112 and –0.230 $e.Å^{-3}$

A1.7 Difluorphosphoran (*S*)-155

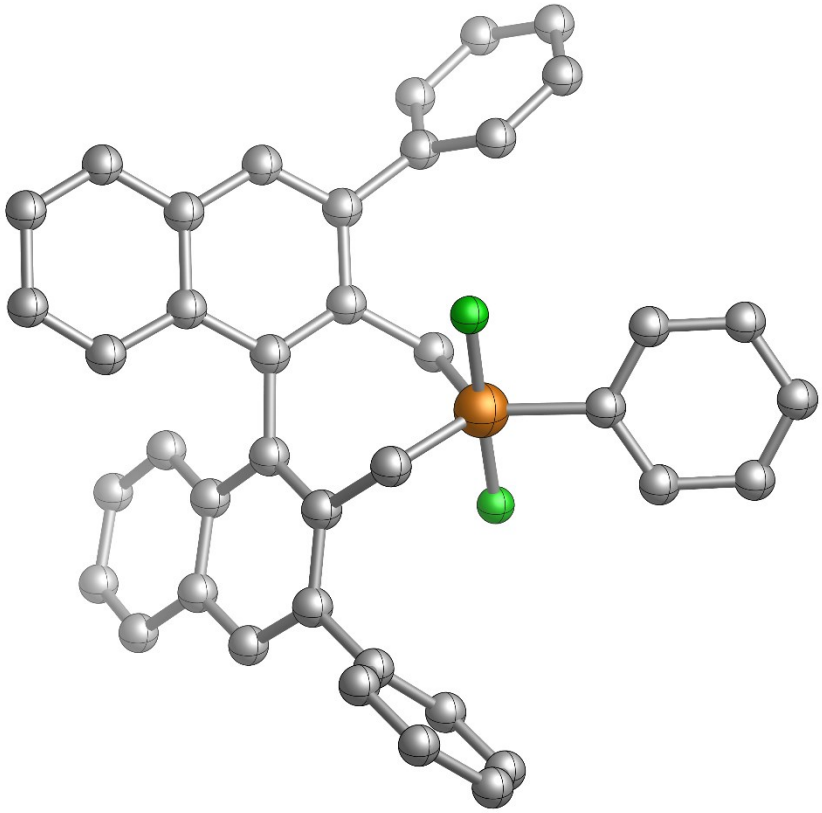


Abbildung A7: Molekülstruktur des Difluorphosphorans (*S*)-**155**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	unpublished	
Empirical formula	$C_{40}H_{29}F_2P$ [(*S*)-**155**]	
Formula weight	578.60	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 9.10751(17) Å	α = 90°
	b = 17.0990(4) Å	β = 90°
	c = 18.9323(3) Å	γ = 90°
Volume	2948.31(10) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.304 Mg/m^3	
Absorption coefficient	1.152 mm^{-1}	

F(000)	1208
Crystal size	0.22 x 0.07 x 0.04 mm^3
Θ range for data collection	3.48 to 67.48°
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10, –20 ≤ k ≤ 19, –16 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	20204
Independent reflections	5319 [R(int) = 0.0369]
Completeness to Θ = 67.48°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9532 and 0.7857
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5319 / 0 / 388
Goodness-of-fit on F^2	1.075
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0759
R indices (all data)	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0788
Absolute structure parameter	–0.022(17)
Largest diff. peak and hole	0.136 and -0.235 e.$Å^{-3}$

A1.8 (5*S*,6*S*)-6-Methyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]-pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184a]

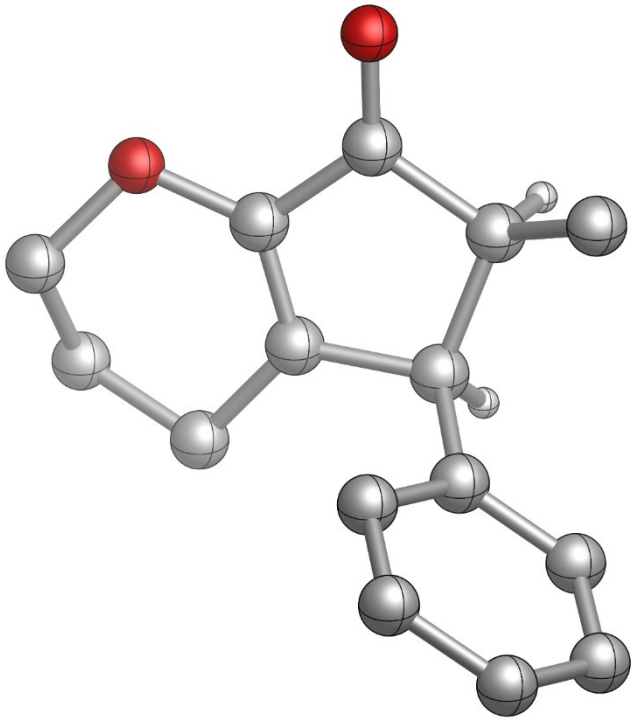


Abbildung A8: Molekülstruktur des Cyclopent-2-en-1-ons (5*S*,6*S*)-**184a**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoff-atome mit Ausnahme von H-5 und H-6 sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	unpublished	
Empirical formula	$C_{15}H_{16}O_2$ [(5*S*,6*S*)-**184a**]	
Formula weight	228.28	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 6.0371(2) Å	α = 90°
	b = 8.5635(3) Å	β = 90°
	c = 23.4618(10) Å	γ = 90°
Volume	1212.93(9) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.250 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.649 mm^{-1}	
F(000)	488	

Crystal size	0.29 x 0.10 x 0.06 mm^3
Θ range for data collection	3.77 to 67.48°
Index ranges	$-7 \leq h \leq 7$, $-9 \leq k \leq 10$, $-28 \leq l \leq 21$
Reflections collected	4338
Independent reflections	2134 [R(int) = 0.0154]
Completeness to Θ = 67.48°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9646 and 0.8362
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2134 / 0 / 154
Goodness-of-fit on F^2	1.050
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0848
R indices (all data)	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0881
Absolute structure parameter	0.1(3)
Largest diff. peak and hole	0.245 and –0.138 $e.Å^{-3}$

A1.9 (5*S*,6*S*)-5-(4-Chlorphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on [(5*S*,6*S*)-184i]

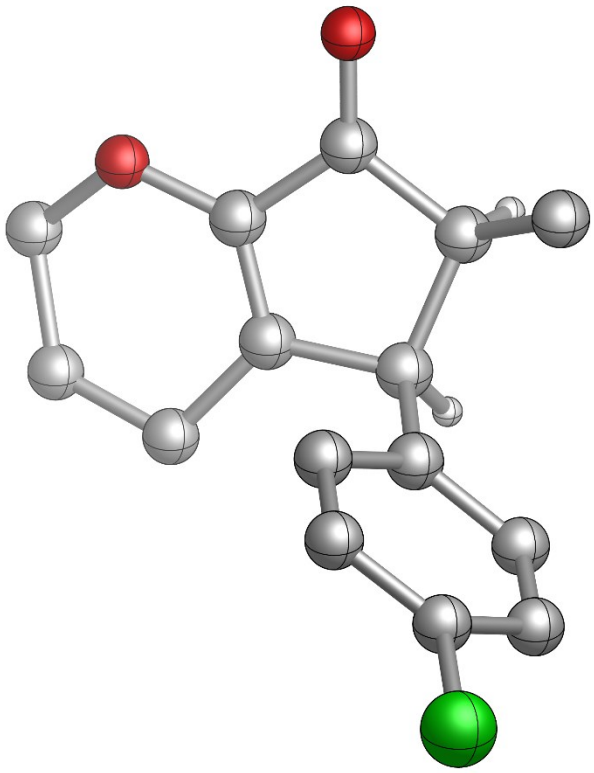


Abbildung A9: Molekülstruktur des Cyclopent-2-en-1-ons (5*S*,6*S*)-**184i**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoff-atome mit Ausnahme von H-5 und H-6 sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1844017	
Empirical formula	$C_{15}H_{15}ClO_2$ [(5*S*,6*S*)-**184i**]	
Formula weight	262.72 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 6.33106(12) Å	α = 90°
	b = 12.1628(2) Å	β = 90°
	c = 17.1969(3) Å	γ = 90°
Volume	1324.23(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.318 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.479 mm^{-1}	

