

Synthese und Anwendung kationischer bor- und phosphorbasierter LEWIS-Säurekatalysatoren

vorgelegt von
Master of Science
Maria Vogler
ORCID: 0000-0002-4113-7391

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:

Vorsitzende: Prof. Dr. Maria Andrea Mroginski
Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich
Gutachter: Prof. Dr. Philipp Heretsch

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 25. Juni 2019

Berlin 2019

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

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die herausfordernde und interessante Themenstellung sowie für die ausgezeichnete Betreuung, die ein freies und kreatives Arbeiten ermöglichte.

Prof. Dr. PHILIPP HERETSCH danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und Prof. Dr. MARIA ANDREA MROGINSKI für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Des Weiteren danke ich Prof. Dr. DOUGLAS W. STEPHAN und seinem Mitarbeiter JAMES H. W. LAFORTUNE für die gelungene Zusammenarbeit. Auch der Einstein Stiftung Berlin soll an dieser Stelle für die Finanzierung gedankt sein.

Zudem danke ich der gesamten analytischen Serviceabteilung der Technischen Universität Berlin. Ein besonderer Dank gilt Dr. SEBASTIAN KEMPER, SAMANTHA VOGES und Dr. JAN DIRK EPPING von der NMR-spektroskopischen Abteilung sowie Dr. MARIA SCHLANGEN-AHL und MARC GRIFFEL für die Aufnahme der hochauflösenden Massenspektren. PAULA NIXDORF und DR. ELISABETH IRRAN danke ich für die Kristallstrukturanalysen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Chemie, insbesondere bei STEPHANIE KROMBACH, MONIKA ULRICH und BARBARA-CORNELIA FISCHER, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen und somit die Arbeit im Labor wesentlich erleichterten.

Ein besonderer Dank gilt PHILLIP POMMERENING, JONAS SCHARFBIER und DR. JOHANNES WALKER für das schnelle und sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. MARA JENSEN danke ich für die synthetische Unterstützung im Rahmen eines „Schnupper“praktikums.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe OESTREICH und TEICHERT möchte ich mich für die schöne gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Labors bedanken. Meinen Kollegen aus dem „Big Lab“ danke ich für die angenehme und herzliche Arbeitsatmosphäre, insbesondere POLINA SHAYKHUTDINOVA, JULIEN FUCHS, Dr. LUKAS OMANN und LARS SÜßE. Aber auch die Mitarbeiter der anderen Labore haben die Zeit in der Arbeitsgruppe unvergesslich werden lassen. Dr. HENDRIK KLARE danke ich für die hilfreichen, wissenschaftlichen Diskussionen.

Auch meinen Freunden und meiner Familie möchte ich für die tolle Unterstützung und das entgegengebrachte Verständnis während der letzten Jahre danken.

Mein größter Dank gilt meiner Mutter und Ronny für deren besondere Unterstützung in allen Lebenslagen!

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht (Kapitel 3):

- [1] „*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.

Mitarbeit an anderen Projekten:

- [2] “*Enantioselective Nazarov Cyclizations Catalyzed by an Axial Chiral C₆F₅-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.

KURZZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit widmet sich zum einen der Synthese und Anwendung neuer axial chiraler Boreniumkationen und zum anderen der Anwendung verschiedener achiraler Phosphoniumkationen in DIELS–ALDER-Reaktionen und NAZAROV-Cyclisierungen.

Für chirale Boreniumkationen und deren Anwendung als LEWIS-Säurekatalysatoren gibt es bisher nur vereinzelte Beispiele mit eher niedrigen Enantiomerenüberschüssen. Daher wurde im ersten Teil dieser Dissertation zunächst eine Syntheseroute zur Darstellung neuer binaphthylbasierter Boreniumkationen entwickelt. Ausgehend von (*S*)-BINOL wurde hierfür ein im Arbeitskreis bereits etabliertes Stannepin synthetisiert, welches im Anschluss über unterschiedliche Wege in die entsprechenden chiralen Boreniumkationen umgesetzt werden sollte. Zielführend war dabei eine dreistufige Synthesesequenz, bei der über eine Zinn-Bor-Transmetallierung, nachfolgender Adduktbildung und abschließender Chloridabstraktion erfolgreich binaphthylbasierte Boreniumkationen mit unterschiedlichen N-heterocyclischen Carbenen dargestellt wurden. Erste orientierende Untersuchungen zur Anwendung eines dieser Kationen als LEWIS-Säurekatalysator in verschiedenen Hydrosilylierungsreaktionen zeigten teilweise die Bildung des gewünschten Produkts, wenn auch ohne Enantioinduktion. Die Molekülstrukturen der während der Synthese gebildeten Vorstufen wurden röntgenographisch bestätigt.

Als weitere LEWIS-Säurekatalysatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit achirale Phosphoniumkationen näher untersucht. Da es vor dieser Arbeit bisher nur ein Anwendungsbeispiel für eine phosphoniumionkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktion gab, wurde der Fokus auf die Anwendung verschiedener Phosphoniumkationen in anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen und NAZAROV-Cyclisierungen gelegt. Nach Ermittlung eines geeigneten Phosphoniumkations wurde dessen Anwendung in den DIELS–ALDER-Reaktionen von verschiedenen cyclischen und acyclischen Dienophilen mit Cyclohexa-1,3-dien bzw. 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien in guten Ausbeuten und Selektivitäten gezeigt. Zudem wurde derselbe Katalysator auch in NAZAROV-Cyclisierungen verschiedener Divinylketone eingesetzt. Je nach Substrat wurden dabei geringe bis hohe Ausbeuten und Selektivitäten erreicht. NMR-spektroskopische Untersuchungen beider Cyclisierungen zeigten bei der Reaktion auftretende Nebenreaktionen, wie die phosphoniumkationvermittelte Oligomerisierung des Diens sowie die Desoxygenierung des Dienophils bzw. Divinylketons. Letztere könnte zur Bildung von Carbokationen führen, welche ebenfalls als Katalysatoren in Cyclisierungsreaktionen fungieren können.

ABSTRACT

The present thesis is dedicated on the one hand to the synthesis and application of new axially chiral borenium cations and on the other hand to the application of various achiral phosphonium cations in DIELS–ALDER reactions and NAZAROV cyclizations.

So far, there have been only a few reported examples of chiral borenium cations and their application as LEWIS acid catalysts, all with low enantiomeric excesses. In the first part of this thesis the synthesis of new binaphthyl-based borenium cations is described. At first a stannepine, previously established in this group, was synthesized starting from (S)-BINOL. From this, the borenium cation should be formed by different pathways. A three-step synthesis route was successful and afforded the borenium cations substituted with different N-heterocyclic carbenes through a tin-boron transmetalation, followed by adduct formation and subsequent chloride abstraction. Initial investigations regarding the application of one of these new chiral borenium cations as a LEWIS acid catalyst in hydrosilylation reactions showed partly the formation of the desired product, although without enantioinduction. The molecular structures of the borenium cation precursors were confirmed by X-ray diffraction.

In the second part of this thesis, achiral phosphonium cations as further LEWIS acids were examined. Before this work, just one example of a phosphonium-cation-catalyzed DIELS–ALDER reaction was reported, and so the focus was to apply the various phosphonium cations in further DIELS–ALDER reactions and NAZAROV cyclizations. After determination of a suitable phosphonium cation, its application in the challenging DIELS–ALDER reactions of different cyclic and acyclic dienophiles with cyclohexa-1,3-diene or 2,3-dimethylbuta-1,3-diene was shown in good yields and with good selectivities. In addition, the same catalyst was applied to the NAZAROV cyclization of different divinyl ketones. Depending on the substrates, low to high yields and selectivities were achieved. NMR-spectroscopic investigations of both cyclization reactions revealed a phosphonium-cation-mediated oligomerization of the diene, as well as the deoxygenation of the dienophile and divinyl ketone as side reactions. The latter might afford carbocations, which have already been shown to be suitable catalysts for such cyclization reactions.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1	EINLEITUNG	1
1.1	Boreniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren	3
1.1.1	Struktur und Reaktivität verschiedener Borkationen im Vergleich	3
1.1.2	Allgemeine Darstellungsmethoden von Boreniumkationen	6
1.1.3	Anwendung von Boreniumkationen als Katalysatoren.....	8
1.1.4	NMR-Charakteristika von Borverbindungen	14
1.2	Exkurs: Borane mit axial chiralem Binaphthylrückgrat	16
1.3	Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren.....	19
1.3.1	Katalytische Anwendungen von Phosphoniumkationen	21
1.4	Problemstellung und Zielsetzung.....	28
2	SYNTHESE UND ANWENDUNG BINAPHTHYLBASIERTER BORENIUMKATIONEN	30
2.1	Entwicklung einer Syntheseroute zu axial chiralen Boreniumkationen	30
2.2	Darstellung des Stannans (S)- 47	31
2.3	Synthesewege zur Darstellung der Boreniumkationen [(S)- 48] ⁺ [X] ⁻	32
2.3.1	Syntheseweg A: Eintopfsynthese zu den Boreniumkationen [(S)- 48] ⁺ [X] ⁻	33
2.3.2	Syntheseweg B: Bildung eines Boran-Amin-Adduktes	36
2.3.3	Syntheseweg C: Isolierung aller Zwischenprodukte	40
2.4	Anwendung der Boreniumkationen [(S)- 48] ⁺ [X] ⁻ in der Katalyse	48
2.5	Ausblick: Direkter Zinn-Bor-Austausch mit Boreniumkationen	50
2.6	Fazit	51
3	ANWENDUNG ELEKTROPHILER PHOSPHONIUMKATIONEN ALS LEWIS-SÄUREKATALYSATOREN IN DIELS-ALDER-REAKTIONEN UND NAZAROV-CYCLISIERUNGEN	52
3.1	Phosphoniumkationkatalysierte DIELS-ALDER-Reaktionen	52
3.1.1	Orientierende Untersuchungen zur Wahl eines geeigneten Phosphoniumkations	52
3.1.2	Darstellung des Phosphoniumkations [30] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	55

3.1.3	Optimierung der phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion	56
3.1.4	Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion	57
3.1.5	NMR-spektroskopische Untersuchungen zur phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion	59
3.2	Phosphoniumkationkatalysierte NAZAROV-Cyclisierung	65
3.2.1	Darstellung der Substrate	65
3.2.2	Optimierung der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung	66
3.2.3	Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von aktivierten alkoxy-substituierten Divinylketonen	67
3.2.4	NMR-spektroskopische Untersuchungen zur phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Reaktion von alkoxy-substituierten Dienonen	68
3.2.5	Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von nicht aktivierten Divinylketonen	70
3.2.6	Phosphoniumkationkatalysierte NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketon 105	71
3.3	Fazit	72
4	ZUSAMMENFASSUNG	73

EXPERIMENTELLER TEIL

1	ALLGEMEINE ARBEITSWEISE	79
2	ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	85
2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen mittels verschiedener Katalysatoren (AAV 1)	85
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift der DIELS–ALDER-Reaktionen katalysiert durch elektrophile Phosphoniumkationen (AAV 2)	85
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden (AAV 3)	85

2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diallylalkoholen (AAV 4)	86
2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Divinylketonen (AAV 5)	86
2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift der NAZAROV-Cyclisierung katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (AAV 6).....	87
3	BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE	88
3.1	Darstellung und Charakterisierung der Boreniumkationen $[(S)-48]^+$	88
3.2	Boreniumkationkatalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon	105
3.3	Darstellung und Charakterisierung des elektrophilen Phosphoniumkations (EPC) $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	106
3.4	DIELS–ALDER-Reaktionen katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	108
3.5	Darstellung der NAZAROV-Substrate für Cyclisierungsreaktionen.....	117
3.5.1	Darstellung der α,β -ungesättigten Aldehyde 97b–97h	117
3.5.2	Darstellung der Diallylalkohole 98a,b,g,h und 99b–f	123
3.5.3	Darstellung der Divinylketone 100a,b,g,h und 101b–f	132
3.6	NAZAROV-Cyclisierungen katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	141
ANHANG		
1	KRISTALLSTRUKTURDATEN	163
1.1	Boran-NHC-Addukt (S)- 54a	163
1.2	Boran-NHC-Addukt (S)- 54b	165
1.3	Boran-Amin-Addukt (S)- 55b	167
1.4	Boran-NHC-Addukt (S)- 58	169
1.5	Borinsäureanhydrid (S,S)- 68	171
2	ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS.....	173
3	LITERATURVERZEICHNIS.....	176

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Die Einführung des LEWIS-Säure/Base-Konzeptes durch GILBERT NEWTON LEWIS im Jahr 1923 stellte einen entscheidenden Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur organischer Verbindungen und deren Reaktivität her.^[1] Es ist damit eine Ergänzung zum Konzept nach BRØNSTED, welches Säuren und Basen nach der Fähigkeit Protonen abzugeben beziehungsweise aufzunehmen definierte.^[2] In dem Konzept nach LEWIS fungieren die LEWIS-Säuren als Elektronenpaarakzeptoren und die LEWIS-Basen als Elektronenpaardonoren. LEWIS-Basen besitzen mindestens ein oder mehrere freie(s) Elektronenpaar(e) (z. B. H₂O, NH₃, CO und Halogenide), wohingegen LEWIS-Säuren vielfältiger auftreten. Zu diesen zählen unter anderen Verbindungen mit unvollständigem Elektronenoktett (z. B. BF₃, AlCl₃ oder SO₃) beziehungsweise erweiterungsfähige Oktettverbindungen (z. B. TiCl₄ oder PCl₃), aber auch Übergangsmetallkationen.^[3] Nach der MO-Theorie werden die Elektronen des höchsten besetzten, nicht bindenden Orbitals (HOMO) des Donors von dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO) des Akzeptors aufgenommen, wobei eine koordinative bzw. kovalente Bindung entsteht (Abbildung 1.1, links).^[1b] Durch die Ausbildung dieser Bindung entstehen sogenannte LEWIS-Säure/Base-Addukte, die heutzutage die Grundlage für viele Reaktionen in der Komplexchemie, aber auch in der organischen Chemie bilden.^[4]

Auf diesem Konzept aufbauend entwickelte die Gruppe um STEPHAN das Konzept der „frustrierten“ LEWIS-Paare (FLP),^[5] bei dem aufgrund der sterischen Hinderung von LEWIS-Säure und -Base keine Bindung gebildet werden kann. Daher kommt es zu keiner energetischen Absenkung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) im Addukt und die Reaktivität der jeweiligen LEWIS-Säure und -Base bleibt erhalten (Abbildung 1.1, rechts). Diese ungewöhnliche Reaktivität ermöglicht nun Reaktionen wie die heterolytische Spaltung von

[1] a) G. N. Lewis in *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**; b) für eine geschichtliche Einordnung der Säure/Base-Konzepte, siehe: W. B. Jensen, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 1–22.

[2] a) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728; b) T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.

[3] *Lewis Basicity and Affinity Scales* (Hrsg.: C. Laurence, J.-F. Gal), Wiley, Chichester, **2010**.

[4] a) Für eine Übersicht zur Katalyse mit LEWIS-Säuren, siehe: *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) für eine Übersicht zur LEWIS-Base-Katalyse in der organischen Chemie, siehe: S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.

[5] Für kürzlich erschienene Übersichtsartikel zu frustrierten LEWIS-Säure/Basen-Paaren, siehe: a) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170–183; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032; d) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; f) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016; g) für Monografien, siehe: *Frustrated Lewis Pairs I & II* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, **2013**.

Diwasserstoff mit anschließender Hydrierung unterschiedlicher C=X Doppelbindungen, die vorher ausschließlich an Übergangsmetalloberflächen oder mit homogenen Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden konnten.^[5e] Neben der Spaltung von Diwasserstoff ermöglichten FLP's bisher eine Vielzahl metallfreier, mitunter katalytischer Prozesse insbesondere die Aktivierung weiterer kleiner Moleküle (z. B. N₂O, CO₂, CO, SO₂, Alkene, Alkine).^[5]

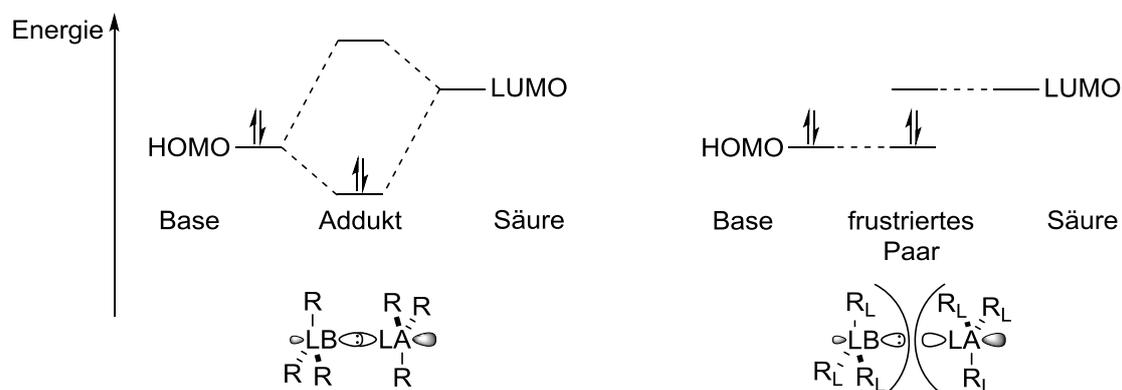


Abbildung 1.1: Grenzorbitale für LEWIS-Säure/Base-Addukte (links) und frustrierte LEWIS-Säure/Base-Paare (rechts) (LB = LEWIS-Base, LA = LEWIS-Säure, R_L = sterisch anspruchsvoller Rest).

Bor-LEWIS-Säuren finden sowohl Anwendung in LEWIS-Säure/Base-Reaktionen^[6] als auch in der FLP Chemie.^[5] Dabei können sie erfolgreich unter anderen in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen wie beispielsweise in FRIEDEL–CRAFTS- und DIELS–ALDER-Reaktionen sowie in Cyclisierungsreaktionen eingesetzt werden. Neben den Boranen als LEWIS-Säurekatalysatoren gewinnen auch Borkationen nach und nach an Bedeutung in der Katalyse, da sie durch ihre positive Ladung eine erhöhte LEWIS-Acidität aufweisen.^[7]

Phosphorverbindungen hingegen fanden zunächst vorrangig Anwendung als LEWIS-Basen, z. B. als Liganden in der homogenen Übergangsmetallkatalyse, und wurden erst später als

^[6] a) V. Rauniar, D. G. Hall in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 187–239; b) J. R. Lawson, R. L. Melen in *Organometallic Chemistry* (Hrsg.: I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam, N. J. Patmore, P. Elliot), Royal Society of Chemistry, Croydon, **2017**, *41*, S. 1–27; c) für die Anwendung von borbasierten Katalysatoren in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen, siehe: B. Rao, R. Kinjo, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279–1292.

^[7] Für Übersichtsartikel zu Borkationen, siehe: a) D. Franz, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2898–2926; b) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874–4887; c) M. J. Ingleson in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds* (Hrsg.: E. Fernández, A. Whiting), Springer, Heidelberg, **2015**, S. 39–71; d) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282; e) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; f) P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418; g) O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 905–922.

LEWIS-Säurekatalysatoren verwendet.^[8] Dabei zeigen Phosphenium(III)- und Phosphonium(V)-Kationen sowie neutrale Phosphorane Eigenschaften eines LEWIS-Säure-Akzeptors, wobei sich die von der Gruppe um STEPHAN entwickelten Fluorophosphonium(V)-kationen als besonders reaktiv herausgestellt haben.^[8a,b]

In den nachfolgenden Kapiteln wird näher auf die Strukturen, Reaktivitäten und Anwendungen von Bor- und Phosphorkationen, im Besonderen von Borenium- und Phosphoniumkationen, eingegangen.

1.1 Boreniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren

1.1.1 Struktur und Reaktivität verschiedener Borkationen im Vergleich

Einfach geladene Borkationen wurden von der Gruppe um NÖTH im Jahr 1985 in drei Spezies unterteilt.^[7f] Dabei wird zwischen dem zweifachkoordinierten Boriniumkation **I**, dem dreifachkoordinierten Boreniumkation **II** und dem vierfachkoordinierten Boroniumkation **III** unterschieden (Abbildung 1.2). Im Vergleich steigt mit zunehmender Koordination des Boratoms die Stabilität der Kationen, jedoch wird damit auch deren Reaktivität drastisch gesenkt.

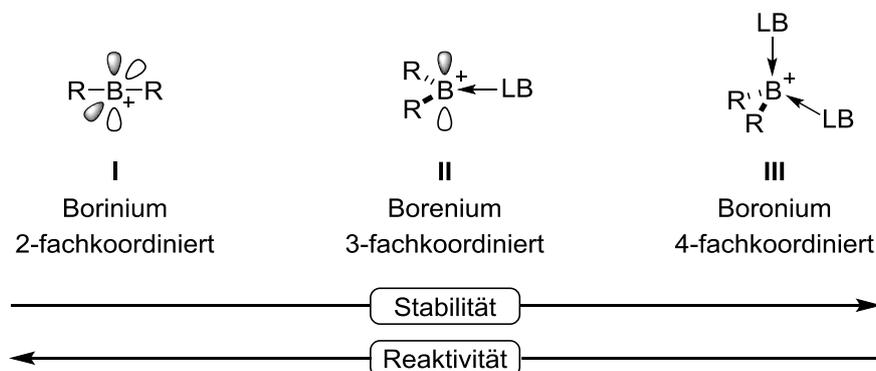


Abbildung 1.2: Strukturen der jeweiligen Borkationen mit den entsprechenden leeren p-Orbitalen.

Boriniumionen **I** weisen aufgrund ihrer vier Außenelektronen eine hohe Reaktivität und LEWIS-Acidität auf. Daher gibt es bis heute nur wenige Arbeiten, die eine erfolgreiche Synthese von

^[8] Für Übersichtsartikel zu Phosphorkationen, 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; c) O. Sereda, S. Tabassum, R. Wilhelm in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: B. List), Springer, Heidelberg, **2009**, S. 349–393; d) T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1469–1481.

Boriniumionen **I** zeigen.^[7a] 1982 gelang NÖTH und Mitarbeitern erstmals die Isolierung des Boriniumkations **[1]⁺**, welches mit zwei Stickstoffdonoren substituiert ist (Abbildung 1.3).^[9] Die Stabilisierung des zweifachkoordinierten Borkations in **[1]⁺** erfolgt über die N–B– π -Rückbindung, wodurch eine isoelektronische Struktur analog der Allene entsteht.^[7b] Die Isolierung eines Boriniumkations substituiert mit je einer Amino- und Organylgruppe gelang der Gruppe um NÖTH aufgrund der chemischen Instabilität jedoch nicht (nicht gezeigt).

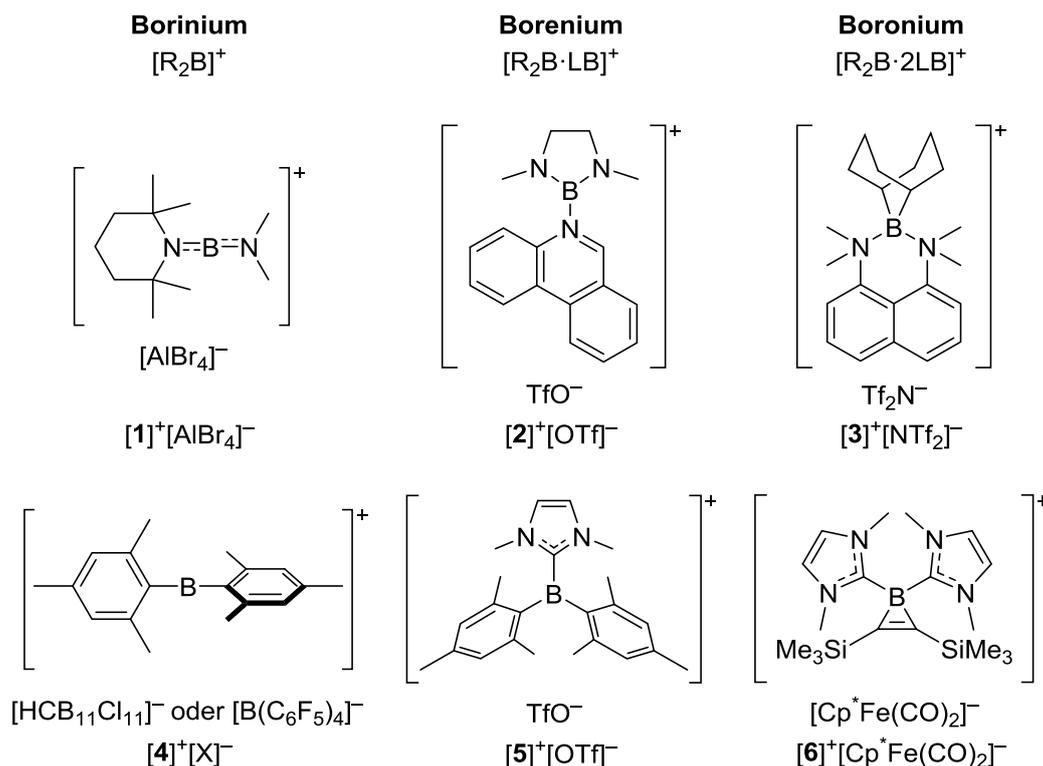


Abbildung 1.3: Ausgewählte Beispiele verschiedener Borkationen mit N-basierten Liganden **[1]⁺–[3]⁺** (oben) sowie C-basierten Liganden **[4]⁺–[6]⁺** (unten).

Daher wurde zunächst angenommen, dass zweifachkoordinierte Boriniumkationen **I** nur mit zwei stark elektronenschiebenden Heteroatoms substituenten stabil genug für ihre Isolierung wären. Entgegen dieser Annahme gelang der Gruppe um SHOJI im Jahr 2014 dennoch die erste Synthese und Isolierung eines vollständig arylsubstituierten Boriniumkations **[4]⁺**.^[10] Die Stabilisierung des hochreaktiven Borkations erfolgt dabei über die Mesitylgruppen, die zum einen als σ -Donoren und zum anderen in geringem Maße als π -Donoren fungieren, wodurch die Elektronendichte am Boratom erhöht wird.^[11] Diese Stabilisierung ist jedoch viel geringer

^[9] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.

^[10] Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, T. Fukushima, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 498–503.

^[11] Die Molekülstruktur von **[4]⁺** $[X]^-$ weist eine kürzere C_{ipso} –B-Bindungslänge (1.459 Å) auf als eine typische $C(sp^2)$ –B-Einfachbindung (1.59 Å), sodass zum Teil ein C–B– π -Bindungscharakter angenommen wird. Theoretische Berechnungen bestätigten dies zusätzlich.

als die durch Heteroatome, weshalb Boriniumkation **[4]⁺** reaktiver und LEWIS-acider als das aminosubstituierte Boriniumkation **[1]⁺** ist und damit sowohl in der Lage ist CO₂^[10] und CS₂^[12a] zu spalten als auch in einer zweifachen 1,2-Carboborierung^[12b] mit Diphenylacetylen zu reagieren (nicht gezeigt).

Boriniumkationen **III** sind im Gegensatz zu den Boriniumionen **I** aufgrund ihrer acht Valenzelektronen und damit vollständigen Koordinationssphäre sehr stabil. PARRY und Mitarbeiter veröffentlichten bereits 1955 die mögliche Struktur eines aminstabilisierten Boriniumkations (nicht gezeigt).^[13a,b] Nachfolgende Veröffentlichungen behandelten hauptsächlich stickstoffbasierte Boriniumkationen, wie das diaminonaphthylabgeleitete Boriniumkation **[3]⁺**.^[13c] Dessen 9-BBN-Einheit (9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan) wurde erfolgreich in einer Borylierungsreaktion auf verschiedene Stickstoffheterocyclen übertragen. Jedoch konnte nicht ausgeschlossen werden, dass die Reaktion auch über *in-situ*-gebildete Borenumkationen verläuft. Boriniumkationen substituiert durch N-heterocyclische Carbene (NHC) ohne Stickstoffdonoren in der ersten Koordinationssphäre wurden erstmals 2011 von der Gruppe um BERTRAND^[13d] in der Form [(NHC)₂BH₂]⁺[OTf]⁻ und im Jahr 2016 von Gruppe um BRAUNSCHWEIG^[13e] mit Boriniumkation **[6]⁺** gezeigt, jedoch ohne entsprechende Anwendungsbeispiele. Allgemein existieren aufgrund ihrer hohen Stabilität und der damit einhergehenden geringen Reaktivität nur wenige Anwendungsmöglichkeiten von Boriniumkationen **III**.^[7e]

Borenumkationen **II** hingegen vereinen die positiven Eigenschaften der Borinium- und Boriniumkationen **I** und **III**, sodass sie mit ihrer dreifachen Koordination gegenüber den Boriniumkationen **I** an Stabilität gewinnen und dennoch reaktiver sind als ihre vierfach koordinierten Vertreter **III**. Ein frühes Beispiel eines stickstoffstabilisierten Borenumkations wurde von NARULA und NÖTH mit dem phenanthridinsubstituierten Diazaborolidinkation **[2]⁺** vorgestellt, dessen Molekülstruktur mittels Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde.^[14] Im Laufe der Zeit wurden auch Borenumkationen **II** mit kohlenstoffbasierten Liganden in der ersten Koordinationssphäre, wie das dimesitylsubstituierte Borenumkation **[5]⁺**, entwickelt.^[15]

[12] a) Für die Spaltung von CS₂ durch **[4]⁺**, siehe: Y. Shoji, N. Tanaka, D. Hashizume, T. Fukushima, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 13342–13345; b) für die zweifache 1,2-Carboborierung von Diphenylacetylen durch **[4]⁺**, siehe: N. Tanaka, Y. Shoji, D. Hashizume, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Angew. Chem.* **2017**, 129, 5396–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 5312–5316.

[13] Für ausgewählte Beispiele für Boriniumkation **III**, siehe: a) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 6084–6085; b) D. R. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4–8; c) A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2146–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2098–2101; d) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, 333, 610–613; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 183–185.

[14] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1023–1024.

[15] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, 28, 4252–4253.

Neben den ausgewählten Beispielen für Boreniumkationen wurden eine Vielzahl weiterer Arbeiten über die Synthese und Anwendung dieser Verbindungsklasse veröffentlicht, auf die im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher eingegangen wird.

Allgemein hängen die Stabilität und Reaktivität der Borkationen I–III stark von der Beschaffenheit ihrer Liganden und Gegenanionen ab.^[7b] So tragen aromatische LEWIS-Basen wie Pyridin oder Lutidin als starke σ -Donoren positiv zur Stabilisierung der Boreniumkationen bei, jedoch kann durch die Delokalisierung der Ladung über das π -System die LEWIS-Acidität des Boratoms erheblich vermindert werden. LEWIS-Basen ohne ein konjugiertes π -System, wie NHC's, Alkyl- oder Arylgruppen, fungieren ebenfalls als σ -Donoren, bewirken im Vergleich jedoch eine erhöhte Lokalisierung der positiven Ladung am Boratom. Neben der Art der LEWIS-Basen hat auch die Sterik dieser einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität, da die positive Ladung am Boratom unterschiedlich stark abgeschirmt wird. Für die Wahl der Gegenanionen haben sich bisher schwach koordinierende, sterisch anspruchsvolle Gegenanionen wie z. B. $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ bewährt, da sie meist nicht als LEWIS-Base mit dem Borkation wechselwirken und auch bei katalytischen Umsetzungen keine Beteiligung zeigen.^[16]

Aufgrund der vorhandenen Reaktivität und gleichzeitigen Stabilität von Boreniumkationen wird nachfolgend näher auf diese Verbindungsklasse eingegangen.

1.1.2 Allgemeine Darstellungsmethoden von Boreniumkationen

Der meist genutzte Syntheseweg zur Darstellung von Boreniumkationen verläuft über die heterolytische Spaltung einer B–Y-Bindung (Y = Halogen, Wasserstoff) in den entsprechenden Boran-LEWIS-Base-Addukten **V** (Schema 1.1, oben).^[7b,c,f] Dafür wird ausgehend von Boran **IV** durch Zugabe einer LEWIS-Base das entsprechende Addukt **V** gebildet, welches anschließend mittels Heterolyse der B–Y-Bindung durch verschiedene Reagenzien **A** in das jeweilige Boreniumkation **VI** umgesetzt wird. Bei den Reagenzien **A** handelt es sich meist um kationische LEWIS-Säuren (z. B. $\text{Ag}^{+[17]}$ oder $[\text{Ph}_3\text{C}]^{+[18]}$), um neutrale starke LEWIS-Säuren (z. B. $\text{Me}_3\text{SiOTf}^{[15]}$ oder $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^{[18]}$) oder um starke BRØNSTED-Säuren (z. B. HCl oder TfOH)^[19]. Dabei ist es entsprechend notwendig, dass eine starke B–LB-Bindung besteht, um eine eventuelle Koordination der LEWIS-Base an das (Metall)kation, die Bildung eines LEWIS-

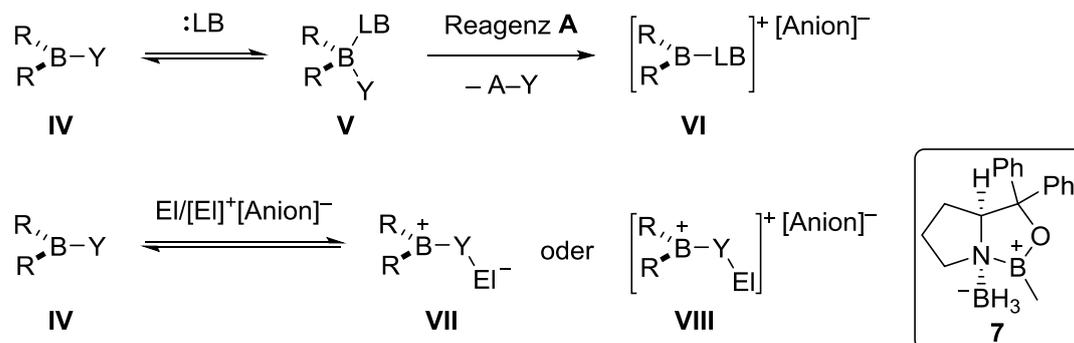
^[16] Für eine Übersicht über schwach koordinierende Anionen in Gegenwart von reaktiven Hauptgruppenkationen, siehe: T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.

^[17] J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895.

^[18] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.

^[19] D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652.

Säure/Base-Addukt LA–LB zwischen Reagenz **A** und LEWIS-Base oder eine Protonierung der LEWIS-Base durch die BRØNSTED-Säure zu verhindern. In dem Fall, dass das Boran **IV** eine gute Abgangsgruppe trägt (z. B. Y = Tf₂N^{–[20]}), kann das Boreniumkation **VI** direkt durch einen nukleophilen Angriff einer LEWIS-Base gebildet werden. Die Abgangsgruppe fungiert in diesem Fall als Gegenanion (nicht gezeigt).



Schema 1.1: Mögliche Synthesewege zur Darstellung unterschiedlicher Boreniumkationen (R = Organylgruppe; Y = Halogen, Wasserstoff, LEWIS-basische Gruppe; El = Elektrophil).

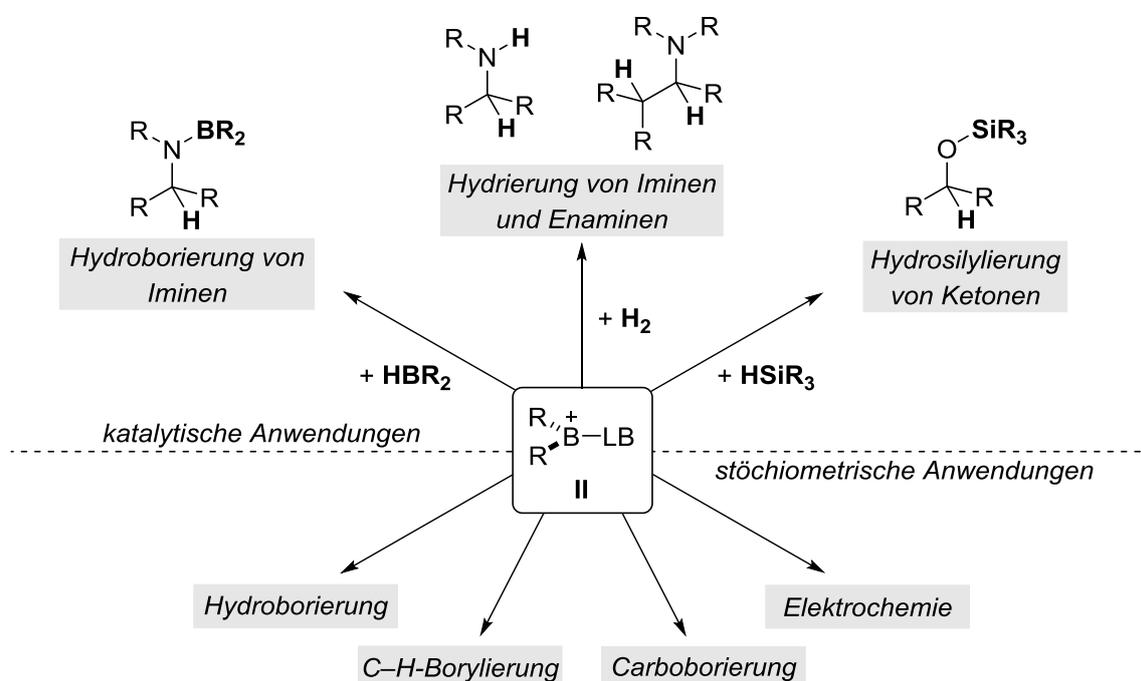
Eine weitere Methode zur Darstellung von Boreniumkationen ist die Koordination eines Elektrophils (z. B. El = H⁺ oder LA) an eine stark LEWIS-basische Untereinheit Y in α-Position zum Boratom eines ungeladenen Borans **IV** (Schema 1.1, unten). Je nachdem, ob es sich um ein geladenes oder ein ungeladenes Elektrophil handelt, wird entweder Boreniumkation **VII** oder **VIII** gebildet. Eine häufige Anwendung findet diese Methode zur Aktivierung von Oxazaborolidinen wie **7**. Diese aktivierten Boreniumkationen kamen bereits als Katalysatoren in zahlreichen Reaktionen wie in COREY–BAKSHI–SHIBATA-Reduktionen, DIELS–ALDER-Reaktionen oder MICHAEL-Additionen zum Einsatz, werden im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht näher behandelt.^[21]

^[20] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634.

^[21] Für Übersichtsartikel zur Anwendung von Oxazaborolidinen, siehe: a) Lit. [6c]; b) E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2134–2151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100–2117; c) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986–2012.

1.1.3 Anwendung von Boreniumkationen als Katalysatoren

Die besonders LEWIS-aciden Boreniumkationen **II** fanden bereits Anwendung in einer Vielzahl an Reaktionen. Dabei können sie zum einen in stöchiometrischen Reaktionen wie in Hydroborierungen, C–H-Borylierungen, Carboborierungen und in elektrochemischen Prozessen eingesetzt werden (Schema 1.2, unten).^[7] Zum anderen werden sie aber auch als Katalysatoren in Hydrierungs-, Hydrosilylierungs- und Hydroborierungsreaktionen eingesetzt (Schema 1.2, oben). Als besonders interessant stellten sich die katalytischen Anwendungen der Boreniumkationen heraus, weshalb nachfolgend auf diesen Anwendungsbereich detaillierter eingegangen werden soll.



Schema 1.2: Anwendungsbereiche von Boreniumkationen **II**.

1.1.3.1 Boreniumionkatalysierte Hydrierungen

Die Gruppe um STEPHAN entwickelte 2012 die Synthese des NHC-stabilisierten Boreniumkations **[12]**⁺ mit einem 9-BBN-Rückgrat und zeigte damit erstmals die erfolgreiche boreniumionkatalysierte Hydrierung von Iminen und Enaminen (Tabelle 1.1).^[22,23] Dabei wurden unter drastischen Reaktionsbedingungen (Wasserstoff-Druck: 102 atm) unterschiedlich substituierte Imine **8** und Enamine **10** in Ausbeuten von 79–94% reduziert.

^[22] Für eine Übersicht über hauptgruppenbasierte FLPs in katalytischen Hydrierungen, siehe: J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosafari, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, DOI: 10.1039/c8cs00277K.

^[23] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.

8-Methylchinolin (**8b**) wurde jedoch nur nach Änderung des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 auf ClC_6H_5 zum Tetrahydrochinolin **9b** in einer geringen Ausbeute von 27% umgesetzt (Eintrag 6).

Tabelle 1.1: Ausgewählte Beispiele literaturbekannter boreniumkationkatalysierten Hydrierungen von Iminen **8** und Enaminen **10**.