F(000)	552
Crystal size	0.50 x 0.11 x 0.10 mm^3
Θ range for data collection	4.45 to 67.43°
Index ranges	–4 ≤ h ≤ 7, –14 ≤ k ≤ 14, –20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	4660
Independent reflections	2266 [R(int) = 0.0132]
Completeness to Θ = 67.43°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7896 and 0.3733
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2266 / 12 / 183
Goodness-of-fit on F^2	1.045
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0878
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0909
Absolute structure parameter	–0.004(19)
Largest diff. peak and hole	0.200 and –0.287 $e.Å^{-3}$

A1.10 *cis*-6-Methyl-5-(thiophen-2-yl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]-pyran-7(2*H*)-on (*cis*-184n)

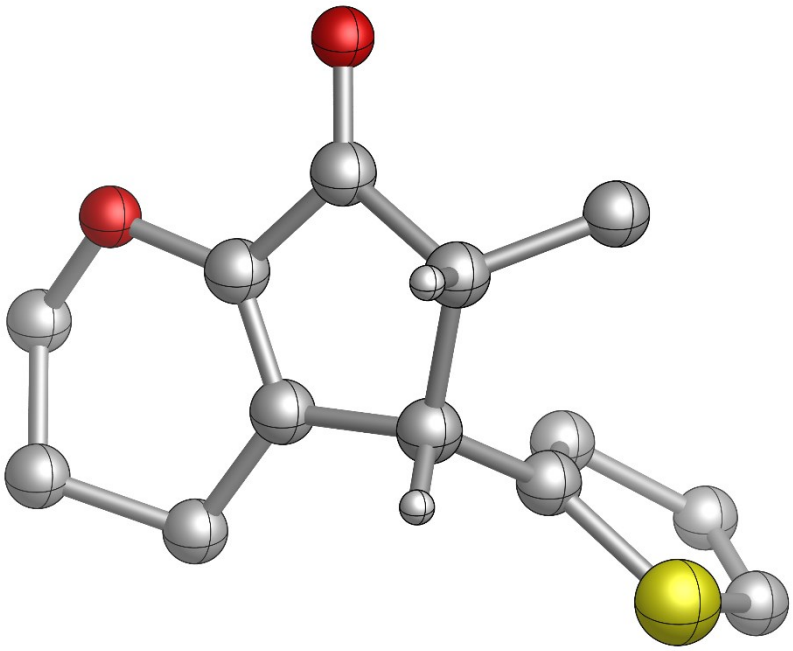


Abbildung A10: Molekülstruktur des Cyclopent-2-en-1-ons *cis*-**184n**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome mit Ausnahme von H-5 und H-6 sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1844018	
Empirical formula	$C_{13}H_{14}O_2S$ (*cis*-**184n**)	
Formula weight	234.30 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 6.3208(3) Å	α = 90°
	b = 11.5545(5) Å	β = 100.367(4)°
	c = 15.8845(6) Å	γ = 90°
Volume	1141.16(8) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.364 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.368 mm^{-1}	
F(000)	496	

Crystal size	0.17 x 0.09 x 0.08 mm^3
Θ range for data collection	4.76 to 67.46°
Index ranges	$-7 \leq h \leq 7$, $-13 \leq k \leq 12$, $-18 \leq l \leq 19$
Reflections collected	3848
Independent reflections	2061 [R(int) = 0.0199]
Completeness to Θ = 67.46°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8295 and 0.6862
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2061 / 12 / 165
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0912
R indices (all data)	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0970
Largest diff. peak and hole	0.232 and –0.209 $e.Å^{-3}$

A1.11 *cis*-2,4-Dimethyl-1-phenyl-1,4-dihydrocyclopenta[*b*]indol-3(2*H*)-on (*cis*-199a)

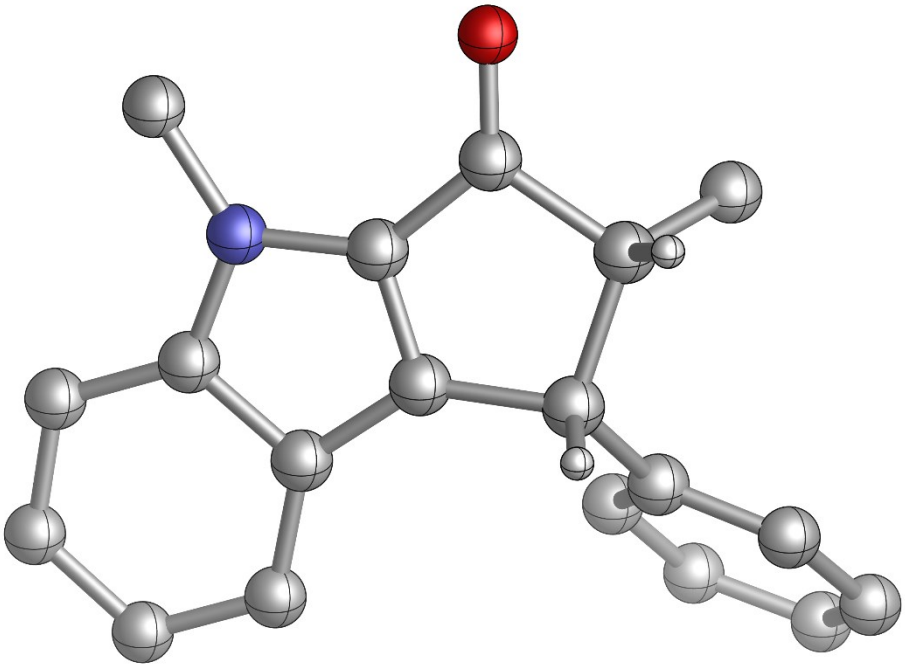


Abbildung A11: Molekülstruktur des Cyclopent-2-en-1-ons *cis*-**199a**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome mit Ausnahme von H-1 und H-2 sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	CCDC 1844019	
Empirical formula	$C_{19}H_{17}NO$ (*cis*-**199a**)	
Formula weight	275.34 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 10.5506(5) Å	α = 90°
	b = 8.6287(4) Å	β = 90°
	c = 31.5486(12) Å	γ = 90°
Volume	2872.1(2) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.274 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.612 mm^{-1}	

F(000)	1168
Crystal size	0.28 x 0.05 x 0.03 mm^3
Θ range for data collection	2.80 to 67.47°
Index ranges	$-9 \leq h \leq 12$, $-10 \leq k \leq 10$, $-35 \leq l \leq 37$
Reflections collected	18171
Independent reflections	2595 [R(int) = 0.0820]
Completeness to Θ = 67.47°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9843 and 0.8483
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2595 / 0 / 193
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1286
R indices (all data)	R1 = 0.0786, wR2 = 0.1495
Extinction coefficient	0.00054(14)
Largest diff. peak and hole	0.391 and –0.218 $e.Å^{-3}$

A1.12 *trans*-2-Methyl-1-phenyl-1,2-dihydro-3*H*-cyclopenta[*b*]-benzofuran-3-on (*trans*-199b)