H-H
Katalysator
 CH_2Cl_2
RT, Zeit

Katalysator:

STEPHAN

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

[12]⁺: $\text{R}^1=\text{R}^2=i\text{Pr}$, $\text{R}^3=\text{H}$
[13]⁺: $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$, $\text{R}^3=\text{Cl}$

CRUDDEN

$[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

[14]⁺: $\text{R}^1=\text{R}^4=\text{H}$
 $\text{R}^2=\text{R}^3=\text{Ph}$

Eintrag	Substrat 8/10	Katalysator [Mol-%]	H ₂ -Druck [atm]	Zeit [h]	Produkt 9/11	Ausbeute [%]
1		[12]⁺ : 5.0	102	4		90
2		[13]⁺ : 5.0	102	0.5		71
3	8a	[14]⁺ : 10	1	19	9a	87
6 ^a		[12]⁺ : 5.0	102	4		27
7		[13]⁺ : 5.0	102	0.5		87
8	8b	[14]⁺ : 10	5	18	9b	87
9 ^a		[12]⁺ : 5.0	102	4		94
10	10a	[13]⁺ : 5.0	102	0.5	11a	91

^a Verwendung von ClC_6H_5 als Lösungsmittel.

2015 veröffentlichte die Gruppe um STEPHAN die Synthese und Anwendung weiterer 9-BBN-basierter Boreniumkationen mit unterschiedlichen NHCs, wobei Boreniumkation **[13]⁺** im Vergleich die besten Ergebnisse in der Hydrierung eines Imins zeigte.^[24] Eine anschließende Überprüfung der Substratbreite unter Verwendung unterschiedlicher Imine und Enamine zeigte

^[24] J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 2010–2015.

gute Ausbeuten von 71–98% der jeweiligen reduzierten Amine **9** und **11**. Substrate mit einem stark basischem Stickstoffatom oder geringer sterischer Hinderung am Stickstoffatom wurden jedoch mit diesem Katalysatorsystem nicht umgesetzt (nicht gezeigt). Im Vergleich zum Katalysator **[12]⁺** verkürzen sich unter Verwendung von Katalysator **[13]⁺** die Reaktionszeiten auf 30 min und auch 8-Methylchinolin (**8b**) wurde in einer gesteigerten Ausbeute von 87% in das reduzierte Tetrahydrochinolin **9b** überführt (Eintrag 7).

Im selben Jahr veröffentlichte die Gruppe um CRUDDEN die Synthese und Anwendung 9-BBN-basierter Boreniumkationen stabilisiert durch mesoionische Carbene.^[25] Mit Hilfe dieser Boreniumkationen kann der Wasserstoffdruck in der Hydrierung für die meisten Imine auf Atmosphärendruck gesenkt werden, wenn auch bei einer erhöhten Katalysatorbeladung von 10 Mol-%. Boreniumkation **[14]⁺** stellte sich bei den Untersuchungen als effektivster Katalysator für die Hydrierung von Iminen **8** heraus und erzielte im Vergleich zu den Katalysatoren **[12]⁺** und **[13]⁺** gleiche Ausbeuten unter deutlich geringerem Wasserstoffdruck (Einträge 3 und 8).

Hinsichtlich des Mechanismus dieser Hydrierung wird angenommen, dass durch die Bildung eines frustrierten LEWIS-Säure/Base-Paares zwischen Boreniumkation und Imin/Enamin der Wasserstoff heterolytisch gespalten wird. Das dabei entstandene Borhydrid reduziert anschließend das protonierte Iminiumion zum entsprechenden Amin (nicht gezeigt).^[23,25]

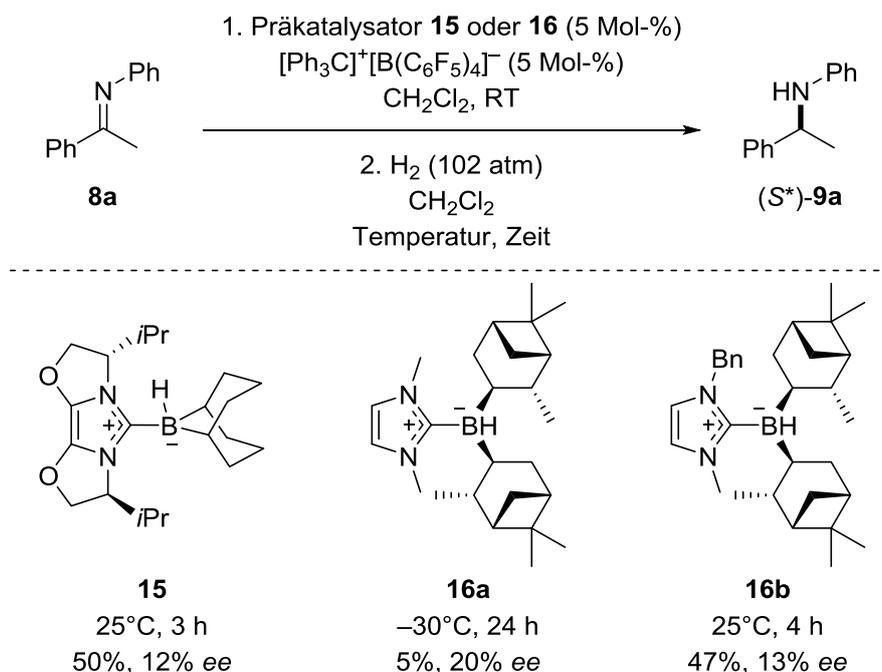
Im Jahr 2016 wurden von den Gruppen um MELEN, CRUDDEN und STEPHAN verschiedene chirale Boreniumkationen synthetisiert, von denen einige in der asymmetrischen Hydrierung von Iminen untersucht wurden.^[26] Dabei wurden *in situ* mittels Hydridabstraktion durch Tritylsalz $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ aus den Präkatalysatoren **15** und **16a–b** die Boreniumkationen **[15]⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und **[16]⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gebildet, welche neben anderen getestet die besten Ergebnisse zeigten (Schema 1.3). Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen erzielten die Boreniumkationen **[15]⁺** und **[16b]⁺** Ausbeuten des Amins (*S*^{*})-**9a** von bis zu 50% mit Enantiomerenüberschüssen von 12% bzw. 13% *ee*. Unter Verwendung von Präkatalysator **16a** konnte bei verringerter Temperatur von –30°C zwar der höchste Enantiomerenüberschuss des Amins (*S*^{*})-**9a** von 20% *ee* bei einer Reaktionszeit von 24 h erreicht werden, jedoch nur in einer drastisch verminderten Ausbeute von 5%.^[27] Die Herausforderung bei der asymmetrischen Hydrierung ist, dass sterisch weniger gehinderte Boreniumkationen zwar

^[25] P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2497–2501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2467–2471.

^[26] J. Lam, B. A. R. Günther, J. M. Farrell, P. Eisenberger, B. P. Bestvater, P. D. Newman, R. L. Melen, C. M. Crudden, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15303–15316.

^[27] Bei Raumtemperatur wurde mit Präkatalysator **16a** nach 4 h das Amin (*S*^{*})-**9a** in 55% Ausbeute und mit 12% *ee* erhalten.

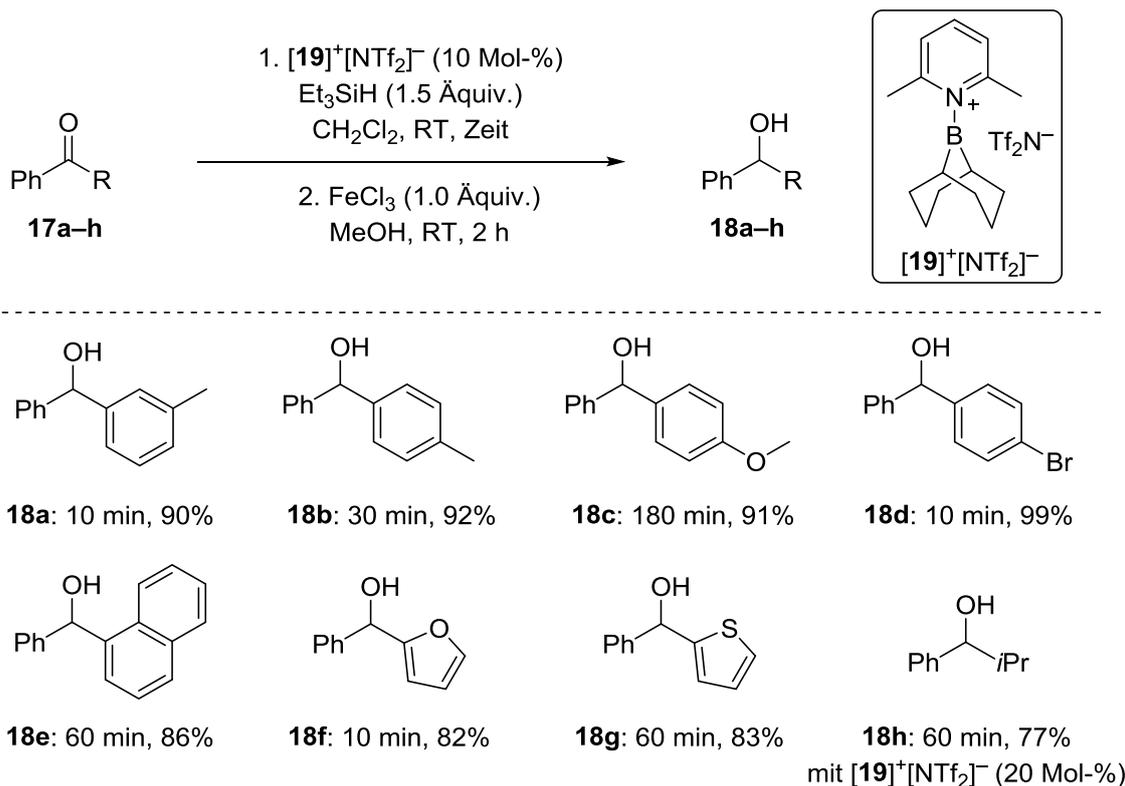
reaktiver sind und bessere Ausbeuten erzielen, jedoch auch eine geringe Enantioinduktion zeigen. Hingegen sind sterisch anspruchsvolle Boreniumkationen im Vergleich reaktionsträger, führen jedoch zu höheren Enantiomerenüberschüssen, aber auch zu geringen Ausbeuten. Daher ist die Entwicklung weiterer chiraler Boreniumkationen erforderlich, um höhere Enantiomerenüberschüsse bei der asymmetrischen Hydrierung von Iminen zu erzielen.



Schema 1.3: Asymmetrische Hydrierung von Imin **8a** mit chiralen Boreniumkationen.

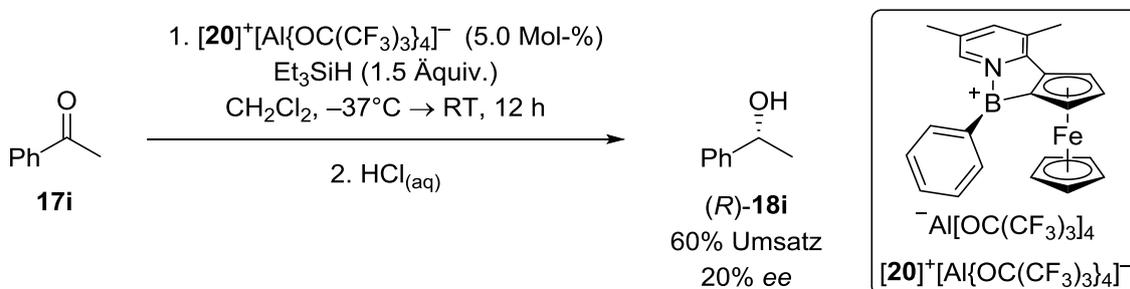
1.1.3.2 Boreniumkationkatalysierte Hydrosilylierungen

Im Vergleich zu den boreniumkationkatalysierten Hydrierungen wurden die entsprechenden Hydrosilylierungen bisher weniger umfassend untersucht. DENMARK und UEKI untersuchten im Jahr 2013 die Reaktion unterschiedlicher N-, O-, S- und P-basierter LEWIS-Basen mit 9-BBN- NTf_2 und zeigten dabei, dass ausschließlich DABCO (1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan) und 2,6-Lutidin zu den jeweiligen Boreniumkationen der allgemeinen Form $[\text{9-BBN-LB}]^+[\text{NTf}_2]^-$ führen (nicht gezeigt).^[20] Das 2,6-Lutidinsubstituierte Boreniumkation **[19]⁺** wurde anschließend als Katalysator in der Hydrosilylierung verschiedener Ketone **17a–h** eingesetzt, wobei die jeweiligen Alkohole **18a–h** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 77–99% erhalten wurden (Schema 1.4). So wurden erfolgreich sowohl elektronenreiche (**17a–c** und **17e**) und elektronenarme (**17d**) Arylketone als auch elektronenreiche Heteroarylketone (**17f–g**) und alkylsubstituierte Ketone (**17h**) von Boreniumkation **[19]⁺** $[\text{NTf}_2]^-$ mit Triethylsilan hydrosilyliert.



Schema 1.4: Hydrosilylierung verschiedener Ketone katalysiert durch Boreniumkation $[19]^+[\text{NTf}_2]^-$.

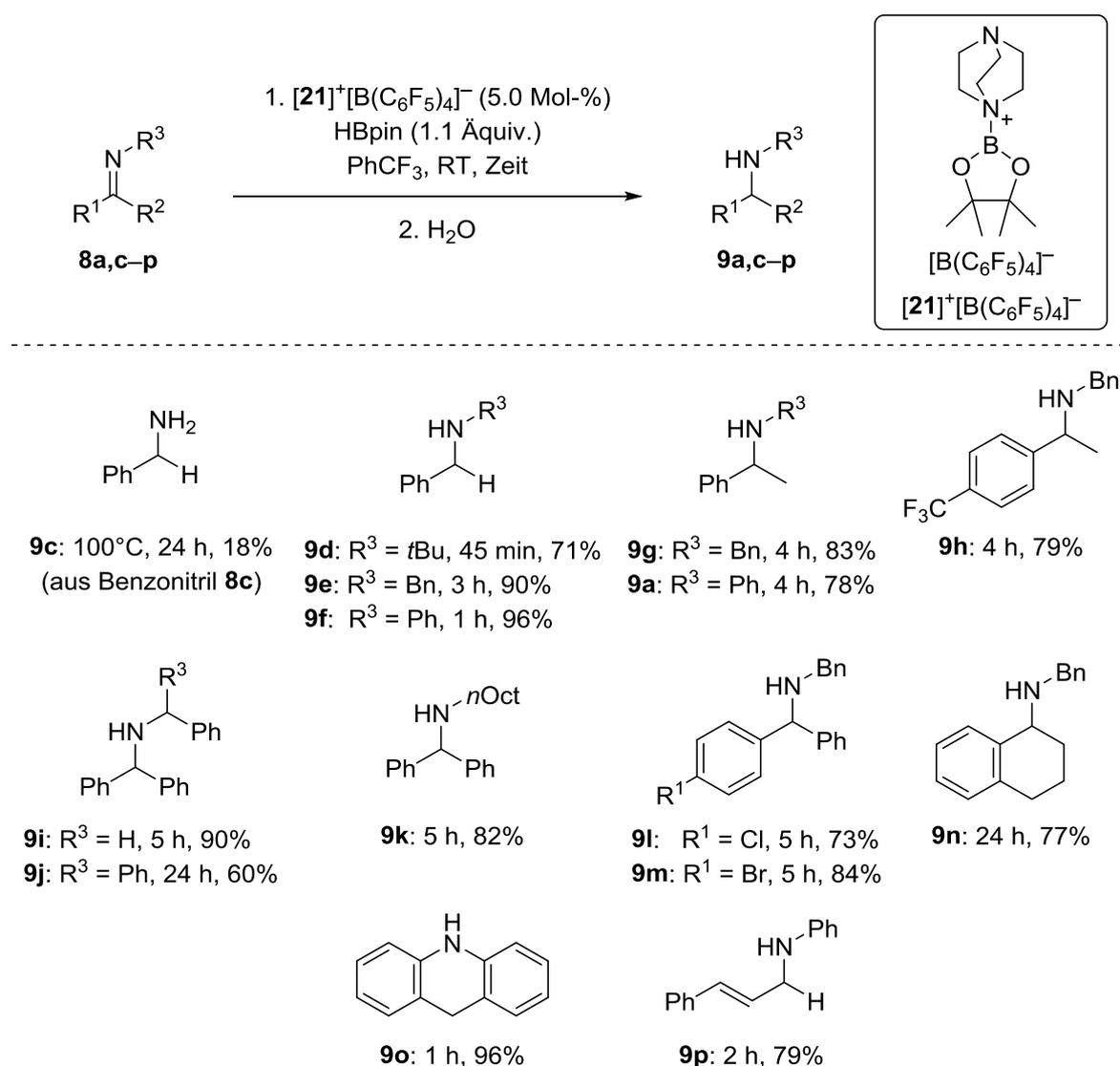
Im selben Jahr zeigte die Gruppe um JÄKLE die asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) mit dem planar chiralen ferrocenylsubstituierten Boreniumkation $[20]^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.^[17] Bei tiefen Temperaturen wurde der Alkohol (*R*)-**18i** nach Hydrolyse mit einem Umsatz von 60% und einem Enantiomerenüberschuss von 20% ee erhalten. Unter Verwendung von Dimethylphenylsilan oder *tert*-Butylmethylketon wurden zwar höhere Umsätze (>95% in 10 min), jedoch mit geringeren Enantiomerenüberschüssen (5–6% ee) des Produkts erreicht (nicht gezeigt). Weitere boreniumkationkatalysierte asymmetrische Hydrosilylierungen sind bisher nicht bekannt.



Gleichung 1.1: Enantioselektive Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) katalysiert durch Boreniumkation $[20]^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$.

1.1.3.3 Boreniumkationkatalysierte Hydroborierung

Neben zahlreichen stöchiometrischen Hydroborierungen verschiedener Alkene wurden Boreniumkationen in katalytischen Mengen bisher selten eingesetzt. Ein erfolgreiches Beispiel zeigte die Gruppe um CRUDDEN, die verschiedene pinakolboranbasierte Boreniumkationen synthetisierte, um sie anschließend als Katalysatoren in der Hydroborierung von Iminen zu prüfen.^[18] Die besten Ergebnisse zeigte dabei Boreniumkation **[21]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**, welches verschieden substituierte Imine **8a,c-p** mit Pinakolboran in die jeweiligen Amine **9a,c-p** umsetzte (Schema 1.5).



Schema 1.5: Hydroborierung von Iminen katalysiert durch Boreniumkation **[21]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**.

So wurden mit Boreniumkation **[21]⁺** verschiedene *N*-Alkyl/Aryl-Aldimine **8d-f**, Alkyl- und Arylketimine **8a,g-n**, der Heterocyclus Acridin (**8o**) und das α,β -ungesättigte Aldimin **8p** in guten bis sehr guten Ausbeuten von 60–96% bei Raumtemperatur hydroboriert und nach

Hydrolyse die entsprechenden Amine **9a,d–p** erhalten. Benzonitril **8c** wurde nur bei erhöhter Temperatur in geringer Ausbeute von 18% zweifach zum primären Amin **9c** reduziert.

Der Mechanismus verläuft laut der Autoren nicht wie bei der Hydrierung über die Bildung eines frustrierten LEWIS-Säure/Base-Paares, sondern unter LEWIS-Base-Austausch am Boreniumkation. Dabei wird zunächst unter Austausch des DABCO-Liganden am Boreniumkation **[21]⁺** gegen das Imin **8** ein Iminiumion gebildet, welches anschließend mit dem gebildeten DABCO·HBpin Addukt zum hydroborierten Amin reduziert wird (nicht gezeigt).

1.1.4 NMR-Charakteristika von Borverbindungen

Das ¹¹B-NMR-Spektrum ist in der Borchemie ein wichtiges Hilfsmittel, um Reaktionen von Boran-LEWIS-Base-Addukten zu verfolgen.^[28] Da es sich bei Bor um einen Quadrupolkern ($I > 1/2$) handelt, bewirkt das Quadrupolmoment im ¹¹B-NMR-Spektrum eine Linienverbreiterung der Resonanzsignale, welche je nach Umgebung des Boratoms unterschiedlich ausgeprägt ist.^[29] Handelt es sich um dreifachkoordinierte Borverbindungen wie Borane BR₃ oder Boreniumkationen [R₂B·LB]⁺ kommt es aufgrund von asymmetrischen Ladungsverteilungen im Molekül und des daraus resultierenden höheren elektrischen Feldgradienten zur Linienverbreiterung der ¹¹B-NMR-Resonanzsignale (breites Singulett). Bei vierfachkoordinierten Borverbindungen wie bei Boran-LEWIS-Base-Addukten R₃B·LB oder Boraten [BR₄]⁻ ist aufgrund der Symmetrie im Molekül eine bessere Ladungsverteilung möglich, was im Vergleich zu einer geringeren Linienverbreiterung führt (scharfes Singulett). Die chemische Verschiebung der Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum gibt zudem Aufschluss über die Art und Anzahl der Substituenten am Boratom (Abbildung 1.4). So sind Boreniumkationen im Bereich von 15–84 ppm zu finden, wobei über kohlenstoffgebundene Substituenten am Bor eine Verschiebung in das Tieffeld bewirken (vgl. **[12]⁺** und **[5]⁺**) und über Heteroatome (z. B. O, N) gebundene Substituenten am Bor zur Hochfeldverschiebung führen (vgl. **[20]⁺**, **[21]⁺**). Vierfachkoordinierte Boran-NHC-Addukte weisen Resonanzsignale im Bereich von (–20)–3 ppm auf. Dabei sind halogensubstituierte Addukte wie **22**^[24] am weitesten

^[28] D. P. Curran, A. Solovyeu, M. M. Brahmī, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.

^[29] Für einen Übersichtsartikel zur ¹¹B-NMR-Spektroskopie, siehe: S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.

tieffeldverschoben, gefolgt von alkyl- bzw. arylsubstituierten Addukten wie **23**^[30]. Borhydridverbindungen sind im Vergleich am weitesten hochfeldverschoben (vgl. **24**^[31]).

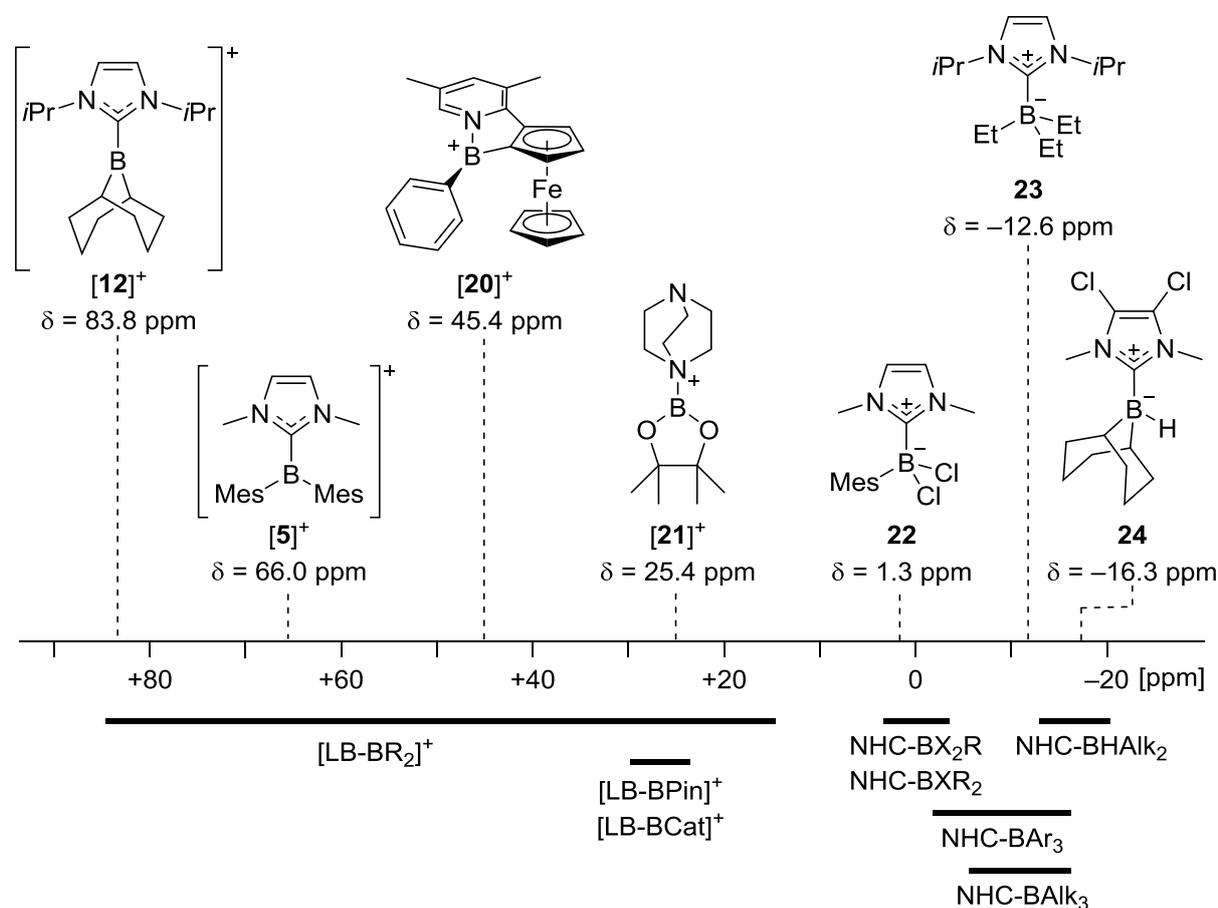


Abbildung 1.4: Chemische Verschiebungen der Resonanzsignale unterschiedlich substituierter Boreniumkationen und Boran-NHC-Addukte im ¹¹B-NMR-Spektrum.

Anhand der Signalbreite und chemischen Verschiebung der Signale im ¹¹B-NMR-Spektrum ist es möglich, Informationen über die Anzahl und Beschaffenheit der Substituenten am Boratom zu erhalten und so beispielsweise Aussagen über den Reaktionsfortschritt zu treffen oder um reaktive Zwischenstufen zu identifizieren.

^[30] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.

^[31] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.

1.2 Exkurs: Borane mit axial chiraalem Binaphthylrückgrat

Neben den zuvor genannten Boreniumkationen erwiesen sich auch die von der Gruppe um OESTREICH entwickelten axial chiralen Bor-LEWIS-Säuren (S)-**25**·THF und (S)-**26**·DMS als effiziente Katalysatoren für asymmetrische Hydrosilylierungs- und Cyclisierungsreaktionen (Abbildung 1.5).^[32]

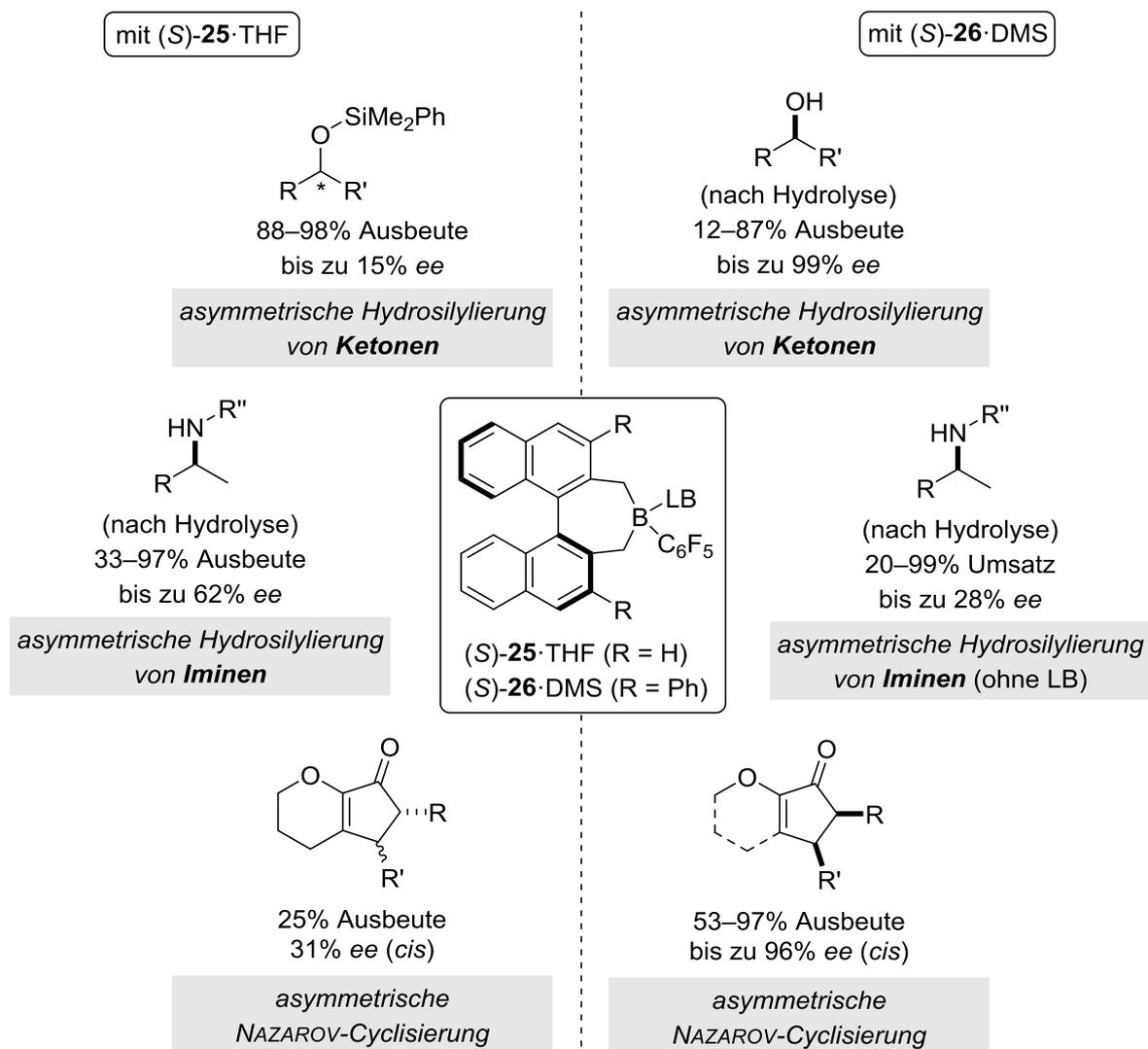


Abbildung 1.5: Anwendung der Katalysatoren (S)-**25**·THF (links) und (S)-**26**·DMS (rechts) in asymmetrischen Reaktionen (THF = Tetrahydrofuran, DMS = Dimethylsulfid).

^[32] a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084; c) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546; d) J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100; e) L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943; f) 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.

Unter Verwendung von Boran (**S**)-**25**·THF wurden Ketone über eine asymmetrische Hydrosilylierung in hohen Ausbeuten von 88–98% zu den entsprechenden Silylethern umgesetzt, jedoch war die Enantioinduktion mit maximal 15% ee eher gering (Abbildung 1.5, links).^[32a,33] Später wurde durch Substitution der 3,3'-Position am Binaphthylrückgrat mit Phenylgruppen und DMS anstelle von THF das Boran (**S**)-**26**·DMS dargestellt und ebenfalls als chiraler Katalysator angewandt (Abbildung 1.5, rechts). Aufgrund der erhöhten Sterik konnte die Enantioinduktion in der asymmetrischen Hydrosilylierung von Ketonen unter vorwiegend hohen Ausbeuten auf bis zu 99% ee gesteigert werden.^[32e]

Des Weiteren fanden die chiralen Borane auch Anwendung in der asymmetrischen Hydrosilylierung von Iminen.^[32b,32c,33,34] Dabei wurden mit beiden Katalysatoren (**S**)-**25**·THF und (**S**)-**26** hohe Ausbeuten der hydrolysierten Amine sowie mittelmäßige Enantiomerenüberschüsse erhalten (28–62% ee). Jedoch lieferten die Wiederholungen der Katalysen uneinheitliche Ergebnisse für die Enantiomerenüberschüsse, was die Arbeitsgruppe zu mechanistischen Untersuchungen veranlasste.^[32c] Dabei wurde festgestellt, dass neben dem postulierten Mechanismus (der Hydrosilanaktivierung durch das Boran mit folgender Bildung des Silyliminiumions (**Z**)-**IX** und Borhydrids sowie anschließender Hydridübertragung zur Bildung des Amins) eine weitere Konkurrenzreaktion auftritt (nicht gezeigt). Unter Deprotonierung des Silyliminiumions (**Z**)-**IX** durch nicht umgesetztes Imin wird ein silyliertes Enamin und ein protoniertes Iminiumion (**E**)-**XII** gebildet, wobei letzteres ebenfalls vom Borhydrid reduziert werden kann. Zudem kann das gebildete silylierte Enamin über eine C–N-Bindungsrotation in das jeweilige Isomer ($E \leftrightarrow Z$) überführt und mittels Protonierung durch (**E**)-**XII** in das Isomer (**E**)-**X** umgesetzt werden.^[35] So können bei der Reaktion vier unterschiedliche Iminiumionen entstehen, die jeweils vom chiralen Borhydrid reduziert werden können (vgl. Abbildung 1.6). Obwohl die Reduktion mit anschließender Hydrolyse zum gleichen Amin führt, hängt der Grad der Enantioinduktion durch das

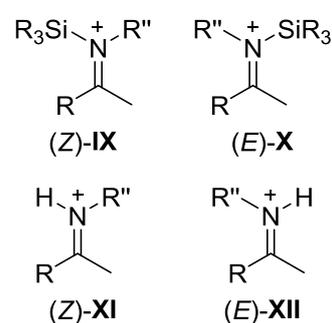


Abbildung 1.6: Mögliche reduzierbare Zwischenstufen während der Bor-LEWIS-Säure-katalysierten Hydrosilylierung von Iminen.

Borhydrid wesentlich von den elektronischen und sterischen Eigenschaften der Iminiumzwischenstufen ab. Daher kommt es bei wiederholter Durchführung derselben

^[33] M. Mewald, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2012**.

^[34] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.

^[35] Die Gruppe um PIERS zeigte bereits eine mögliche *E/Z*-Isomerisierung von Iminen in Anwesenheit von $B(C_6F_5)_3$, die aber durch die Bildung des Imin- $B(C_6F_5)_3$ -Adduktes eher unterdrückt wird. Für detaillierte Untersuchungen, siehe: J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, 21, 1400–1407.

Reaktion zu unterschiedlichen Enantiomerenüberschüssen des Produkts, da die jeweiligen Verhältnisse der Iminzwischenstufen geringfügig variieren.

Neben den Hydrosilylierungsreaktionen von Ketonen und Iminen wurden die Borane (S)-**25**·THF und (S)-**26**·DMS auch in der NAZAROV-Cyclisierung eingesetzt (Abbildung 1.5, unten).^[32f,36] Dabei wurde das cyclisierte Produkt nach Optimierung der Reaktionsbedingungen mit Katalysator (S)-**25**·THF in einer Ausbeute von 25% und mit einem vielversprechenden Enantiomerenüberschuss von 31% erhalten. Der sterisch anspruchsvollere Katalysator (S)-**26**·DMS zeigte hingegen eine erheblich bessere Enantioinduktion und so wurden verschieden substituierte 2-Cyclopenten-1-one in guten bis sehr guten Ausbeuten von 53–79% und mit hohen Enantiomerenüberschüssen von bis zu 96% gebildet.

Des Weiteren zeigte Boran (S)-**26**·THF in einem Beispiel die Fähigkeit, einen racemischen Alkohol über eine dehydrierende Si–O-Kupplung unter Freisetzung von Wasserstoff zum Silylether umzusetzen (nicht gezeigt).^[32a] Diese versuchte kinetische Racematspaltung verlief zwar in einer hohen Ausbeute von 86%, jedoch wurde kein Enantiomerenüberschuss beobachtet.

^[36] B. Kemper, *Bachelorarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2011.

1.3 Phospheniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren

Neben Bor- bewährten sich auch Phosphorverbindungen als Hauptgruppen-LEWIS-Säurekatalysatoren, obwohl sie zunächst hauptsächlich als LEWIS-Basen zur Stabilisierung von Übergangsmetallkomplexen genutzt wurden.^[8] Zu den phosphorbasierten LEWIS-Säuren zählen unter anderen Phosphenium(III)-Kationen (Abbildung 1.7, links).^[37] Diese zweifach-koordinierten Phosphorspezies können aufgrund ihres freien Elektronenpaares und leeren p-Orbitals sowohl als LEWIS-Base und gleichzeitig auch als LEWIS-Säure agieren. Eines der ersten Phospheniumkationen **[27]⁺** wurde von DIMROTH und HOFFMANN im Jahr 1964 dargestellt und war der Startpunkt für die Entwicklung weiterer kationischer Phosphor(III)-Spezies.^[38]

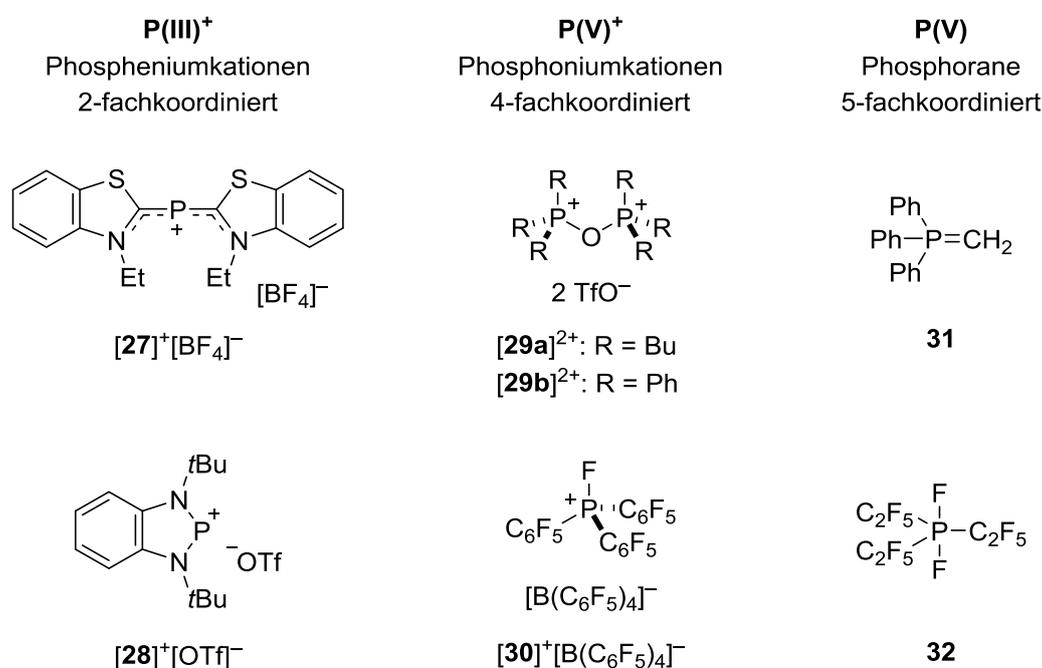


Abbildung 1.7: Ausgewählte Vertreter phosphorbasierter LEWIS-Säuren.

Bisher wurden Phospheniumkationen in stöchiometrischen Reaktionen wie der Insertion in C–H^[39a] und C–C-Bindungen^[39b] oder der Cycloaddition mit 1,3- oder 1,4-Dienen^[40]

^[37] Für einen Übersichtsartikel zu Phospheniumkationen, siehe: A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.

^[38] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 384.

^[39] Für Anwendungsbeispiele von Phospheniumkationen in Bindungsinsertionen, siehe: a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3239–3240; b) T.-B. Huang, K. Wang, L.-F. Liu, F.-H. He, *Main group Chemistry* **1999**, *3*, 5–14.

^[40] Für Anwendungen von Phospheniumkationen als Dienophile in Cycloadditionen, siehe: a) C. K. SooHoo, S. G. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7443–7444; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7444–7445; c) A. H. Cowley,

eingesetzt. Darüber hinaus fanden sie auch Anwendung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen^[41] und als LEWIS-Säurekatalysatoren für Hydroborierungen^[42]. Erst kürzlich veröffentlichte die Gruppe um KINJO die Verwendung des N-heterocyclischen Phospheniumtriflats $[28]^+[\text{OTf}]^-$ in der Hydroborierung von Pyridinen, wobei selektiv das 1,4-hydroborierte Produkt gebildet wurde (nicht gezeigt). Jedoch ist die Hydroborierung bisher die einzige Anwendung von Phospheniumkationen als LEWIS-Säurekatalysator, sodass diese Spezies hauptsächlich Anwendung als Liganden in der Koordinationschemie finden. Des Weiteren zählen auch die neutralen fünffachkoordinierten Phosphorane zu den Phosphor-LEWIS-Säuren (Abbildung 1.7, rechts).^[43] Das erste von WITTIG und RIEBER synthetisierte Phosphoran war das Pentaphenylphosphoran (Ph_5P)^[44], welches später die Grundlage zur Entwicklung von WITTIG-Reagenzien wie **31** bildete.^[45] Neben der WITTIG-Reaktion und weiteren stöchiometrischen Reaktionen wurde bisher nur Phosphoran **32** als LEWIS-Säurekatalysator in einer DIELS–ALDER-Reaktion angewandt.^[46] Zu den dritten Vertretern der phosphorbasierten LEWIS-Säuren gehören die Phosphoniumkationen (Abbildung 1.7, Mitte). Im Gegensatz zu den Phospheniumkationen und Phosphoranen kamen diese vierfachkoordinierten Phosphorkationen bereits in vielen Reaktionen als LEWIS-Säurekatalysatoren zum Einsatz. Ein frühes Beispiel wurde von der Gruppe um MUKAIYAMA im Jahr 1989 gezeigt, bei dem die sauerstoffverbrückten dikationischen Phosphoniumkationen $[29]^{2+}2[\text{OTf}]^-$ als Katalysatoren in verschiedenen MUKAIYAMA-Aldol-Reaktionen verwendet wurden.^[47] Später entwickelte die Gruppe um STEPHAN das besonders elektrophile Fluorophosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, welches sich bereits in vielen Reaktionen als Katalysator bewährte.^[48]

Aufgrund der zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten von Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren wird diese Verbindungsklasse in den folgenden Kapiteln detaillierter behandelt.

R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 740–749.

[41] Für eine Übersicht zu Phospheniumkationen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen, siehe: L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626.

[42] B. Rao, C. C. Chong, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 652–656.

[43] Für Übersichtsartikel über Phosphorane, siehe: a) K. C. Kumara Swamy, N. Satish Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 324–333; b) P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi, D. Marquarding, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91–172.

[44] G. Wittig, M. Rieber, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 345.

[45] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.

[46] B. Bittner, K. Koppe, V. Bilir, W. Frank, H. Willner, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *169*, 50–60.

[47] T. Mukaiyama, S. Matsui, K. Kashiwagi, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 993–996.

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

1.3.1 Katalytische Anwendungen von Phosphoniumkationen

Anders als bei Boreniumkationen und Phospheniumkationen basiert der elektrophile Charakter von Phosphoniumkationen nicht auf einem leeren p-Orbital, sondern auf einem energetisch tiefliegenden σ^* -Orbital.^[8] Bei der Koordination einer LEWIS-Base an das Phosphoniumkation wird ein nichtbindendes Elektronenpaar der LEWIS-Base in das σ^* -Orbital der P–EWG-Bindung aufgenommen und es bildet sich eine 3-Zentren-4-Elektronenbindung (3z-4e-Bindung) (Gleichung 1.2).^[4b,8d] Die anderen drei Liganden werden jeweils über drei σ -Bindungen mit sp^2 -Hybridisierung an das hyperkoordinierte Phosphoratom gebunden. Die Substituenten sind dabei in der Geometrie einer trigonalen Bipyramide um das Phosphoratom angeordnet, wobei die hyperkoordinierte 3z-4e-Bindung besonders stabilisiert wird, wenn sich eine elektronenziehende Gruppe (EWG) in der apikalen Position befindet.^[49]



Gleichung 1.2: Hyperkoordinierte Wechselwirkung zwischen einem Phosphoniumkation und einer LEWIS-Base (EWG = elektronenziehende Gruppe).

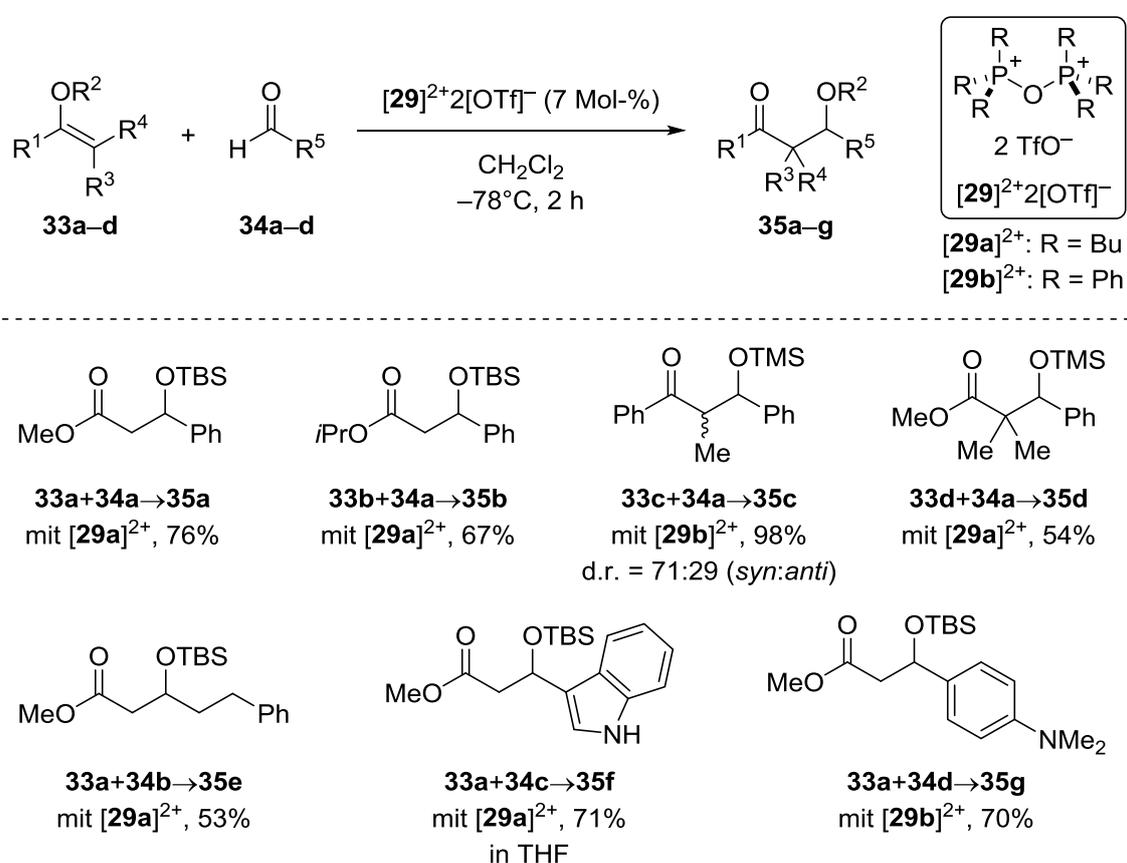
Mit der Möglichkeit freie Elektronenpaare in das σ^* -Orbital aufzunehmen, sind Phosphoniumkationen in der Lage als LEWIS-Säurekatalysatoren zu agieren. Dabei fanden sie ihren Einsatz bereits in zahlreichen Reaktionen wie in Hydrosilylierungen, Hydrodefluorierungen und Hydrierungen sowie in C–C-, C–O- und C–N-Bindungsknüpfungsreaktionen.^[8] Die Bildung neuer C–C-Bindungen ist besonders in der Synthesechemie wichtig zum Aufbau komplexer Molekülstrukturen, sodass der Fokus dieser Arbeit auf den phosphoniumkationkatalysierten C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen liegt. So wurden bereits MUKAIYAMA-Aldol-, MICHAEL- und MANNICH-artige Reaktionen sowie Cyanosilylierungen, Hydroarylierungen von Alkenen, FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierungen und DIELS–ALDER-Reaktionen erfolgreich durch Phosphoniumkationen vermittelt.

Auf die wichtigsten phosphoniumkationkatalysierten C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen soll in den folgenden Kapiteln näher eingegangen werden.

^[49] S. Matsukawa, K. Kajiyama, S. Kojima, S.-y. Furuta, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4912–4916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4718–4722.

1.3.1.1 MUKAIYAMA-Aldol-Reaktionen katalysiert durch Phosphoniumkationen

Die MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion ist heutzutage eine der wichtigsten Reaktionen zur C–C-Bindungsknüpfung.^[50a] 1973 berichtete die Gruppe um MUKAIYAMA erstmals von einer Aldolreaktion eines Silylenolethers mit einer Carbonylverbindung katalysiert durch Titan(IV)-Chlorid als LEWIS-Säure (nicht gezeigt).^[50b] Im Verlauf ihrer Arbeiten untersuchte die Gruppe im Jahr 1989 auch Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren für diese Reaktion.^[47] Nach der Überprüfung verschiedener Phosphoniumkationen stellten sich die sauerstoffverbrückten dikationischen Phosphorspezies $[29a]^{2+}2[OTf]^-$ und $[29b]^{2+}2[OTf]^-$ als am besten geeignete Katalysatoren heraus (Schema 1.6).



Schema 1.6: Phosphoniumkationkatalysierte MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion von Silylenolethern und Aldehyden (TMS = Trimethylsilyl, TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl).

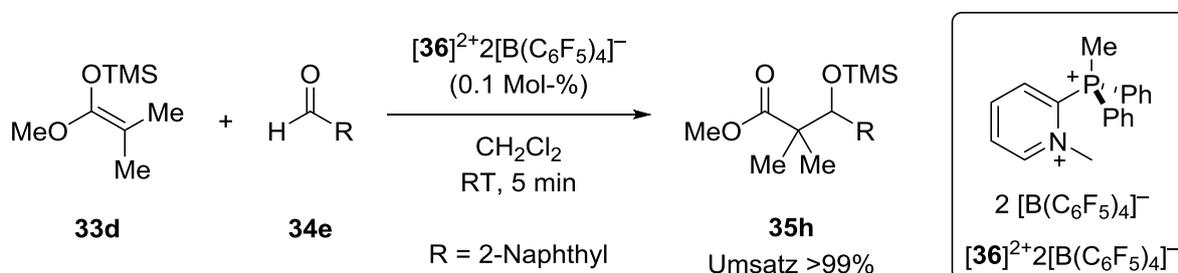
So wurden unter Verwendung der Katalysatoren $[29]^{2+}2[OTf]^-$ Silylenolether **33c** bzw. Silylketenacetale **33a,b,d** mit verschiedenen Aldehyden **34a–d** in guten Ausbeuten von

^[50] a) Für einen Übersichtsartikel zur MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion, siehe: J.-i. Matsuo, M. Murakami, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9280–9289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9109–9118; b) für die erste MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion, siehe: T. Mukaiyama, K. Narasaka, K. Banno, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 1011–1014.

53–98% in die entsprechenden Aldolprodukte **35a–g** überführt. Des Weiteren wurde das Produkt **35c** in einer guten *syn*-Selektivität erhalten (d.r. = 71:29 für *syn:anti*). Eine Änderung des Lösungsmittels zu Tetrahydrofuran, Toluol oder Acetonitril führte im Vergleich zu Dichlormethan zu leicht geringeren Ausbeuten. Neben alkyl- und arylsubstituierten Aldehyden wurden auch Aldehyde mit Aminogruppen gut von den Katalysatoren toleriert und die entsprechenden Aldolprodukte **35f** und **35g** in Ausbeuten von 71% und 70% erhalten. Auch verschiedene Acetale wurden erfolgreich durch Addition unterschiedlicher Silylnucleophile (Silylenolether, Allyltrimethylsilan und Trimethylsilylcyanid) unter identischen Reaktionsbedingungen zu den jeweiligen aldolartigen Produkten umgesetzt (nicht gezeigt).

Die Katalysatoren $[29a]^{2+}2[OTf]^-$ und $[29b]^{2+}2[OTf]^-$ wurden von derselben Gruppe auch erfolgreich in der MICHAEL-Reaktion von Enothern und Silylketenacetalen^[47] sowie in der MANNICH-artigen Reaktion von Iminen und Silylketenacetalen^[51] angewandt (nicht gezeigt).

Weitere Untersuchungen zur phosphoniumkationkatalysierten MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion führte die Gruppe um STEPHAN im Jahr 2017 durch.^[52] Dabei wurden verschiedene luftstabile dikationische cyclopropenylium- und pyridiniumsubstituierte Phosphoniumkationen dargestellt und anschließend in einer Modell-MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion überprüft (vgl. Gleichung 1.3).



Gleichung 1.3: Phosphoniumkationkatalysierte MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion.

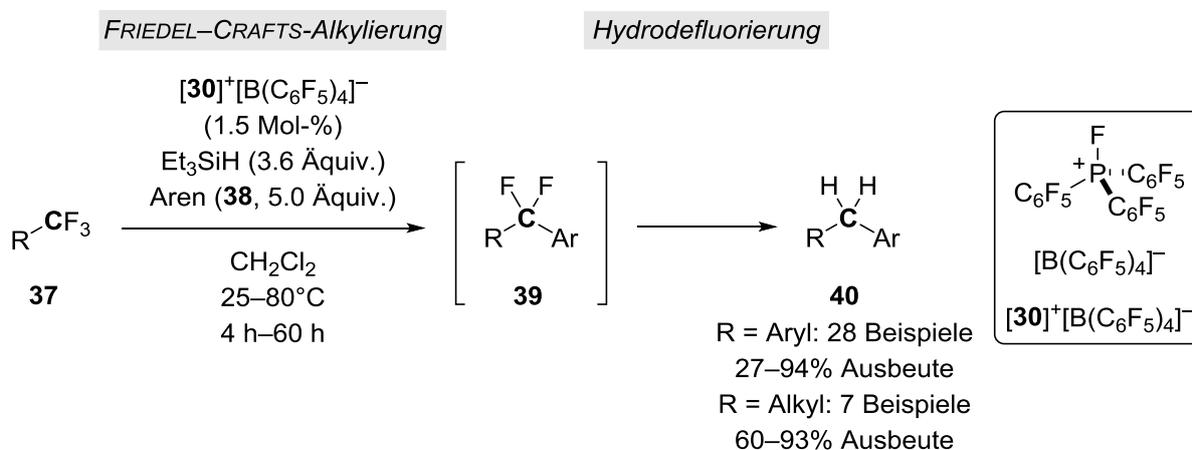
Die cyclopropenyliumsubstituierten Phosphorspezies katalysierten die Reaktion mit einer Katalysatorbeladung von 3 Mol-% und Reaktionszeiten von 2–7 h mit vollständigem Umsatz, wohingegen die pyridiniumsubstituierten Phosphoniumkationen dieselbe Reaktion schon mit 0.1–0.5 Mol-% Katalysator in 5 min bis 3.5 h vollständig umsetzten. Phosphoniumkation $[36]^{2+}$ erwies sich als bester Katalysator für die Reaktion von Silylketenacetal **33d** und 2-Naphthaldehyd (**34e**) zum Aldolprodukt **35h**. Dabei wurde nach 5 min ein vollständiger Substratumsatz mit 0.1 Mol-% Katalysatorbeladung erreicht (Gleichung 1.3).

^[51] T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, S. Matsui, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1397–1400.

^[52] A. G. Barrado, J. M. Bayne, T. C. Johnstone, C. W. Lehmann, D. W. Stephan, M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16216–16227.

1.3.1.2 Phosphoniumkationkatalysierte FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung

Neben der MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion ist auch die FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung in der organischen Chemie eine bedeutende Reaktion zur C–C-Bindungsknüpfung.^[53] Die über eine elektrophile aromatische Substitution verlaufende Reaktion verknüpft mit Hilfe eines LEWIS-Säurekatalysators Aromaten und Halogenalkane. Für diese Reaktion wurden bisher viele LEWIS-Säuren untersucht, unter anderen auch das Phosphoniumkation $[30]^+$, welches 2016 erfolgreich als Initiator für die C–C-Bindungsknüpfung von benzyllischen und aliphatischen Trifluormethylverbindungen **37** und Arenen **38** eingesetzt wurde (Schema 1.7).^[54]



Schema 1.7: FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung von benzyllischen und aliphatischen Trifluormethylverbindungen vermittelt durch Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus wird zunächst eine C(sp³)–F-Bindung der CF₃-Gruppe durch das Phosphoniumkation $[30]^+$ aktiviert und unter Bindungsspaltung ein Difluorcarbokation und (C₆F₅)₃PF₂ gebildet (nicht gezeigt). Das Carbokation reagiert anschließend in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit dem Aren **38** zum entsprechenden WHELAND-Komplex, welcher unter Freisetzung von Diwasserstoff mit dem Silan zur difluorierten Spezies **39** umgesetzt wird. Das dabei entstehende Silyliumion Et₃Si⁺ bildet durch Fluoridabstraktion im Difluorphosphoran (C₆F₅)₃PF₂ den Katalysator $[30]^+$ zurück und nach einer zweifachen Hydrodefluorierung der difluorierten Spezies **39** mit dem Silan Et₃SiH wird das Produkt **40** erhalten.

Die Untersuchung der Substratbreite zeigte die erfolgreiche Umsetzung verschiedener halogen- und alkylsubstituierter Aromaten **37** sowie Arene **38**, wobei 28 verschiedene arylierte

^[53] Für einen Übersichtsartikel zur Friedel–Crafts-Alkylierung, siehe: M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1–24.

^[54] J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1439–1443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1417–1421.

Produkte **40** in Ausbeuten von 27–94% erhalten wurden. Auch die alkylsubstituierten Substrate **37** wurden in guten Ausbeuten von 60–93% zu den entsprechenden Produkten **40** umgesetzt, wobei ausschließlich lineare Produkte gebildet wurden.^[55] Chinolin-, pyridin oder pyrazolsubstituierte Substrate **37** wurden in der Reaktion nicht toleriert, da die Stickstoffatome vermutlich an das Phosponiumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ koordinieren.

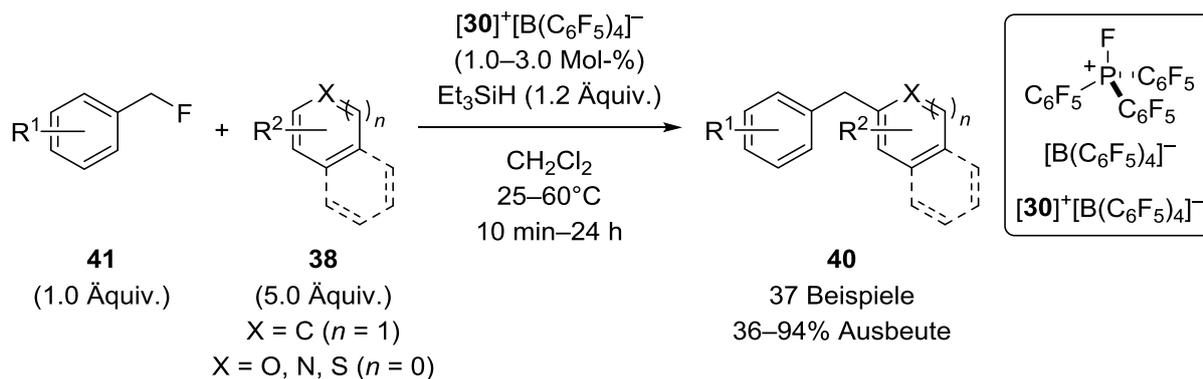
Eine unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführte FRIEDEL–CRAFTS-Acylierung von α,α,α -Trifluoracetophenon mit Benzol führte jedoch nicht zum gewünschten acylierten Produkt, sondern zum desoxygenierten Kupplungsprodukt, was auf eine neben der FRIEDEL–CRAFTS-Reaktion und Hydrodefluorierung ablaufende Desoxygenierung hinweist (nicht gezeigt). Eine Untersuchung zur Hydrodesoxygenierung verschiedener aryl- und alkylsubstituierter Ketone unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurde zuvor ebenfalls von der Gruppe um STEPHAN veröffentlicht.^[56]

Auch die FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung von benzylichen Monofluoriden **41** und Arenen **38** wurde im selben Jahr von der Gruppe um STEPHAN untersucht (Schema 1.8).^[57] Diese Reaktion verläuft vermutlich über denselben Mechanismus wie die mit CF_3 -substituierten Aryl- und Alkylverbindungen; aufgrund der Monofluorsubstitution findet hier jedoch keine anschließende Hydrodefluorierung statt. Mit Hilfe dieses leicht modifizierten Systems konnten nun auch Heterocyclen **38** (mit $X = O, N, S$) alkyliert werden. Für einen Großteil der Produkte **40** wurden ausschließlich selektiv monoalkylierte Arene **38** erhalten, jedoch wurden vereinzelt auch Mischungen aus Konstitutionsisomeren sowie Mehrfachalkylierungen beobachtet. Des Weiteren wurde gezeigt, dass bei dieser Reaktion selektiv benzyliche Fluoride gegenüber benzylichen Bromiden und Chloriden aktiviert werden. Zudem wird bei Anwesenheit einer CF_3 -Gruppe bevorzugt das benzyliche Fluorid aktiviert und umgesetzt. Insgesamt wurden mit dieser Methode 37 verschiedene alkylierte Produkte **40** in Ausbeuten von 36–94% erhalten.

^[55] Eine bei der FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung häufig auftretende WAGNER–MEERWEIN-Umlagerung des primären Carbokations wurde hier nicht beobachtet.

^[56] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Douglas, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8368–8372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250–8254.

^[57] J. Zhu, M. Pérez, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8588–8591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8448–8451.



Schema 1.8: Phosphoniumkationvermittelte FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung von benzyli-schen Monofluoriden ($R^1, R^2 = \text{Alkyl, Halogen}$).

Neben der FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung wurde in derselben Veröffentlichung auch die C–C-Bindungsknüpfungsreaktion von Benzylfluoriden und Allylsilanen zu den aromatischen Homoallylprodukten beschrieben (nicht gezeigt).

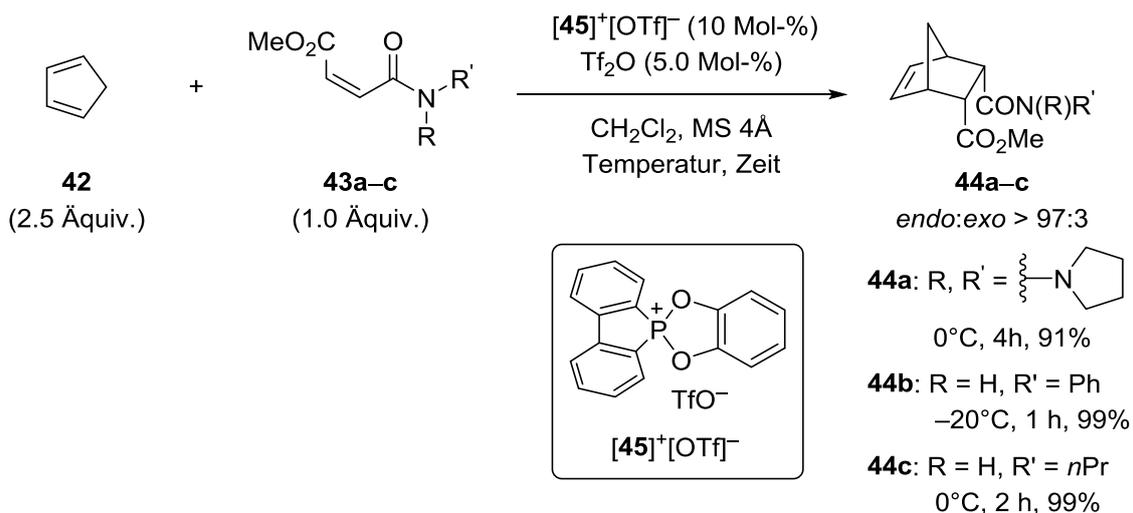
1.3.1.3 Phosphoniumkationkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktionen

Eine weitere wichtige C–C-Bindungsknüpfungsreaktion ist die DIELS–ALDER-Reaktion, welche 1928 von OTTO DIELS und KURT ALDER zunächst unter dem Begriff „Dien-Synthese“ veröffentlicht wurde.^[58] 1950 erhielten sie für die Entdeckung und Entwicklung der „Dien-Synthese“ den Nobelpreis für Chemie, was die Relevanz dieser Reaktion verdeutlicht.^[59] Bei der Reaktion handelt es sich um eine [4+2]-Cycloaddition eines 1,3-Diens und eines Dienophils (acyclische oder cyclische Alkene bzw. Alkine) unter Bildung eines neuen cyclischen Systems. Ein (LEWIS-Säure)katalysator ist für einige Cycloadditionen nicht zwingend notwendig, allerdings kann dieser die Regio- und Stereoselektivität der Reaktionen verbessern und durch Absenkung der Aktivierungsenergie die Reaktionszeit verkürzen, die Reaktionstemperatur absenken oder die Reaktion sogar erst ermöglichen. TERADA und KOUCHI zeigten 2006 erstmals die phosphoniumionkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclopentadien (**42**) mit unterschiedlich substituierten α,β -ungesättigten Amiden **43a–c** (Schema 1.9).^[60]

^[58] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 460, 98–122.

^[59] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1742–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1668–1698.

^[60] M. Terada, M. Kouchi, *Tetrahedron* **2006**, 62, 401–409.



Schema 1.9: Phosphoniumionkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktion von α,β -ungesättigten Amiden.

Die besten Ergebnisse lieferten dabei die Phosphorspezies, die eine 1,3,2-Dioxaphospholan-Einheit enthielten, worunter sich Phosphoniumkation **[45]⁺** besonders bewährte. Der aktive Katalysator **[45]⁺[OTf]⁻** wurde *in situ* unter Abspaltung von Wasser aus dem entsprechenden Hydroxyphosphinsäurederivat mit Tf₂O gebildet, wobei das Molekularsieb als Trocknungsmittel diente (nicht gezeigt). Dabei wurde festgestellt, dass durch eine zusätzliche Menge an Tf₂O die Ausbeute der Cycloaddukte **44a–c** in der anschließenden DIELS–ALDER-Reaktion erheblich gesteigert werden konnte. Die katalytische Aktivität von Tf₂O wurde mit Hilfe eines Kontrollexperimentes ausgeschlossen. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen wurden Z-konfigurierte Dienophile **43a–c** und Cyclopentadien (**42**) erfolgreich mittels Phosphoniumkation **[45]⁺** in hohen Ausbeuten von 91–99% und mit hohen *endo*-Selektivitäten (>97%) in die Cycloaddukte **44a–c** überführt. Ein Beispiel mit einem *E*-konfigurierten Amid als Dienophil zeigte die bevorzugte Bildung des *exo*-Produkts mit einer geringen Ausbeute (nicht gezeigt).

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Koordination des Phosphoniumions mit Dimethylformamid (DMF) als Modell-Lewis-Base zeigten, dass sich die Substituenten aufgrund der Koordination trigonal-bipyramidal um das Phosphoratom anordnen (Abbildung 1.8). Dabei wurde beobachtet, dass sich ein Sauerstoffatom der Catecholeinheit sowie der Carbonylsauerstoff des DMF's in den apikalen Positionen befinden und damit die entstandene 3z-4e-Bindung besonders stabilisiert ist (vgl. Kapitel 1.3.1).

Weitere phosphoniumkationkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktionen wurden bisher nicht veröffentlicht.

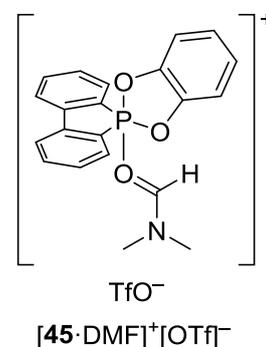
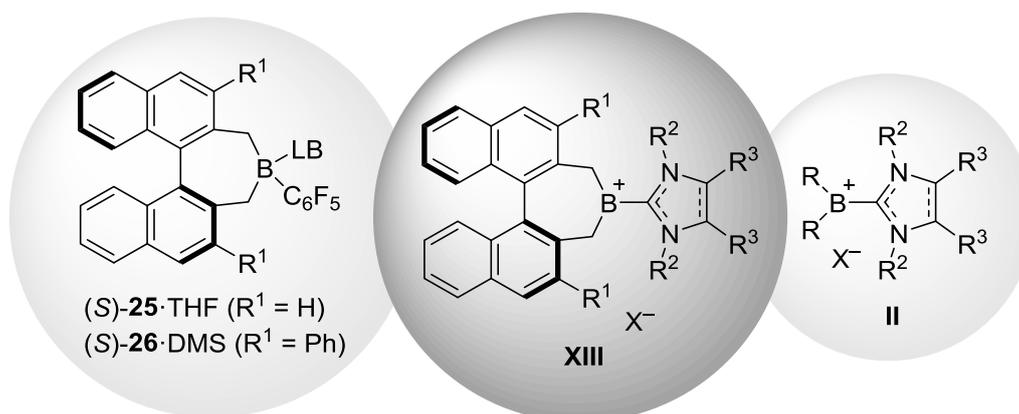


Abbildung 1.8: Mögliche Konfiguration des **[45·DMF]⁺[OTf]⁻** Komplexes.

1.4 Problemstellung und Zielsetzung

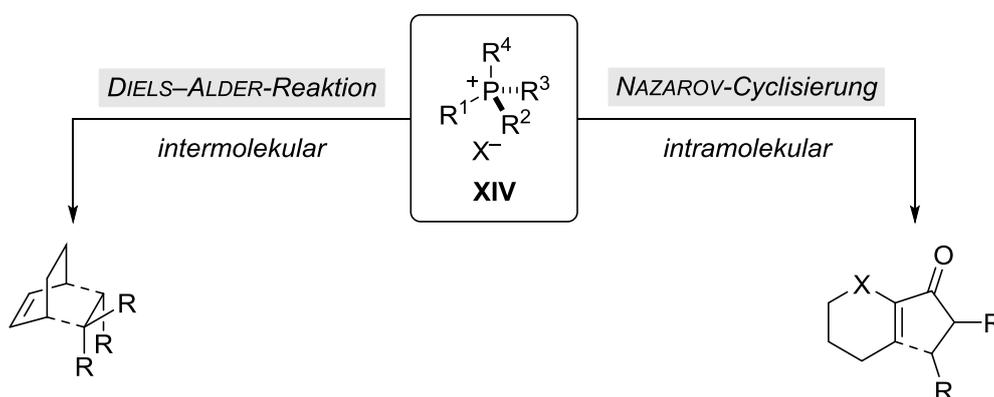
Die vorangegangenen Kapitel verdeutlichen das Potenzial von elektrophilen Bor- und Phosphorspezies, insbesondere von Borenium- und Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren in verschiedenen organischen Reaktionen. Dabei wurden Boreniumkationen bereits erfolgreich als Katalysatoren in Hydrierungen, Hydrosilylierungen und Hydroborierungen eingesetzt. Die Anwendung von chiralen Boreniumkationen wurde bisher nur vereinzelt in der Hydrierung von Iminen (vgl. Kapitel 1.1.3.1) und in der Hydrosilylierung von Ketonen (vgl. Kapitel 1.1.3.2) jeweils mit einer geringen Enantioinduktion von bis zu maximal 20% ee gezeigt. Im Rahmen dieser Dissertation sollte daher die Synthese und Anwendung eines chiralen Boreniumkations entwickelt werden, welches als Katalysator höhere Enantiomerenüberschüsse induzieren kann. Aufgrund der in diesem Arbeitskreis bereits entwickelten erfolgreichen Synthese der axial chiralen Bor-LEWIS-Säurekatalysatoren (S)-**25**·THF und (S)-**26**·DMS wurde ein Binaphthylrückgrat als Chiralitätselement für das neue Boreniumkation ausgewählt (Schema 1.10, links). Für die weitere Stabilisierung des Boreniumkations **XIII** sollten N-heterocyclische Carbene als LEWIS-Base verwendet werden, welche bereits in einigen literaturbekannten Boreniumkationen **II** erfolgreich zum Einsatz gekommen waren (Schema 1.10, rechts).^[28] Durch Vereinigung dieser Struktur motive wurde die Synthese und Anwendung des axial chiralen Boreniumkations **XIII** mit Binaphthylrückgrat und NHC in dieser Arbeit angestrebt (Schema 1.10, Mitte).



Schema 1.10: Kombination der Struktur motive eines Borans mit Binaphthylrückgrat (links) und einem NHC-basierten Boreniumkation (rechts) zur Darstellung eines neuen chiralen Boreniumkations (Mitte) als Ziel der vorliegenden Arbeit.

Phosphoniumkationen wurden ebenfalls bereits in einer Vielzahl verschiedener Reaktionen als LEWIS-Säurekatalysatoren angewandt (vgl. Kapitel 1.3.1). Phosphoniumionkatalysierte C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen sind dabei besonders interessant zum Aufbau komplexer

Molekülstrukturen, darunter auch der Aufbau cyclischer Systeme mit Hilfe von Cycloadditions- und Cyclisierungsreaktionen. Bisher wurde jedoch nur ein Beispiel für eine phosphoniumkationkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktion des sehr reaktiven Cyclopentadiens und verschiedenen α,β -ungesättigten Amiden in der Literatur gezeigt (vgl. Kapitel 1.3.1.3). Daher sollten im Rahmen dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit der Gruppe um STEPHAN verschiedene Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren in weiteren anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktionen und erstmals auch in NAZAROV-Cyclisierungen untersucht werden (Schema 1.11).^[61]



Schema 1.11: Geplante Anwendung verschiedener Phosphoniumkationen als LEWIS-Säurekatalysatoren in DIELS–ALDER- (links) und NAZAROV-Reaktionen (rechts).

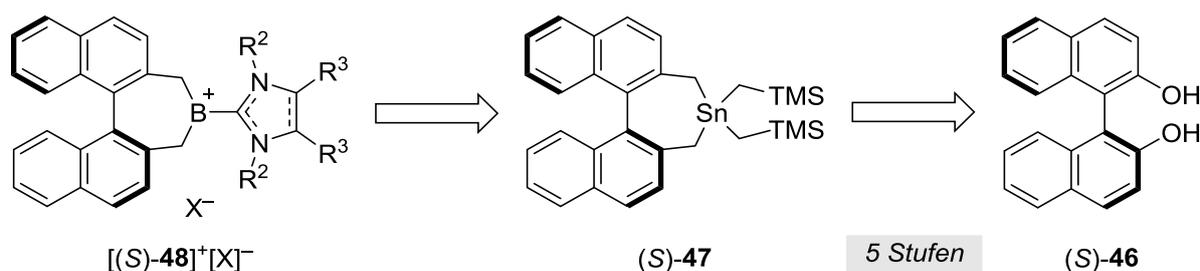
^[61] Ein während dieser Arbeit von LARS SÜßE entwickeltes axial chirales Phosphoniumkation könnte vielversprechend für die asymmetrischen Umsetzungen dieser Reaktionen sein: L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich, *Organometallics* **2019**, *38*, 712–721.

2 SYNTHESE UND ANWENDUNG BINAPHTHYLBASIERTER BORENIUMKATIONEN

In diesem Kapitel wird die Synthese und Anwendung axial chiraler Borenumkationen mit Binaphthylrückgrat und stabilisierenden N-heterocyclischen Carbenen als Liganden beschrieben. Ausgehend von (S)-BINOL wird in einer fünfstufigen Synthesesequenz zunächst ein literaturbekannter Stannanvorläufer dargestellt, welcher anschließend zu den axial chiralen Borenumkationen umgesetzt werden soll. Nach Entwicklung einer geeigneten Syntheseroute werden die Borenumkationen abschließend als mögliche LEWIS-Säurekatalysatoren in verschiedenen Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt.

2.1 Entwicklung einer Syntheseroute zu axial chiralen Borenumkationen

Aufgrund der im Arbeitskreis OESTREICH vorhandenen Erfahrung elektronenarme Borane wie (S)-**25** und (S)-**26** mit Binaphthylrückgrat zu synthetisieren,^[32,33,34] wurde basierend auf dieser Syntheseroute zunächst die Darstellung des bereits bekannten Stannans (S)-**47** ausgehend von (S)-BINOL [(S)-**46**] angestrebt (Schema 2.1). Anschließend sollte über eine Zinn-Bor-Transmetallierung zunächst ein binaphthylsubstituiertes Boran dargestellt werden, welches im weiteren Verlauf über bereits etablierte Syntheserouten zum Borenumkation [(S)-**48**]⁺[X]⁻ umgesetzt werden sollte (vgl. Kapitel 1.1.2).

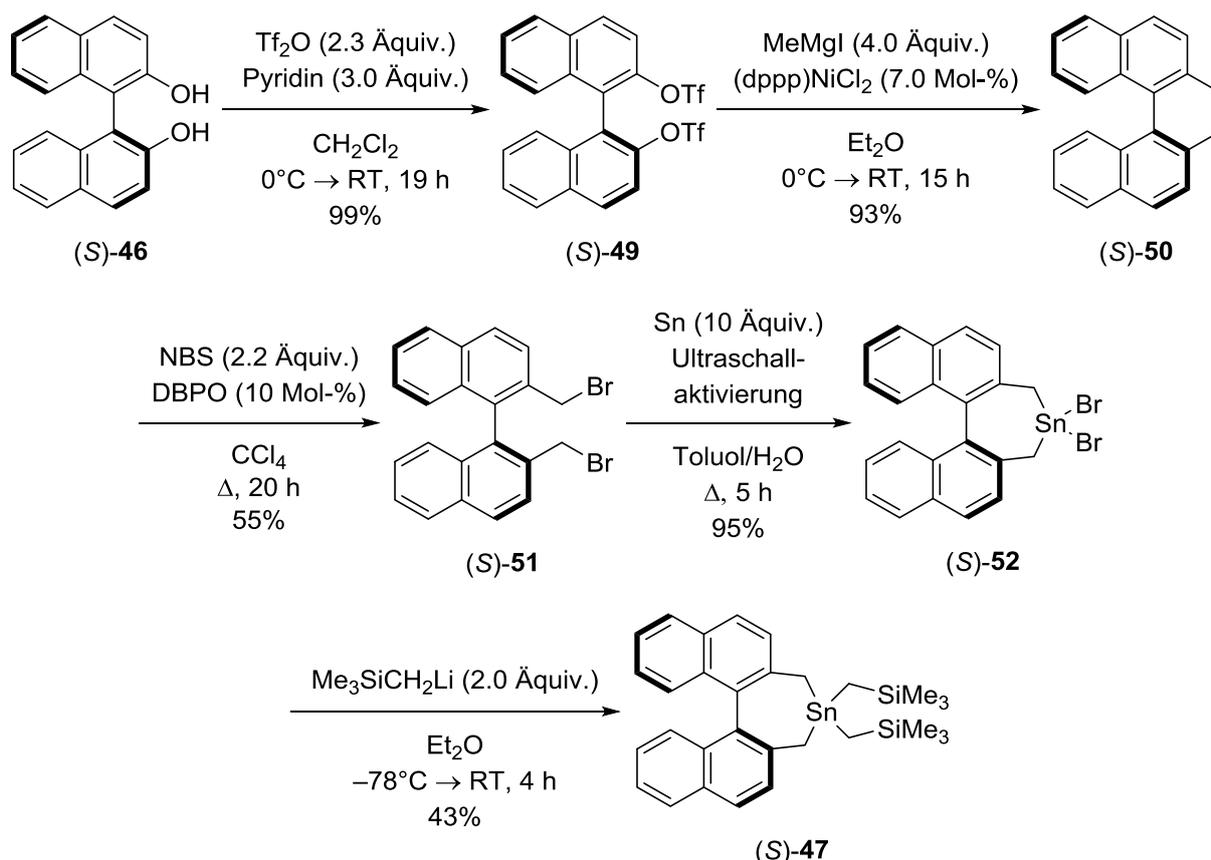


Schema 2.1: Retrosynthese zur Darstellung von Borenumkation [(S)-**48**]⁺[X]⁻.

Nachfolgend wird zunächst die Darstellung des Stannans (S)-**47** gezeigt, aus dem anschließend die Syntheseroute des Borenumkations [(S)-**48**]⁺[X]⁻ über verschiedene Wege entwickelt wird.

2.2 Darstellung des Stannans (S)-47

Die Synthese des Stannans (S)-47 erfolgt über eine literaturbekannte fünfstufige Synthesesequenz (Schema 2.2).^[32d] Dafür wurde zuerst (S)-BINOL [(S)-46] durch eine zweifache Triflierung in das Bistriflat (S)-49 überführt und anschließend in einer doppelten nickelkatalysierten KUMADA-Kupplung zum (S)-2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthalen [(S)-50] umgesetzt [(S)-46→(S)-49→(S)-50]. Es folgte die radikalische Bromierung der jeweiligen benzyliischen Positionen des Kohlenwasserstoffes (S)-50 zum Dibromid (S)-51 [(S)-50→(S)-51]. Eine anschließende Cyclisierung mittels oxidativer Addition der C–Br-Bindungen des Dibromids (S)-51 an elementares Zinn führte zum Dibromdihydrostannepin (S)-52 [(S)-51→(S)-52]. Das elementare Zinn wurde dabei mit Ultraschall im Ultraschallbad aktiviert. Abschließend wurde das Dibromdihydrostannepin (S)-52 in einer nukleophilen Substitutionsreaktion mit (Trimethylsilyl)methylithium als Nukleophil unter Bildung von Lithiumbromid zum Stannan (S)-47 umgesetzt [(S)-52→(S)-47].