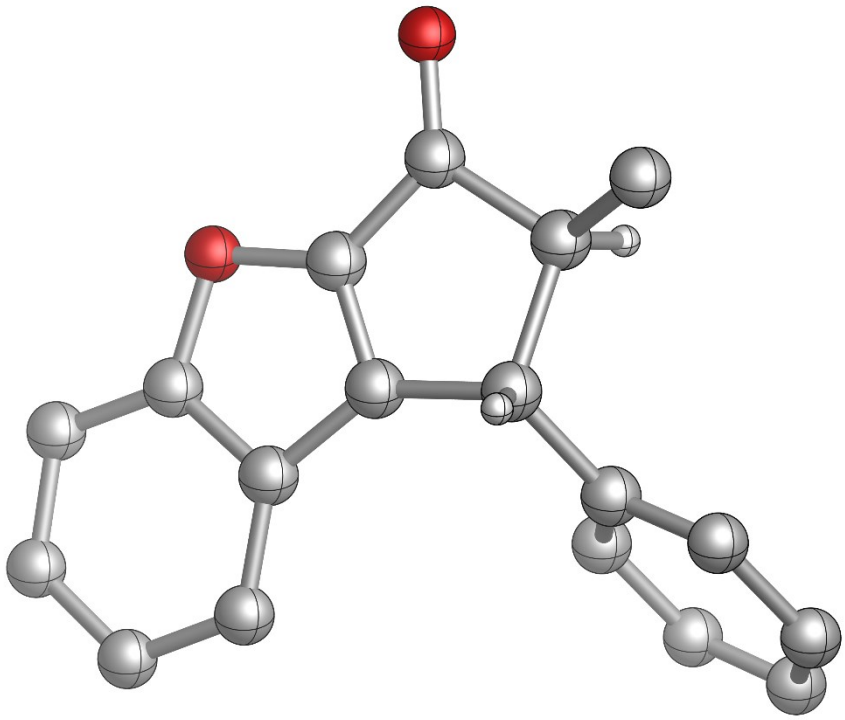


Abbildung A12: Molekülstruktur des Cyclopent-2-en-1-ons *trans*-**199b**. Ellipsoide beschreiben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoff-atome mit Ausnahme von H-1 und H-2 sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Cambridge structural data centre number	unpublished	
Empirical formula	$C_{18}H_{14}O_2$ (*trans*-**199b**)	
Formula weight	262.29	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 9.17419(16) Å	α = 90°
	b = 24.6561(4) Å	β = 103.3041(17)°
	c = 6.04290(10) Å	γ = 90°
Volume	1330.22(4) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.310 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.672 mm^{-1}	

F(000)	552
Crystal size	0.41 x 0.21 x 0.08 mm^3
Θ range for data collection	3.59 to 67.46°
Index ranges	–10 ≤ h ≤ 10, –29 ≤ k ≤ 29, –7 ≤ l ≤ 5
Reflections collected	8087
Independent reflections	2394 [R(int) = 0.0140]
Completeness to Θ = 67.46°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9482 and 0.7725
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	2394 / 0 / 182
Goodness-of-fit on F^2	1.045
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0868
R indices (all data)	R1 = 0.0370, wR2 = 0.0878
Largest diff. peak and hole	0.172 and –0.187 e.$Å^{-3}$

A2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[α]	spezifischer Drehwert
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
Δ	Rückflusstemperatur
Å	Ångström
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Äquiv.	Äquivalente
BA	BRØNSTED-Säure
ber.	berechnet
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
cm	Zentimeter
COSY	Korrelationsspektroskopie
d	Dublett oder Tage
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DIBAL–H	Diisobutylaluminiumhydrid
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMP	DESS–MARTIN-Periodinan
DMS	Dimethylsulfid

3,3-DMO	3,3-Dimethyloxetan
dppp	1,1'-Bis(diphenylphosphino)propan
d.r.	Diastereomerenverhältnis
ee	Enantiomerenüberschuss
EDG	elektronenschiebende Gruppe
EI	elektronische Ionisation
ESI	electron spray ionization
Et	Ethyl
EWG	elektronenziehende Gruppe
Fa.	Firma
FLP	frustriertes LEWIS-Paar
FIA	Fluoridionenaffinität
g	Gramm
gef.	gefunden
GEI	Elektrophilieindexes
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
Hrsg.	Herausgeber
HSQC	heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
Hz	Hertz
i	iso
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin
kat.	Katalytisch
k.R.	keine Reaktion

L	Ligand
LA	LEWIS-Säure
LB	LEWIS-Base
Lit.	Literatur
M	Molekülmasse
M	molar
[M]	Übergangsmetallkomplex
m	Multiplett
m_c	zentrosymmetrisches Multiplett
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
Me	Methyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mmol	Millimol
Mol-%	Molprozent
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
n	normal
n.b.	nicht bestimmt
NBS	*N*-Bromsuccinimid
NHC	N-heterocyclisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	nuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
Ph	Phenyl
PMP	*para*-Methoxyphenyl
ppm	parts per million
Pr	Propyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
q	Quartett

quant.	quantitativ
R	organischer Rest oder wie definiert
R_f	Retardierungsfaktor
rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Seite
Si	Silylgruppe
sept	Septett
Smp.	Schmelzpunkt
S_N2	nukleophile Substitution zweiter Ordnung
t	Triplett
t	tertiär
t_R	Retentionszeit
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	*N*,*N*,*N*',*N*'-Tetramethylethylendiamin
TOCSY	total correlation spectroscopy
UV	Ultraviolett
Vgl.	Vergleich
wässr.	wässrig

A3 LITERATURVERZEICHNIS

[1] a) M. Zaidlewicz, M. M. Pakulski in *Science of Synthesis: Stereoselective Synthesis 2* (Hrsg.: G. A. Molander), Thieme, Stuttgart, **2011**, S. 59–131; b) *Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents* (Hrsg.: S. D. Burke, R. L. Danheiser), Wiley-VCH, New York, **1997**.

[2] a) I. Ojima, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 938; b) I. Ojima, T. Kogure, M. Nihonyanagi, Y. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3506.

[3] a) Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616; b) B. Marciniec, *Hydrosilylation: A Comprehensive Review on Recent Advances*, Springer, New York, **2009**; c) S. Rendler, M. Oestreich in *Modern Reduction Methods* (Hrsg.: P. G. Andersson, I. J. Munslow), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 183–207; d) H. Nishiyama in *Transition Metals for Organic Synthesis* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 182–194; e) T. Ohkuma, R. Noyori in *Comprehensive Asymmetric Catalysis – Supplement 1* (Hrsg.: E. J. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **2004**, S. 55–71; f) I. Ojima, K. Hirai in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 103–146.

[4] P. J. Kocieński, *Protecting Groups*, Thieme, Stuttgart, **2005**.

[5] Für ausgewählte Übersichten zur Si–H-Bindungsaktivierung siehe: a) M. C. Lipke, A. L. Liberman-Martin, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 2298–2335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2260–2294; b) T. Robert, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5324–5326; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5216–5218; c) A. K. Roy, *Adv. Organomet. Chem.* **2007**, *55*, 1–59.

[6] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur übergangsmetallkatalysierten Hydrosilylierung siehe: a) D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459; b) S. Díez-Gonzáles, S. P. Nolan, *Org. Prep. Proced. Int.* **2007**, *39*, 523–559. Eine Übersicht der Wechselwirkungen von Hydrosilanen mit Übergangsmetallkomplexen bietet: c) J. Y. Corey, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 863–1071.

[7] Für aktuelle Übersichten zur Metall–Ligand-Kooperativität siehe: a) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12406–12445; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12236–12273; b) M. Trincado, H. Grützmacher in *Cooperative Catalysis* (Hrsg.: R. Peters), Wiley-VCH, Weinheim, **2015**, S. 67–110. Übersichten

zur kooperativen Si–H-Bindungsaktivierung bieten: c) F. Forster, M. Oestreich in *Organosilicon Chemistry – Novel Approaches and Reactions* (Hrsg.: T. Hiyama, M. Oestreich), Wiley-VCH, Weinheim, **2019**, im Druck; d) L. Omann, C. D. F. Königs, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 1258–1269.

[8] a) S. C. A. Sousa, I. Cabrita, A. C. Fernandes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5641–5653.

[9] a) R. Waterman, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7249–7263; b) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2630–2645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.

[10] Für ausgewählte Übersichten zu FLPs, siehe: a) A. R. Jupp, D. W. Stephan, *Trends Chem.* **2019**, *1*, 35–48; b) J. Paradies, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 283–294; c) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248; d) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10018–10032; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; f) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; g) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016. Folgende Monographien bieten einen Überblick: h) G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs I, Uncovering and Understanding*, Springer, Heidelberg, **2013**; i) G. Erker, D. W. Stephan, *Frustrated Lewis Pairs II, Expanding the Scope*, Springer, Heidelberg, **2013**.

[11] S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.

[12] a) W.-B. Liu, D. P. Schuman, Y.-F. Yang, A. A. Toutov, Y. Liang, H. F. T. Klare, N. Nesnas, M. Oestreich, D. G. Blackmond, S. C. Virgil, S. Banerjee, R. N. Zare, R. H. Grubbs, K. N. Houk, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6867–6879; b) S. Banerjee, Y.-F. Yang, I. D. Jenkins, Y. Liang, A. A. Toutov, W.-B. Liu, D. P. Schuman, R. H. Grupps, B. M. Stoltz, E. H. Krenske, K. N. Houk, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6880–6887; c) A. J. Smith, A. Young, S. Rohrbach, E. F. O'Connor, M. Allison, H.-S. Wang, D. L. Poole, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 13935–13939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13747–13751; d) P. Asgari, Y. Hua, A. Bokka, C. Thiamsiri, W. Prasitwatcharakorn, A. Karedath, X. Chen, S. Sardar, K. Yum, G. Leem, B. S. Pierce, K. Nam, J. Gao, J. Jeon, *Nat. Catal.* **2019**, *2*, 164–173.

[13] Für ausgewählte Übersichten zur Erzeugung von Silylradikalen: a) U. Wille, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 813–853; b) *Organosilanes in Radical Chemistry* (Hrsg.: C. Chatgilialoglu), John Wiley & Sons Ltd., Chichester, **2004**.

[14] Eine Übersicht bietet: M. Oestreich, J. Hermeke, J. Mohr, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2202–2220.

[15] Ausgewählte Übersichtsartikel zur Hydrierung mit FLPs: a) J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, DOI: 10.1039/c8cs00277k; b) D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5689–5700; c) L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 385–391; d) J. Paradies, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 3624–3629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3552–3557.

[16] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, *314*, 1124–1126.

[17] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072–5074.

[18] G. C. Welch, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1880–1881.

[19] Kürzlich durchgeführte Untersuchungen mit Ph_3SnH anstelle von H_2 lassen neben dem ionischen auch einen radikalischen Mechanismus der Bindungsaktivierung durch FLPs zu. Entscheidend für die Art der Bindungsspaltung ist das gewählte Phosphin. Während mit *t*-$Bu_3P/B(C_6F_5)_3$ eine heterolytische Sn–H-Bindungsspaltung erfolgte, wurde mit $Mes_3P/B(C_6F_5)_3$ zunächst die Bildung des radikalischen Intermediats $[Mes_3P]^{\cdot+}[B(C_6F_5)_3]^{\cdot-}$ beobachtet, das unter Einelektronentransferprozessen mit Ph_3SnH reagiert. a) L. L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, G. Ménard, D. W. Stephan, *Chem* **2017**, *3*, 259–267. Für ausgewählte Beispiele der FLP-Chemie, in denen radikalische Intermediate detektiert wurden, siehe: b) L. E. Longobardi, L. Liu, S. Grimme, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2500–2503; c) L. L. Liu, L. L. Cao, Y. Shao, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 10062–10071; d) L. L. Liu, L. L. Cao, D. Zhu, J. Zhou, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7431–7434. e) A. Merk, H. Großekappenberg, M. Schmidtmann, M.-P. Luecke, C. Lorent, M. Driess, M. Oestreich, H. F. T. Klare, T. Müller, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15487–15492; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15267–15271. Für einen Aufsatz über die Relevanz einer erneuten Betrachtung des Bindungsaktivierungsmechanismus durch FLPs, siehe: f) H. B. Hamilton, D. F. Wass, *Chem* **2017**, *3*, 198–199. Für ein kürzlich vorgestelltes Beispiel der homolytischen H_2-Aktivierung mit Arylboranen siehe: g) E. L. Bennett, E. J. Lawrence, R. J. Blagg, A. S. Mullen, F. MacMillan, A. W. Ehlers, D.

J. Scott, J. S. Sapsford, A. E. Ashley, G. G. Wildgosse, J. C. Slootweg, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 8450–8454; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 8362–8366.

[20] Neben dem breiten Spektrum der Bor-LEWIS-Säuren wurden unter anderem auch aluminium-, kohlenstoff-, silicium-, zinn-, phosphor- sowie übergangsmetallbasierte LEWIS-Säuren in der FLP-Chemie etabliert. Eine Übersicht bietet: Lit. [10g–i].

[21] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 246–252.

[22] S. J. Blanksby, G. Barney Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255–263.

[23] W. Nie, H. F. T. Klare, M. Oestreich, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 987–994.

[24] D. Chen, V. Leich, F. Pan, J. Klankermayer, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5184–5187.

[25] Für einen Vergleich der Si–H- und H–H-Bindungsaktivierung mit Perfluorarylboranen, siehe: W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12252–12262.

[26] P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2008**, 1701–1703.

[27] Für Übersichtsartikel zu $B(C_6F_5)_3$ siehe: a) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 8627–8643; b) G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883–1890; c) W. E. Piers, *Adv. Organomet. Chem.* **2004**, *52*, 1–76.

[28] T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036.

[29] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440–9441.

[30] a) D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090–3098; b) J. M. Blackwell, E. R. Sonmer, T. Scoccitti, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3921–3923.

[31] a) M. P. Doyle, C. T. West, S. J. Donelly, C. C. McOsker, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 129–140; b) J. L. Fry, M. Orfanopoulos, M. G. Adlington, W. R. Dittman, S. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 374–375.

[32] a) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6086–6089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5997–6000. Für einen früheren Versuch, den Übergangszustand **XVIII** durch die Verwendung eines siliciumstereogenen Silans zu bestätigen, siehe: b) S. Shinke, T. Tsuchimoto, Y. Kawakami, *Silicon Chem.* **2007**, *3*, 243–249. Eine spätere Studie mit einer deuteriummarkierten stereochemischen Siliciumsonde bestätigte den Befund: c) T. Fallon, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 12666–12670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12488–12491.

[33] A. Y. Houghton, J. Hurmalainen, A. Mansikkamäki, W. E. Piers, H. M. Tuononen, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 983–988.

[34] K. Sakata, H. Fujimoto, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12505–12512.

[35] D. T. Hog, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5047–5056; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084.

[36] J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546.

[37] Für die dehydrierende Silylierung von Aminen, siehe: a) Lit. [36]; b) L. Greb, S. Tamke, J. Paradies, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2318–2320.

[38] D. Chen, J. Klankermayer, *Chem. Commun.* **2008**, 2130–2131.

[39] a) S. Tussing, L. Greb, S. Tamke, B. Schirmer, C. Muhle-Goll, B. Lucy, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 8056–8059; b) S. Tussing, K. Kaupmees, J. Paradies, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7422–7426.

[40] a) J. Mohr, M. Durmaz, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 1108–1111; b) S. Keess, A. Simonneau, M. Oestreich, *Organometallics* **2015**, *34*, 790–799.

[41] Für eine Übersicht zur LEWIS-Acidität verschiedener elektronenarmer Borane siehe: I. B. Sivaev, V. I. Bregadze, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270–271*, 75–88.

[42] Für eine quantenchemische Betrachtung des Einflusses der Fluorposition auf die LEWIS-Acidität siehe: B. J. Durfey, T. M. Gilbert, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7871–7879.

[43] Ausgewählte Beispiele werden im nachfolgenden Kapitel 1.6 anhand chiraler Vertreter besprochen.

[44] Für ausgewählte Beispiele mit Ph_3B (**17**) als Katalysator in der Si–H-Bindungsaktivierung, siehe: a) D. Mukherjee, D. F. Sauer, A. Zanardi, J. Okuda, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7730–7733; b) D. Mukherjee, S. Shirase, K. Mashima, J. Okuda, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 13520–13523; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13326–13329; c) V. Fasano, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2217–2224.

[45] Bereits bei den quantenchemischen Berechnungen zum $B(C_6F_5)_3$-katalysierten Mechanismus von SAKATA und FUJIMOTO wurde eine Beteiligung eines *ortho*-Fluoratoms in Betracht gezogen, siehe: Lit. [34].

[46] Für ausgewählte Übersichten zu Boreniumionen in der Katalyse siehe: a) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874–4887; b) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282.

[47] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634.

[48] J. Chen, E. Y.-X. Chen, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6946–6950; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6842–6846.

[49] Für eine Übersicht zu Reduktionen mit Aluminiumkatalysatoren siehe: G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257–7266.

[50] Ein weiteres Beispiel mit $Al(OTf)_3$ als Katalysator in der Hydrosilylierung von Benzaldehyd lieferte nicht den Silylether sondern den Dibenzylether sowie benzylsubstituiertes Lösungsmittel (Benzol oder Toluol). Letztere Produkte wurden auch bei der Verwendung anderer Metalltriflate $E(OTf)_3$ (E = Ga, Bi, Sc) erhalten. Erklärt wurde die unterschiedliche Reaktivität im Vergleich zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) durch eine längere Verweildauer des intermediär gebildeten Silylcarboxoniumions, wodurch dieses mit dem bereits gebildeten Silylether oder dem Lösungsmittelmolekül reagiert. P. Bach, A. Albright, K. K. Laali, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1961–1966.