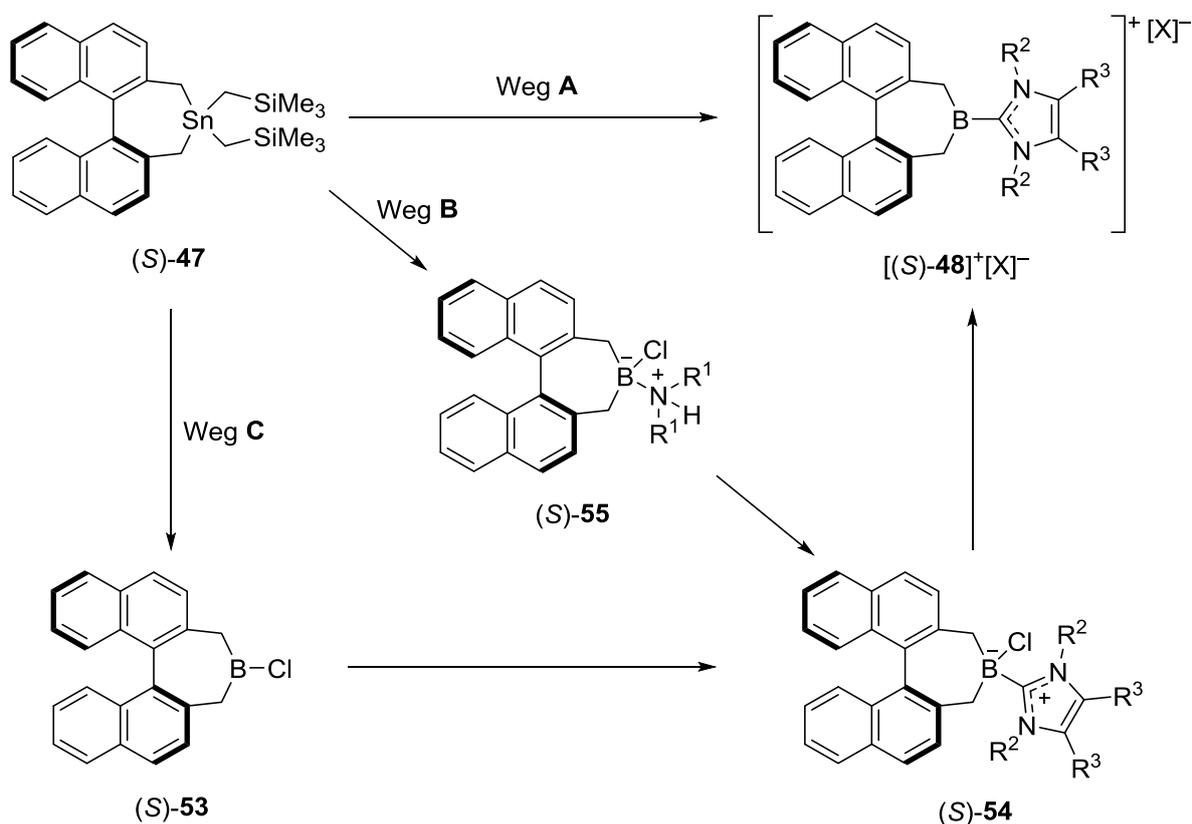
Schema 2.2: Syntheseroute zum Stannan (S)-47 ausgehend von (S)-BINOL [(S)-46].

Die Gruppe um OESTREICH führte die (Trimethylsilyl)methylgruppen als „Dummy“-Liganden ein, um die Chemoselektivität in der anschließenden Zinn-Bor-Transmetallierung zu

verbessern. Dabei werden nun die sonst schwer zugänglichen benzyllischen Sn–C(sp³)-Bindungen gegenüber den sterisch gehinderten Sn–C(sp³)-Bindungen der „Dummy“-Liganden bevorzugt transmetalliert.^[32d] Diese vorangegangene Optimierung des Zinn-Bor-Austausches diene als Grundlage für die folgende Syntheseroute der chiralen Boreniumkationen.

2.3 Synthesewege zur Darstellung der Boreniumkationen [(S)-48]⁺[X]⁻

Ausgehend von dem zuvor synthetisierten Stannanvorläufer (S)-47 sind für die Darstellung der Boreniumkationen [(S)-48]⁺[X]⁻ mehrere Synthesewege denkbar (Schema 2.3). Alle gezeigten Syntheserouten haben im Allgemeinen die drei folgenden Schritte gemeinsam: 1) Zinn-Bor-Transmetallierung zum Chlorboran, 2) Bildung eines Boran-LEWIS-Base-Adduktes und 3) Chloridabstraktion zur Bildung des Boreniumkations.



Schema 2.3: Geplante Synthesewege A–C zur Darstellung der Boreniumkationen [(S)-48]⁺[X]⁻.

Über Syntheseweg A werden die drei Syntheseschritte in einem Reaktionsgefäß durchgeführt, sodass eine direkte Synthese ausgehend von Stannan (S)-47 zu den Boreniumkationen [(S)-48]⁺[X]⁻ ohne Isolierung der jeweiligen Zwischenstufen (S)-53 und (S)-54 stattfindet. Synthesesequenz B verläuft über die Bildung eines Boran-Amin-Adduktes (S)-55, welches anschließend mittels LEWIS-Base-Austausch in das entsprechende Boran-NHC-Addukt

(S)-**54** umgesetzt wird.^[62] Eine abschließende Chloridabstraktion soll dann zu den Boreniumkationen [(S)-**48**]⁺[X]⁻ führen. Ein weiterer möglicher Syntheseweg **C** verläuft wie Syntheseweg **A**, jedoch werden die Zwischenstufen (S)-**53** und (S)-**54** isoliert und jeweils aufgereinigt.

2.3.1 Syntheseweg A: Eintopfsynthese zu den Boreniumkationen [(S)-**48**]⁺[X]⁻

Zu Beginn der Untersuchungen wurde die Darstellung des Boreniumkations [(S)-**48a**]⁺[X]⁻ über eine Eintopfreaktion ausgehend von Stannan (S)-**47** überprüft. Dafür wurde *in situ* zunächst mit Bortrichlorid über einen Zinn-Bor-Austausch das Chlorboran (S)-**53** gebildet (Tabelle 2.1). Aufgrund der „Dummy“-Liganden nahmen ausschließlich die benzylicischen Sn–C(sp³)-Bindungen an der Transmetallierung teil und es wurden lediglich die erwarteten Produkte (S)-**53** und **57** ¹H-NMR-spektroskopisch beobachtet.^[63] Anschließend wurde im zweiten Schritt durch Zugabe des freien N-heterocyclischen Carbens **56** das Boran-NHC-Addukt (S)-**54a** gebildet. Aufgrund der chemischen Verschiebung des Boran-NHC-Adduktes (S)-**54a** im ¹¹B-NMR-Spektrum bei $\delta(^{11}\text{B}) = 1.8$ ppm, ist davon auszugehen, dass die Chlor–Bor-Bindung bestehen bleibt und kein Boreniumkation gebildet wurde (vgl. Abbildung 1.4). Eine im Verlauf der Arbeit erhaltene Kristallstruktur konnte diese Annahme bestätigen (vgl. Abbildung 2.4). Tatsächlich wurde bisher nur ein Boreniumkation synthetisiert, welches ein Chloridion als Gegenanion aufweist, da dafür eine sterische Überfrachtung am Boratom erforderlich ist.^[64] Um schließlich ein Boreniumkation zu bilden, war es notwendig, das Chloratom im dritten Schritt der Eintopfreaktion zu abstrahieren, wofür im Folgenden verschiedene Reagenzien **A** getestet wurden. Zunächst wurde Me₃SiOTf als Reagenz zur Chloridabstraktion geprüft, wobei die NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung ein scharfes Singulett im ¹¹B-NMR-Spektrum und mehrere Signale im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum zeigte (Eintrag 1). Da alle Reaktionsschritte nacheinander im selben Reaktionsgefäß durchgeführt worden waren, kam es vermutlich zu Nebenreaktionen des freien Carbens **56** oder des Me₃SiOTf mit dem entstandenen Stannan **57**. Hierauf deuten die fünf verschiedenen Signale im ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum hin. Wie bereits in Kapitel 1.1.4 beschrieben, treten dreifachkoordinierte Borverbindungen mit breiten Resonanzlinien auf während vierfachkoordinierte Borspezies mit

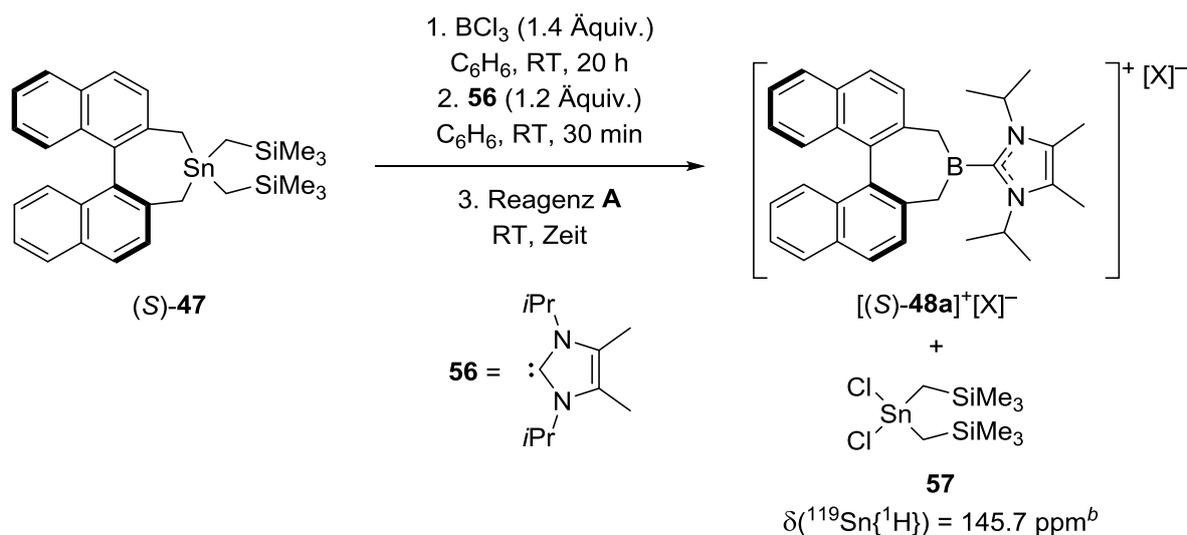
^[62] Für ein Beispiel eines LEWIS–Base-Austausches von Aminoboranen BH₃–NR₃ mit freien NHC's, siehe: M. M. Brahmi, J. Monot, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6983–6985.

^[63] KAUFMANN und Mitarbeiter verwendeten Methylgruppen anstelle der „Dummy“-Liganden und beobachteten neben dem Chlorboran (S)-**53** ein Nebenprodukt, bei dem die Transmetallierung an der Methylgruppe stattfand (Methyl-Chlor-Austausch): U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 277–283.

^[64] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.

eher scharfen Signalen im ^{11}B -NMR-Spektrum zu finden sind. Daher ist bei der Borspezies mit dem scharfen Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = 17.7$ ppm eher von einer vierfachkoordinierten Borverbindung auszugehen und damit eine Boreniumkationbildung ausgeschlossen.

Tabelle 2.1: Eintopfsyntheseweg **A** zu Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{X}]^-$ ausgehend von Stannanvorläufer (S)-47.



Eintrag	Reagenz A (Äquiv.)	Zeit	$\delta(^{11}\text{B})$ [ppm] ^a	$\delta(^{119}\text{Sn}\{^1\text{H}\})$ [ppm] ^b	Anion [X] ⁻
1	Me_3SiOTf (1.3)	16 h	17.7 (s)	-129.9, 85.4, 134.9, 142.1, 147.8	[OTf] ⁻
2	$\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ (2.0)	5 h	17.7 (s), 54.1 (br s)	-10.9, 146.1	[NTf ₂] ⁻
3	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (1.1)	5 h	-10.5 (s), -1.4 (s)	26.1, 147.3	[ClB(C ₆ F ₅) ₃] ⁻
4	$\text{Na}^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]^-$ (1.1)	12 h	-6.0 (s), 19.9 (br s), 31.7 (br s)	-57.3, 85.3, 145.7	[BAR ^F ₄] ⁻
5	$[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (1.1) Et_3SiH (1.1)	3 d	-16.0 (s), -10.1 (br s), 1.2 (br s)	148.4	[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻

^a In C_6D_6 bei 161 MHz gemessen. ^b In C_6D_6 bei 187 MHz gemessen.

Die röntgenographische Untersuchung eines aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan-Gemisch erhaltenen Einkristalls bestätigte diese Annahme und zeigte das Boran-NHC-Addukt (S)-58, welches entgegen unserer Erwartung eine koordinative Bindung des Triflats zum Boratom aufwies

(Abbildung 2.1). Die Gruppe um VIDOVIĆ beobachtete ebenfalls, dass bei den strukturell verwandten Borverbindungen $\text{NHC}\cdot\text{BCl}_3$, dass Chloratom zwar mit Silbertriflat abstrahiert werden konnte, jedoch anschließend nur die Addukte $\text{NHC}\cdot\text{BCl}_2\text{OTf}$ gebildet wurden (nicht gezeigt).^[65] Eine Ausnahme stellte das *N-tert*-butylsubstituierte NHC ($\text{R}^2 = t\text{Bu}$, $\text{R}^3 = \text{H}$) dar, bei dem ein Gleichgewicht

zwischen Addukt und Boreniumkation festgestellt wurde. Da die Triflatgruppe als Gegenanion für das Boreniumkation nicht geeignet war, wurden weitere sterisch anspruchsvollere Gegenanionen überprüft. Bei

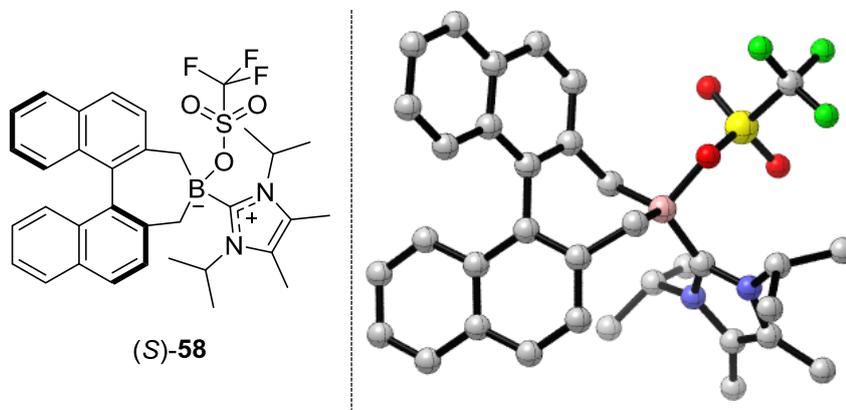
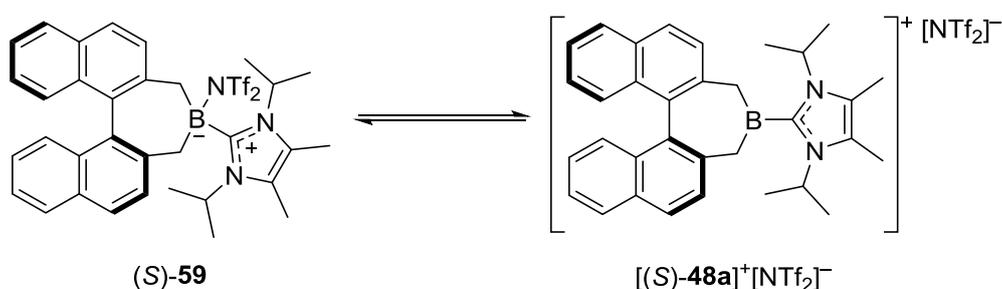


Abbildung 2.1: Molekülstruktur von (S)-58. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

der Verwendung von $\text{Me}_3\text{SiNTf}_2$ zur Chloridabstraktion konnten zwei Borspezies bei $\delta(^{11}\text{B}) = 17.7$ (s) und 51.4 (br s) ppm beobachtet werden (Tabelle 2.1, Eintrag 2). Die Signalcharakteristika und chemischen Verschiebungen deuten auf ein Gleichgewicht zwischen der Borspezies (S)-59 mit dem koordinativ gebundenen Bistriflimid und dem freien Boreniumkation [(S)-48a]⁺[NTf₂]⁻ hin (Gleichung 2.1).



Gleichung 2.1: Mögliches Gleichgewicht zwischen Addukt (S)-59 und Boreniumkation [(S)-48a]⁺[NTf₂]⁻.

Um schließlich eine vollständige Bildung eines freien Boreniumkations zu erreichen, wurden in den folgenden Reaktionen Reagenzien verwendet, welche schwach koordinierende Anionen enthielten oder bildeten. Dafür wurde zunächst das Boran $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ verwendet, welches nach Chloridabstraktion das schwach koordinierende Borat $[\text{Cl}-\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ als Anion bilden sollte (Eintrag 3). Diese Reaktion wurde bereits in der Chloridabstraktion eines

^[65] S. Muthaiah, D. C. H. Do, R. Ganguly, D. Vidović, *Organometallics* **2013**, *32*, 6718–6724.

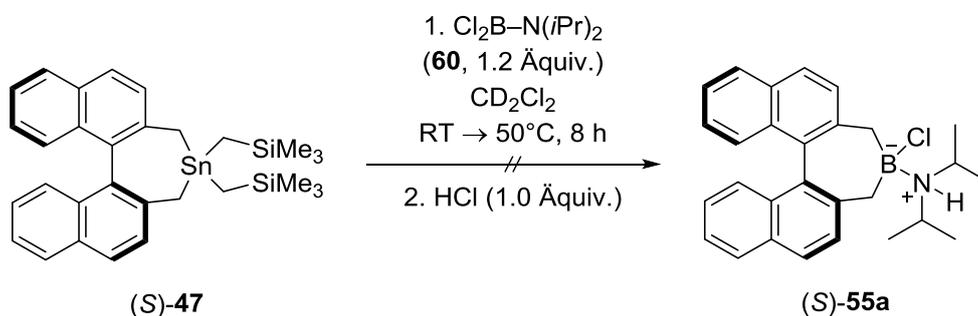
Rutheniumkomplexes gezeigt, wobei für das Borat $[\text{Cl-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ eine chemische Verschiebung von $\delta(^{11}\text{B}) = -7.0$ (s) ppm beobachtet wurde.^[66] Bei der vorliegenden Reaktion entstanden zwei Borspezies mit chemischen Verschiebungen bei $\delta(^{11}\text{B}) = -10.5$ (s) und -1.4 (s) ppm (Eintrag 3). Aufgrund des fehlenden Signals des Borats, der Signalcharakteristika und der chemischen Verschiebung ist davon auszugehen, dass sich bei dieser Reaktion zwei nicht näher charakterisierbare vierfachkoordinierte Borspezies gebildet haben, die nicht auf die Bildung des gewünschten Boreniumkations hinweisen. Als weiteres Reagenz zur Chloridabstraktion wurde $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ [$\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl] verwendet, wobei neben dem Signal für das $[\text{BAr}^{\text{F}}_4]^-$ -Anion bei $\delta(^{11}\text{B}) = -6.0$ ppm vermutlich zwei dreifachkoordinierte Borspezies bei $\delta(^{11}\text{B}) = 19.9$ (br s) und 31.7 (br s) ppm gebildet wurden. Dies könnte auf die Entstehung von Boreniumkationen hinweisen, jedoch war eine Kristallisation der Spezies erfolglos, sodass eine eindeutige Charakterisierung nicht möglich war. Abschließend wurden *in-situ*-generierte Silyliumionen mit $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als schwach koordinierendes Gegenanion zur Chloridabstraktion verwendet (Eintrag 5). Dabei konnten im ^{11}B -NMR-Spektrum ein scharfes Signal bei $\delta(^{11}\text{B}) = -16.0$ ppm für das Borat $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und zwei breite Signale bei $\delta(^{11}\text{B}) = -10.1$ und 1.2 ppm beobachtet werden. Obwohl es sich bei den beiden letztgenannten vermutlich um dreifachkoordinierte Borspezies handelt, weisen die chemischen Verschiebungen nicht auf eine Bildung von Boreniumkationen hin (vgl. Kapitel 1.1.4). Allgemein zeigte diese Untersuchung, dass das Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{X}]^-$ nur mit schwach koordinierenden Gegenanionen erzeugt werden kann und das Triflate und Bistriflimide ungeeignet sind. Des Weiteren bildeten sich bei der Durchführung aller Reaktionsschritte in einem Reaktionsgefäß neben dem erwarteten Stannan **57** weitere undefinierte Zinnnebenprodukte, welche vom Produkt nicht abtrennbar waren.

2.3.2 Syntheseweg B: Bildung eines Boran-Amin-Adduktes

Da das Boreniumkation über Syntheseweg **A** nicht dargestellt bzw. isoliert werden konnte, sollte über Syntheseweg **B** zunächst ein Boran-Amin-Addukt (S)-**55** gebildet werden, welches im Anschluss weiter in das Boreniumkationen überführt werden sollte. Das Ziel bestand darin, das Addukt ohne Zinnnebenprodukte zu isolieren, um nachfolgende Nebenreaktionen zu verhindern und so die Isolierung des Boreniumkations zu erleichtern. Für die Darstellung des Boran-Amin-Adduktes (S)-**55a** sollte ausgehend vom Stannan (S)-**47** mit Dichlor(diisopropylamino)boran (**60**) über eine Zinn-Bor-Transmetallierung ein Aminoboran

^[66] C. L. Lund, M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 580–587.

dargestellt werden, welches anschließend mit Salzsäure zum entsprechenden Addukt (S)-55a reagieren sollte (Gleichung 2.2).^[67]



Gleichung 2.2: Versuchte Bildung eines Boran-Amin-Adduktes (S)-55a über eine Zinn-Bor-Transmetallierung ausgehend von Stannan (S)-47 und anschließender Ammoniumionbildung.

Jedoch wurde sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 50°C keine Transmetallierung festgestellt. Aminoborane weisen einen hohen B–N-Doppelbindungscharakter auf, sodass Aminoboran **60** besser durch Resonanzstruktur **61** dargestellt ist (Abbildung 2.2, links).^[68] Die LEWIS-Acidität des Boratoms ist damit im Vergleich zu Bortrichlorid herabgesetzt und ein Zinn-Bor-Austausch an den partiell negativ geladenen benzyliischen $\text{C}(\text{sp}^3)$ -Atomen im Stannan (S)-47 wird erschwert. Im ^{11}B -NMR-Spektrum kann zudem für das Aminoboran **60** ein scharfes Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = 30.1$ (s) ppm beobachtet werden, was für eine vierfachkoordinierte Borspezies spricht beziehungsweise auf eine B–N-Doppelbindung hinweist.

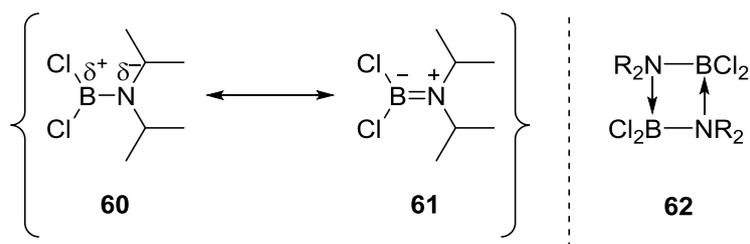


Abbildung 2.2: Mesomere Grenzformeln des Dichlor(diisopropylamino)borans (**60**) (links) und mögliche Dimerbildung **62** von Aminoboranen (rechts).

Eine für Aminoborane typische Dimerbildung **62** (Abbildung 2.2, rechts)^[69] tritt aufgrund der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen am Stickstoffatom nicht auf und ist damit kein

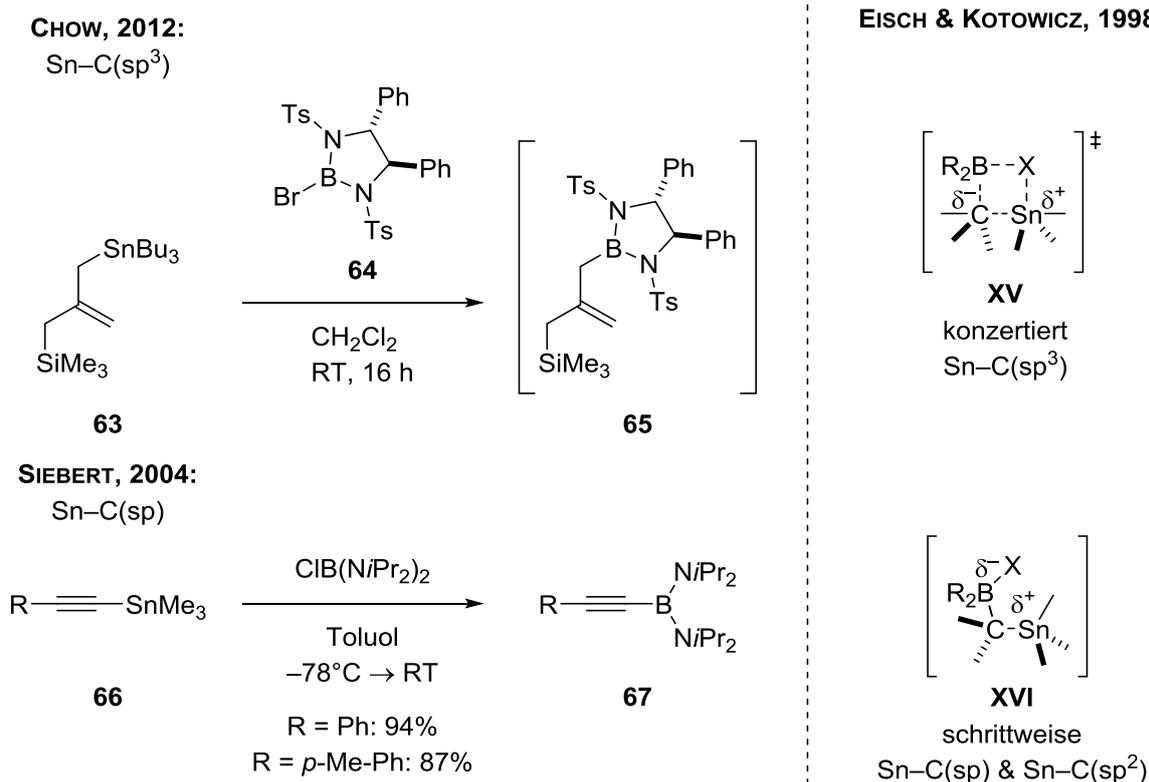
^[67] Eine ähnliche Ammoniumionbildung von Aminoboran $(i\text{Pr})_2\text{N-BH}_2$ ist bereits literaturbekannt: E. M. Leitao, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2199–2205.

^[68] K. Niedenzu, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 168–175.

^[69] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 3353–3362.

möglicher Grund für die fehlgeschlagene Transmetallierung. Neben elektronischer Ursachen könnte auch die Sterik hinderlich für die Transmetallierung sein.

Bisher wurden nur wenige Beispiele für Zinn-Bor-Transmetallierungen mit Diaminoboranen veröffentlicht, wohingegen von Monoaminoboranen keine Beispiele bekannt sind (Schema 2.4). Die Gruppe um CHOW zeigte einen Zinn-Bor-Austausch des Allylstannans **63** mit einem 1,3,2-Diazaborolidin **64** als Teil einer Synthesesequenz für Polyole (Schema 2.4, links oben).^[70] Dabei wurde *in situ* die Zwischenstufe **65** gebildet, welche ohne Isolierung direkt weiter reagierte. Nach EISCH und KOTOWICZ verläuft der Mechanismus eines Zinn-Bor-Austausches an einer Sn–C(sp³)-Bindung über den konzertierten Übergangszustand **XV** (Schema 2.4, rechts oben).^[71] Aufgrund der Hybridisierung der benzylicischen C(sp³)–Sn-Atome im Stannan (S)-**47** sollte der Zinn-Bor-Austausch mit Bortrichlorid ebenfalls diesen Übergangszustand **XV** durchlaufen.



Schema 2.4: Literaturbekannte Zinn-Bor-Transmetallierungen an XB(NR₂)₂-Verbindungen (links) und die jeweiligen denkbaren Übergangszustände/Zwischenstufen (rechts) (X = Halogen).

^[70] D. R. Williams, C. D. Claeboe, B. Liang, N. Zorn, N. S. C. Chow, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3866–3869.

^[71] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761–769.

Das Stannan **63** weist ebenfalls ein Sn–C(sp³)-hybridisiertes Kohlenstoffatom auf, da es sich jedoch um ein Allylstannan handelt, ist der Übergangszustand **XVII** unter Einbeziehung der Doppelbindung in allylischer Position zum Zinn wahrscheinlicher (Abbildung 2.3). Ein weiteres Beispiel einer Zinn-Bor-Transmetallierung an der Sn–C(sp)-Bindung eines Alkynylstannans **66** mit Chlorbis(diisopropylamino)boran zeigte die Gruppe um SIEBERT im Jahr 2004 (Schema 2.4, links unten).^[72] Der mögliche Mechanismus verläuft laut der experimentellen Untersuchungen von EISCH und KOTOWICZ schrittweise über Zwischenstufe **XVI** (Schema 2.4, rechts unten).

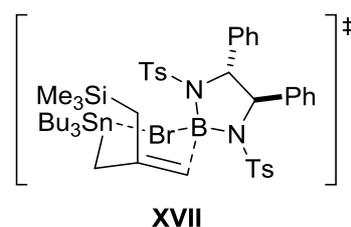
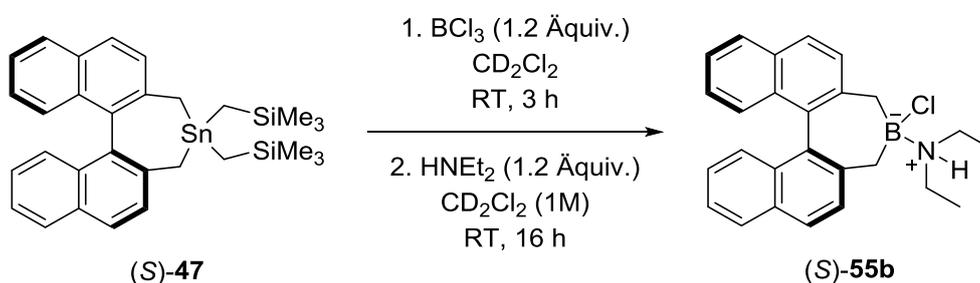


Abbildung 2.3: Denkbare Übergangszustand des Zinn-Bor-Austausches von Allylstannan **63** mit Diazaborolidin **64**.

Da die Zinn-Bor-Transmetallierung mit Dichlor(diisopropylamino)boran (**60**) nicht zielführend war, sollte im Folgenden das Boran-Amin-Addukt (**S**)-**55** über das Chlorboran (**S**)-**53** dargestellt werden. Dafür wurde der bereits etablierte Zinn-Bor-Austausch von Bortrichlorid mit Stannan (**S**)-**47** zur Bildung von Chlorboran (**S**)-**53** verwendet, um anschließend durch Zugabe von Diethylamin das gewünschte Boran-Amin-Addukt (**S**)-**55b** zu bilden (Gleichung 2.3).



Gleichung 2.3: Zweistufige Reaktion zur Darstellung des Boran-Amin-Adduktes (**S**)-**55b** ausgehend von Stannanvorläufer (**S**)-**47**.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches zeigte mehrere Borspezies im ¹¹B-NMR-Spektrum bei δ(¹¹B) = 46.9 (br s), 11.1 (s), 7.9 (s), 2.1 (br s) ppm, wobei die Verbindung bei 11.1 ppm das Hauptprodukt mit der höchsten Signalintensität war. Im ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei δ(¹¹⁹Sn) = 115.3 ppm detektiert werden. Da das Zinnnebenprodukt **57** eine chemische Verschiebung von δ(¹¹⁹Sn) = 148.6 ppm aufweist, hat auch hier eine Nebenreaktion der Base Diethylamin mit dem Zinnnebenprodukt **57** stattgefunden. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde der

^[72] A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635–2645.

Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und die Lösung mit *n*-Pentan überschichtet. Ein aus dieser Lösung erhaltener Einkristall brachte nach röntgenographischer Untersuchung die Molekülstruktur des Boran-Amin-Adduktes (S)-**55b** hervor (Abbildung 2.4). Damit wurde zwar die Bildung des Adduktes bestätigt, jedoch konnte aufgrund der geringen Menge keine vollständige NMR-spektroskopische Analyse durchgeführt werden. Weitere Kristallisationsversuche blieben erfolglos, sodass eine Isolierung und Charakterisierung des Produktes (S)-**55b** nicht möglich war. Syntheseweg **B** scheint aufgrund der fehlgeschlagenen Isolierung des Boran-Amin-Adduktes (S)-**55b** wenig vielversprechend. Daher wurde nachfolgend der Fokus auf Syntheseweg **C** gelegt.

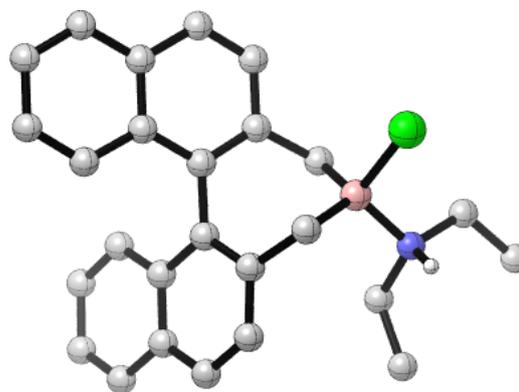
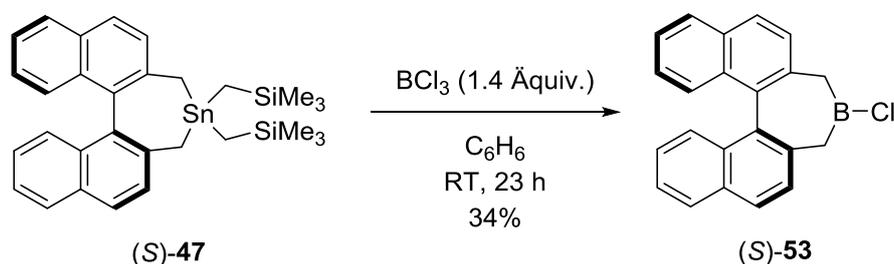


Abbildung 2.4: Molekülstruktur von (S)-**55b**. Die Wasserstoffatome außer N–H sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

2.3.3 Syntheseweg C: Isolierung aller Zwischenprodukte

2.3.3.1 Darstellung des Chlorborans (S)-53

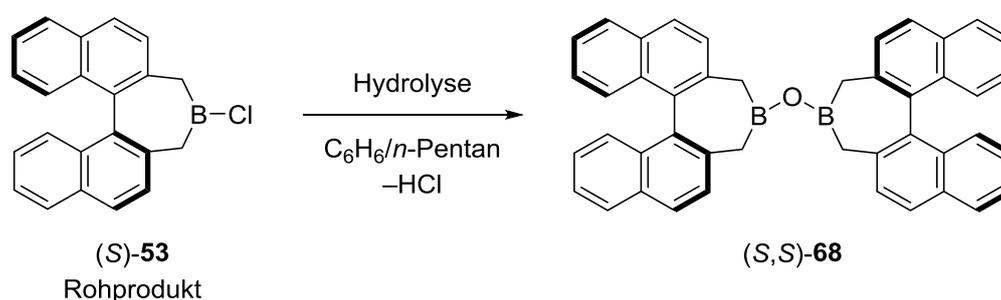
Da das Zinnnebenprodukt **57** mit den LEWIS-Basen weitere Nebenprodukte bildete, die die Aufreinigung der jeweiligen Produkte verhinderten, wurde der schrittweise Syntheseweg **C** untersucht, bei dem alle Zwischenstufen isoliert werden sollten. Zu Beginn wurde die Isolierung des Chlorborans (S)-**53** als Zwischenstufe angestrebt (Gleichung 2.4).



Gleichung 2.4: Zinn-Bor-Transmetallierung von Stannan (S)-**47** zum Chlorboran (S)-**53** mit Bortrichlorid.

Dafür wurde, wie auch zuvor, ausgehend von Stannan (S)-**47** über eine Zinn-Bor-Transmetallierung mit Bortrichlorid das Chlorboran (S)-**53** gebildet. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum wurde der ölige Rückstand vier Tage am

Hochvakuum getrocknet bis eine Kristallbildung zu erkennen war. Die Kristalle wurden mit *n*-Pentan gewaschen und erneut am Hochvakuum getrocknet. Diese Kristallisationsmethode erwies sich lediglich bei einem der Reaktionsansätze als erfolgreich und ließ sich bei späteren Ansätzen nicht reproduzieren. So wurde kein geeigneter Einkristall für eine röntgenographische Untersuchung erhalten. Auch Kristallisationsansätze mit Dichlormethan/*n*-Pentan beziehungsweise Benzol/*n*-Pentan-Gemischen blieben erfolglos. Eine weitere Herausforderung stellte die Hydrolyseempfindlichkeit der B–Cl-Bindung dar, sodass sich bei der Reaktion von Chlorboran (S)-**53** mit geringsten Spuren von Wasser in der Glovebox das Borinsäureanhydrid (S,S)-**68** und HCl bildeten (Gleichung 2.5).



Gleichung 2.5: Hydrolyse des Borans (S)-**53** zum Borinsäureanhydrid (S,S)-**68**.

Diese Zersetzungsreaktion wurde mittels Röntgenstrukturanalyse eines aus den zuvor genannten Kristallisationsansätzen erhaltenen Einkristalls des Anhydrids (S,S)-**68** bestätigt (Abbildung 2.5). Eine ähnliche Beobachtung wurde zuvor auch von der Gruppe um OESTREICH gemacht, bei der die Hydrolyse der B–(C₆F₅)-Bindung anstelle der B–Cl-Bindung im strukturell verwandten Boran (S)-**25** zur entsprechenden

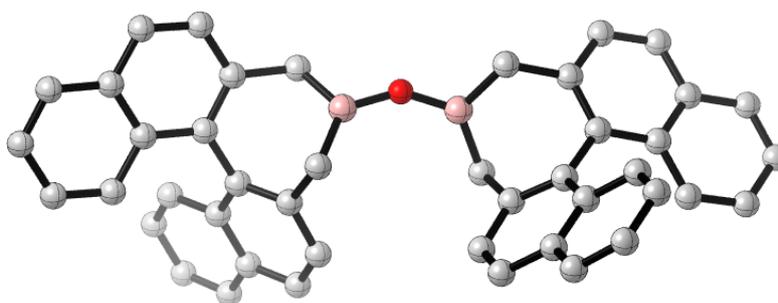


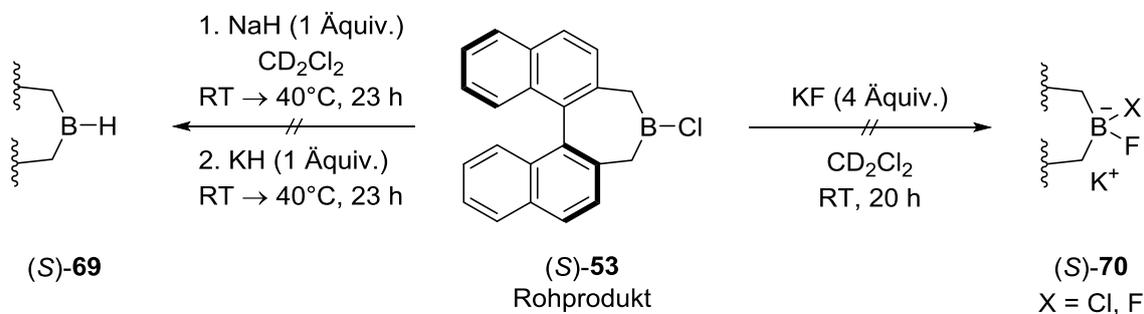
Abbildung 2.5: Molekülstruktur von (S,S)-**68**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

Borinsäure und zu einem Borinsäureanhydrid-Wasseraddukt führte (nicht gezeigt).^[32a] Eine Molekülstruktur für das Chlorboran (S)-**53** wurde nicht erhalten.

Um eine bessere Trennung vom Stannan **57** zu ermöglichen, wurde die Umwandlung des Chlorborans (S)-**53** im Rohprodukt in ein Borhydrid (S)-**69**^[73] beziehungsweise in ein Borat (S)-**70** geprüft (Schema 2.5). Zur Bildung des Borhydrids (S)-**69** wurde eine Hydridsubstitution

^[73] Für ein Beispiel zur Darstellung von Boreniumkationen ausgehend von Borhydriden, siehe: Lit. [24].

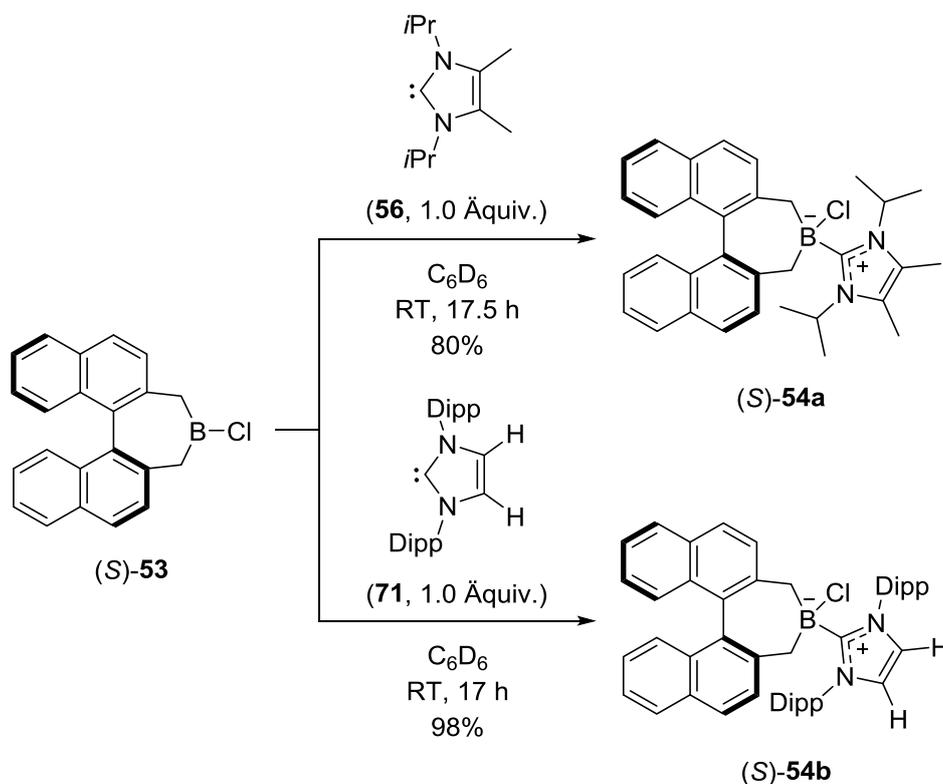
des Chloratoms mit Hilfe von Natriumhydrid bzw. Kaliumhydrid angestrebt. Jedoch wurde weder bei Raumtemperatur noch bei 40°C ein Umsatz des Chlorborans (S)-53 beobachtet. Borat (S)-70 sollte durch Zugabe von Kaliumfluorid zum Rohprodukt gebildet werden. Jedoch wurde auch hier kein Umsatz des Chlorborans (S)-53 festgestellt.