[51] J. Koller, R. G. Bergman, *Organometallics* **2012**, *31*, 2530–2533.

[52] R. J. Wehmschulte, M. Saleh, D. R. Powell, *Organometallics* **2013**, *32*, 6812–6819.

[53] Für einen Bericht zur Verwendung eines Alumeniumions in der Reduktion von CO_2 mit Hydrosilanen siehe: M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7435–7439; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7323–7326.

[54] a) E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11488–11491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306–11309; b) V. Fasano, J. E. Radcliffe, L. D. Curless, M. J. Ingleson, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 187–193.

[55] Für ein Beispiel einer neutralen Silicium-LEWIS-Säure siehe: a) A. L. Liberman-Martin, R. G. Bergman, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5328–5331. Für ausgewählte Beispiele der silyliumionvermittelten Carbonylhydrosilylierung: b) M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *Chem. Lett.* **1992**, 555–558; c) K. Müther, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 334–336; d) A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3035–3038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2981–2984; Lit. [30a].

[56] a) S. P. Hoffmann, T. Kato, F. S. Tham, C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2006**, 767; b) M. Nava, C. A. Reed, *Organometallics* **2011**, *30*, 4798–4800; c) S. J. Connelly, W. Kaminsky, D. M. Heinekey, *Organometallics* **2013**, *32*, 7478–7481.

[57] Für eine Implementierung einer $[R_3Si–H–SiR_3]^+$-Spezies in den Katalysecyclus der silyliumionvermittelten Reduktion von Iminen, siehe: K. Müther, J. Mohr, M. Oestreich, *Organometallics* **2013**, *32*, 6643–6646.

[58] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.

[59] Für Übersichtsartikel zu elektrophilen Phosphoniumionen siehe: a) D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6078–6086; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5984–5992; b) J. M. Bayne, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 765–774.

[60] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656–6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538–6541.

[61] Während unter Luftatmosphäre **37** als Feststoff nach drei Tagen NMR-spektroskopisch unverändert vorlag, erfolgte eine geringfügige Zersetzung (ca. 7% nach einem Tag) von **37** in Lösung. S. S. Chitnis, F. Krischer, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 6543–6546.

[62] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8368–8372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250–8254.

[63] R. J. Andrews, S. S. Chitnis, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5599–5602.

[64] M. Pérez, Z.-W. Qu, C. B. Caputo, V. Podgorny, L. J. Hounjet, A. Hansen, R. Dobrovetsky, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6491–6500.

[65] M. Pérez, L. J. Hounjet, C. B. Caputo, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18308–18310.

[66] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1936–1940.

[67] J. B. Lambert, Y. Zhao, H. Wu, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2729–2736.

[68] J. M. Blackwell, D. J. Morrison, W. E. Piers, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8247–8254.

[69] N. Asao, T. Oshishi, K. Sato, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8195–8203.

[70] M. K. Skjel, A. Y. Houghton, A. E. Kirby, D. J. Harrison, R. McDonald, L. Rosenberg, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 376–379.

[71] Für die Darstellung des Boran-Addukts (*S*)-**52**·THF siehe: M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414.

[72] M. Mewald, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2012**.

[73] a) D. J. Parks, R. E. V. H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811; b) D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492–5503.

[74] a) X. Zhu, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 1013–1016; b) X. Ren, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 810–813.

[75] Das Nettoergebnis der FLP-vermittelten Hydrierung von Silylenolethern entspricht dem der Carbonylhydrosilylierung. Für enantioselektive, borankatalysierte Beispiele siehe: a) S. Wei, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12261–12264; b) X. Ren, G. Li, S. Wei, H. Du, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 990–993.

[76] J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100.

[77] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.

[78] Übersichten zu enantioselektiven, borankatalysierten Hydrierungen bieten: a) W. Meng, Y. Feng, H. Du, *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 191–201; b) X. Feng, H. Du, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 6959–6964. Für Monographien siehe: c) J. Paradies in *Chiral Lewis Acids* (Hrsg.: K. Mikami), Springer, Heidelberg, **2017**, S. 193–216; d) D. Chen, J. Klankermayer in *Frustrated Lewis-Pairs II, Expanding the Scope* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, Deutschland, **2013**, S. 1–26. Für ausgewählte Beispiele siehe: e) V. Sumerin, K. Chernichenko, M. Nieger, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo*, Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2093–2110; f) D. W. Stephan, S. Greenberg, T. W. Graham, P. Chase, J. J. Hastie, S. J. Geier, J. M. Farrekk, C. C. Brown, Z. M. Heiden, G. C. Welch, M. Ullrich, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12338–12348; g) G. Ghattas, D. Chen, F. Pan, J. Klankermayer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9026–9028; h) X. Wang, G. Kehr, C. G. Daniliuc, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3293–3303; i) K.-Y. Ye, X. Wang, C. G. Daniliuc, G. Kehr, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 368–371; j) X. Liu, T. Liu, W. Meng, H. Du, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8686–8689; k) X.-S. Tu, N.-N. Zeng, R.-Y. Li, Y.-Q. Zhao, D.-Z. Xie, Q. Peng, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15316–15320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15096–15100; l) X. Li, J.-J. Tian, N. Liu, X.-S. Tu, N.-N. Zeng, X.-C. Wang, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 4712–4716; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 4664–4668.

[79] a) D. Chen, Y. Wang, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 9665–9668; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9475–9478; b) Y. Liu, H. Du, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6810–6813.

[80] J. Chen, R. A. Lalancett, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895.

[81] Kürzlich stellte die Gruppe um RYU ein chirales Oxazaborolidiniumion für die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen vor. Die Autoren nehmen dabei an, dass der Mechanismus in diesem Fall über eine Aktivierung der Carbonylverbindung durch die Bor-LEWIS-Säure verläuft: B. C. Kang, S. H. Shin, J. Yun, D. H. Ryu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6316–6319.

[82] Für Untersuchungen einer enantioselektiven Hydrosilylierung mit Boreniumionen mit Binaphthylrückgrat, siehe: M. Vogler, *geplante Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2019**.

[83] Für ausgewählte Beispiele mit $BF_3 \cdot OEt_2$ als Katalysator siehe: a) K. E. Harding, K. S. Clement, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3870–3871; b) K. E. Harding, K. S. Clement, C. S. Clement, C.-Y. Tseng, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4403–4410; c) P. Chiu, S. Li, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 613–616; d) R. D. Mazzola, T. D. White, H. R. Vollmer-Snarr, F. G. West, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2799–2801.

[84] L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943.

[85] L. Süsse, M. Vogler, M. Mewald, B. Kemper, E. Irran, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11612–11615; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11441–11444.

[86] L. Süsse, *Masterarbeit*, Technische Universität Berlin, **2015**.

[87] Für Vorarbeiten zu geeigneten „Dummy“-Liganden siehe: Lit. [72].

[88] T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5139–5151.

[89] A. Yanagisawa, T. Satou, A. Izumiseki, Y. Tanaka, M. Miyagi, T. Arai, K. Yoshida, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11450–11453.

[90] Für bevorzugte Positionen eines chemoselektiven Zinn–Bor-Austauschs siehe: J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761–769.

[91] Für Beispiele von C_6F_5-substituierten Boran-DMS-Addukten, siehe: a) M. Hoshi, K. Shirakawa, M. Okimoto, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 8475–8478; b) A.-M. Fuller, D. L. Hughes, S. J. Lancaster, C. M. White, *Organometallics* **2010**, *29*, 2194–2197; c) E. A. Jacobs, R. Chandrasekar, D. A. Smith, C. M. White, M. Bochmann, S. J. Lancaster, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 44–48.

[92] B. Krebs, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 113–134; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 113–134.

[93] In der Elementarzelle des Boran-Addukts lagen zwei Moleküle vor, die zwar geringe Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln aufweisen, dennoch den gleichen beschriebenen Trend zeigen. Hier wurden lediglich die Werte eines Moleküls angegeben.