Schema 2.5: Versuchte Hydridsubstitution (links) und Fluorierung (rechts) des Chlorborans (S)-53.

2.3.3.2 Darstellung der Boran-NHC-Addukte (S)-54

Das anfänglich isolierte Boran (S)-53 wurde im nächsten Schritt für die Darstellung der Boran-NHC-Addukte (S)-54a und (S)-54b verwendet (Schema 2.6).



Schema 2.6: Darstellung der NHC-Addukte (S)-54a–b ausgehend von Chlorboran (S)-53.

Dafür wurde in einer LEWIS-Säure/Base-Reaktion durch Zugabe des freien Carbens **56** zum Chlorboran (*S*)-**53** zunächst das Boran-NHC-Addukt (*S*)-**54a** in einer guten Ausbeute von 80% gebildet (Schema 2.6, oben). Mittels Kristallisation aus einem Dichlormethan/*n*-Pentan-Gemisch wurde ein geeigneter Einkristall für die Röntgenstrukturanalyse erhalten, dessen Molekülstruktur die Bildung von (*S*)-**54a** bestätigte (Abbildung 2.6, links). Des Weiteren wurde das sterisch anspruchsvollere Boran-NHC-Addukt (*S*)-**54b** mit dem freien Carben **71** in einer sehr guten Ausbeute von 98% dargestellt (Schema 2.6, unten). Auch hier war es mit Hilfe einer Molekülstruktur möglich, die Bildung des Adduktes (*S*)-**54b** zu verifizieren (Abbildung 2.6, rechts).

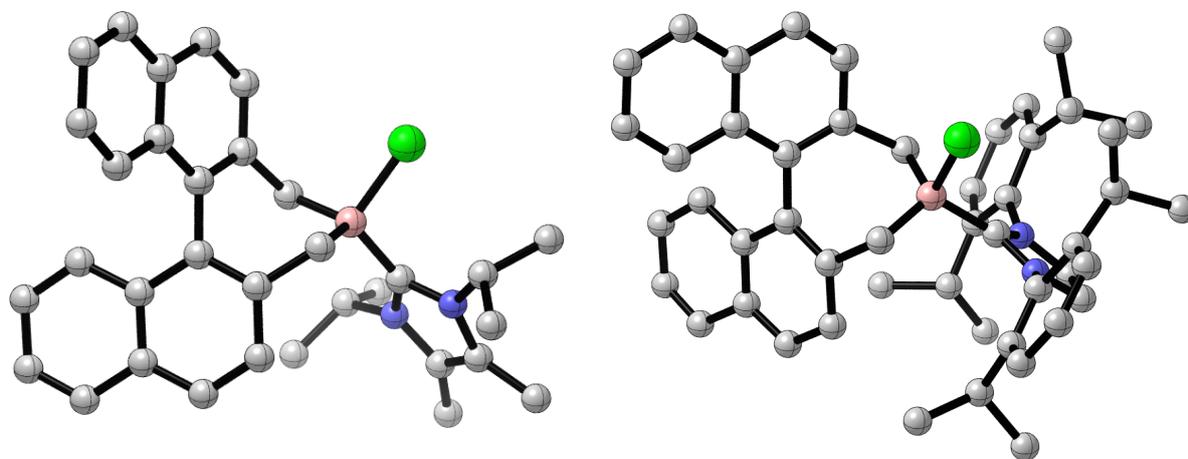


Abbildung 2.6: Molekülstrukturen von (*S*)-**54a** (links) und (*S*)-**54b** (rechts). Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht gezeigt.

In Tabelle 2.2 werden ausgewählte Bindungslängen und -winkel der zuvor erhaltenen Molekülstrukturen der LEWIS-Säure/Base-Addukte (*S*)-**55b**, (*S*)-**58** sowie (*S*)-**54a–b** gezeigt. Im Vergleich zu dem theoretisch berechneten Wert einer B–Cl-Bindungslänge von 1.80 Å^[74] sind die Werte in den entsprechenden Addukten mit einem Mittelwert von 1.95 Å etwas länger (Eintrag 1). Aber auch die B–OTf-Bindung im Addukt (*S*)-**58** ist mit einer Bindungslänge von 1.62 Å größer als der theoretisch berechnete Wert einer B–O-Einfachbindung von 1.50 Å.^[74] Die jeweiligen Bor–Ligand-Bindungslängen B–N bzw. B–C3 (1.629–1.675 Å) weichen von den entsprechenden theoretischen Werten einer B–N (1.56 Å) bzw. B–C (1.61 Å) Bindungslänge nur minimal ab (Eintrag 2). Eine verlängerte B–Cl-Bindung von 1.90 Å wurde auch von der Gruppe

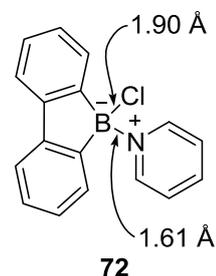


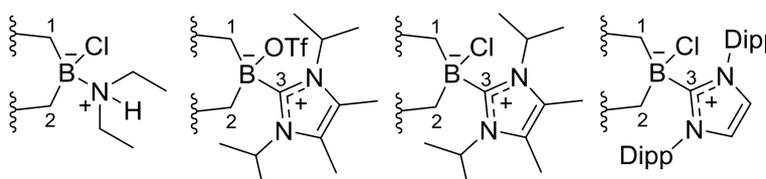
Abbildung 2.7: Boran-Pyridin-Addukt **72** von der Gruppe um NÖTH.

^[74] *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 71.–80. Aufl. (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg), Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1971, S. 123.

um NÖTH im strukturell verwandten 9-Chlor-9-borafluoren-Pyridin-Addukt **72** beobachtet (Abbildung 2.7).^[75] Vergleichbar ist ebenfalls die leicht längere B–N-Bindung (1.61 Å) zum Pyridinliganden mit der B–N-Bindung (1.63 Å) zum Aminliganden in (S)-**55b**.

Die Bindungswinkel um das Boratom weichen in allen Addukten vom idealen Tetraederwinkel 109.5° ab (Einträge 3–6). Auffallend sind dabei die besonders großen C2–B–C3-Winkel im Addukt (S)-**58** (119.4°) und im Addukt (S)-**54a** (121.0°), die aufgrund der sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen an den jeweiligen Stickstoffatomen zustande kommen. Ein weiterer Grund für die Abweichung von der tetraedrischen Geometrie kann die Einbindung des Boratoms in das starre Binaphthylgerüst sein.

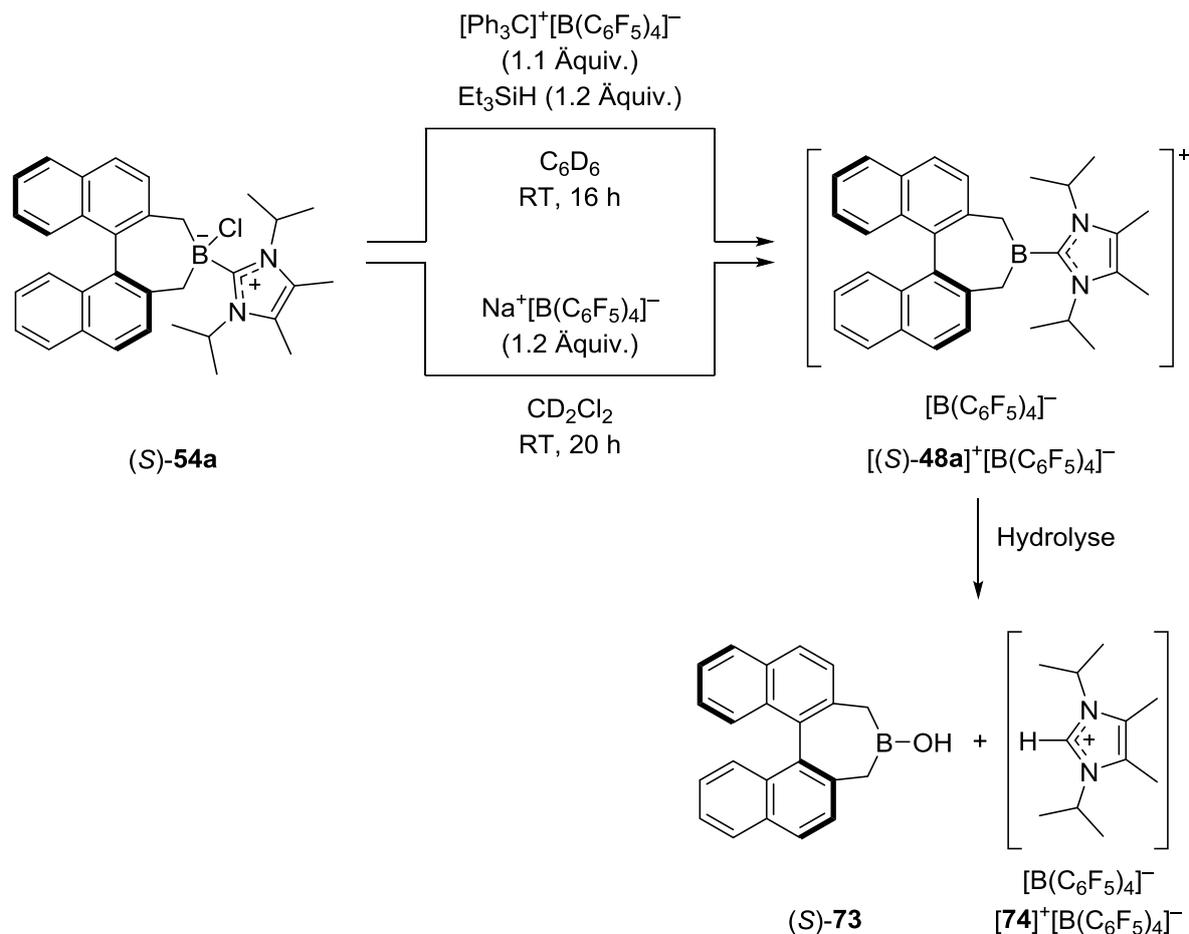
Tabelle 2.2: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und -winkel der erhaltenen Molekülstrukturen (S)-**55b**, (S)-**58** sowie (S)-**54a–b**.

Eintrag	Bindungslänge [Å] und Bindungswinkel [°]				
		(S)- 55b	(S)- 58	(S)- 54a	(S)- 54b
1	B–Cl / B–OTf	1.948	1.617	1.968	1.935
2	B–N / B–C3	1.629	1.665	1.644	1.675
3	C1–B–Cl / C1–B–OTf	110.0	111.7	109.5	105.9
4	C2–B–N / C2–B–C3	112.6	119.4	121.0	112.9
5	C1–B–C2	114.2	108.9	107.9	113.9
6	Cl–B–N / OTf–B–C3 / Cl–B–C3	104.5	101.4	105.8	103.3

2.3.3.3 Synthese der Boreniumkationen [(S)-**48**]⁺[X][–]

Mit den entsprechenden Boran-NHC-Addukten (S)-**54a–b** wurden anschließend durch Abstraktion des Chlorids die jeweiligen Boreniumkationen gebildet. Für die Darstellung des Boreniumkations [(S)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄][–] wurden zwei Reagenzien zur Chloridabstraktion getestet (Schema 2.7).

^[75] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532–2539.



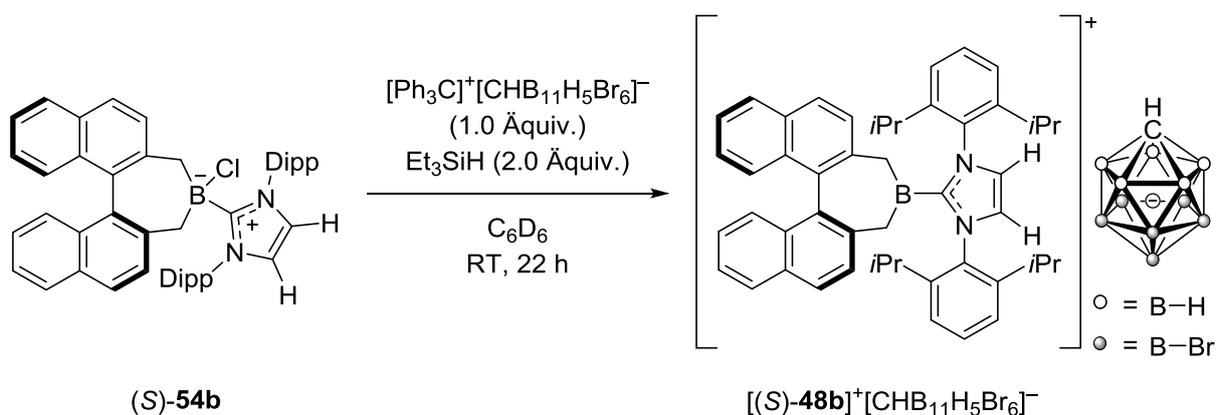
Schema 2.7: Bildung des Boreniumkations $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ und mögliche anschließende Hydrolysereaktion.

Zunächst wurden *in-situ*-gebildete Silyliumionen $[\text{Et}_3\text{Si}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ verwendet, die unter Bildung von Chlortriethylsilan das Chloratom des Boran-NHC-Adduktes (S)-54a abstrahierten (Schema 2.7, oben). Bei dieser Reaktion wurden neben dem gewünschten Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auch die Hydrolyseprodukte (S)-73 sowie $[\text{74}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ im Verhältnis von 80:10:10 beobachtet, die sich aufgrund von geringen Mengen Wasser in der Glovebox gebildet hatten. Die Chloridabstraktion mit $\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ war ebenfalls erfolgreich, jedoch enthielt das Reagenz aufgrund von der Synthese^[76] geringe Mengen Wasser, wodurch größere Mengen an Hydrolyseprodukt entstanden waren als zuvor (Schema 2.7, unten). Es wurde ein Produkt:Hydrolyseprodukte-Verhältnis von 36:32:32 erhalten. Versuche die Struktur des Boreniumkations $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ durch Erhalt eines Einkristalls und dessen

^[76] Bei der Überführung des gebildeten $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wird durch Zugabe von NaCl und H_2O das entsprechende $\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gebildet. Das zugegebene Wasser wird nachfolgend mittels Waschen mit *n*-Pentan und Trocknung am Hochvakuum entfernt. Dennoch verblieben kleinste Mengen H_2O , die NMR-spektroskopisch nicht detektierbar waren. Für eine detaillierte Durchführung, siehe: L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.

Molekülstruktur zu bestätigen, waren erfolglos. Geprüft wurde die Kristallisation aus Benzol/*n*-Pentan-, Benzol/*n*-Hexan- sowie Dichlormethan/*n*-Hexan-Gemischen, wobei aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit nach bestimmter Zeit die Zersetzung des Kations festgestellt wurde. Eine vollständige NMR-spektroskopische Analyse des Boreniumkations [(S)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ war hingegen erfolgreich und so wies das ¹¹B-NMR-Spektrum ein charakteristisches breites Singulett bei δ(¹¹B) = 49.8 ppm für das Kation sowie ein scharfes Singulett für das Gegenanion [B(C₆F₅)₄]⁻ bei δ(¹¹B) = -16.7 ppm auf.

Um die positive Ladung des Boreniumkations weiträumiger abzuschirmen und damit auch die Hydrolyseempfindlichkeit zu senken, wurde für ein weiteres Boreniumkation das sterisch anspruchsvollere freie N-heterocyclische Carben **71** verwendet, welches zuvor bereits im Boran-NHC-Addukt (S)-**54b** eingeführt wurde. Zudem wurde das Carborat [CHB₁₁H₅Br₆]⁻ als schwach koordinierendes Gegenanion gewählt, welches die Kristallisationseigenschaften des Boreniumkations verbessern sollte. Ausgehend von Addukt (S)-**54b** wurde das Boreniumkation [(S)-**48b**]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ durch Chloridabstraktion mit *in-situ*-gebildeten Silyliumionen [Et₃Si]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ dargestellt (Gleichung 2.6).

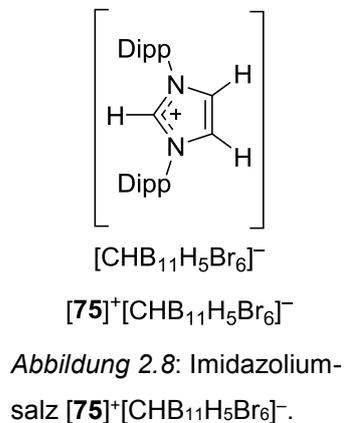


Gleichung 2.6: Darstellung des Boreniumkations [(S)-**48b**]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ ausgehend von Boran-NHC-Addukt (S)-**54b**.

Da in der Synthese des Boreniumkations [(S)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ kleine Mengen von Wasser zur Zersetzung des Produktes führten, wurde bei dieser Synthese die Reihenfolge der Reagenzienzugabe geändert und das Addukt (S)-**54b** zu der Silyliumionlösung gegeben. Da das Silyliumion mit Wasser zum entsprechenden protonierten Silanol [Et₃Si-OH₂]⁺ reagiert^[77], können so kleinste Mengen an Wasser entfernt werden, bevor das entstehende Boreniumkation mit diesem reagiert. Und so wurde bei der Synthese von [(S)-**48b**]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ unter inverser Zugabe ausschließlich die Bildung des Produktes ohne

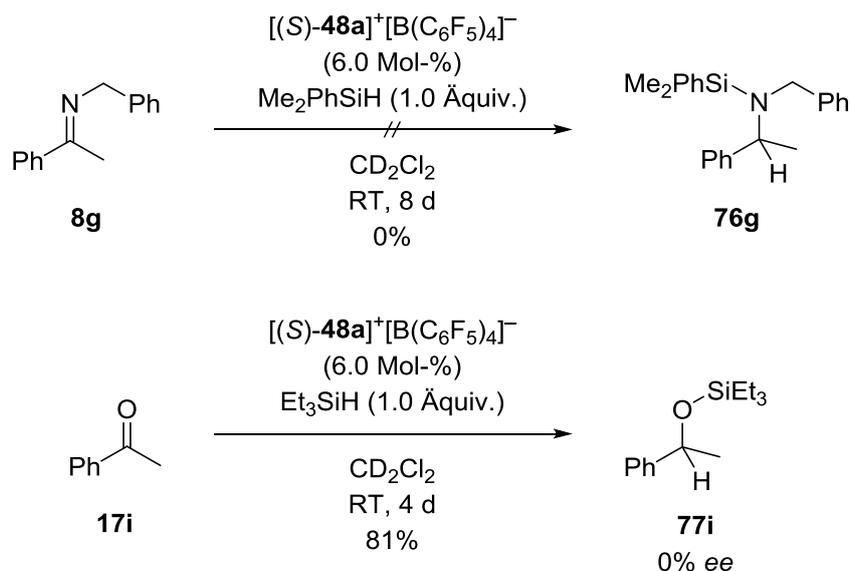
^[77] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 325–332.

das Auftreten von Hydrolyseprodukten festgestellt. Die vollständige NMR-spektroskopische Analyse des Boreniumkations zeigte im ^{11}B -NMR-Spektrum neben den charakteristischen Signalen des Carborats ein breites Singulett bei $\delta(^{11}\text{B}) = 77.5$ ppm für das Kation $[(\text{S})\text{-48b}]^+$, was im Vergleich zu Kation $[(\text{S})\text{-48a}]^+$ weiter im Tieffeld liegt. Anschließende Kristallisationsversuche aus Dichlormethan/*n*-Hexan- bzw. Benzol/*n*-Hexan-Gemischen blieben jedoch erfolglos. Bei der Reaktion mit wasserkontaminierten $[\text{Na}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wurde wie bei Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ die Hydrolyse der B–NHC-Bindung unter Bildung der Borinsäure (S)-**73** und des Imidazoliumsalzes $[\mathbf{75}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ beobachtet (Abbildung 2.8).



2.4 Anwendung der Boreniumkationen [(S)-48]⁺[X]⁻ in der Katalyse

Nach der erfolgreichen Synthese der chiralen Boreniumkationen [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ und [(S)-48b]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ wurde überprüft, ob diese in der Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen als Katalysatoren Enantioselektivität induzieren können. Aufgrund der anspruchsvollen Isolierung des Chlorborans (S)-53 und der zuvor genannten Hydrolysereaktionen stand lediglich eine geringe Menge der Boreniumkationen [(S)-48]⁺ für Testreaktionen zur Verfügung. Zudem war das verwendete Boreniumkation [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ mit 70% seiner Hydrolyseprodukte verunreinigt (vgl. Schema 2.7). Als Grundlage für die Auswahl der Testkatalysen dienten die Ergebnisse des Borans (S)-25·THF in der Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen.^[33] So wurde das Boreniumkation [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ zum einen in der Hydrosilylierung des *N*-benzylsubstituierten Imins **8g** mit Dimethylphenylsilan und zum anderen in der Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) mit Triethylsilan angewandt (Schema 2.8).



Schema 2.8: Boreniumkationkatalysierte Hydrosilylierung von Imin **8g** (oben) und von Acetophenon (**17i**) (unten).

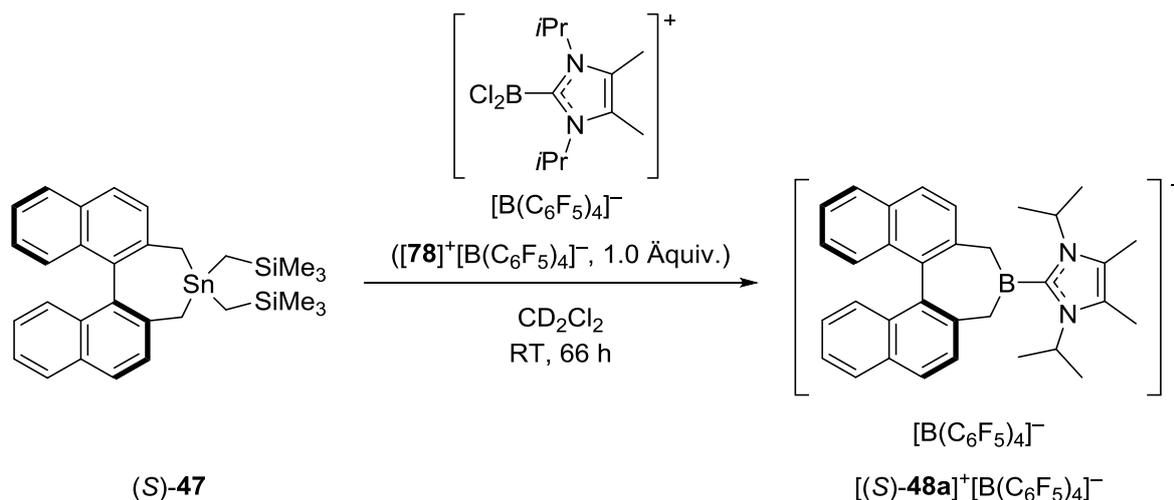
Bei der boreniumkationkatalysierten Hydrosilylierung von Imin **8g** mit Dimethylphenylsilan wurde jedoch selbst nach längerer Reaktionszeit von 8 d kein Umsatz des Imins beobachtet (Schema 2.8, oben). MEWALD konnte unter denselben Reaktionsbedingungen mit Boran (S)-25·THF eine Ausbeute von 28% und einen Enantiomerenüberschuss von 52% erreichen.^[33] Zudem hatte er gezeigt, dass ein starker Einfluss des Hydrosilans auf die Ausbeute und Enantioselektivitäten der Reaktion besteht. Daher ist nicht auszuschließen, dass das Boreniumkation [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ mit anderen Hydrosilan- und Iminkombinationen die

Hydrosilylierung erfolgreich katalysieren könnte. Die Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) mittels Katalysator $[(S)\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ verlief jedoch erfolgreich und Silylether **77i** wurde in einer guten Ausbeute von 81% erhalten, wenn auch ohne Enantioinduktion (Schema 2.8, unten). In derselben Hydrosilylierung wurde von MEWALD mit Boran (S)-**25**·THF in 1,2-Difluorbenzol eine Ausbeute von 94% und ein geringer Enantiomerenüberschuss (5% ee) erreicht. Obwohl in der Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) keine Enantioinduktion beobachtet wurde, zeigt die Reaktion die Fähigkeit des Boreniumkations $[(S)\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ das Hydrosilan zu aktivieren und das jeweilige Hydrid auf das Keton zu übertragen. Die durchgeführten Testkatalysen reichen jedoch nicht aus, um die Eignung des Boreniumkations in der asymmetrischen Katalyse umfassend zu bewerten.

Das sterisch anspruchsvollere Boreniumkation $[(S)\text{-48b}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ wurde ebenfalls unter denselben Reaktionsbedingungen wie Kation $[(S)\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in der Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) angewandt (nicht gezeigt). Bei dieser Umsetzung wurde jedoch nach 5 Tagen Reaktionszeit neben Acetophenon (**17i**) und Triethylsilan nur die Bildung von Hexaethylidisiloxan beobachtet. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Boreniumkation $[(S)\text{-48b}]^+[\text{CHB}_{11}\text{H}_5\text{Br}_6]^-$ in der Lage ist Triethylsilan zu aktivieren und dann in einer dehydrierenden Kupplung mit Spuren von Wasser das Disiloxan bildet. Obwohl trotz der Nebenreaktion noch nicht abreagiertes Hydrosilan in der Reaktionslösung vorhanden war, wurde keine Hydridübertragung auf das Silylcarboxoniumion und die damit verbundene Bildung des Silylethers **77i** beobachtet. Eine mögliche Ursache könnte der erhöhte sterische Anspruch am Boratom durch den NHC-Liganden **71** sein, der ein Hydridübertrag vom Boratom auf das Carbonylkohlenstoffatom verhindert.

2.5 Ausblick: Direkter Zinn-Bor-Austausch mit Boreniumkationen

Am Ende dieser Arbeit zeigte ein alternativer Syntheseweg für die verschiedenen Boreniumkationen ein vielversprechendes Ergebnis. Dabei handelt es sich um die direkte Zinn-Bor-Transmetallierung von Stannan (**S**)-**47** mit dem Boreniumkation $[\mathbf{78}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[78] (Gleichung 2.7).



Gleichung 2.7: Synthese des Boreniumkations $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mittels Zinn-Bor-Transmetallierung von Stannan (**S**)-**47** mit Boreniumkation $[\mathbf{78}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Bei dieser Reaktion wurde nach 66 h im ^1H -NMR-Spektrum neben dem Stannan (**S**)-**47** die Bildung des Boreniumkations $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ im Verhältnis von 1:1.2 beobachtet. Dabei wurde das Boreniumkation $[\mathbf{78}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ vollständig umgesetzt. Im ^{119}Sn -NMR-Spektrum war neben dem Startmaterial nur ein Signal für das erwartete Nebenprodukt **57** zu sehen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen für das Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+$ [$\delta(^{11}\text{B}) = 49.8$ (br s)] und dem Gegenanion $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ [$\delta(^{11}\text{B}) = -16.7$ (s)] noch weitere Signale anderer Borspezies, wobei nur das Addukt $\text{BCl}_3\cdot\text{NHC}$ [$\delta(^{11}\text{B}) = 2.7$ (s)] zugeordnet werden konnte. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Boreniumkations $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in Benzol, bildete sich nach Entfernen des Lösungsmittels und Wiederaufnahme des Rückstandes in Benzol ein Zweiphasengemisch. Nach Waschen der unteren Phase mit Benzol wurde das reine Boreniumkation $[(\text{S})\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ erhalten. Die vorausgegangene Bildung des LEWIS-Säure/Base-Adduktes in Form des Boreniumkations $[\mathbf{78}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ verhindert bei dieser Reaktion, gegenüber den zuvor vorgestellten Synthesewegen, die Bildung von zusätzlichen Zinnprodukten neben Stannan **57**. Mit dieser Reaktion kann die Syntheseroute um zwei Schritte verkürzt und auf die schwierige Isolierung

^[78] Dargestellt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift: Lit. [65].

des hydrolyseempfindlichen Chlorborans (S)-**53** verzichtet werden. Eine Optimierung der Reaktion, z. B. durch Erhöhung der Äquivalente von $[\mathbf{78}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, könnte einen verlässlichen Zugang zu größeren Mengen an Boreniumkationen eröffnen.

2.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Entwicklung einer Syntheseroute für die Darstellung neuer axial chiraler Boreniumkationen $[(\text{S})\text{-}\mathbf{48}]^+[\text{X}]^-$ und die Anwendung dieser in Hydro-silylierungsreaktionen gezeigt. Dafür wurde zunächst ausgehend von (S)-BINOL in fünf Schritten das Stannan (S)-**47** nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift dargestellt. Im Wesentlichen erfolgte die Synthese der Boreniumkationen anschließend über drei Schritte: 1) Zinn-Bor-Transmetallierung zum Chlorboran, 2) Bildung eines Boran-LEWIS-Base-Adduktes und 3) Chloridabstraktion. Die Kombination aller Syntheseschritte in einem Reaktionsgefäß mit verschiedenen Reagenzien zur Chloridabstraktion führte dabei teilweise zu undefinierbaren Produktgemischen mit mehreren Bor- und Zinnverbindungen. Anschließend wurde über verschiedene Wege die Synthese eines Boran-Amin-Adduktes untersucht. Eine der beiden Syntheserouten war zwar erfolgreich, jedoch konnte nur eine geringe Menge des Addukts mittels Kristallisation erhalten werden. Die jeweilige Isolierung aller der in den Schritten 1) – 3) gebildeten Zwischenstufen lieferte letztendlich erfolgreich die entsprechenden Boreniumkationen $[(\text{S})\text{-}\mathbf{48}]^+[\text{X}]^-$. Die Bildung einiger Boran-LEWIS-Base-Addukte wurde mittels entsprechender Molekülstrukturen bestätigt. Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit und der anspruchsvollen Aufreinigung des Chlorborans war es jedoch nicht möglich größere Mengen der Boreniumkationen für eine umfassende Überprüfung ihres Potenzials als Katalysatoren darzustellen. Dennoch zeigten erste Testreaktionen eine erfolgreiche Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) mit Triethylsilan in einer Ausbeute von 81%, wenn auch ohne Enantioinduktion. Die zuletzt entwickelte Synthese des Boreniumkations über einen Zinn-Bor-Austausch mit einem präformierten Boreniumkation der Form $[\text{NHC}\cdot\text{BCl}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ mit Stannan (S)-**47** zeigte vielversprechende Ergebnisse. Weitere Optimierungen der Reaktionsbedingungen könnten ein Zugang zu größeren Mengen an Boreniumkationen $[(\text{S})\text{-}\mathbf{48}]^+[\text{X}]^-$ eröffnen.

3 ANWENDUNG ELEKTROPHILER PHOSPHONIUMKATIONEN ALS LEWIS-SÄUREKATALYSATOREN IN DIELS-ALDER-REAKTIONEN UND NAZAROV-CYCLISIERUNGEN

Elektrophile Phosphoniumkationen (EPC's) sind, wie bereits in Kapitel 1.3.1 beschrieben, vielseitig einsetzbare Katalysatoren für verschiedene Reaktionen. In diesem Kapitel wird die Anwendbarkeit dieser Katalysatoren auf weitere C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen untersucht. Dazu gehören die anspruchsvolle DIELS-ALDER-Reaktion von unterschiedlich substituierten α,β -ungesättigten Ketonen mit verschiedenen Dienen und die NAZAROV-Cyclisierung von aktivierten und nicht aktivierten Divinylketonen. Mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Analysen werden abschließend jeweils die Herausforderungen der phosphoniumkationvermittelten Cyclisierungsreaktionen gezeigt.

3.1 Phosphoniumkationkatalysierte DIELS-ALDER-Reaktionen

3.1.1 Orientierende Untersuchungen zur Wahl eines geeigneten Phosphoniumkations

In Zusammenarbeit mit der Gruppe um STEPHAN untersuchte LAFORTUNE zunächst verschiedene elektrophile Phosphoniumkationen (Abbildung 3.1) in der anspruchsvollen DIELS-ALDER-Reaktion^[79] von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) und (*E*)-Chalkon (**89a**) (Tabelle 3.1). Zum relativen Vergleich der jeweiligen Ergebnisse wurden die entsprechenden Verhältnisse von (*E*)-Chalkon (**89a**) mit dem DIELS-ALDER-Produkt **90a** über gaschromatographische Analysen bestimmt. Zu Beginn wurden die Phosphoniumkationen **[30]**⁺, **[79]**⁺ und **[80]**⁺ untersucht, welche aufgrund ihrer elektronenziehenden C₆F₅-Gruppen besonders elektrophil sind (Tabelle 3.1, Einträge 1–3). Das Fluorphosphoniumion **[30]**⁺ sowie das phenoxy-substituierte Phosphoniumkation **[80]**⁺ erzielten dabei gute Ergebnisse mit einem Edukt:Produkt-Verhältnis von jeweils 19:81. Der ebenfalls phenoxy-substituierte Katalysator **[79]**⁺ zeigte im Vergleich zum strukturell verwandten Katalysator **[80]**⁺ einen geringeren Umsatz zum Produkt, obwohl dieser aufgrund eines weiteren C₆F₅-Substituenten elektrophiler ist (vgl. Einträge 2 mit 3).^[80] Die erhöhte Sterik könnte einen negativen Einfluss auf die Reaktivität nehmen. Des Weiteren wurden die dikationischen Pyridiniumphosphoniumkationen **[81]**²⁺ und **[36]**²⁺ in der DIELS-ALDER-Reaktion untersucht (Einträge 4–5). Dabei zeigte Katalysator **[81]**²⁺

^[79] R. K. Schmidt, K. Mütter, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421–4428.

^[80] J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156–18162.

einen hohen Umsatz zum Cyclisierungsprodukt **90a** (18:82, Eintrag 4), wohingegen der leicht modifizierte Katalysator **[36]**²⁺ zu keiner Bildung des Produkts führte. Ein Grund dafür ist die geringere elektronenziehende Wirkung des Methylsubstituenten in **[36]**²⁺ gegenüber dem Phenoxy-substituenten in **[81]**²⁺, welche die LEWIS-Acidität und damit auch die Reaktivität des Katalysators herabsetzt. Diese geringere Reaktivität wurde auch von den Gruppen um STEPHAN und ALCARAZO in einer MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion beobachtet.^[52]

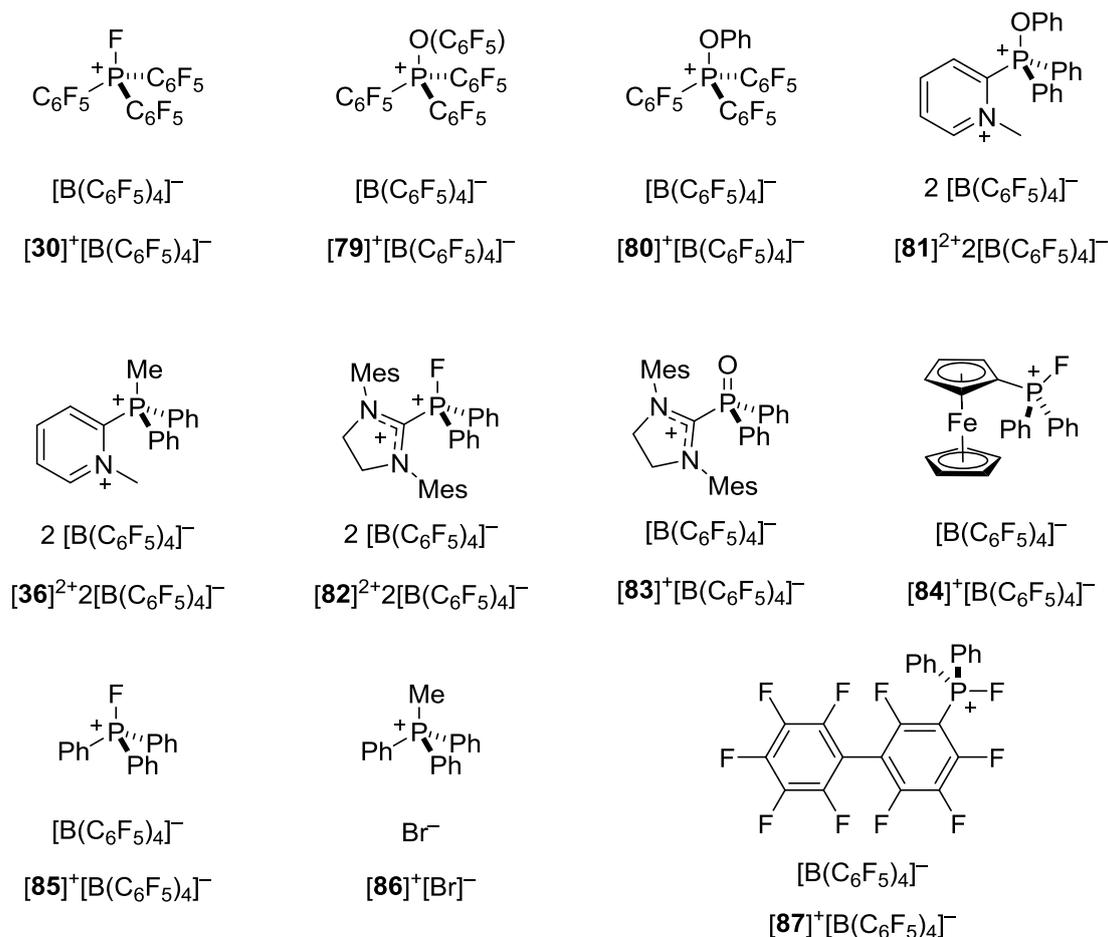
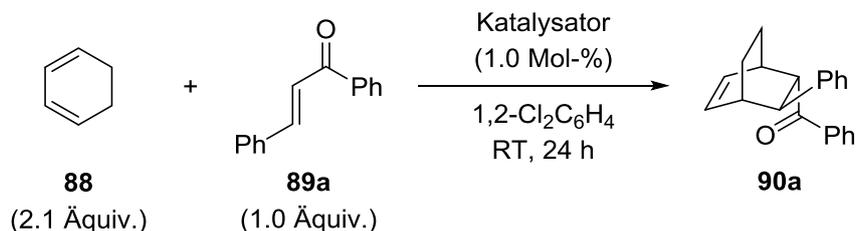


Abbildung 3.1: Übersicht der untersuchten elektrophilen Phosphorkationen in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) und (*E*)-Chalkon (**89a**).

Als weiterer dikationischer Katalysator wurde das NHC-stabilisierte Phosphoniumkation **[82]**²⁺ untersucht, das ebenfalls sehr gute Umsätze des (*E*)-Chalkons (**89a**) zum Produkt **90a** zeigte (14:86, Eintrag 6). Das einfach geladene Kation **[83]**⁺, welches strukturelle Ähnlichkeiten zu dem Phosphoniumkation **[82]**²⁺ aufweist, katalysierte die DIELS–ALDER-Reaktion nicht (Eintrag 7). Und auch das ferrocenylsubstituierte Phosphoniumkation **[84]**⁺ zeigte nur einen sehr geringen Umsatz zum Produkt (97:3), was vermutlich in der erhöhten sterischen Hinderung durch den Ferrocenylsubstituenten begründet ist (Eintrag 8).

Tabelle 3.1: Ergebnisse einer anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktion katalysiert durch verschiedene Phosphorkationen.^a



Eintrag	Katalysator	Verhältnis ^b 89a:90a	Literatur ^c
1	[30] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	19:81	[48]
2	[79] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	36:64	[80]
3	[80] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	19:81	[80]
4	[81] ²⁺ 2[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	18:82	[52]
5	[36] ²⁺ 2[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	0	[81]
6	[82] ²⁺ 2[B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	14:86	[82]
7	[83] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	0	[82]
8	[84] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	97:3	[83]
9	[85] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	62:38	[84]
10	[86] ⁺ [Br] ⁻	0	– ^d
11	[87] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	9:91	[85]

^a Experimente wurden von J. H. W. LaFORTUNE nach **AAV 2** durchgeführt. ^b Verhältnis von (*E*)-Chalkon (**89a**) zu DIELS–ALDER-Produkt **90a** wurde mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt. ^c Die Katalysatoren wurden nach den angegebenen Literaturvorschriften von der Gruppe um STEPHAN synthetisiert. ^d Katalysator wurde von einem kommerziellen Anbieter erworben und vor der Nutzung im Vakuum getrocknet.