[94] Durch die Einbettung des Boratoms in ein Borepingrundgerüst wird vermutlich ebenfalls die Bildung eines idealen Tetraeders verhindert.

[95] Für grundlegende Arbeiten zur GUTMANN–BECKETT-Methode, siehe: a) U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, *Monatsh. Chem.* **1975**, *106*, 1235–1257; b) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 225–255; c) M. A. Beckett, G. C. Strickland, J. R. Holland, K. S. Varma, *Polymer* **1996**, *37*, 4629–4631; d) M. A. Beckett, D. S. Brassington, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 530–533; e) M. A. Beckett, D. S. Brassington, M. E. Light, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1768–1772.

[96] Für eine Untersuchung der Reaktionsbedingungen mit dem 3,3'-diphenylsubstituierten Boran (*S*)-**66** in Mischung mit dem Stannan **70** siehe Lit. [86].

[97] Für ausgewählte Beispiele zur borankatalysierten Hydrosilylierung von Estern siehe: a) Lit. [29]; b) Lit. [30a].

[98] a) V. Gevorgyan, M. Rubin, S. Benson, J.-X. Liu, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6179–6186; b) R. D. Nimmagadda, C. McRae, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5755–5758.

[99] Aufgrund eines auftretenden Isomerisierungsprozesses bei Iminen müssen vier verschiedene Iminiumionen [(*E*)-**I** und (*Z*)-**I**, (*E*)-**IV** und (*Z*)-**IV**] betrachtet werden, die übersichtshalber jedoch nicht dargestellt wurden. Für eine detallierte Darstellung, siehe: Lit. [36].

[100] D. J. Scott, M. J. Fuchter, A. E. Ashley, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10382–10386; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10218–10222.

[101] L. Süsse, J. H. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich, *Organometallics* **2019**, *38*, 712–721.

[102] a) T. Mukaiyama, S. Matsui, K. Kashiwagi, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 993–996; b) T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, S. Matsui, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1397–1400.

[103] Für Übersichten zu Phosphoniumsalzen siehe: a) P. García-García in *Science in Synthesis: Asymmetric Organocatalysis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. List), Thieme, Stuttgart, **2012**, S. 831–869; b) T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1469–1481. Für

Anwendungen chiraler Phosphoniumionen in der Katalyse siehe: c) A. Golandaj, A. Ahmad, D. Ramjugernath, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 3676–3706; d) S. Liu, Y. Kumatabara, S. Shirakawa, *Green Chem.* **2016**, *18*, 331–341.

[104] T. Shioiri, A. Ando, M. Masui, T. Miura, T. Tatematsu, A. Bohsako, M. Higashiyama, C. Asakura in *Phase Transfer Catalysis: Mechanism and Synthesis*, ACS Symposium Series, Vol. 659 (Hrsg.: M. E. Halpern), American Chemical Society, Washington DC, **1997**, S.136–147.

[105] a) R. He, X. Wang, T. Hashimoto, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9608–9610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9466–9468; b) R. He, C. Ding, K. Maruoka, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4629–4631; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4559–4561.

[106] C.-L. Zhu, F.-G. Zhang, W. Meng, J. Nie, D. Cahard, J.-A. Ma, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5991–5994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5869–5872.

[107] Für Berechnungen zur LEWIS-Acidität ausgewählter Fluorphosphoniumionen und deren Vergleich mit anderen LEWIS-Säuren, siehe: A. R. Jupp, T. C. Johnstone, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7029–7035.

[108] Für ausgewählte Beispiele der Si–H-Bindungsaktivierung mit **33**, siehe: a) Lit. [58]; b) Lit. [62]; c) Lit. [64].

[109] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12256–12264.

[110] S. Gladiali, A. Dore, D. Fabbri, O. De Lucchi, M. Manassero, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 511–514.

[111] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 4977–4980; b) K. Junge, B. Hagemann, S. Enthaler, A. Spannenberg, M. Michalik, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, M. Beller, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2621–2631; c) B. Hagemann, K. Junge, S. Enthaler, M. Michalik, T. Riermeier, A. Monsees, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1978–1986. Für einen Übersichtsartikel zu Dihydrophosphepinen siehe: d) S. Gladiali, E. Alberico, K. Junge, M. Beller, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3744–3763.

[112] K. Junge, D. Wendt, D. Addis, S. Zhou, S. Das, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 68–73.

[113] Für die Darstellung von Phosphin-Boran-Addukten ausgehend von Dihydrophosphepinen siehe: a) P. Nareddy, L. Mantilli, L. Guénée, C. Mazet, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3892–3897; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3826–3831. b) N. Humbert, E. Larionov, L. Mantilli, P. Nareddy, C. Besnard, L. Guénée, C. Mazet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 745–751.

[114] Ein analoges Vorgehen zur Darstellung von (*S*)-**140** durch das Versetzen von (*S*)-**144**·2TMEDA mit $Cl_2P(C_6F_5)$ war nicht erfolgreich.

[115] Für ein weiteres Beispiel, in dem durch eine Substitution in den 3,3'-Positionen bei strukturverwandten Dihydrostannepinen mit Binaphthylrückgrat die Enantioselektivität in Aldol- und MANNICH-Reaktionen gesteigert wurde, siehe: a) A. Izumiseki, K. Yoshida, A. Yanagisawa, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5310–5313; b) Lit. [89].

[116] a) Y. Fujiwara, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12293–12297; b) S. Y. Lee, Y. Fujiwara, A. Nishiguchi, M. Kalek, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4587–4591.

[117] M. Mehta, I. G. de la Arada, M. Perez, D. Porwal, M. Oestreich, D. W. Stephan, *Organometallics* **2016**, *35*, 1030–1035.

[118] Für ausgewählte Zusammenfassungen zur Reduktion von Phosphinoxiden zu Phosphinen siehe: a) T. Kovács, G. Keglevich, *Curr. Org. Chem.* **2017**, *21*, 569–585; b) D. Hérault, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.

[119] a) D. Xiao, Z. Zhang, X. Zhang, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1679–1681; b) Y.-G. Zhou, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2002**, 1124–1125.

[120] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallgr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1975**, *31*, 1776; b) R. R. Holmes, J. M. Holmes, R. O. Day, K. C. Kumara, Swamy, V. Chandrasekhar, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1995**, *103*, 153–169.

[121] a) M. H. Holthausen, R. R. Hiranandani, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2016–2021; b) J. H. W. LaFortune, K. M. Szkop, F. E. Farinha, T. C. Johnstone, S. Postle, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 11411–11419. Für die erfolgreiche Anwendung der GUTMANN–BECKETT-Methode am Fluorphosphoniumion $[(C_6F_5)_3P]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) siehe: c) Lit. [58].

[122] a) R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801–808; b) R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 809–812.

[123] Für widersprüchliche Resultate der LEWIS-Acidität einiger Borane bestimmt mit der

GUTMANN–BECKETT- und CHILDS-Methode siehe: a) G. J. P. Britovsek, J. Ugolotti, A. J. P. White, *Organometallics* **2005**, *24*, 1685–1691; b) T. J. Herrington, A. J. W. Thom, A. J. P. White, A. E. Ashley, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9019–9022; c) G. C. Welch, L. Cabreara, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wie, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407–3414.

[124] a) G. Hilt, F. Pünner, J. Möbus, V. Naseri, M. A. Bohn, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 5962–5966; b) G. Hilt, A. Nödling, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 7071–7075.

[125] Für die Zersetzung des Phosphoniumions $[(C_6F_5)_3PF]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (**33**) in Gegenwart von Ketonen siehe: a) M. Vogler, L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, *Organometallics* **2018**, *37*, 3303–3313; b) Lit. [62].

[126] Für die grundlegende Arbeit der Fluoridionanaffinität siehe: a) T. E. Mallouk, G. L. Rodenthal, G. Müller, R. Brusasco, N. Bartlett, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3167–3173. Für ausgewählte Beispiele siehe: b) K. O. Christe, D. A. Dixon, D. McLemore, W. W. Wilson, J. A. Sheehy, J. A. Boatz, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *101*, 151–153; c) H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7489–7499.