Im Vergleich zu dem getesteten Katalysator [**30**]⁺ weist das Phosphoniumkation [**85**]⁺ aufgrund seiner weniger elektronenziehenden Phenylgruppen eine niedrigere LEWIS-Acidität auf. Dies hat einen direkten Einfluss auf den Umsatz der DIELS–ALDER-Reaktion, sodass das

[⁸¹] J. M. Bayne, M. H. Holthausen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5949–5957.

[⁸²] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6656–6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6538–6541.

[⁸³] I. Mallov, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 5568–5574.

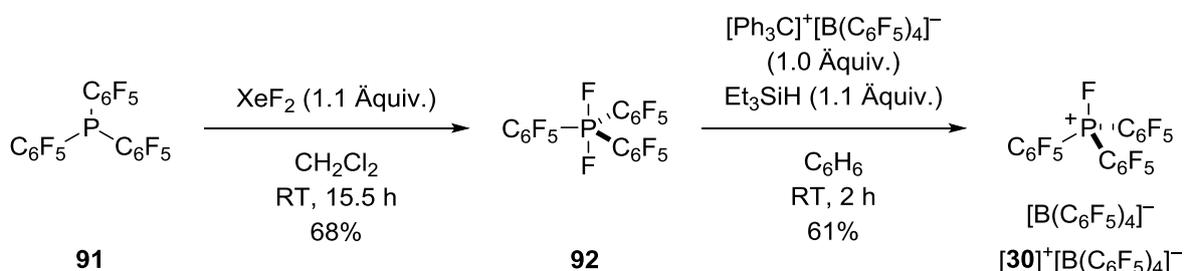
[⁸⁴] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 12256–12264.

[⁸⁵] S. W. Postle, *Dissertation*, University of Toronto, Canada, **2017**.

Edukt:Produkt-Verhältnis mit 62:38 deutlich geringer zugunsten des Produkts ausfällt (vgl. Einträge 1 mit 9). Das gering LEWIS-acide Phosphoniumkation **[86]⁺** mit dem im Vergleich zu **[B(C₆F₅)₄]⁻** stärker koordinierenden Bromidion als Gegenanion katalysiert die DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) mit (*E*)-Chalkon (**89a**) nicht (Eintrag 10). Abschließend wurde noch das perfluorbiphenylsubstituierte Fluorophosphoniumkation **[87]⁺** in der DIELS–ALDER-Reaktion untersucht, welches mit einem Edukt:Produkt-Verhältnis von 9:91 das beste Ergebnis erzielte (Eintrag 11). Insgesamt zeigten die elektrophilen Katalysatoren **[30]⁺**, **[80]⁺**, **[81]²⁺**, **[82]²⁺** sowie **[87]⁺** die höchste Reaktivität in der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) und (*E*)-Chalkon (**89a**). Aufgrund der etablierten Synthese^[48] und vielseitigen Anwendung als LEWIS-Säurekatalysator^[8a] wurde das hochelektrophile Fluorophosphoniumkation **[30]⁺** für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

3.1.2 Darstellung des Phosphoniumkations **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**

Für die Darstellung von Phosphoniumkation **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** wurde zunächst Tris(pentafluorphenyl)phosphan (**91**) mit Hilfe von Xenondifluorid zur difluorierten Phosphorspezies **92** oxidiert (Schema 3.1). Anschließend wurde mittels *in-situ*-generierter Silyliumionen **[Et₃Si(C₆H₆)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** ein Fluoridion abstrahiert und das Phosphoniumkation **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** in einer Ausbeute von 61% gebildet.



Schema 3.1: Synthese des elektrophilen Phosphoniumkations **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**.

Bereits 2005 zeigte die Gruppe um SAWAMURA, dass die bei der Synthese gebildeten Silyliumionen **[Et₃Si(C₆H₆)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** ebenfalls in der Lage sind, als LEWIS-Säurekatalysatoren verschiedene DIELS–ALDER-Reaktionen zu katalysieren.^[86,87] Eine Koexistenz von Phosphoniumkation **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** und Silyliumion **[Et₃Si(C₆H₆)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**

^[86] K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.

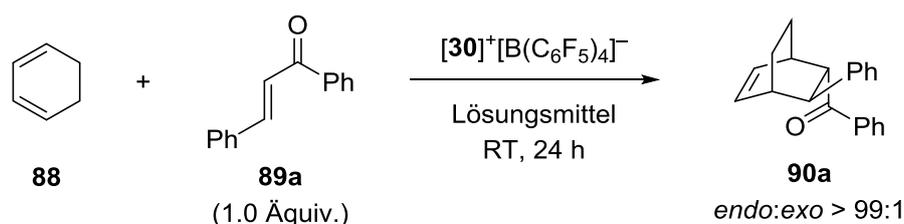
^[87] Eine experimentelle Untersuchung zeigte, dass auch die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) mit (*E*)-Chalkon (**89a**) von **[Et₃Si(C₆H₆)]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** katalysiert wurde.

kann jedoch ausgeschlossen, da CH_2Cl_2 zur Aufreinigung des EPC's verwendet wurde, welches mit dem Silyliumion unter Chloridabstraktion zu Chlortriethylsilan reagiert.^[88]

3.1.3 Optimierung der phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion

Nach der Auswahl eines geeigneten Phosphoniumkations als Katalysator der DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) und (*E*)-Chalkon (**89a**) wurden im weiteren Verlauf die Reaktionsbedingungen für einen vollständigen Umsatz optimiert. Der Umsatz wurde mit Hilfe von Mesitylen als interner Standard bestimmt und so wurde unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der vorangegangenen Untersuchung zur Katalysatorauswahl ein Umsatz von 34% erreicht. (Tabelle 3.2, Eintrag 1).

Tabelle 3.2: Optimierung der Reaktionsbedingungen der phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion.^{a,b}



Eintrag	Dien 88 [\u00c5quiv.]	Katalysator [30] ⁺ [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻ [Mol-%]	L\u00f6sungsmittel	Umsatz ^c [%]
1	2.0	1.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	34
2	3.0	1.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	79
3	5.0	1.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	89
4	5.0	3.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	95 (90) ^d
5	6.0	3.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	100 (87) ^d
6 ^e	8.0	3.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	100
7	3.0	3.0	1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄	86
8	3.0	3.0	ClC ₆ H ₅	73
9	3.0	3.0	CD ₂ Cl ₂	54

^a Alle Reaktionen wurden nach **AAV 2** durchgef\u00fchrt. ^b *endo:exo*-Verh\u00e4ltnisse wurden vor der Aufreinigung mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt. ^c Der Umsatz von (*E*)-Chalkon (**89a**) wurde mittels gaschromatographischer Analyse mit Mesitylen als interner Standard bestimmt. ^d Isolierte Ausbeuten nach Flashchromatographie an Kieselgel in Klammern. ^e Vollst\u00e4ndiger Umsatz nach 3 h.

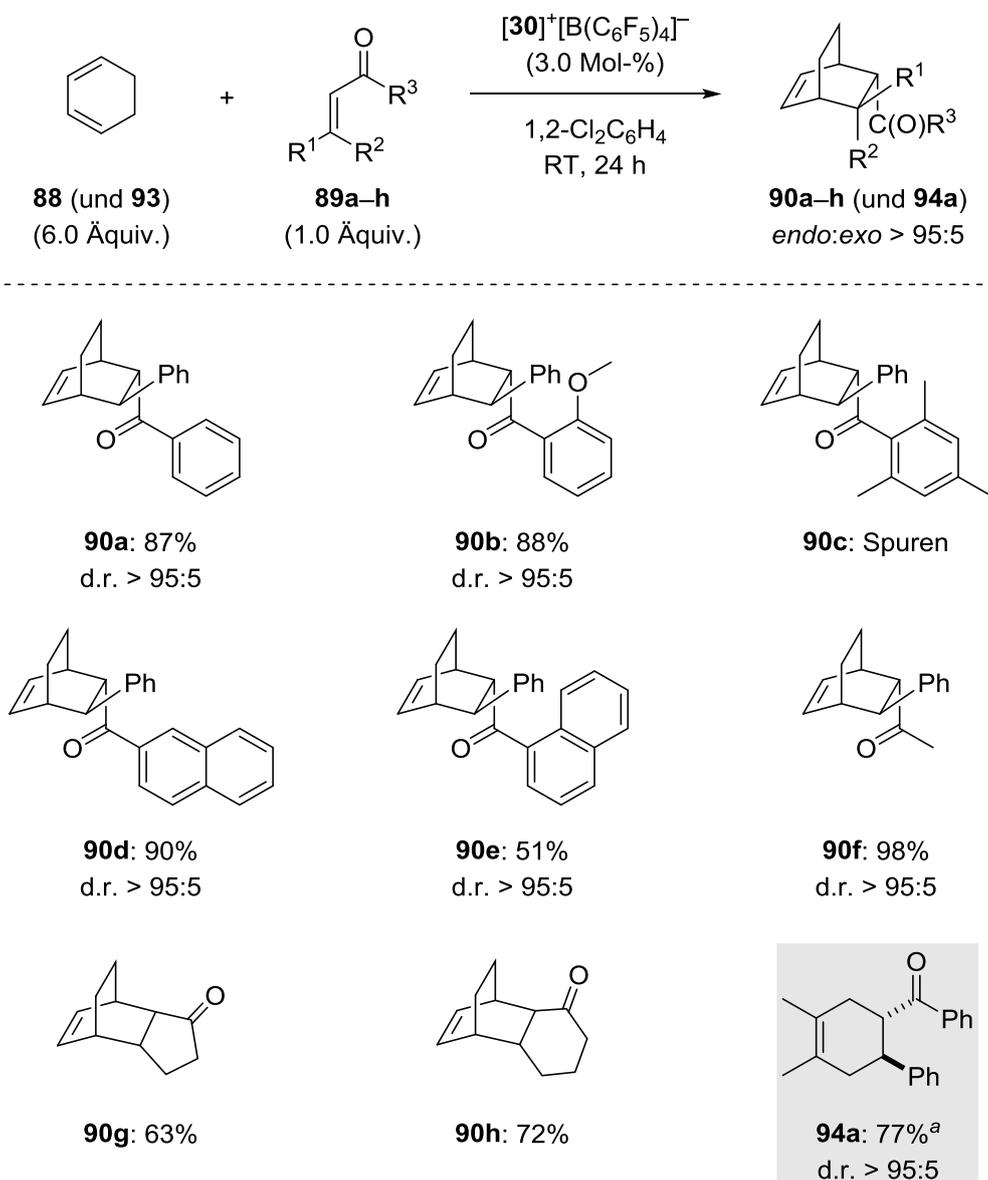
^[88] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.

Eine Erhöhung der Äquivalente an Cyclohexa-1,3-dien (**88**) auf 3.0 beziehungsweise auf 5.0 bei gleicher Katalysatorbeladung von 1.0 Mol-% führte bereits zu einer Steigerung des Umsatzes auf 79% bzw. 89% (Einträge 2 und 3). Ein weiterer Anstieg des Umsatzes wurde durch Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 3.0 Mol-% sowie durch eine sukzessive Steigerung der Äquivalente an Dien **88** auf bis zu 8.0 erreicht (Einträge 4–6). Dabei wurde bereits mit 6.0 Äquivalenten des Diens **88** ein vollständiger Umsatz mit einer isolierten Ausbeute von 87% erhalten (Eintrag 5). Mit 8.0 Äquivalenten des Diens **88** wurde die Reaktionszeit bei ebenfalls vollständigem Umsatz sogar von 24 h auf 3 h verkürzt (Eintrag 6). Die Verwendung anderer Lösungsmittel, wie Chlorbenzol (Eintrag 8) oder Dichlormethan (Eintrag 9) resultierten im Vergleich zu 1,2-Dichlorbenzol (Eintrag 7) in geringeren Umsätzen. Die anschließende Untersuchung der Substratbreite wurde mit einer Katalysatorladung von 3.0 Mol-% und 6.0 Äquivalenten Cyclohexa-1,3-dien (**88**) durchgeführt (Eintrag 5).

3.1.4 Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion

Nach Ermittlung der optimierten Reaktionsbedingungen für die phosphoniumkationkatalysierte DIELS–ALDER-Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) und Cyclohexa-1,3-dien (**88**) wurde im Folgenden die Substratbreite der Reaktion für unterschiedlich substituierte α,β -ungesättigte Ketone **89b–h** näher untersucht (Schema 3.2). Das chalkonabgeleitete Cycloaddukt **89a** wurde bereits während der Optimierung mit einer isolierten Ausbeute von 87% erhalten (vgl. Tabelle 3.2). Die Einführung einer elektronenreichen *ortho*-Methoxyphenylgruppe am Carbonylkohlenstoffatom hatte keinen Einfluss auf das Ergebnis der Reaktion und das Cycloaddukt **90b** wurde in einer ebenso guten Ausbeute von 88% isoliert. Die sterisch anspruchsvolle Mesitylgruppe wurde hingegen nicht toleriert, sodass das Produkt **90c** nur in Spuren bei einem geringen Substratumsatz von 35% gebildet wurde. Als weitere aromatische Substrate wurden naphthylsubstituierte Chalkone **89d** und **89e** untersucht. Interessanterweise wurde das β -Naphthylcycloaddukt **90d** in einer hohen Ausbeute von 90% gebildet, wohingegen das α -Naphthylcycloaddukt **90e** in einer erheblich niedrigeren Ausbeute von 51% isoliert wurde. Wie auch bei dem mesitylsubstituierten Chalkon **89c** scheint die sterische Hinderung der Substrate einen wesentlichen Einfluss auf die Ausbeute der Reaktion zu haben. Des Weiteren wurde auch eine Alkylgruppe am Carbonylkohlenstoffatom vom System toleriert, sodass das Produkt **90f** in fast quantitativer Ausbeute erhalten wurde. Auch cyclische Enone wie Cyclopent-2-en-1-on (**89g**) und Cyclohex-2-en-1-on (**89h**), die als besonders schwache Dienophile betrachtet werden, wurden von Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ mit Cyclohexa-1,3-dien (**88**) zu den jeweiligen Produkten **90g** und **90h** in guten Ausbeuten von 63% bzw. 72% umgesetzt. Abschließend wurde das acyclische Dien 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**93**) mit

(*E*)-Chalkon (**89a**) umgesetzt, wobei das Cycloaddukt **94a** in einer guten Ausbeute von 77% sowie mit einer hohen Diastereoselektivität zugunsten des *trans*-Produkts erhalten wurde. Allgemein wurden für die entsprechenden Produkte gute Diastereomeren- und *endo:exo*-Verhältnisse von größer als 95:5 erhalten.



Schema 3.2: Substratbreite der DIELS–ALDER-Reaktion katalysiert durch Phosphoniumkation $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. Alle Reaktionen wurden nach **AAV 2** durchgeführt. *endo:exo*-Verhältnisse wurden vor der Aufreinigung mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt. Diastereomerenverhältnisse (*trans:cis*) wurden vor der Aufreinigung mittels gaschromatographischer Analyse bestimmt. ^a 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**93**) wurde anstelle von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) verwendet.

Insgesamt katalysierte das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ die DIELS–ALDER-Reaktionen der unterschiedlich substituierten α,β -ungesättigten Ketone **89a–h** mit Cyclohexa-1,3-dien (**88**) oder 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**93**) in moderaten bis sehr guten Ausbeuten von bis zu 98%. Lediglich das sterisch anspruchsvolle Substrat **89c** mit einer Mesitylgruppe wurde nicht toleriert.

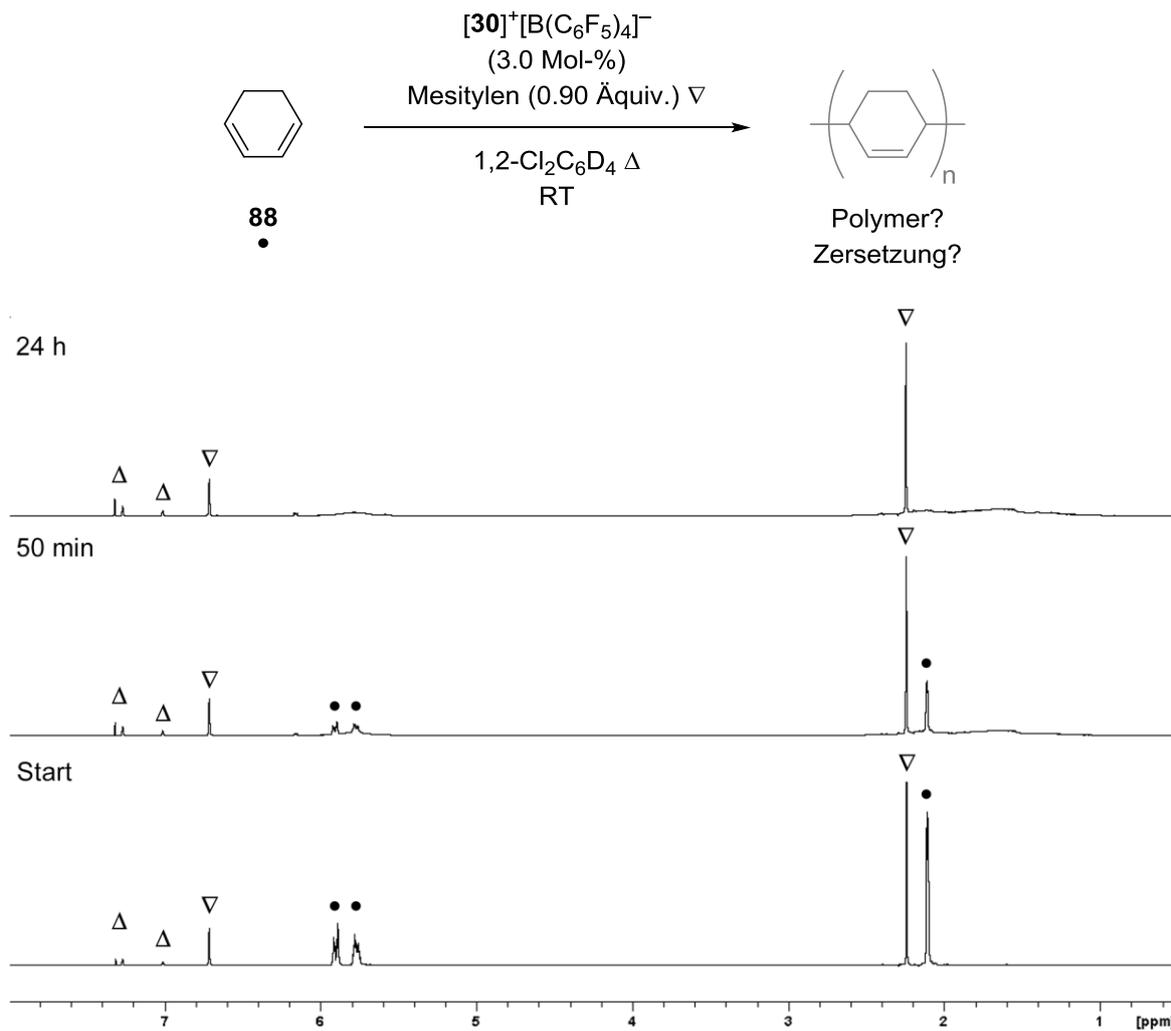
3.1.5 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur phosphoniumkationkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion

Bei der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde die Notwendigkeit eines hohen Überschusses an Cyclohexa-1,3-dien (**88**, 6.0 Äquivalente) für einen vollständigen Umsatz des Dienophils festgestellt. Daher wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, um eventuelle Nebenreaktionen des Katalysators mit den jeweiligen Substraten auszuschließen.

3.1.5.1 Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) mit Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

Zunächst wurde die Reaktion von Dien **88** mit Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ NMR-spektroskopisch untersucht. Dafür wurde Cyclohexa-1,3-dien (**88**, 6.0 Äquiv.) mit Mesitylen (0.90 Äquiv.) als interner Standard, $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3.0 Mol-%) und 1,2-Cl₂C₆D₄ (0.7 mL) vorgelegt und zu bestimmten Zeitpunkten über insgesamt 24 h ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht (Schema 3.3). Dabei zeigten die ausgewählten Spektren über die Zeit einen sukzessiven Rückgang der Signalintensitäten von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) bis hin zu einem vollständigen Verschwinden der Signale nach 24 h. Die gebildeten breiten Signale zwischen $\delta(^1H) = 1.0$ und 2.0 ppm sowie zwischen $\delta(^1H) = 5.5$ und 6.0 ppm lassen darauf schließen, dass möglicherweise eine durch das Phosphoniumkation katalysierte Oligomerisierung des Diens **88** stattfindet.^[89] Auch eine Zersetzung des Diens ist nicht ausgeschlossen.

^[89] Für verschiedene Methoden Cyclohexa-1,3-dien (**88**) zu polymerisieren, siehe: G. Lefebvre, F. Dawans, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, 2, 3277–3295.



Schema 3.3: Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) mit $[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$: zeitaufgelöste $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen in $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$.

Wird nun die Menge des Cyclohexa-1,3-diens (**88**) in Abhängigkeit von der Zeit grafisch gegeneinander aufgetragen, ist zu erkennen, dass anfangs ein schneller Abbau des Diens stattfindet, welcher im Laufe der Zeit langsamer wird (Abbildung 3.2). So sind nach 50 min nur noch 33% des Diens **88** und nach 3.5 h nur noch 15% vorhanden.

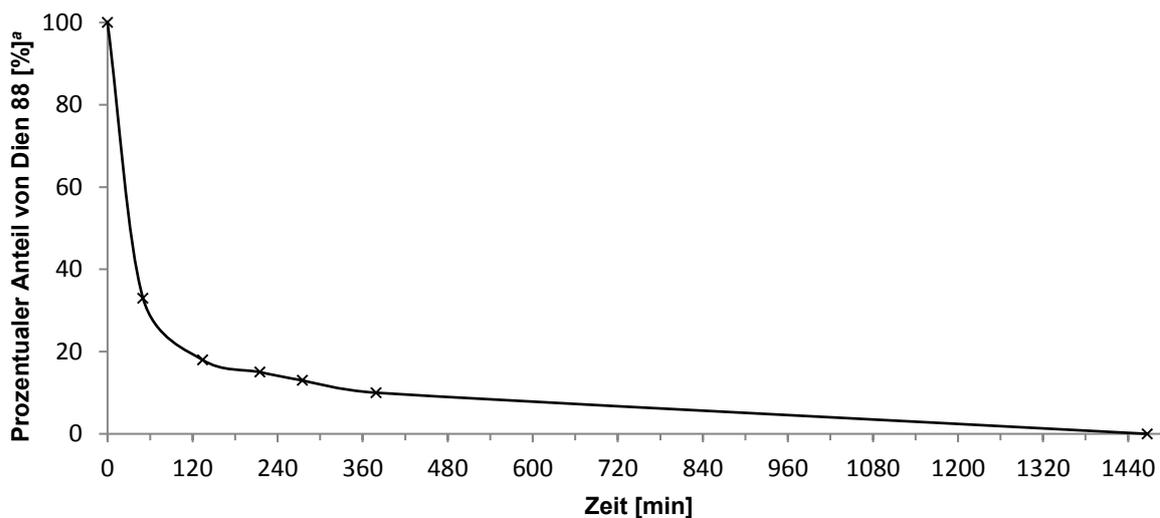
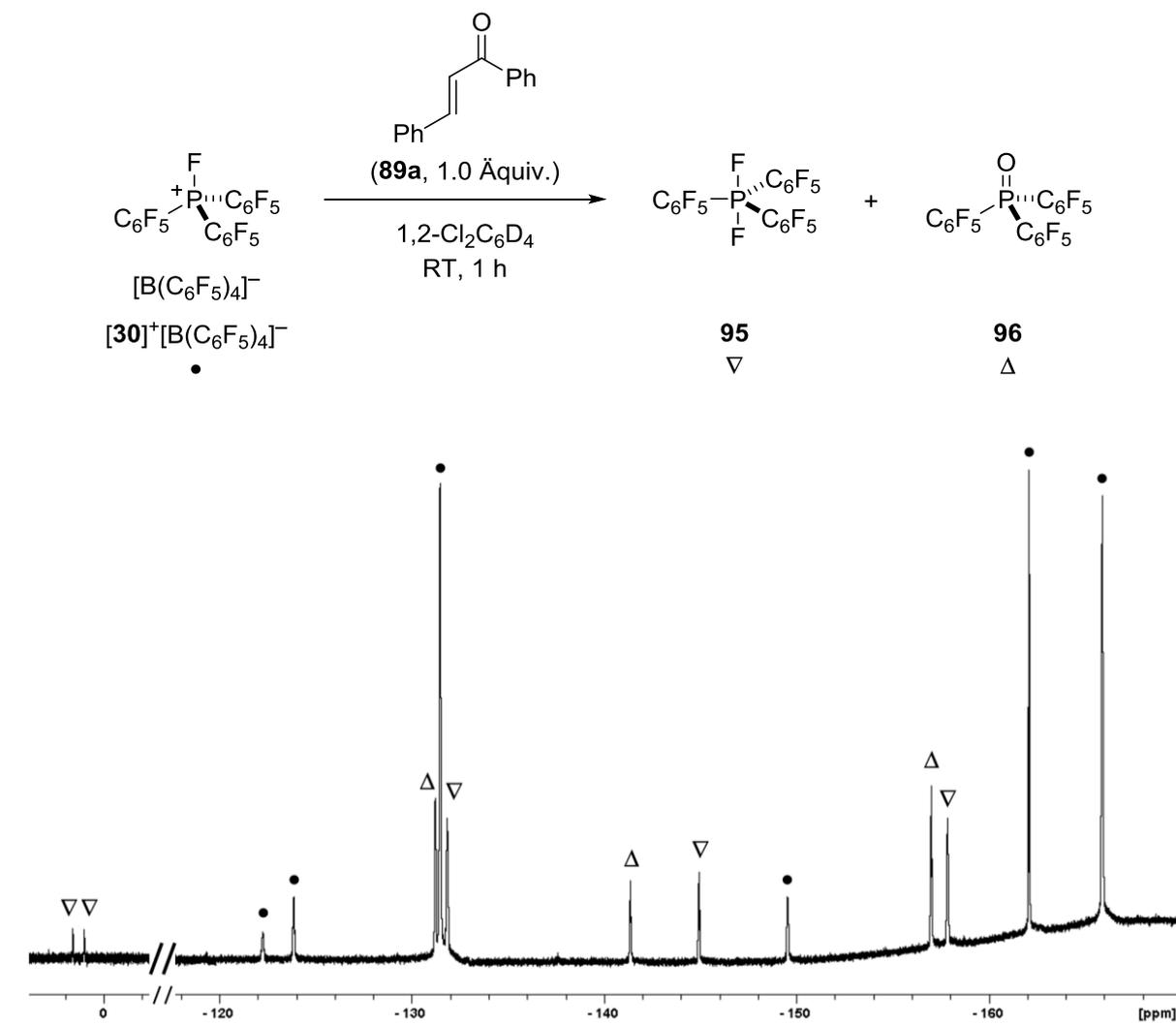


Abbildung 3.2: Zersetzungsgrad von Dien **88** mit EPC $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ über die Zeit. ^aDie Menge von Cyclohexa-1,3-dien (**88**) wurde mittels ^1H -NMR-Analyse in Bezug auf Mesitylen als interner Standard bestimmt.

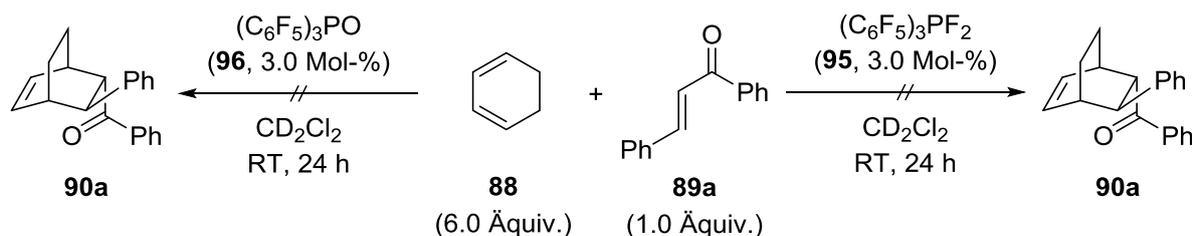
3.1.5.2 Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) mit Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

Da das Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ die Fähigkeit besitzt Ketone, insbesondere Acetophenon, zu desoxygenieren,^[56] wurde auch die Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) mit Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ näher untersucht. Dafür wurde zu einer Lösung aus (*E*)-Chalkon (**89a**, 1.0 Äquiv.) in $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.5 mL) eine Lösung aus $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.0 Mol-%) in $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ (0.1 mL) gegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung für 1 h wurde das Gemisch NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde im $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben den charakteristischen Fluorsignalen für das Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ die Bildung von zwei weiteren Phosphorspezies **95** und **96** beobachtet, welche ebenfalls bereits bei der von STEPHAN und Mitarbeitern untersuchten Desoxygenierung von Acetophenon aufgetreten waren (Schema 3.4).^[56]



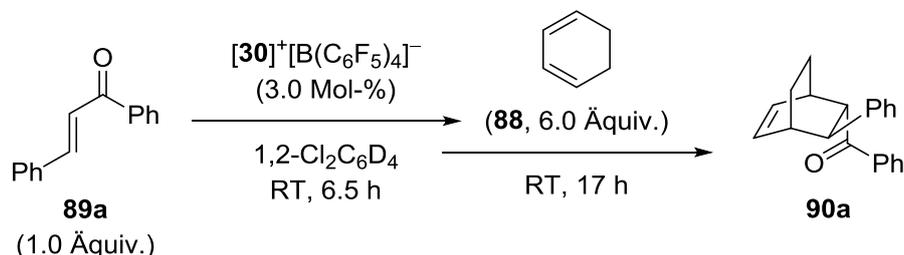
Schema 3.4: Desoxygenierung von (*E*)-Chalkon (**89a**) in Gegenwart von $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (oben) und das dazugehörige $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (471 MHz) in $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ nach 1 h (unten).

Um auszuschließen, dass diese neu gebildeten Phosphorspezies die DIELS–ALDER-Reaktion katalysieren, wurden Kontrollexperimente diesbezüglich durchgeführt. Dafür wurde zu einer Lösung aus (*E*)-Chalkon (**89a**, 1.0 Äquiv.) und Cyclohexa-1,3-dien (**88**, 6.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) eine Lösung aus entweder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ (**95**, 3.0 Mol-%) oder $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$ (**96**, 3.0 Mol-%) in CD_2Cl_2 (0.1 mL) gegeben (Schema 3.5). Nach 24 h Reaktionszeit wurden die jeweiligen Lösungen NMR-spektroskopisch untersucht. Die ^1H -, ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren zeigten dabei nur Eduktsignale und jeweils unveränderte Phosphorsignale. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Phosphorspezies **95** und **96** in dieser DIELS–ALDER-Reaktion katalytisch inaktiv sind.



Schema 3.5: Phosphorspezies **95** und **96** als etwaige Katalysatoren in der DIELS–ALDER-Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) und Cyclohexa-1,3-dien (**88**).

Des Weiteren sollte geprüft werden, ob neben dem Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ noch andere, während der Reaktion gebildete, Spezies die DIELS–ALDER-Reaktion katalysieren. Dafür wurden zunächst (*E*)-Chalkon (**89a**, 1.0 Äquiv.), $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3.0 Mol-%) und 1,2-Cl₂C₆D₄ (0.7 mL) in ein Reaktionsgefäß gegeben, für 6.5 h gerührt und ¹⁹F- sowie ³¹P-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Überprüfung zeigte den vollständigen Umsatz des Phosphoniumkations $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ zu den beiden Phosphorspezies **95** und **96**. Anschließend wurde Cyclohexa-1,3-dien (**88**, 6.0 Äquiv.) zu diesem Reaktionsgemisch gegeben und für weitere 17 h gerührt. Eine nachfolgende ¹H-NMR-Analyse zeigte die Bildung von Cycloaddukt **90a** (Schema 3.6).



Schema 3.6: Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) mit Katalysator $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ und nachfolgender Zugabe von Cyclohexa-1,3-dien (**88**).

Da die Phosphorspezies **95** und **96** bereits als Katalysatoren für die DIELS–ALDER-Reaktion ausgeschlossen wurden, muss neben dem Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ noch eine weitere *in-situ*-gebildete Spezies katalytisch aktiv sein. Da während der Reaktion die Desoxygenierung des (*E*)-Chalkons **89a** stattfindet, könnten auch intermediär gebildete Carbokationen die DIELS–ALDER-Reaktion katalysieren. Die katalytische Aktivität von Carbokationen als LEWIS-Säurekatalysatoren in DIELS–ALDER-Reaktionen wurde bereits von der Gruppe um FRANZÉN ausführlich beschrieben.^[90] Bei Katalysen mit starken LEWIS-Säuren

^[90] Für einen Übersichtsartikel, siehe: V. R. Naidu, S. Ni, J. Franzén, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1896–1905. Für die ursprüngliche Arbeit, siehe: J. Bah, V. R. Naidu, J. Teske, J. Franzén, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148–158.

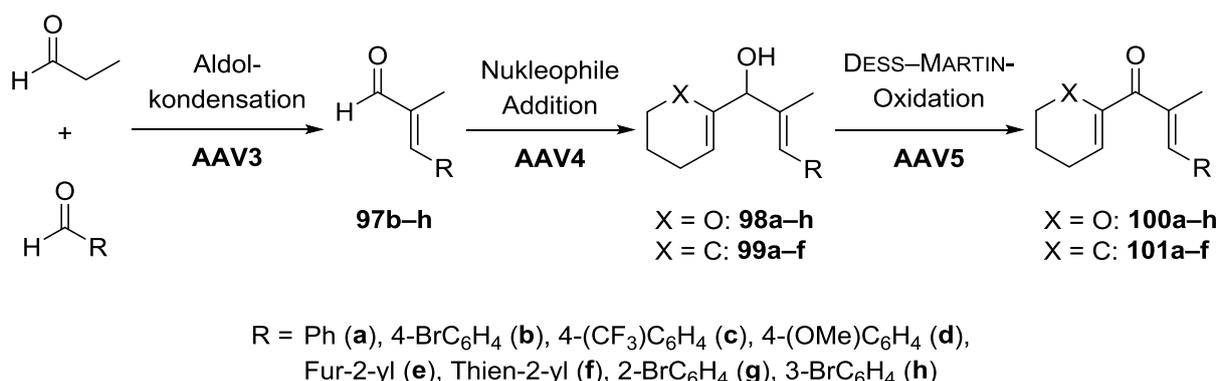
können auch während der Reaktion gebildete Protonen die Reaktion katalysieren. Eine von der Gruppe um OESTREICH veröffentlichte Arbeit zeigte beispielsweise eine neben einer silyliumionkatalysierten DIELS–ALDER-Reaktion parallel ablaufende Protonenkatalyse.^[79] Für eine genaue Bestimmung der katalytisch aktiven Spezies sind jedoch noch weitere mechanistische Untersuchungen notwendig.

3.2 Phosphoniumkationkatalysierte NAZAROV-Cyclisierung

Die NAZAROV-Cyclisierung ist eine electrocyclische Reaktion mit 4 π -Elektronen, bei der unter Verwendung von BRØNSTED- oder LEWIS-Säuren Divinylketone zu Cyclopentenonen umgesetzt werden.^[91] Eine phosphoniumkationkatalysierte NAZAROV-Cyclisierung wurde bisher noch nicht veröffentlicht. Daher sollte neben der DIELS–ALDER-Reaktion auch geprüft werden, ob das Phosphoniumkation $[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ einen geeigneten LEWIS-Säurekatalysator für NAZAROV-Cyclisierungen darstellt.

3.2.1 Darstellung der Substrate

Für diese Untersuchung wurden über eine dreistufige literaturbekannte Syntheseroute zunächst die jeweiligen Substrate dargestellt (Schema 3.7).



Schema 3.7: Dreistufige Syntheseroute zur Darstellung der Divinylketone **100a–h** und **101a–f**.

Zu Beginn wurde nach einer modifizierten Literaturvorschrift von der Gruppe um BARBAS aus Propionaldehyd und dem entsprechenden Aldehyd über eine Aldolkondensation mit Natriumhydroxid der jeweilige α,β -ungesättigte Aldehyd **97b–h** gebildet.^[92] Anschließend wurde nach einer modifizierten Vorschrift von TRAUNER und Mitarbeitern mit *tert*-Butyllithium und 3,4-Dihydro-2*H*-pyran bzw. 1-Bromcyclohex-1-en das entsprechende Lithiumorganyl erzeugt, welches nachfolgend unter nukleophiler Addition an Aldehyd **97b–h** den jeweiligen Diallylalkohol **98a–h** bzw. **99a–f** bildete.^[93] Abschließend wurden mittels einer DESS–MARTIN-Oxidation die Alkohole zu den entsprechenden Divinylketonen **100a–h** und

^[91] Für Übersichtsartikel zu NAZAROV-Cyclisierungen, 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.

^[92] N. S. Chowdari, C. F. Barbas, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 867–870.

^[93] G. Liang, S. N. Gradl, D. Trauner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4931–4934.

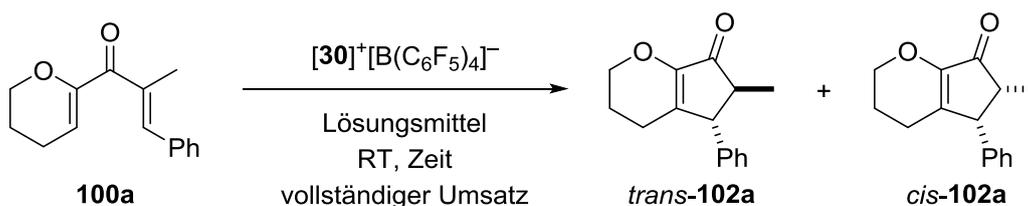
101a–f umgesetzt, welche nach einer modifizierten Vorschrift der Gruppe um RAWAL durchgeführt wurde.^[94]

Die Substrate **100g** und **100h** wurden in Zusammenarbeit mit LARS SÜßE für die enantioselektive borankatalysierte NAZAROV-Cyclisierung synthetisiert und wurden nicht für die hier vorliegende Untersuchung genutzt.^[32f] Des Weiteren wurden einige Substrate von LARS SÜßE dargestellt und für dieses Projekt zur Verfügung gestellt.^[95]

3.2.2 Optimierung der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung

Nach der Synthese der jeweiligen Divinylketone wurde anschließend die Optimierung der NAZAROV-Cyclisierung mit dem etablierten Phosphoniumkation $[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ angestrebt. Dafür wurden verschiedene Reaktionsparameter für die NAZAROV-Cyclisierung des aktivierten alkoxy-substituierten Divinylketons **100a** variiert (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Optimierung der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung.^a



Eintrag	Katalysator $[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ [Mol-%]	Lösungsmittel	Zeit [min]	d.r. ^b (<i>trans</i> : <i>cis</i>)
1	3.0	CH ₂ Cl ₂	60	43:57
2	3.0	C ₆ H ₆	60	84:16
3	3.0	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	60	61:39
4	3.0	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	30	89:11
5	1.0	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	60	51:49
6	5.0	1,2-F ₂ C ₆ H ₄	60	87:13

^a Alle Reaktionen wurden nach **AAV 6** durchgeführt. ^b *trans*:*cis*-Verhältnisse wurden vor Aufreinigung mittels ¹H-NMR-Analyse bestimmt.

Zu Beginn wurden verschiedene Lösungsmittel überprüft, wobei in CH₂Cl₂ bei einer Katalysatorbeladung von 3.0 Mol-% nach 60 min die Diastereomere *trans*- und *cis*-**102** in einem *trans*:*cis*-Verhältnis von 43:57 erhalten wurden (Eintrag 1). Unter Verwendung von

^[94] G. E. Hutson, Y. E. Türkmen, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4988–4991.

^[95] Detaillierte Informationen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

Benzol wurde bevorzugt die Bildung des Produktes *trans*-**102a** beobachtet, jedoch wurden bei dieser Reaktion auch vermehrt unbekannte Nebenprodukte gebildet (Eintrag 2). Die Reaktion in 1,2-Difluorbenzol führte im Vergleich zu Benzol zu einer geringeren *trans:cis*-Diastereoselektivität von 61:39, aber auch zu weniger Nebenprodukten (Eintrag 3). Zudem war die Löslichkeit des Katalysators $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ in 1,2-Difluorbenzol wesentlich besser als in den anderen beiden Lösungsmitteln, weshalb für die weitere Optimierung 1,2-F₂C₆H₄ als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei einer verkürzten Reaktionszeit von 60 min auf 30 min konnte die Diastereoselektivität (*trans:cis*) bei gleichbleibenden vollständigem Umsatz auf 89:11 gesteigert werden (Eintrag 4). Die Verringerung der Katalysatorbeladung auf 1.0 Mol-% bei einer Reaktionszeit von 60 min hatte einen negativen Effekt auf die Diastereoselektivität (51:49), wohingegen die Steigerung auf 5.0 Mol-% bei gleicher Reaktionszeit im Vergleich zu 3.0 Mol-% in einer besseren Diastereoselektivität (87:13) resultierte (vgl. Einträge 5 und 6 mit 3). Für die folgende Untersuchung der Substratbreite wurde eine Katalysatorbeladung von 3.0 Mol-% in 1,2-Difluorbenzol mit einer Reaktionszeit von 30 min gewählt (vgl. Eintrag 4).

3.2.3 Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von aktivierten alkoxy-substituierten Divinylketonen

Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde nachfolgend die Substratbreite der Reaktion unter Verwendung verschieden substituierter Divinylketone **100b–f** untersucht (Tabelle 3.4). Obwohl bei allen Reaktionen ein vollständiger Umsatz beobachtet wurde, wurden lediglich Ausbeuten zwischen 23% und 41% erreicht. Auffallend bei dieser Untersuchung war auch, dass unabhängig von elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten R die Cyclisierung ohne Diastereokontrolle verlief.

Tabelle 3.4: Substratbreite der phosphoniumkatalysierten NAZAROV-Reaktion aktivierter Dienone **100a–f**.^a

$[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ (3.0 Mol-%)
 1,2-F₂C₆H₄
 RT, 30 min

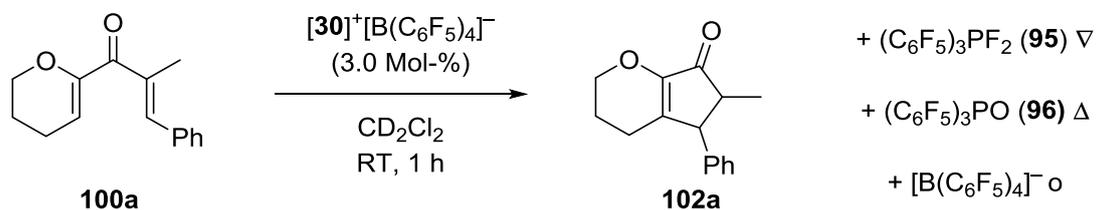
Eintrag	Substrat	Substituent R	d.r. ^b (<i>trans</i> : <i>cis</i>)	Ausbeute ^{c,d} von 102 [%]
1	100a	Ph	63:37	23 (102a)
2	100b	4-BrC ₆ H ₄	57:43	35 (102b)
3	100c	4-(CF ₃)C ₆ H ₄	45:55	41 (102c)
4	100d	4-(OMe)C ₆ H ₄	35:65	30 (102d)
5	100e	Fur-2-yl	55:45	26 (102e)
6	100f	Thien-2-yl	51:49	28 (102f)

^a Alle Reaktionen wurden nach **AAV 6** durchgeführt. ^b *trans*:*cis*-Verhältnisse wurden vor Aufreinigung mittels ¹H-NMR-Analyse bestimmt. ^c Kombinierte isolierte Ausbeuten von beiden Diastereomeren nach Flashchromatographie an Kieselgel. ^d Mit geringen Mengen unbekannter Verunreinigungen isoliert.

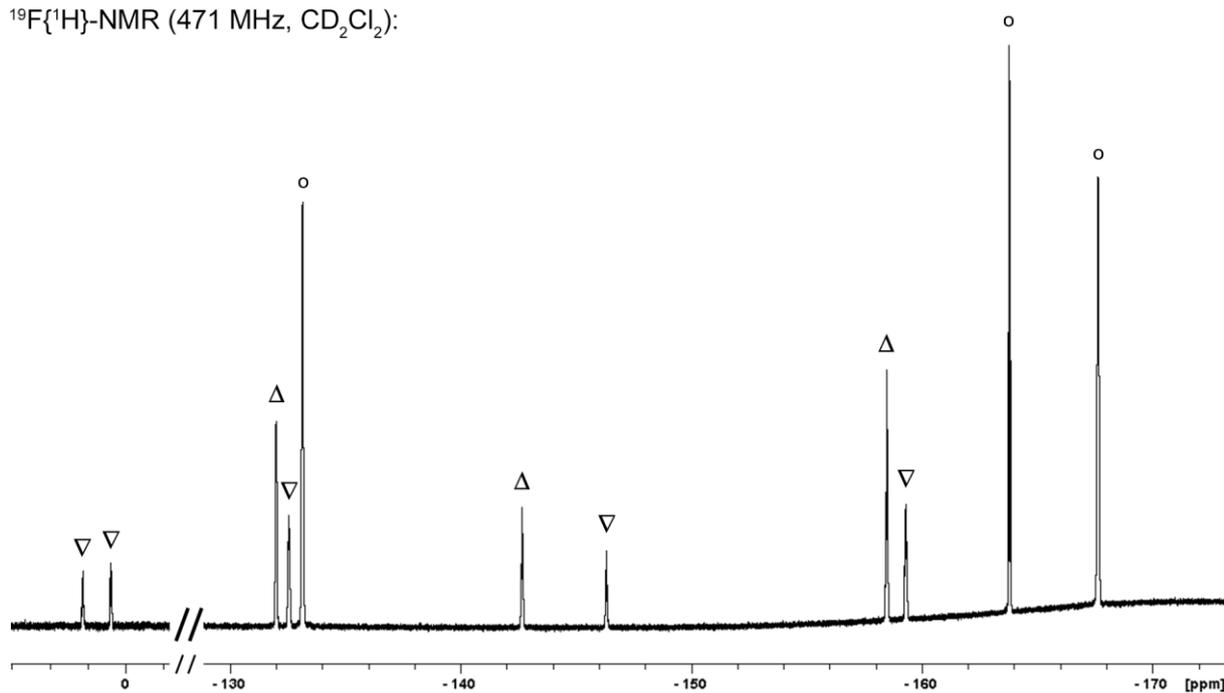
3.2.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen zur phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Reaktion von alkoxy-substituierten Dienonen

Aufgrund der niedrigen Ausbeuten der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung der alkoxy-substituierten Dienone **100a–f** wurde geprüft, ob auch in dieser Reaktion eine phosphoniumkationbedingte Desoxygenierung des Substrates **100a** stattfand. Dafür wurde Divinylketon **100a** in CD₂Cl₂ (0.1 mL) gelöst und mit einer Lösung aus [30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (3.0 Mol-%) in CD₂Cl₂ (0.1 mL) versetzt. Nach Rühren für 1 h wurde das Reaktionsgemisch NMR-spektroskopisch untersucht, wobei neben dem Cyclisierungsprodukt **102a** die Bildung der Phosphorspezies (C₆F₅)₃PF₂ **95** und (C₆F₅)₃PO **96** beobachtet wurde (Schema 3.8). Wie auch zuvor bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung des Chalkons **89a** mit dem Phosphoniumkation wurde der Katalysator [30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ bereits nach 1 h vollständig zersetzt. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser NAZAROV-Cyclisierung zeigten, dass das Cyclisierungsprodukt **102a** ebenfalls von dem Phosphoniumkation [30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ desoxygeniert werden kann (nicht gezeigt, Reaktionsbedingungen gemäß Schema 3.8). Des Weiteren wurde die katalytische Aktivität der neu gebildeten Phosphorspezies **95** und **96** in der NAZAROV-Cyclisierung der alkoxy-substituierten Dienone mit

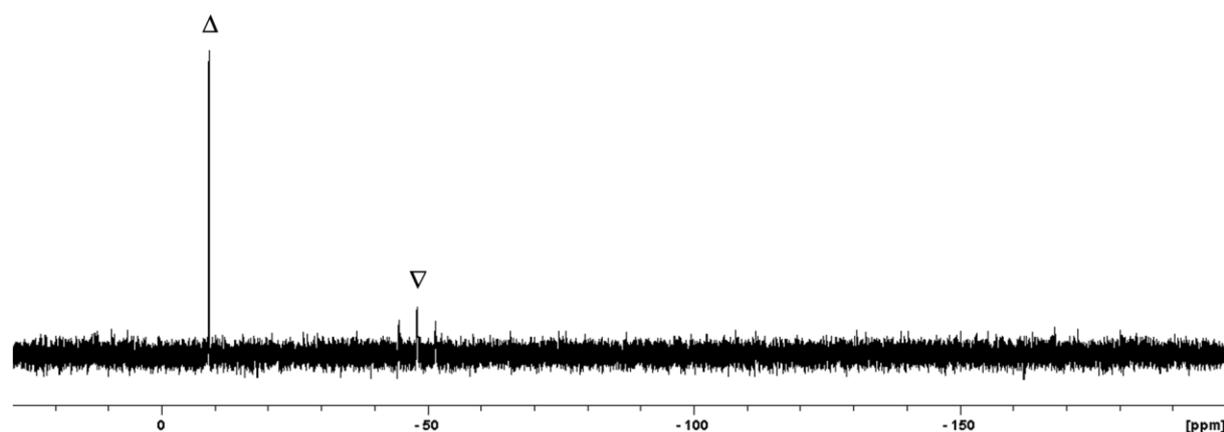
Hilfe von Kontrollexperimenten wie auch bei der DIELS–ALDER-Reaktion ausgeschlossen (nicht gezeigt, vgl. Schema 3.5).



$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2):



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (203 MHz, CD_2Cl_2):

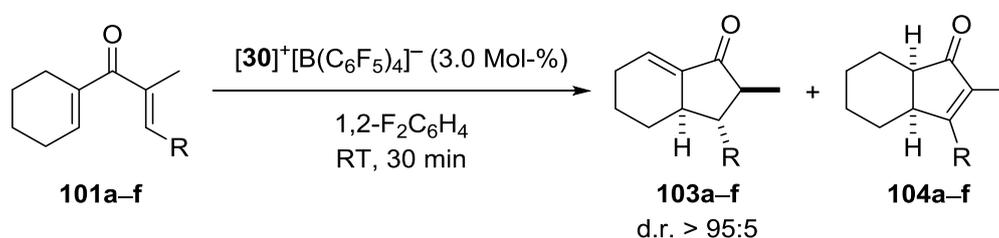


Schema 3.8: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR nach der NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketon **100a** zum Cyclopent-2-en-1-on **102a**.

3.2.5 Untersuchung der Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Cyclisierung von nicht aktivierten Divinylketonen

Neben der phosphoniumkationvermittelten NAZAROV-Cyclisierung aktivierter alkoxy-substituierter Divinylketone **100a–f** wurden auch nicht aktivierte Divinylketone **101a–f** untersucht (Tabelle 3.5). Diese Substrate weisen keine Etheruntereinheit auf, was unter identischen Reaktionsbedingungen zu höheren Ausbeuten zwischen 59% und 96% führte. Zudem wurden nun anstelle von *trans/cis*-Diastereomeren die Regioisomere **103** und **104** erhalten.

Tabelle 3.5: Substratbreite der phosphoniumkationkatalysierten NAZAROV-Reaktion nicht aktivierter Dienone **101a–f**.^a



Eintrag	Substrat	Substituent R	103:104^b	Kombinierte Ausbeute ^c von 103/104 [%]
1	101a	Ph	85:15	96 (103a/104a)
2	101b	4-BrC ₆ H ₄	83:17	77 (103b/104b)
3	101c	4-(CF ₃)C ₆ H ₄	88:12	82 (103c/104c)
4	101d	4-(OMe)C ₆ H ₄	84:16	59 (103d/104d)
5	101e	Fur-2-yl	53:47	63 (103e/104e)
6	101f	Thien-2-yl	64:36	80 (103f/104f)

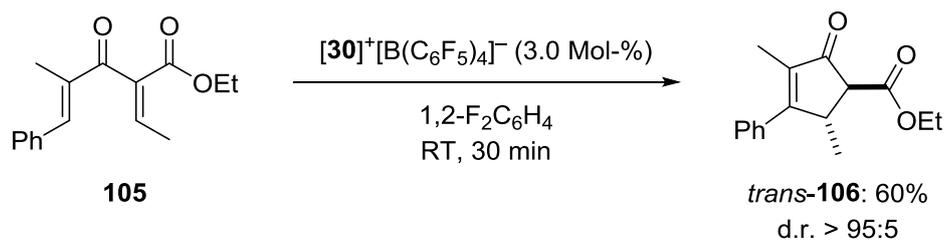
^a Alle Reaktionen wurden nach **AAV 6** durchgeführt. ^b Regioisomerenverhältnisse wurden vor der Aufreinigung mittels ¹H-NMR-Analyse bestimmt. ^c Kombinierte isolierte Ausbeuten beider Regioisomere nach Flashchromatographie an Kieselgel.

So wurde das Substrat **101a** mittels Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ in einer kombinierten Ausbeute von 96% und einem Regioisomerenverhältnis von 85:15 zu den Regioisomeren **103a** und **104a** umgesetzt (Eintrag 1). Die Einführung elektronisch verschiedener *para*-Substituenten am aromatischen Ring wie Brom, einer Trifluormethyl- oder Methoxygruppe hatte keinen nennenswerten Einfluss auf das Regioisomerenverhältnis, welches annähernd bei 85:15 lag (Einträge 2–4). Die NAZAROV-Cyclisierung der Substrate mit elektronenschiebenden Substituenten in β -Position des Carbonylkohlenstoffes wie Fur-2-yl **101e** und

Thien-2-yl **101f** lieferten vermehrt die Regioisomere mit der entsprechend höher substituierten Doppelbindung **104e** und **104f** (Einträge 5 und 6). Ein Grund dafür könnte die veränderte Polarisierung in den jeweiligen Substraten sein.^[96] Die Substrate mit sauerstofffreien Substituenten in β -Position des Carbonylkohlenstoffes wie **101a–c** sowie **101f** wurden in guten Ausbeuten von 77% bis 96% erhalten (Einträge 1–3 und 6). Wird jedoch ein Substrat mit einer Etheruntereinheit verwendet, wie es in **101d** und **101e** der Fall ist, kommt es zu einem leichten Abfall der Ausbeute auf 59% beziehungsweise 63% (Einträge 4–5). Eine mögliche Ursache ist wieder die zur Cyclisierung parallel ablaufende Desoxygenierung der Substrate bzw. der Cyclisierungsprodukte katalysiert durch das Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

3.2.6 Phosphoniumkationkatalysierte NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketon **105**

Die zuvor verwendeten Cyclisierungsvorläufer **100a–f** sowie **101a–f** wurden vorwiegend in β -Position zum Carbonylkohlenstoff modifiziert. Als weitere Substratklasse wurde daher auch die NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketon **105**, welches eine elektronenziehende Estergruppe in α -Position trägt, untersucht (Gleichung 3.1). Dabei wurde vorwiegend das Diastereomer *trans*-**106** in einer moderaten Ausbeute von 60% gebildet. Auch in diesem Fall ist die verminderte Ausbeute mit der hohen Affinität des EPC's $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ zu Sauerstoff und der damit einhergehenden Desoxygenierung des Substrats bzw. Produkts zu erklären. Dennoch wurde im Vergleich zu den alkoxy-substituierten Divinylketonen **100a–f** eine höhere Ausbeute und eine ausgezeichnete Diastereoselektivität erreicht.



Gleichung 3.1: NAZAROV-Cyclisierung von Divinylketon **105** mit elektronenziehender Estergruppe in α -Position. Die Reaktion wurde nach **AAV 6** durchgeführt. *trans*:*cis*-Verhältnis wurde vor der Aufreinigung mittels ¹H-NMR-Analyse bestimmt.

^[96] Für Polarisierungseffekte in der NAZAROV-Cyclisierung, siehe: W. He, I. R. Herrick, T. A. Atesin, P. A. Caruana, C. A. Kellenberger, A. J. Frontier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1003–1011.

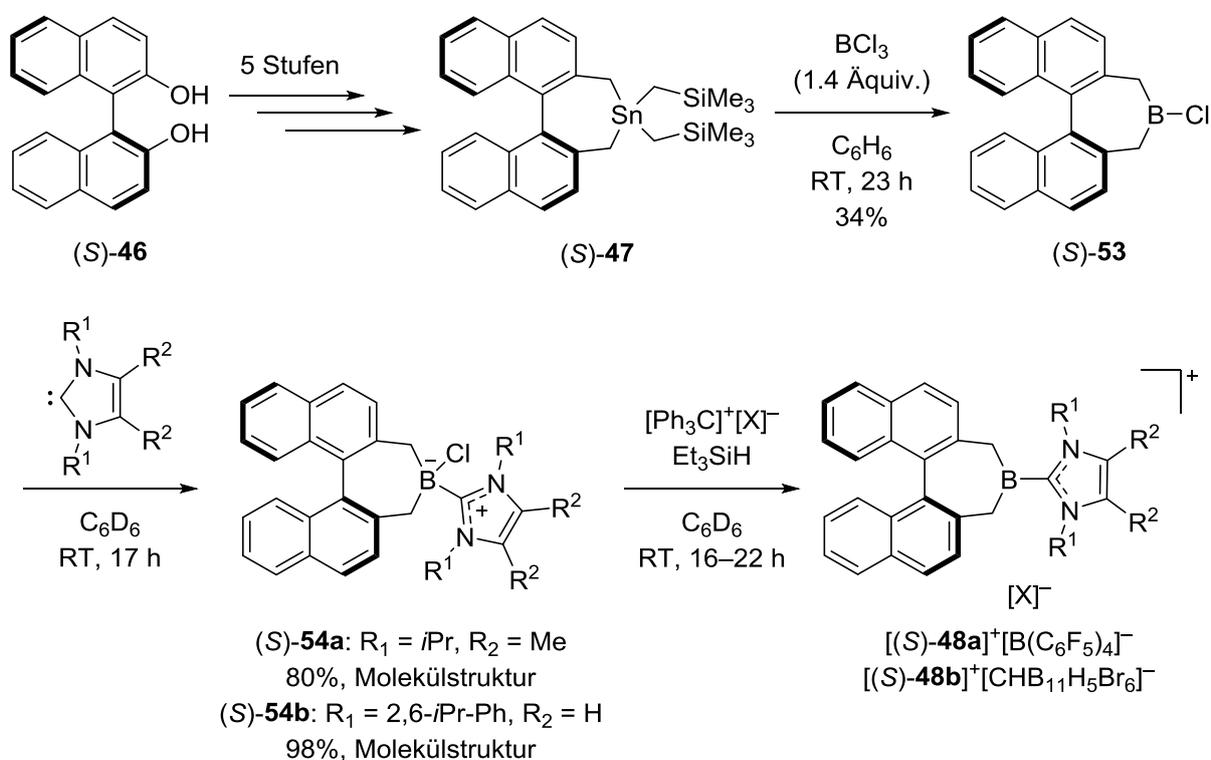
3.3 Fazit

In diesem Kapitel wurden verschiedene elektrophile Phosphoniumkationen in der anspruchsvollen DIELS–ALDER-Reaktion von (*E*)-Chalkon (**89a**) und Cyclohexa-1,3-dien (**88**) untersucht. Dabei wurde das elektrophile Fluorophosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als reaktiver und vergleichsweise leicht zugänglicher Katalysator identifiziert. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden acyclische und cyclische Dienophile **89a–h** mit Cyclohexa-1,3-dien (**88**) bzw. 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**93**) in moderaten bis hohen Ausbeuten (51–98%), hohen *endo*-Selektivitäten und hohen Diastereoselektivitäten (d.r. > 95:5) zu den jeweiligen Cycloaddukten **90a–h** sowie **94a** umgesetzt. Auffallend war der hohe Bedarf an Cyclohexa-1,3-dien (**88**, 6.0 Äquiv.) bei dieser Reaktion, wobei weiterführende NMR-spektroskopische Untersuchungen auf eine phosphoniumkationkatalysierte Oligomerisierung des Diens hinwiesen. Zudem wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten auch die Desoxygenierung des (*E*)-Chalkons (**89a**) durch Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ unter Bildung zweier neuer Phosphorspezies $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}_2$ **95** und $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PO}$ **96** beobachtet. Kontrollexperimente zeigten jedoch, dass diese beiden Phosphorspezies in der DIELS–ALDER-Reaktion katalytisch inaktiv waren.

Des Weiteren wurde das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ auch in der NAZAROV-Cyclisierung angewandt. So wurden die alkoxy-substituierten Dienone **100a–f** zu den jeweiligen Cyclisierungsprodukten **102a–f** eher in geringen Ausbeuten (26–41%) und mit geringen Diastereoselektivitäten erhalten. Die nicht aktivierten Dienone **101a–f** und die daraus resultierenden regioisomeren Cyclopent-2-en-1-one **103a–f** sowie **104a–f** wurden hingegen in guten Ausbeuten (59–96%) mit guten Regioselektivitäten umgesetzt. Auch die NAZAROV-Cyclisierung des Divinylketons **105** mit einer elektronenziehenden Estergruppe in α -Position wurde erfolgreich umgesetzt, sodass das cyclisierte Produkt *trans*-**106** in einer moderaten Ausbeute (60%) und mit hoher Diastereoselektivität erhalten wurde. Bei allen Reaktionen ist aufgrund der beobachteten Desoxygenierung der Substrate sowie Produkte durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ die Bildung von Carbokationen oder anderen katalytisch aktiven Spezies möglich, welche ebenfalls in der Lage sind diese Cyclisierungen zu katalysieren.

4 ZUSAMMENFASSUNG

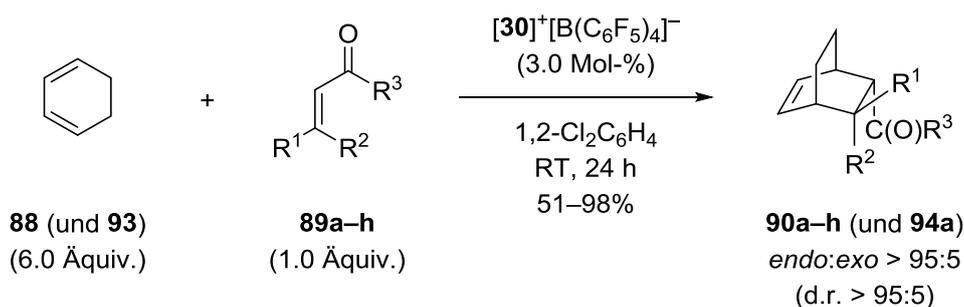
Boreniumkationen wie auch Phosphoniumkationen zeigten in der Vergangenheit bereits vielfältige Anwendungsmöglichkeiten als LEWIS-Säurekatalysatoren in unterschiedlichen Reaktionen. Zur Synthese und Anwendung chiraler Boreniumkationen wurden jedoch bisher nur wenige Arbeiten mit geringer Enantioinduktion veröffentlicht. Daher wurde im ersten Teil dieser Dissertation die Entwicklung einer Syntheseroute zur Darstellung neuer axial chiraler Boreniumkationen $[(S)\text{-48}]^+[\text{X}]^-$ angestrebt. Dafür wurden ausgehend von dem in dieser Arbeitsgruppe bereits etablierten Stannan (S)-47 verschiedene Synthesewege geprüft, die im Wesentlichen über drei Schritte verliefen: 1) Zinn-Bor-Transmetallierung zum Chlorboran (S)-53, 2) Bildung eines Boran-LEWIS-Base-Adduktes und 3) Chloridabstraktion zur Bildung der Boreniumkationen. Dabei lieferten die Durchführung aller Teilschritte in einem Reaktionsgefäß mit unterschiedlichen Reagenzien zur Chloridabstraktion sowie die Synthese über ein Boran-Amin-Addukt nicht die gewünschten Boreniumkationen. Die Isolierung der jeweiligen Zwischenstufen der einzelnen Reaktionsschritte 1)–3) führte schließlich zur erfolgreichen Bildung der Boreniumkationen $[(S)\text{-48}]^+[\text{X}]^-$ (Schema 4.1). Zudem war es möglich, die gebildeten Boran-NHC-Addukte (S)-54a–b röntgenographisch zu charakterisieren.



Schema 4.1: Syntheseroute zur Darstellung neuer axial chiraler Boreniumkationen $[(S)\text{-48}]^+[\text{X}]^-$.

Aufgrund der anspruchsvollen Isolierung und Hydrolyseempfindlichkeit des Chlorborans (**S**)-**53** wurden nur geringe Mengen der Boreniumkationen gebildet. Dennoch gelang mit der Anwendung des Boreniumkations $[(S)\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als Katalysator in der Hydrosilylierung von Acetophenon (**17i**) mit Triethylsilan die erfolgreiche Bildung des entsprechenden Silylethers (**77i**) (81% Ausbeute), wobei jedoch keine Enantioinduktion beobachtet wurde. Diese ersten Ergebnisse zeigen das Potenzial des Boreniumkations $[(S)\text{-48a}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ Si–H-Bindungen zu aktivieren, jedoch werden für eine vollständige Beurteilung der Eignung der Boreniumkationen als chirale Katalysatoren weitere Untersuchungen erforderlich sein. Der am Ende dieser Arbeit untersuchte Zinn-Bor-Austausch von Stannan (**S**)-**47** mit dem präformierten Boreniumkation $[\text{NHC}\cdot\text{BCl}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ stellt einen vielversprechenden Ausgangspunkt für weitere Forschungen dar.

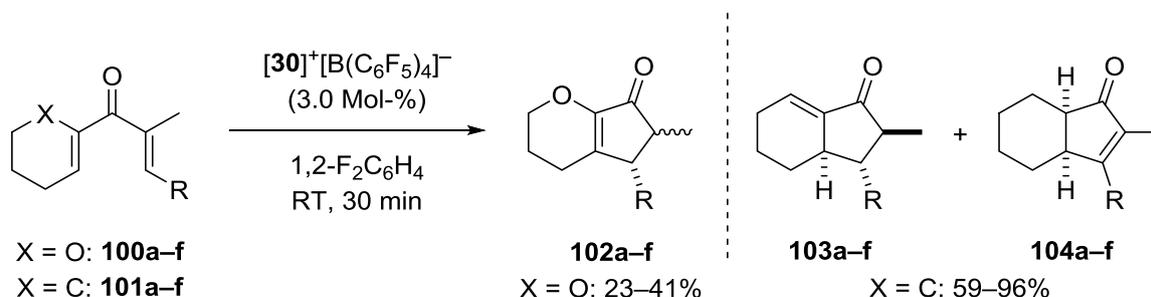
Neben der Entwicklung neuer axial chiraler Boreniumkationen war auch die Anwendung achiraler Phosphoniumkationen in Cyclisierungsreaktionen wie DIELS–ALDER- und NAZAROV-Reaktionen Gegenstand dieser Arbeit. In Zusammenarbeit mit der Gruppe um STEPHAN stellte sich in den ersten Untersuchungen das elektrophile Fluorophosphoniumkation $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ als geeigneter Katalysator für die DIELS–ALDER-Reaktion heraus. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden verschiedene acyclische und cyclische Dienophile **89a–h** mit Cyclohexa-1,3-dien (**88**) bzw. 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (**93**) umgesetzt (Gleichung 4.1). Dabei wurden die entsprechenden Cycloaddukte **90a–h** und **94a** in guten Ausbeuten (51–98%), hohen *endo*-Selektivitäten und hohen Diastereoselektivitäten (d.r. > 95:5) erhalten.



Gleichung 4.1: Phosphoniumkationvermittelte DIELS–ALDER-Reaktion der Chalkone **89a–h** mit den Dienen **88** und **93**.

Neben der DIELS–ALDER-Reaktion wurde auch die von Phosphoniumkation $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ katalysierte NAZAROV-Cyclisierung näher untersucht. Dabei wurden beim Ringschluss der alkoxy-substituierten Dienone **100a–f** die entsprechenden Cyclisierungsprodukte **102a–f** in geringen Ausbeuten (23–41%) und geringen Diastereoselektivitäten erhalten (Gleichung 4.2). Die phosphoniumkationvermittelte NAZAROV-Reaktion nicht aktivierter Dienone **101a–f** führte

zur Bildung zweier Regioisomere **103a–f** und **104a–f**, die in einer guten kombinierten Ausbeute (59–96%) sowie mit guten Regioselektivitäten erhalten wurden. Auch Divinylketon **105** mit einer elektronenziehenden Estergruppe in α -Position wurde mit Hilfe von $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ zum Cyclisierungsprodukt *trans*-**106** in moderater Ausbeute (60%) und hoher *trans*-Selektivität umgesetzt (nicht gezeigt).



Gleichung 4.2: NAZAROV-Cyclisierung der Divinylketone **100a–f** und **101a–f** unter Verwendung von Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$.

NMR-spektroskopische Untersuchungen der DIELS–ALDER-Reaktion zeigten bei der Reaktion auftretende Nebenreaktionen, wie die Oligomerisierung des Diens **88** und die Desoxygenierung des (*E*)-Chalkons (**89a**), die jeweils durch Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ vermittelt wurden. Auch bei der NAZAROV-Reaktion wurde die phosphoniumkationvermittelte Desoxygenierung des Divinylketons sowie des cyclisierten Produkts beobachtet. Allgemein ist aufgrund der auftretenden Desoxygenierung eine Bildung von Carbokationen oder anderen katalytisch aktiven Spezies nicht auszuschließen, welche ebenfalls die Cyclisierungen katalysieren können.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Alle luft- und/oder wasserempfindlichen Reaktionen wurden in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter einer Stickstoffatmosphäre (getrocknet mit KC-Trockenperlen® Orange und Trockenrohr gefüllt mit Phosphor(V)-oxid) oder in einer Glovebox des Typs MB-Labstar der Fa. *MBraun* unter einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in ein *i*-PrOH/KOH-Bad eingelegt, mit deionisiertem Wasser gespült, in einem wässrigen Zitronensäurebad neutralisiert, erneut mit deionisiertem Wasser gewaschen und über Nacht bei 120°C im Ofen getrocknet. Nach Reaktionen mit Übergangsmetallen wurden die Glasgeräte mit Königswasser (konz. wässrige HCl-Lösung und konz. wässrige HNO₃-Lösung im Verhältnis 3:1) gespült. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen beziehungsweise bei 120°C gelagerte Glasspritzen und Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Stickstoffgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder mit einem Eintauchkühler TC100E der Fa. *huber* oder in einem Ethanol-Trockeneisbad durchgeführt.

Lösungsmittel

Dichlormethan (CH₂Cl₂), *n*-Pentan, 1,2-Dichlorbenzol (1,2-Cl₂C₆H₄) und 1,2-Difluorbenzol (1,2-F₂C₆H₄) wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH₂ am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Diethylether (Et₂O), Tetrahydrofuran (THF) sowie 1,4-Dioxan wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. Toluol und *n*-Hexan wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Alternativ wurden Dichlormethan, *n*-Pentan und Benzol (C₆H₆) einer Lösungsmitteltrocknungsanlage des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Lösungsmittel zur Verwendung in der Glovebox wurden mittels drei „Freeze-Pump-Thaw“-Zyklen entgast und über thermisch aktiviertem Molekularsieb (4 Å) getrocknet. Für Reaktionen und Extraktionen wurde deionisiertes Wasser (H₂O) verwendet. Die zur Extraktion und Flashchromatographie verwendeten technischen Lösungsmittel Cyclohexan, *n*-Pentan, Essigsäureethylester, *tert*-Butylmethylether, Diethylether, Ethanol (EtOH) und Dichlormethan wurden zuvor unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destilliert.

Physikalische Daten

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

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) wurde auf mit Kieselgel 60 F254 beschichteten Aluminium- oder Glasplatten der Fa. *Merck KGaA* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach unterschiedlichen Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht ($\lambda = 254$ nm oder $\lambda = 336$ nm) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung aus $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ (100 g), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (4.00 g), und konzentrierter H_2SO_4 (100 mL), in H_2O (900 mL) und anschließendes Erhitzen mit einem Heißluftgebläse.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung aus KMnO_4 (3.0 g), K_2CO_3 (20 g) und KOH (0.30 g) in H_2O (300 mL) und anschließendes Erhitzen 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 \times h, A:B = a:b, gegebenenfalls Vorlauf, C, #n–m)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe der stationären 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* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.32 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0.25 μm), durchgeführt. Zur Analyse wurde die 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 bis 30 min.

Analytische Trennungen von Enantiomeren wurden mittels **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC) an einer analytischen HPLC-Anlage Series 1200 oder Infinity

1290 der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt und die Analyten mittels UV/Vis-Spektroskopie detektiert. Als chirale stationäre Phase wurde eingesetzt:

- Daicel Chiralcel OD-RH (Umkehrphase)

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 , CD_2Cl_2 , C_6D_6 und $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$. Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^1H -NMR Spektren auf die Resonanzlinie des im CDCl_3 enthaltenen CHCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm), des im CD_2Cl_2 enthaltenen CDHCl_2 ($\delta = 5.32$ ppm), des im C_6D_6 enthaltenen $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$ ($\delta = 7.16$ ppm) oder auf die Resonanzlinien des im $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_4$ enthaltenen $1,2\text{-Cl}_2\text{C}_6\text{D}_3\text{H}$ ($\delta = 6.94$ ppm) kalibriert. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind auf die jeweiligen Resonanzlinien des CDCl_3 ($\delta = 77.16$ ppm), des CD_2Cl_2 ($\delta = 53.84$ ppm) oder des C_6D_6 ($\delta = 128.06$ ppm) kalibriert.^[97] Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^1H -NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale) geräteintern referenziert.^[98] Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), sept (Septett), m (Multipllett) und m_c (zentrosymmetrisches Multipllett), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Breite Signale wurden durch „br“ gekennzeichnet und den Abkürzungen der Spinmultiplizitäten vorangestellt. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuordnung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren wie $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOESY, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC, $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC, $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -HMQC und $^{19}\text{F}/^{13}\text{C}$ -HMBC unterstützt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit Sternen (*, ** usw.) gekennzeichnet und können untereinander vertauscht werden. Diastereotope Wasserstoffatome wurden mit „A“ und „B“ bezeichnet, wobei „A“ für das hochfeld- und „B“ für das tieffeldverschobene Wasserstoffatom steht. Die Bezeichnung „Ar“ bezieht sich auf nicht näher zugeordnete Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems. Der Index „quart“ in der Auswertung der ^{13}C -NMR Spektren steht für „quartär“ und bezeichnet nicht weiter zugeordnete quartäre Kohlenstoffatome.

^[97] 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.

^[98] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.

Massenspektrometrie

Die **hochaufgelöste massenspektrometrischen Analysen (HRMS)** wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Exakte 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 in der Beschreibung der Experimente angegeben. **Niederaufgelöste Massenspektrometrie (MS)** wurde mit GC-MS Messungen 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 bis 30 min.

Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie)

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer des Typs Cary 630FT-IR der Fa. *Agilent* gemessen. Der Analyt wurde hierbei direkt mittels einer ATR-Einheit vermessen. In der Auswertung erfolgt die Angabe der Wellenzahlen [cm^{-1}] charakteristischer Banden und deren relativer Intensität, wobei für die Angabe der Bandenintensität die Abkürzungen w (schwach), m (mittel) und s (stark) verwendet wurden.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von der Abteilung für Kristallstrukturanalyse am *Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Hierbei wurde ein *Oxford Diffraction XCalibur* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem *Sapphir* CCD Detektor und graphitmonochromatischer Mo- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$) oder ein *Agilent SuperNova* Röntgendiffraktometer ausgestattet mit einem CCD Flächendetektor Atlas und graphitmonochromatischer Cu- K_{α} -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) verwendet. Geeignete Kristalle wurden mit Perfluorpolyalkylether-Öl auf einem Glasfaden befestigt und während der Messung auf 150 K gekühlt.

Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen und Diastereomerenverhältnissen

Enantiomerenüberschüsse (ee) wurden mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt. Die Diastereomerenverhältnisse (d.r.) wurden durch Integration basisliniengetrennter Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt.

Software

Die NMR-spektroskopischen Daten wurden mit dem Programm Topspin der Fa. *Bruker* ausgewertet. Die Aufnahme und Auswertung von GC-Daten erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Aufnahme und Analyse der GC-MS-Daten diente das Programm Enhanced ChemStation der Fa. *Agilent Technologies*. Das Programm Mass++ der Firmen *Shimadzu Corporation* und *Eisai Co., Ltd.* wurde zur Analyse von APCI-, EI- und ESI-Daten verwendet. Für die Aufnahme und Auswertung von IR-Spektren wurden die Programme Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die HPLC-Daten wurden mit dem Programm ChemStation der Fa. *Agilent Technologies* aufgenommen und ausgewertet. Die vorliegende Dissertation wurde mit dem Programm Microsoft Word Professional Plus 2016 der Fa. *Microsoft* geschrieben und die Schemata mit dem Programm ChemBioDraw der Fa. *CambridgeSoft* erstellt. Die Abbildungen von Molekülstrukturen nach Röntgenstrukturanalyse wurden mit dem Programm Mercury vom *Cambridge Crystallographic Data Centre* erstellt.

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt:

(*E*)-*N*-Benzyl-1-phenylethan-1-imin (**8g**)^[99], 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium-2-id (**56**)^[100], 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol-3-ium-2-id (**71**)^[101], Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorphenyl)borat^[102], (*E*)-1-(2-Methoxyphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on^[103,104], (*E*)-1-(Naphthalen-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on^[103,104], (*E*)-1-(Naphthalen-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on^[103,104], 1-Bromcyclohex-1-en^[105], (2*Z*,4*E*)-Ethyl-2-ethyliden-4-methyl-3-oxo-5-phenylpent-4-enoat (**105**)^[106], Tris(pentafluorphenyl)phosphanoxid (**96**)^[107] und Trichlor(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)borat^[65].

[99] B. W. Kettle, R. A. Flowers, II. *Org. Lett.* **2001**, 3, 2321–2324.

[100] S. J. Ryan, S. D. Schimler, D. C. Bland, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2015**, 17, 1866–1869.

[101] D. R. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2003**, 5, 63–65.

[102] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, 24, 4760–4773.

[103] Für eine allgemeine Synthesevorschrift, siehe: M. Rehan, S. Maity, L. K. Morya, K. Pal, P. Ghorai, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 7859–7863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 7728–7732.

[104] Für die analytischen Daten, siehe: P. Shaykhtudinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, 35, 2768–2771.

[105] D. P. Ojha, K. R. Prabhu, *Org. Lett.* **2015**, 17, 18–21.

[106] V. K. Aggarwal, A. J. Belfield, *Org. Lett.* **2003**, 5, 5075–5078.

[107] L. Song, J. Hu, J. Wang, X. Liu, Z. Zhen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, 7, 689–693.

Folgende Verbindungen wurden zur Verfügung gestellt:

(*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(4-(trifluoromethyl)phenyl)prop-2-en-1-on (**100c**), (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylprop-2-en-1-on (**100d**), (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-3-(furan-2-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (**100e**)^[94], (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on (**100f**)^[94] und (*E*)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-on (**101a**)^[94] wurden jeweils von L. SÜßE dargestellt. Natriumtetrakis(pentafluorphenyl)borat^[76] wurde von P. POMMERENING synthetisiert. Triphenylcarbenium-7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat^[108] wurde von Dr. Q. WU 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.

^[108] Q. Wu, Z.-W. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9317–9320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

Die Substrat- und Lösungsmittelmengen sowie Reaktionsdauern für die Durchführung der Reaktionen sind den jeweiligen Reaktionsvorschriften zu entnehmen. Die Allgemeinen Arbeitsvorschriften wurden in Ausnahmefällen geringfügig abgewandelt.

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Iminen und Ketonen mittels verschiedener Katalysatoren (AAV 1)

In einer Glovebox wird in einem Gewindeglass (2 mL) der entsprechende Katalysator (6.0 Mol-%) eingewogen und in CD_2Cl_2 (0.1 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird dann eine Lösung aus Acetophenon (1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) gegeben und anschließend eine Lösung aus Triethylsilan (1.0 Äquiv.) in CD_2Cl_2 (0.2 mL) zugetropft. Nach Rühren der Reaktion über eine bestimmte Zeit (Reaktionskontrolle mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach bestimmten Zeitintervallen) wird das Reaktionsgemisch mittels Flashchromatographie an Kieselgel mit *n*-Pentan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase aufgereinigt.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift der DIELS–ALDER-Reaktionen katalysiert durch elektrophile Phosphoniumkationen (AAV 2)

In einer Glovebox wird in einem Gewindeglass (2 mL) das entsprechende Dien (0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und das angegebene Dienophil (82 μmol , 1.0 Äquiv.) in 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.1 mL) gelöst. Zu diesem Reaktionsgemisch wird dann eine Lösung aus dem entsprechenden Phosphoniumkation (2.5 μmol , 3.0 Mol-%) in 1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.1 mL) gegeben. Nach Rühren der Reaktion für 24 h wird das Reaktionsgemisch direkt mittels Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan- oder *n*-Pentan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase aufgereinigt und liefert das jeweilige DIELS–ALDER-Produkt.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden (AAV 3)

Nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[92] wird bei 0°C zu einer Lösung aus dem angegebenen Aldehyd (27.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Methanol (5 mL) tropfenweise eine wässrige NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) gegeben. Zu diesem Reaktionsgemisch wird dann mittels Spritzenpumpe Propionaldehyd (32.4 mmol, 1.20 Äquiv.) über einen Zeitraum von 2–3 h bei Raumtemperatur zugetropft. Nach Rühren des Gemisches über Nacht bei

Raumtemperatur oder 45°C wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet und mit Essigsäureethylester (10 mL) verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird entweder mittels Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase oder mittels Destillation aufgereinigt.

2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Diallylalkoholen (AAV 4)

Nach einer modifizierten Vorschrift von TRAUNER^[93] und Mitarbeitern wird zu einer Lösung aus 3,4-Dihydro-2H-pyran oder 1-Bromcyclohex-1-en (11.3 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (2 mL) bei -78°C tropfenweise *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 12.3 mmol, 1.09 Äquiv.) gegeben. Nach Rühren der Reaktion für 30 min bei 0°C wird eine Lösung aus dem entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd (12.4 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (1 mL) bei -78°C hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird für weitere 2 h bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) beendet und mit *tert*-Butylmethylether (50 mL) verdünnt. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rückstandes mittels Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase liefert den jeweiligen Diallylalkohol.