[127] Für grundlegende Arbeiten zum globalen Elektrophilieindexes siehe: a) A. T. Maynard, M. Huang, W. G. Rice, D. G. Covell, *Proc. Natl. Acad. U. S. A.* **1998**, *95*, 11578–11583; b) R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924; Für einen Überblick zum GEI siehe: c) P. K. Chattaraj, U. Sarkar, D. R. Roy, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2065–2091.

[128] a) J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156–18162; b) Lit. [107]; c) Lit. [[121]b].

[129] Die Anwendung des Phosphoniumions (*S*)-**136** in der Hydrosilylierung erfolgte teilweise in Zusammenarbeit mit VITTORIO BONETTI im Rahmen seiner Bachelorarbeit im Arbeitskreis OESTREICH. V. Bonetti, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2017**.

[130] Die BERRY-Pseudorotation (bzw. Turnstile-Rotation) der entsprechenden, neutralen Phosphorhydridspezies ausgehend von (*S*)-**136** und (*S*)-**137** kann jeweils zur Bildung verschiedener Diastereomere führen. Diese können mit unterschiedlichen Reaktionsraten reagieren und zu variierenden Enantiomerenüberschüssen führen. Für die BERRY-Pseudorotation an $(C_6F_5)_3P(F)H$ (**158**) siehe: Lit. [131]. Für einen Vergleich der BERRY-Pseudorotation und der Turnstile-Rotation siehe: I. Ugi, D. Marquarding, H. Klusacek, P. Gillespie, F. Ramirez, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 288–296.

[131] A. Kostenko, R. Dobrovetsky, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 318–322.

[132] Signifikante Änderungen der chemischen Verschiebungen von sowohl **33** als auch von **38**, verursacht durch eine mögliche Koordination der Carbonylverbindung an die LEWIS-Säure, wurden nicht beobachtet.

[133] T. vom Stein, M. Pérez, R. Dobrovetsky, D. Winkelhaus, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 10316–10320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10178–10182.

[134] Für ein Beispiel der Verminderung der $^{3}J_{H,H}$-Kopplung des siliciumgebundenen Wasserstoffatoms des Hydrosilans durch eine Koordinierung zu $B(C_6F_5)_3$ (**4**) siehe: Lit. [30a].

[135] H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtmann, T. Müller, *Organometallics* **2015**, *34*, 4952–4958.

[136] A. Gudz, P. R. Payne, M. R. Gagné, *Organometallics* **2017**, *36*, 4047–4053.

[137] Für die Darstellung von $[(Me_5C_6)_3Si–P(C_6F_5)_3]^+$, siehe: M. Reißmann, A. Schäfer, S. Jung, T. Müller, *Organometallics* **2013**, *32*, 6736–6744.

[138] Die Desoxygenierung von Acetophenon (**7**) mit **33** und Et_3SiH wurde bereits beschrieben in: Lit. [62].

[139] Für bereits beobachtete Reaktivitätsunterschiede zwischen dem Fluorphosphoniumion **33** und $B(C_6F_5)_3$ in der Hydrosilylierung von aryl- und alkylsubstituierten Ketonen, siehe: Lit. [62].

[140] Z. M. Heiden, A. P. Lathem, *Organometallics* **2015**, *34*, 1818–1827.

[141] Zum Vergleich: Die berechnete freie Enthalpie zur Abgabe eines Hydrids der Borhydridspezies $[HB(C_6F_5)_3]^-$ in der PIERS-Hydrosilylierung beträgt 65±3 kcal·mol^{-1}.

[142] Für ausgewählte Übersichten zur LEWIS-Base-Aktivierung von Hydrosilanen siehe: a) S. Rendler, M. Oestreich, *Synthesis* **2005**, 1727–1747; b) C. Chult, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371–1448; c) Lit. [11].

[143] Für ein Beispiel, in dem die berechnete Si–H-Bindungsdissoziationsenergie aufgrund einer LEWIS-Base-Aktivierung des Hydrosilans mit Methanolat als Donor um 15% abnimmt, siehe: Lit. [12d].

[144] Für eine Übersicht zur BRØNSTED-säurevermittelten Hydrosilylierung von Ketonen, siehe: Lit. [3c].

[145] Das Phosphinoxid **176** wurde nach der Hydrosilylierung des Ketons nicht detektiert aufgrund einer anschließenden Reduktion zum Phosphin **34**. Für die fluorphosphoniumionvermittelte Phosphinoxidreduktion mit Hydrosilanen siehe Lit. [117].

[146] Aufgrund des verwendeten Hydrosilanüberschusses kann die Bildung einer Si–H–Si-verbrückten Spezies nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Allerdings scheinen die deutlich LEWIS-basischeren Substrate wie das Keton **XIII** oder das Phosphinoxid **176** eher für die Stabilisierung des Silyliumions geeignet. Für die Darstellung und Charakterisierung von $[Et_3Si–H–SiEt_3)]^+[B(C_6F_5)_4]^–$ siehe: Lit. [56b,c].

[147] Für Übersichten zu Bor-LEWIS-säurekatalysierten Reaktionen siehe: a) K. Ishihara in *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 89–190; b) J. R. Lawson, R. L. Melen, *Organometallic Chem.* **2017**, *41*, 1–27.

[148] Für ausgewählte Übersichtsartikel zur NAZAROV-Cyclisierung siehe: a) M. G. Vinogradov, O. V. Turova, S. G. Zlotin, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 8245–8269; b) D. R. Wenz, J. Read de Alaniz, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 23–37; c) W. T. Spencer III, T. Vaidya, A. J. Frontier, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 3621–3633; d) T. Vaidya, R. Eisenberg, A. J. Frontier, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1531–1548; e) A. J. Frontier, C. Collison, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 7577–7606.

[149] Das *s-trans*/*s-trans*-Divenylketonen steht im Gleichgewicht mit seinen *s-trans*/*s-cis*-, *s-cis*/*s-trans*- und *s-cis*/*s-cis*-Konformeren, die diese Cyclisierung aufgrund ihrer Konformation nicht eingehen können.

[150] S. E. Denmark, K. L. Habermas, G. A. Hite, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 168–194.

[151] W. He, X. Sun, A. J. Frontier, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14278–14279.

[152] a) G. Liang, S. N. Gradl, D. Trauner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4931–4934; b) G. Liang, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9544–9545.

[153] M. Rueping, W. Ieawsuwan, A. P. Antonchick, B. J. Nachtsheim, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2143–2146; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2097–2100.

[154] V. K. Aggarwal, A. J. Belfield, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5075–5078.

[155] P. Cao, C. Deng, Y.-Y. Zhou, X.-L. Sun, J.-C. Zheng, Z. Xie, Y. Tang, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4565–4568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4463–4466.

[156] G. E. Hutson, Y. E. Türkmen, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4988–4991.

[157] S. Raja, M. Nakajima, M. Rueping, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2801–2804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2762–2765.

[158] G.-P. Wang, M.-Q. Chen, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7197–7202.

[159] Für die Verwendung eines 1,2-Diketoesters in einer organokatalytischen, asymmetrischen NAZAROV-Cyclisierung siehe: a) A. K. Basak, N. Shimada, W. F. Bow, D. A. Vicic, M. A. Tius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8266–8267. Für eine enantioselektive Pd(0)-katalysierte Variante an diesem Substrattyp siehe: b) N. Shimada, C. Stewart, W. F. Bow, A. Jolit, K. Wong, Z. Zhou, M. A. Tius, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5825–5827; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5727–5729; c) K. Kitamura, N. Shimada, C. Stewart, A. C. Atesin, T. A. Ateşin, M. A. Tius *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6386–6389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6288–6291. Für mechanistische Untersuchungen zum Pd(0)-vermittelten Ringschluss siehe: d) T. A. Ateşin, G. M. Martines, D. Flores, *Organometallics* **2017**, *36*, 3589–3596. Für weitere Substrattypen, die mit chiralen BRØNSTED-Säuren cyclisieren siehe: e) A. Jolit, P. M. Walleser, G. P. A. Yap, M. A. Tius, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6294–6297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6180–6183; f) J. Ouyang, J. L. Kennemur, C. Kanta De, C. Farès, B. List, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3414–3418.

[160] B. Kemper, *Bachelorarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.

[161] Für die LEWIS-Acidität von (*S*)-**52**·THF ermittelt durch die GUTMANN–BECKETT-Methode siehe: Lit. [71].

[162] Für eine aktuelle Übersicht der $B(C_6F_5)_3$-katalysierten C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen siehe: a) B. Rao, R. Kinja, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279–1292. Gegenwärtig wurde **4** nur in einer decarboxylierenden NAZAROV-Cyclisierung getestet: b) K. Komatsuki, Y. Sadamitsu, K. Sekine, K. Saito, T. Yamada, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11752–11756; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11594–11598.

[163] Für einen Chrom-Salen-Komplex, der in ein metallorganisches Gerüst eingebettet ist, als heterogener Katalysator für die NAZAROV-Cyclisierung siehe: Q. Xia, Y. Liu, Z. Li, W. Gong, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13167–13170.

[164] Für die BRØNSTED-säurekatalysierte, enantioselektive NAZAROV-Cyclisierung dieses Substrattyps siehe: a) Lit. [153]; b) M. Rueping, W. Ieawsuwan, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 78–84; c) G. Pousse, A. Devineau, V. Dalla, L. Humphreys, M.-C. Lasne, J. Rouden, J. Blanchet, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10617–10622; d) S. Raja, W. Ieawsuwan, V. Korotkov, M. Rueping, *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2361–2366.

[165] An dieser Stelle danke ich MARIA VOGLER aus der Arbeitsgruppe OESTREICH für die Darstellung der bromsubstituierten Dienone.

[166] Für ausgewählte Beispiele zur asymmetrischen, LEWIS-säurekatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von indolsubstituierten β-Ketoestern siehe: a) Lit. [157a]; b) T. Takeda, S. Harada, A. Nishida, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5184–5187; c) T. Mietke, T. Cruchter, V. A. Larionov, T. Faber, K. Harms, E. Meggers, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 2093–2100; d) Y. Hong, L. Jarrige, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *171*, 4569–4572.

[167] Die relative Konfiguration wurde zusätzlich durch röntgenographische Analyse eines geeigneten Einkristalls bestätigt (siehe Experimenteller Teil). Die Bestimmung der Absolutkonfiguration war allerdings nicht möglich.

[168] Diese Ergebnisse wurde größtenteils von MARIA VOGLER aus der Arbeitsgruppe OESTREICH erarbeitet. Der eigene Anteil belief sich lediglich auf die Synthese einiger Startmaterialien. Für eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse siehe: Lit. [82].

[169] OESTREICH und STEPHAN erweiterten zudem die Anwendungsmöglichkeit der achiralen Fluorphosphoniumionen auf die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dienen mit α,β-ungesättigten Ketonen. Die Verwendung der axialchiralen Fluorphosphoniumionen in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien mit (*E*)-Chalcon blieb jedoch erfolglos. Während mit (*S*)-**136** als Katalysator nur das racemische DIELS–ALDER-Produkt erhalten wurde, wurde mit (*S*)-**139** kein Umsatz in der untersuchten Reaktion beobachtet.

[170] J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509–510.

[171] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515; b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.

[172] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

[173] Cambridge Crystallographic Data Centre: http://www.ccdc.cam.ac.uk/Solutions/CSDSystem/Pages/Mercury.aspx.

[174] Persistence of Vision Pty. Ltd. http://povray.org

[175] C. D. F. Königs, M. Oestreich, *Synthesis* **2011**, 2062–2065.

[176] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647–2650.

[177] A. Kunai, T. Sakurai, E. Toyoda, M. Ishikawa, *Organometallics* **1996**, *15*, 2478–2482.

[178] L. Song, J. Hu, J. Wang, X. Liu, Z. Zhen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 689–693.

[179] L. E. Bowen, M. Charernsuk, T. W. Hey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2010**, 560–567.

[180] T. Imamoto, N. Iwadate, K. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2289–2292.

[181] D. Armesto, S. Esteban, W. M. Horspool, J.-A. F. Martin, P. Martínez-Alcazar, R. Perez-Ossorio, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 751–755.

[182] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.

[183] H. F. T. Klare, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.

[184] L. Omann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2018**.

[185] N. S. Chowdari, C. F. Barbas, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 867–870.

[186] Y. Li, Q. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4362–4365.

[187] G. S. Mohammad-Pour, R. T. Ly, D. C. Fairchild, A. Burnstine-Townley, D. A. Vazquez-Molina, K. D. Trieu, A. D. Campiglia, J. K. Harper, F. J. Uribe-Romo, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 8036–8053.

[188] M. L. Kantam, S. Laha, J. Yadav, P. R. Likhar, B. Sreedhar, S. Jha, S. Bhargava, M. Udayakiran, B. Jagadeesh, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2979–2982.

[189] J.-i. Ito, S. Ujiie, H. Nishiyama, *Organometallics* **2009**, *28*, 630–638.

[190] K. Nakamura, T. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8957–8964.

[191] R. Rahaim, R. E. Maleczka, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 584–587.

[192] N. A. Salvi, S. Chattopadhyay, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2833–2839.

[193] T. Yamamura, H. Nakatsuka, S. Tanaka, M. Kitamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9313–9315; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9483–9485.

[194] A. Tschöp, M. V. Nandakumar, O. Pavlyuk, C. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 1030–1033.

[195] P. R. Blakemore, S. P. Marsden, H. D. Vater, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 773–776.

[196] M. Hatano, R. Gouzu, T. Mizuno, H. Abe, T. Yamada, K. Ishihara, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1149–1158.

[197] T. G. Driver, J. R. Harris, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3836–3837.

[198] D. Glynn, J. Shannon, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1053–1060.

[199] M. J. Palmer, J. A. Kenny, T. Walsgrove, A. M. Kawamoto, M. Wills, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **2002**, 416–427.

[200] D. R. Li, A. He, J. R. Falck, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1756–1759.

[201] J. S. M. Samec, A. H. Éll, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2327–2334.

[202] P. Zhao, C. Krug, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12066–12073.

[203] P. Schnider, G. Koch, R. Prétôt, G. Wang, F. M. Bohnen, C. Krüger, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 887–892.

[204] Das Signal für dieses Kohlenstoffatom wurde über das entsprechende $^{1}H/^{13}C$-HMBC-NMR (700/176 MHz, CD_2Cl_2) detektiert.

[205] B. T. Cho, Y. S. Chun, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, *3*, 1583–1590.

[206] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.

[207] P. C. B. Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1543–1546.

[208] S. Bähr, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 935–943.

[209] K. Junge, G. Ohme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91–96.

[210] Für einen möglichen Versuchsaufbau siehe: Lit. [129].

[211] N. Humbert, E. Larionov, L. Mantilli, P. Nareddy, C. Besnard, L. Guénée, C. Mazet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 745–751.

[212] M. Uyanik, H. Okamoto, T. Yasui, K. Ishihara, *Science* **2010**, *328*, 1376–1379.

[213] E. Hevia, A. R. Kennedy, J. Klett, Z. Livingstone, M. D. McCall, *Dalton Trans., Perkin Trans. 1* **2002**, 416–427.

[214] M. G. Voronkov, A. A. Trukhina, L. I. Belousova, I. P. Tsyrendorzhieva, N. N. Vlasova, *Russ. J. Org. Chem.* **2007**, *43*, 1751–1753.

[215] J. J. Kennedy-Smith, K. A. Nolin, H. P. Gunterman, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4056–4057.

[216] M. Teci, N. Lentz, E. Brenner, D. Matt, L. Toupet, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 13991–13998.

[217] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4887–4892.

[218] K. Chulsky, R. Dobrovetsky, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 6804–6807.

[219] Das Verhältnis wurde durch Integration der Signale von **39** und **159** im $^{19}F\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum bestimmt.

[220] M. G. Mura, L. De Luca, M. Taddei, J. M. J. Williams, A. Porcheddu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2586–2589.

[221] X. Fan, H. Lv, Y.-H. Guan, H.-B. Zhu, X.-M. Cui, K. Guo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4119–4122.

[222] T. E. Goodwin, D. G. Ratcliff, C. M. Crowder, N. K. Seitzinger, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 815–820.

[223] W.-D. Z. Li, W.-G. Duo, C.-H. Zhuang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3538–3541.

[224] L. Zhan, L. Sun, Y.-Y. Li, Y. Liu, Y.-X. Yang, R. Yuan, P. Wang, C.-S. Da, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 3516–3519.

[225] C. Bee, E. Leclerec, M. A. Tius, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4927–4930.