2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Divinylketonen (AAV 5)

Nach einer modifizierten Vorschrift von RAWAL^[94] und Mitarbeitern wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung des entsprechenden Diallylalkohols (3.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (50 mL) und Pyridin (2 mL) portionsweise DESS-MARTIN-Periodinan (3.4 mmol, 1.1 Äquiv.) gegeben. Nach Rühren der Reaktionslösung für 2 h bei Raumtemperatur wird die Reaktion durch Zugabe von wässriger NaOH-Lösung (2M, 50 mL) beendet und für weitere 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird mittels Flashchromatographie an Kieselgel

mit Cyclohexan/Essigsäureethylester-Gemischen als mobile Phase aufgereinigt und liefert das jeweilige Divinylketon.

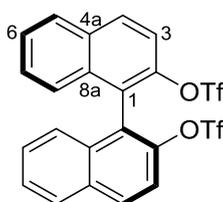
2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift der NAZAROV-Cyclisierung katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (AAV 6)

In einer Glovebox wird in einem Gewindeglass (2 mL) das entsprechende Divinylketon (0.082 mmol, 1.0 Äquiv.) in 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.1 mL) gelöst. Zu diesem Gemisch wird dann eine Lösung aus $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{PF}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (2.5 μmol , 3.0 Mol-%) in 1,2- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (0.1 mL) gegeben. Nach Rühren der Reaktion für 30 min wird die Reaktion durch Zugabe von *tert*-Butylmethylether beendet und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird mittels ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht und anschließend nach Zugabe von Kieselgel das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mittels Flashchromatographie an Kieselgel mit Cyclohexan/Dichlormethan- oder Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether-Gemischen als mobile Phase aufgereinigt.

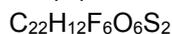
3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Darstellung und Charakterisierung der Borenumkationen [(S)-48]⁺

3.1.1 (S)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis(trifluoromethansulfonat) [(S)-49]



(S)-49



Zu einer Lösung aus (S)-BINOL (30.0 g, 105 mmol, 1.00 Äquiv.) und Pyridin (25.4 mL, 315 mmol, 3.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (250 mL) wurde bei 0°C über einen Zeitraum von 20 min Tf_2O (40.7 mL, 242 mmol, 2.30 Äquiv.) zugetropft und die Reaktionslösung 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Kieselgel wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand über Kieselgel mit einem Gemisch aus Cyclohexan/ CH_2Cl_2 (1:1) filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde die Titelverbindung (S)-49 (58.1 g, 105 mmol) als weißer Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

$R_f = 0.71$ (Cyclohexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1:1$).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 7.25$ (d, $^3J_{8,7} = 8.5$ Hz, 2H, H-8), 7.43 (mc, 2H, H-7), 7.61 (m, 2H, H-6), 7.65 (d, $^3J_{3,4} = 9.1$ Hz, 2H, H-3), 8.06 (d, $^3J_{5,6} = 8.3$ Hz, 2H, H-5), 8.20 (d, $^3J_{4,3} = 9.1$ Hz, 2H, H-4).

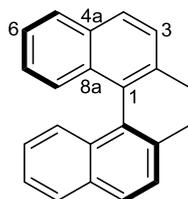
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 118.6$ (q, $^1J_{\text{C,F}} = 320$ Hz, 2C, CF_3), 119.6 (2C, C-3), 123.8 (2C, C-1), 127.0 (2C, C-8), 127.8 (2C, C-6), 128.4 (2C, C-7), 128.8 (2C, C-5), 132.5 (2C, C-4), 132.9 (2C, C-4a), 133.5 (2C, C-8a), 145.9 (2C, C-2).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -75.0$ (s, 6F, CF_3).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[109]

^[109] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, 4, 2096–2101.

3.1.2 (S)-2,2'-Dimethyl-1,1'-binaphthyl [(S)-50]



(S)-50



M = 282.39 g/mol

Zu einer Suspension aus thermisch und mechanisch aktivierter Magnesiumspäne (5.23 g, 218 mmol, 4.00 Äquiv.) in Et₂O (160 mL) wurde MeI (14.0 mL, 223 mmol, 4.10 Äquiv.) so zugetropft, dass das Reaktionsgemisch leicht siedete. Nach vollständigem Auflösen des Magnesiums wurde die Lösung bei 0°C tropfenweise zu einer Suspension aus Bitriflat (S)-49 (30.0 g, 54.5 mmol, 1.00 Äquiv.) und (dppp)NiCl₂ (2.07 g, 3.82 mmol, 7.00 Mol-%) in Et₂O (100 mL) gegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von halbkonzentrierter wässriger HCl-Lösung (160 mL, 18.5%ig) beendet. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit wässriger HCl-Lösung (1M, 3 × 100 mL) sowie mit gesättigter wässriger NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Zugabe von Kieselgel wurde das Lösungsmittel unter verminderten Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 8 cm, Cyclohexan, 50 mL, #4–34) aufgereinigt und die Titelverbindung (S)-50 (14.3 g, 50.6 mmol, 93%) als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.23 (Cyclohexan).

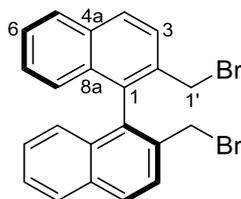
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 2.05 (s, 6H, -CH₃), 7.03 (d, ³J_{8,7} = 8.7 Hz, 2H, H-8), 7.22 (m_c, 2H, H-7), 7.41 (m_c, 2H, H-6), 7.55 (d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.90–7.94 (m, 4H, H-4, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 20.1 (2C, -CH₃), 125.3 (2C, C-6), 125.8 (2C, C-8), 126.5 (2C, C-7), 127.8 (2C, C-4), 128.4 (2C, C-5), 129.2 (2C, C-3), 132.7 (2C, C-4a), 133.2 (2C, C-8a), 134.8 (2C, C-2), 135.5 (2C, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[110]

^[110] P. C. B. Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1543–1546.

3.1.3 (S)-2,2'-Bis(bromomethyl)-1,1'-binaphthyl [(S)-51]



(S)-51

$C_{22}H_{16}Br_2$

$M = 440.18 \text{ g/mol}$

Ein Gemisch aus (S)-**50** (9.00 g, 31.9 mmol, 1.00 Äquiv.), *N*-Bromsuccinimid (12.5 g, 70.2 mmol, 2.20 Äquiv.) und Dibenzoylperoxid (770 mg, 3.19 mmol, 0.100 Äquiv.) in zuvor entgastem CCl_4 (90 mL) wurde bei $77^\circ C$ für 4.5 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von H_2O (80 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Essigsäureethylester ($3 \times 80 \text{ mL}$) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Zugabe von Kieselgel wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Flashchromatographie an Kieselgel (9.0 \times 11 cm, Cyclohexan: $CH_2Cl_2 = 40:1$, 1.6 L Vorlauf, 50 mL, #44–102) aufgereinigt. Die Titelverbindung (S)-**51** (7.78 g, 17.7 mmol, 55%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

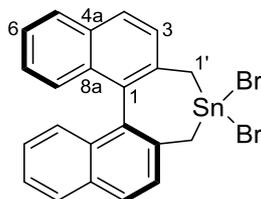
$R_f = 0.25$ (Cyclohexan: $CH_2Cl_2 = 40:1$).

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 4.29$ (s, 4H, H-1'), 7.06 (m_c , 2H, H-8), 7.28 (m_c , 2H, H-7), 7.51 (m_c , 2H, H-6), 7.78 (d, $^3J_{3,4} = 8.6 \text{ Hz}$, 2H, H-3), 7.97 (d, $^3J_{5,6} = 8.2 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 8.06 (d, $^3J_{4,3} = 8.6 \text{ Hz}$, 2H, H-4).

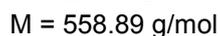
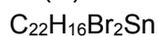
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 33.1$ (2C, C-1'), 127.1 (2C, C-8), 127.2 (4C, C-6, C-7), 128.2 (2C, C-3), 128.5 (2C, C-5), 129.7 (2C, C-4), 132.9 (2C, C-8a), 133.8 (2C, C-4a), 134.5 (2C, C-2), 134.7 (2C, C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[110]

3.1.4 (S)-4,4-Dibrom-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]stannepin [(S)-52]



(S)-52



In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurde Zinnpulver (21.2 g, 179 mmol, 10.0 Äquiv.) in zuvor entgastem Toluol (125 mL) suspendiert und für 2.5 h mittels Ultraschallbad aktiviert. Zu dieser Suspension wurde anschließend eine Lösung aus Dibromid (S)-51 (7.88 g, 17.9 mmol, 1.00 Äquiv.), zuvor entgastem Toluol (125 mL) und H₂O (2 Tropfen) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h bei 110°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mittels Glasfritte (Pore 4) filtriert und mit Toluol (70 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die Titelverbindung (S)-52 (9.51 g, 17.0 mmol, 95%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.97 (d, ²J_{1'A,1'B} = 11.4 Hz, 2H, H-1'A), 3.28 (d, ²J_{1'B,1'A} = 11.4 Hz, 2H, H-1'B), 7.02 (d, ³J_{8,7} = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.22–7.26 (m, 2H, H-7), 7.44 (m_c, 2H, H-6), 7.54 (d, ³J_{3,4} = 8.5 Hz, 2H, H-3), 7.92 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.95 (d, ³J_{4,3} = 8.5 Hz, 2H, H-4).

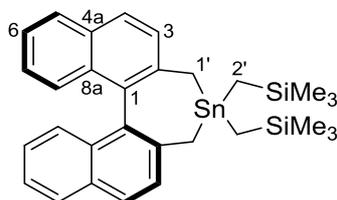
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 29.5 (2C, C-1'), 125.9 (2C, C-6), 126.3 (2C, C-8), 127.0 (2C, C-7), 127.1 (2C, C-3), 128.4 (2C, C-5), 129.7 (2C, C-4), 132.5 (2C, C-4a), 132.6 (2C, C_{quart}), 133.0 (4C, C_{quart}).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (187 MHz, CDCl₃): δ/ppm = –10.4.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[111]

^[111] D. Nanni, D. P. Curran, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 2417–2422.

3.1.5 (S)-((4,5-Dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]stannepin-4,4-diyl)bis(methylen))-bis(trimethylsilan) [(S)-47]



(S)-47

C₃₀H₃₈Si₂Sn

M = 573.51 g/mol

Zu einer Suspension aus Dihydrostannepin (S)-**52** (4.00 g, 7.20 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et₂O (40 mL) wurde bei –78°C langsam tropfenweise Me₃SiCH₂Li (1.0M in *n*-Pentan, 14.4 mL, 14.4 mmol, 2.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde dann für 1 h bei –78°C und für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Verdünnung der Reaktion mit CH₂Cl₂ (20 mL) wurde Kieselgel hinzugegeben und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan, 200 mL Vorlauf, 30 mL, #17–63) aufgereinigt und die Titelverbindung (S)-**47** (1.79 g, 3.12 mmol, 43%) als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.28 (Cyclohexan).

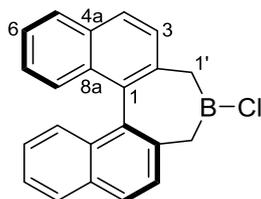
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –0.09 (s, 18H, –Si(CH₃)₃), –0.06 (s, 4H, H-2'), 1.99 (d, ²J_{1'A,1'B} = 10.9 Hz, 2H, H-1'A), 2.26 (d, ²J_{1'B,1'A} = 10.9 Hz, 2H, H-1'B), 6.96 (d, ³J_{8,7} = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.15 (m_c, 2H, H-7), 7.32 (m_c, 2H, H-6), 7.44 (d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.84 (d, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, 2H, H-4), 7.87 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 2H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –2.3 (2C, C-2'), 1.6 (6C, –Si(CH₃)₃), 21.2 (2C, C-1'), 124.3 (2C, C-6), 126.0 (2C, C-8), 126.1 (2C, C-7), 127.6 (2C, C-3), 128.1 (2C, C-4), 128.3 (2C, C-5), 131.4 (2C, C-1), 131.8 (2C, C-4a), 133.5 (2C, C-8a), 139.1 (2C, C-2).

¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (187 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 90.1.

²⁹Si{¹H}-DEPT-NMR (99 MHz, CD₂Cl₂, optimiert auf J = 7 Hz): δ/ppm = 2.3.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[34]

3.1.6 (S)-4-Chlor-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin [(S)-53]**(S)-53**C₂₂H₁₆BCl

M = 326.63 g/mol

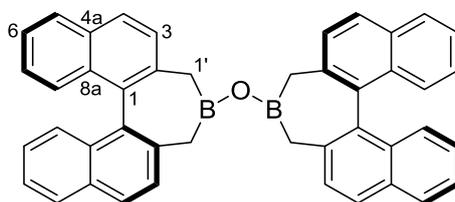
In einer Glovebox wurde Dihydrostannepin (S)-47 (0.40 g, 0.70 mmol, 1.0 Äquiv.) in ein Schlenkrohr eingewogen und in Benzol (1.5 mL) gelöst. Außerhalb der Glovebox wurde dann zu dieser Lösung unter Rühren BCl₃ (1M in Heptan, 0.98 mL, 0.98 mmol, 1.4 Äquiv.) langsam zugetropft. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur für 23 h gerührt und in der Glovebox über Watte filtriert. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt. Der gelbe, ölige Rückstand wurde 4 Tage am Hochvakuum eingeengt bis sich vereinzelt Kristalle bildeten, welche mit *n*-Pentan (3 × 0.2 mL) gewaschen wurden. Nach mehrmaligem Einengen der Lösung und waschen der jeweiligen Kristalle mit *n*-Pentan konnte die Titelverbindung (S)-53 (80 mg, 0.24 mmol, 34%) als farblose Kristalle erhalten werden. Diese Darstellungsmethode war nicht reproduzierbar.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 2.54 (s, 4H, H-1'), 6.93 (m_c, 2H, H-7), 7.14–7.19 (m, 4H, H-3, H-6), 7.37 (d, ³J_{8,7} = 8.6 Hz, 2H, H-8), 7.64 (d, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, 2H, H-4), 7.69 (d, ³J_{5,6} = 8.3 Hz, 2H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 36.7–37.0 (m, 2C, C-1'), 125.4 (2C, C-6), 126.4 (2C, C-7), 127.5 (2C, C-8), 128.5 (4C, C-3, C-5), 128.8 (2C, C-4), 133.0 (2C, C-4a), 133.3 (2C, C-8a), 133.7 (2C, C-1), 134.5 (2C, C-2).

¹¹B-NMR (161 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 70.0 (br s).

NMR-spektroskopische Daten für das Hydrolyseprodukt (*S,S*)-**68**: (1*bS*)-4-((3,5-Dihydro-4*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin-4-yl)oxy)-4,5-dihydro-3*H*-dinaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin:



(*S,S*)-68

$C_{44}H_{32}B_2O$

$M = 598.36 \text{ g/mol}$

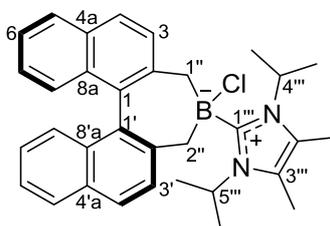
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 2.05$ (d, $^2J_{1'A,1'B} = 14.8 \text{ Hz}$, 4H, H-1'A), 2.38 (d, $^2J_{1'B,1'A} = 14.8 \text{ Hz}$, 4H, H-1'B), 6.97 (m_c, 4H, H-7), 7.19 (m_c, 4H, H-6), 7.35 (d, $^3J_{3,4} = 8.4 \text{ Hz}$, 4H, H-3), 7.46 (d, $^3J_{8,7} = 8.6 \text{ Hz}$, 4H, H-8), 7.79 (m_c, 8H, H-4, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 31.5\text{--}31.8$ (m, 4C, C-1'), 125.0 (4C, C-6), 126.4 (4C, C-7), 127.5 (4C, C-8), 128.3 (4C, C-3), 128.5 (4C, C-4)*, 128.6 (4C, C-5)*, 132.8 (4C, C-4a), 133.0 (4C, C-1), 133.5 (4C, C-8a), 136.5 (4C, C-2).

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 53.7$ (br s).

Ein für die röntgenographische Charakterisierung geeigneter Einkristall wurde mittels Kristallisation aus einem Benzol/*n*-Pentan Lösungsmittelgemisch erhalten (siehe Anhang S. 171).

3.1.7 (S)-4-Chlor-4-(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)-4,5-dihydro-3*H*-binaphtho[2,1-*c*:1',2'-*e*]borepin-4-uid [(S)-54a]



(S)-54a

C₃₃H₃₆BClN₂

M = 506.93 g/mol

In einer Glovebox wurde zu einer Lösung aus Dihydroborepin (S)-53 (50 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) in Benzol (1 mL) der freie NHC-Ligand 56 (28 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17.5 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Watte filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ gelöst und mit *n*-Pentan überschichtet. Die gebildeten Kristalle wurden mit *n*-Pentan gewaschen und lieferten die Titelverbindung (S)-54a (63 mg, 0.12 mmol, 80%) als kristallinen farblosen Feststoff. Ein für die röntgenographische Charakterisierung geeigneter Einkristall wurde mittels Kristallisation aus einem CH₂Cl₂/*n*-Pentan Lösungsmittelgemisch erhalten (siehe Anhang S. 163).

NMR-spektroskopische Daten in C₆D₆:

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.76 (d, ³J_{CH₃,4''} = 7.0 Hz, 6H, 4''-CH₃), 0.94 (d, ³J_{CH₃,5''} = 7.1 Hz, 6H, 5''-CH₃), 1.46 (s, 6H, 2''-CH₃, 3''-CH₃), 2.41 (d, ²J_{1''A,1''B} = 12.1 Hz, 1H, H-1''A), 2.58 (m_c, 2H, H-2''), 2.78 (d, ²J_{1''B,1''A} = 12.1 Hz, 1H, H-1''B), 5.51 (sept, ³J_{CH,CH₃} = 7.1 Hz, 2H, H-4''', H-5'''), 7.03–7.12 (m, 3H, H-3, H-7, H-7'), 7.19–7.28 (m, 2H, H-6, H-6'), 7.66 (d, ³J_{4,3} = 8.2 Hz, 1H, H-4), 7.75–7.80 (m, 2H, H-5, H-8'), 7.82–7.88 (m, 2H, H-8, H-5'), 7.94 (d, ³J_{4',3'} = 8.2 Hz, 1H, H-4'), 8.20 (d, ³J_{3',4'} = 8.3 Hz, 1H, H-3').

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 10.4 (2C, 2''-CH₃, 3''-CH₃), 21.0 (2C, 5''-CH₃), 21.2 (2C, 4''-CH₃), 36.1–36.8 (m, 2C, C-1'', C-2''), 49.5 (2C, C-4''', C-5'''), 123.9 (C-6'), 124.0 (C-6), 125.4 (C-7'), 125.6 (2C, C-2''', C-3'''), 125.9 (C-7), 126.8 (C-4), 127.1 (2C, C-3, C-4'), 127.3 (C-8'), 127.8 (C-8), 128.3 (C-5), 128.8 (C-5'), 130.7 (C-3'), 132.3 (C-4a), 132.7 (C-4'a), 132.9 (C-1'), 133.1 (C-8'a), 133.2 (C-8a), 133.8 (C-1), 143.8 (C-2'), 144.9 (C-2), 162.2 (C-1'''). Das Signal für C-1''' wurde mittels ¹³C/¹H-HMBC-NMR (101/400 MHz, C₆D₆) detektiert.

¹¹B-NMR (128 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.8 (s).

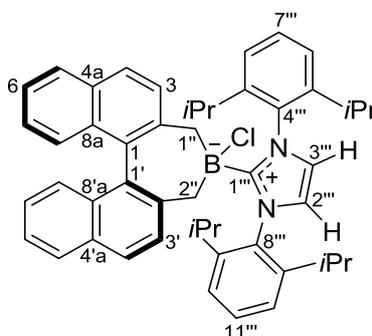
NMR-spektroskopische Daten in CD₂Cl₂:

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.14 (d, ³J_{CH₃,5'''} = 6.9 Hz, 6H, 5'''-CH₃), 1.54 (d, ³J_{CH₃,4'''} = 7.1 Hz, 6H, 4'''-CH₃), 2.02 (d, ²J_{1''A,1''B} = 12.2 Hz, 1H, H-1''A), 2.17–2.21 (m, 2H, H-2''), 2.23 (d, ²J_{1''B,1''A} = 12.2 Hz, 1H, H-1''B), 2.28 (s, 6H, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 5.48 (sept, ³J_{CH,CH₃} = 7.0 Hz, 2H, H-4''', H-5'''), 6.97 (d, ³J_{3,4} = 8.3 Hz, 1H, H-3), 7.15–7.20 (m, 2H, H-7, H-7'), 7.25–7.37 (m, 4H, H-6, H-8, H-6', H-8'), 7.60 (d, ³J_{3',4'} = 8.3 Hz, 1H, H-3'), 7.63 (d, ³J_{4,3} = 8.3 Hz, 1H, H-4), 7.82 (m_c, 2H, H-4', H-5'), 7.91 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 1H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 11.2 (2C, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 21.6 (2C, 5'''-CH₃), 21.7 (2C, 4'''-CH₃), 35.1–36.4 (m, 2C, C-1'', C-2''), 49.8 (2C, C-4''', C-5'''), 123.8 (2C, C-6, C-8)*, 125.1 (C-7), 125.4 (C-7'), 126.3 (C-4'), 126.5 (2C, C-2''', C-3'''), 126.7 (C-6'), 127.0 (2C, C-4, C-8')*, 127.2 (C-3), 128.3 (C-5'), 128.5 (C-5), 130.2 (C-3'), 132.0 (2C, C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 132.6 (C_{quart}), 132.7 (C_{quart}), 132.8 (C_{quart}), 143.6 (C-2'), 144.5 (C-2), 160.7 (C-1'''). Das Signal für C-1''' wurde mittels ¹H/¹³C-HMBC-NMR (400/101 MHz, CD₂Cl₂) detektiert.

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 2.1 (s).

3.1.8 (S)-4-(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-yl)-4-chlor-4,5-dihydro-3H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin-4-uid [(S)-54b]



(S)-**54b**

C₄₉H₅₂BClN₂

M = 715.23 g/mol

In einer Glovebox wurde zu einer Lösung aus Dihydroborepin (S)-**53** (20.0 mg, 61.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in Benzol (1 mL) der freie NHC-Ligand **71** (24.0 mg, 61.0 μmol, 1.00 Äquiv.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur gerührt und der ausgefallene weiße Feststoff über Watte abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff in CH₂Cl₂ gelöst und das Lösungsmittel am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt, wobei die Titelverbindung (S)-**54b** (42.6 mg, 59.6 μmol, 98%) als weißer Feststoff erhalten wurde. Ein für die röntgenographische

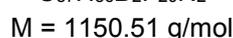
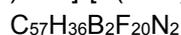
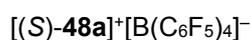
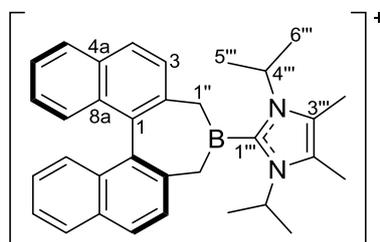
Charakterisierung geeigneter Einkristall wurde mittels Kristallisation aus einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Pentan Lösungsmittelgemisch erhalten (siehe Anhang S. 165).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 0.74$ (m_c , 6H, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.03 (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, 6H, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (d, $^2J_{2''\text{A},2''\text{B}} = 11.7$ Hz, 1H, H-2''A), 1.23 (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, 6H, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.27 (d, $^2J_{2''\text{B},2''\text{A}} = 11.5$ Hz, 1H, H-2''B), 1.53 (d, $^2J_{1''\text{A},1''\text{B}} = 13.2$ Hz, 1H, H-1''A), 1.61 (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.7$ Hz, 6H, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.02 (d, $^2J_{1''\text{B},1''\text{A}} = 13.3$ Hz, 1H, H-1''B), 2.50 (m_c , 2H, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.02 (sept, $^3J_{\text{CH},\text{CH}_3} = 6.8$ Hz, 2H, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.97–7.03 (m, 2H, H-7', H-8'), 7.03–7.09 (m, 2H, H-7, H-8), 7.10 (m_c , 2H, H-2''', H-3'''), 7.12–7.17 (m, 4H, H-3, H-3', NHC-H-Ar), 7.22 (m_c , 1H, H-6'), 7.27 (m_c , 1H, H-6), 7.39 (m_c , 2H, NHC-H-Ar), 7.47 (m_c , 2H, NHC-H-Ar), 7.62 (d, $^3J_{4',3'} = 8.4$ Hz, 1H, H-4'), 7.72 (d, $^3J_{4,3} = 8.3$ Hz, 1H, H-4), 7.77 (d, $^3J_{5',6'} = 8.2$ Hz, 1H, H-5'), 7.81 (d, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, 1H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 21.9$ (2C, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 23.0 (2C, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.3 (2C, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 26.5 (2C, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.5 (2C, $5''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 29.7 (2C, $9''''\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.1–33.5 (m, 2C, C-1'', C-2''), 123.4 (C-6'), 123.7 (C-6), 124.3 (2C, NHC-C-Ar), 124.4 (2C, NHC-C-Ar), 124.7 (C-Ar), 125.0 (C-7')*, 125.3 (2C, C-2''', C-3'''), 125.6 (C-4'), 126.7 (C-8')*, 127.0 (C-7)**, 127.1 (C-3)**, 127.3 (C-4), 128.1 (C-5), 128.2 (C-5'), 130.7 (C-3'), 131.1 (2C, NHC-C-Ar), 131.7 (2C, C_{quart}), 132.1 (C_{quart}), 132.3 (C_{quart}), 133.0 (C_{quart}), 133.3 (C-1), 135.2 (2C, NHC- C_{quart}), 143.8 (C-2'), 144.3 (C-2), 145.7 (2C, NHC- C_{quart}), 146.7 (2C, NHC- C_{quart}), 167.4 (C-1'''). Das Signal für C-1''' wurde mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR (400/101 MHz, CD_2Cl_2) detektiert.

$^{11}\text{B-NMR}$ (161 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 1.4$ (s).

3.1.9 [(S)-2-(3,5-Dihydrodinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin-4-yl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-id][tetrakis(pentafluorophenyl)borat] [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻



Methode A: Chloridabstraktion mittels Silyliumion [Et₃Si]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻:

In einer Glovebox wurde zu einer Suspension aus Tritylsalz [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (44.0 mg, 48.0 μmol, 1.10 Äquiv.) in C₆D₆ (0.1 mL) eine Lösung aus Triethylsilan (6.00 mg, 53.0 μmol, 1.20 Äquiv.) in C₆D₆ (0.1 mL) gegeben und für 5 min gerührt. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase jeweils mit C₆D₆ (3 x 0.1 mL) gewaschen. Anschließend wurde diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus Vorstufe (S)-**54a** (22.5 mg, 44.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in C₆D₆ (0.4 mL) gegeben und bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase mit C₆D₆ (2 x 0.1 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der unteren Phase wurde am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt und anschließend in CD₂Cl₂ NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung von [(S)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ sowie die Hydrolyseprodukte (S)-**73** und [(S)-**74**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ im Verhältnis von 80:10:10.

Methode B: Chloridabstraktion mittels [Na]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻:

In einer Glovebox wurde zu einer Lösung aus Vorstufe (S)-**54a** (12.5 mg, 11.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.5 mL) eine Suspension aus [Na]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (9.10 mg, 13.0 μmol, 1.20 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.2 mL) gegeben und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Reaktion über einen PTFE-Spritzenfilter filtriert und NMR-spektroskopisch untersucht. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Bildung von [(S)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ sowie die Hydrolyseprodukte (S)-**73** und [(S)-**74**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ im Verhältnis von 36:32:32.

Methode C: Aus Stannan (S)-47 und Boreniumkation [78]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻:

In einer Glovebox wurde zu einer Lösung aus Stannan (S)-47 (12.6 mg, 22.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.2 mL) eine Lösung aus [78]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (20.5 mg, 22.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.4 mL) gegeben und für 66 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel am Hochvakuum (10⁻² mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt und der Rückstand in C₆D₆ (0.4 mL) aufgenommen. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase mit C₆D₆ (3 × 0.1 mL) gewaschen. Eine NMR-spektroskopische Untersuchung der unteren Phase zeigte, dass das Boreniumkation [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ erfolgreich von dem nicht umgesetzten Stannan (S)-47 und den Nebenprodukten getrennt werden konnte.

Analytische Daten für [(S)-48a]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻:

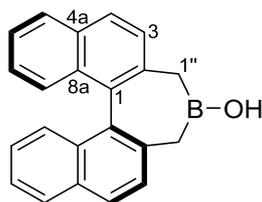
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.21 (d, ³J_{5^{'''},4^{'''}} = 7.0 Hz, 6H, H-5^{'''}), 1.38 (d, ³J_{6^{'''},4^{'''}} = 7.0 Hz, 6H, H-6^{'''}), 2.28 (s, 6H, H-2^{'''}, H-3^{'''}), 3.02 (s, 4H, H-1^{''}), 3.59 (sept, ³J_{4^{'''},CH₃} = 7.0 Hz, 2H, H-4^{'''}), 7.15–7.19 (m, 2H, H-8), 7.29 (m_c, 2H, H-7), 7.42 (d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.53 (m_c, 2H, H-6), 7.97 (m_c, 2H, H-5), 8.00 (d, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, 2H, H-4).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 10.5 (2C, C-2^{'''}, C-3^{'''}), 22.2 (2C, C-5^{'''}), 22.5 (2C, C-6^{'''}), 35.8 (br s, 2C, C-1^{''}), 53.6 (2C, C-4^{'''}), 127.2 (2C, C-6), 127.4 (2C, C-7)*, 127.5 (2C, C-8)*, 127.9 (2C, C-2), 128.8 (2C, C-5), 129.2 (2C, C-3), 129.9 (2C, C-2^{'''}, C-3^{'''}), 130.8 (2C, C-4), 132.7 (2C, C-8a), 133.5 (2C, C-4a), 137.5 (2C, C-1), 147.4 (br s, C-1^{'''}). Die ¹³C-Signale des [B(C₆F₅)₄]⁻ Anions konnten nicht detektiert werden.

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.7 ([B(C₆F₅)₄]⁻), 49.8 (br s, [R₂B-NHC]⁺).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.6 (m_c, 8F, *m*-C₆F₅), -163.7 (t, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, 4F, *p*-C₆F₅), -133.1 (m_c, 8F, *o*-C₆F₅).

NMR-spektroskopische Daten für das Hydrolyseprodukt (S)-73: (S)-3,5-Dihydro-4H-dinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin-4-ol:



(S)-73

C₂₂H₁₇BO

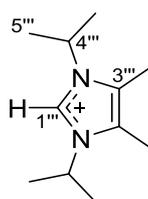
M = 308.19 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 2.26 (d, ²J_{1''A,1''B} = 14.6 Hz, 2H, H-1''A), 2.41 (d, ²J_{1''B,1''A} = 14.6 Hz, 2H, H-1''B), 5.77 (br s, 1H, B-OH), 7.10–7.18 (m, 4H, H-7, H-8), 7.36 (m_c, 2H, H-6), 7.44 (d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2H, H-3), 7.85 (d, ³J_{4,3} = 8.4 Hz, 2H, H-4), 7.89 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 2H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 30.6 (2C, C-1''), 124.7 (2C, C-6), 125.9 (2C, C-7), 127.1 (2C, C-8), 128.2 (2C, C-3)*, 128.4 (4C, C-4, C-5)*, 132.4 (4C, C_{quart}), 133.1 (2C, C_{quart}), 137.6 (2C, C_{quart}).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 54.8 (br s).

NMR-spektroskopische Daten für das Hydrolyseprodukt [74]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻: [1,3-Diisopropyl-4,5-dimethyl-1H-imidazol-3-ium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat]:

[B(C₆F₅)₄]⁻[74]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻C₃₅H₂₁BF₂₀N₂

M = 860.34 g/mol

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.53 (d, ³J_{CH₃,4'''} = 6.7 Hz, 12H, H-5'''), 2.27 (s, 6H, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 4.44 (sept, ³J_{4''',5'''} = 6.7 Hz, 2H, H-4'''), 7.96 (s, 1H, H-1''').

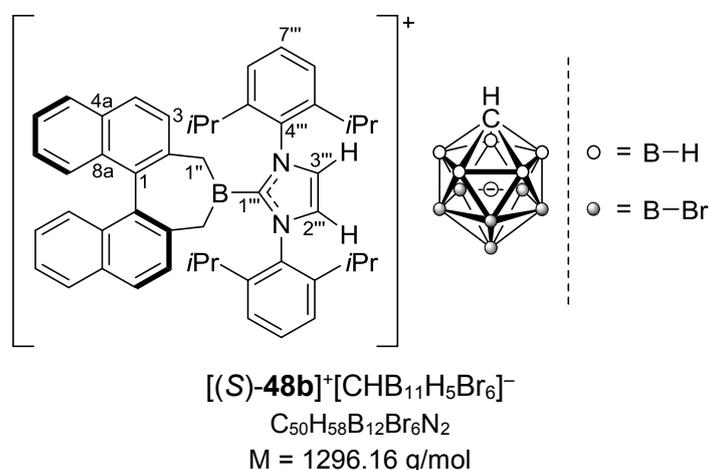
¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 8.7 (2C, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 22.8 (4C, C-5'''), 51.4 (2C, C-4'''), 127.4 (C-1'''), 136.9 (dm, ¹J_{C,F} = 242 Hz, 8C, B(*m*-C₆F₅)), 138.7 (dm, ¹J_{C,F} = 242 Hz,

4C, B(*p*-C₆F₅)), 148.6 (dm, ¹J_{C,F} = 237 Hz, 8C, B(*o*-C₆F₅)). Die quartären *i*-C₆F₅ sowie C-3''' und C-2''' konnten nicht detektiert werden.

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.7 (s).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.7 (m_c, 8F, *m*-C₆F₅), -163.8 (t, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, 4F, *p*-C₆F₅), -133.1 (m_c, 8F, *o*-C₆F₅).

3.1.10 [(S)-2-(3,5-Dihydrodinaphtho[2,1-c:1',2'-e]borepin-4-yl)-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,3-dihydro-1H-imidazol-2-ylid][7,8,9,10,11,12-hexabromcarborat] ([[(S)-48b]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻])



In einer Glovebox wurde zu einer Suspension aus [Ph₃C]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ (12 mg, 14 μmol, 1.0 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) eine Lösung aus Triethylsilan (3.3 mg, 28 μmol, 2.0 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) gegeben und für 45 min gerührt, wobei ein Farbumschlag von gelb zu farblos stattfand. Anschließend wurde zu diesem Reaktionsgemisch eine Suspension aus (S)-**54b** (10 mg, 14 μmol, 1.0 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) gegeben, was einen Farbumschlag von farblos zu gelb hervorrief. Nach Rühren der Reaktion für 22 h wurden alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt und der Rückstand ohne weitere Aufreinigung für die Testkatalyse verwendet.

NMR-spektroskopische Daten in C₆D₆:

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 0.66 (d, ³J_{CH₃,CH} = 6.8 Hz, 6H, 5'''-CH(CH₃)₂), 0.72 (d, ³J_{CH₃,CH} = 6.8 Hz, 6H, 5'''-CH(CH₃)₂), 1.12 (dd, ³J_{CH₃,CH} = 6.8 Hz, ⁴J_{CH₃,CH} = 2.4 Hz, 12H, 5'''-CH(CH₃)₂), 1.93 (br s, 1H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 2.10 (d, ²J_{1''A,1''B} = 15.5 Hz, 2H, H-1''A), 2.18 (m_c, 4H, 5'''-CH(CH₃)₂), 2.34 (d, ²J_{1''B,1''A} = 15.5, 2H, H-1''B), ~2.5–3.5 (br m, 5H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 6.32 (d, ³J_{3,4} = 8.4 Hz, 2H, H-3), 6.83–6.89 (m, 4H, H-7, H-6'''), 7.04–7.06 (m, 2H, H-6'''), 7.09–

7.14 (m, 2H, H-6), 7.20–7.24 (m, 2H, H-8), 7.24–7.28 (m, 2H, H-7^{'''}), 7.60 (d, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, 2H, H-4), 7.69 (d, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, 2H, H-5), 8.12 (s, 2H, H-2^{'''}, H-3^{'''}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 23.1$ (2C, 5^{'''}-iPr-CH₃), 23.4 (2C, 5^{'''}-iPr-CH₃), 25.4 (2C, 5^{'''}-iPr-CH₃), 25.5 (2C, 5^{'''}-iPr-CH₃), 29.5 (2C, 5^{'''}-iPr-CH), 29.7 (2C, 5^{'''}-iPr-CH), 36.9 (2C, C-1^{''}), 41.8 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 125.6 (2C, C-6)*, 125.8 (2C, C-6^{'''})*, 125.9 (2C, C-6^{'''})*, 126.9 (2C, C-7), 127.1 (2C, C-3)**, 127.2 (2C, C-8)**, 128.4 (2C, C-5), 128.7 (2C, C-4), 131.2 (2C, C-2^{'''}, C-3^{'''}), 131.7 (2C, C-4^{'''}), 132.8 (2C, C-7^{'''}), 132.9 (2C, C_{quart}), 133.0 (2C, C_{quart}), 133.1 (2C, C_{quart}), 135.0 (2C, C_{quart}), 144.5 (2C, C-5^{'''}), 144.6 (2C, C-5^{'''}), 148.4 (C-1^{''}).

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -19.7$ (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(2–6)), -9.1 (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(7–11)), -0.9 (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(12)). Das ^{11}B -NMR-Signal des Kations konnte nicht detektiert werden.

NMR-spektroskopische Daten in CD₂Cl₂:

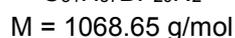
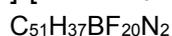
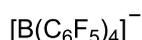
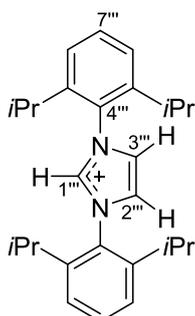
^1H -NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 1.04$ (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, 6H, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 1.06 (d, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, 6H, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 1.28 (dd, $^3J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 6.8$ Hz, $^4J_{\text{CH}_3,\text{CH}} = 2.0$ Hz, 12H, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), ~ 1.6 – 3.1 (br m, 5H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 2.22 (d, $^2J_{1''\text{A},1''\text{B}} = 15.6$ Hz, 2H, H-1^{''A}), 2.34 (mc, 4H, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 2.46 (d, $^2J_{1''\text{B},1''\text{A}} = 15.6$ Hz, 2H, H-1^{''B}), 2.59 (br s, 1H, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 6.33 (d, $^3J_{3,4} = 8.4$ Hz, 2H, H-3), 7.00 (d, $^3J_{8,7} = 8.6$ Hz, 2H, H-8), 7.11–7.16 (m, 2H, H-7), 7.39 (mc, 2H, H-6), 7.47 (mc, 2H, H-6^{'''}), 7.54 (mc, 2H, H-6^{'''}), 7.70 (d, $^3J_{4,3} = 8.4$ Hz, 2H, H-4), 7.79 (mc, 2H, H-7^{'''}), 7.85 (d, $^3J_{5,6} = 8.2$ Hz, 2H, H-5), 7.94 (s, 2H, H-2^{'''}, H-3^{'''}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = 23.2$ (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 23.5 (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 25.7 (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 25.8 (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 29.8 (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 30.0 (2C, 5^{'''}-CH(CH₃)₂), 37.1–37.4 (m, 2C, C-1^{''}), 41.8 ([CHB₁₁H₅Br₆]⁻), 125.8 (2C, C-6), 126.2 (2C, C-6^{'''}), 126.3 (2C, C-6^{'''}), 126.6 (2C, C-7), 127.0 (2C, C-8), 127.2 (2C, C-3), 128.6 (2C, C-5), 128.7 (2C, C-4), 129.8 (2C, C-2^{'''}, C-3^{'''}), 131.7 (2C, C-4^{'''}), 132.8 (2C, C-8a), 133.0 (4C, C-1, C-4a), 133.5 (2C, C-7^{'''}), 134.9 (2C, C-2), 144.9 (2C, C-5^{'''}), 145.0 (2C, C-5^{'''}), 150.0 (C-1^{''}). Das Signal für C-1^{''} wurde mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-NMR (500/126 MHz, CD₂Cl₂) detektiert.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): $\delta/\text{ppm} = -20.2$ (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(2–6)), -9.9 (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(7–11)), -1 – 7 (s, [CHB₁₁H₅Br₆]⁻: B(12)), 77.5 (br s, [R₂B-NHC]⁺).

Bei der Verwendung von Na⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ zur Chloridabstraktion, welches Spuren von Wasser enthielt, wurden ausschließlich die Hydrolyseprodukte (S)-**73** sowie [75]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻ gebildet.

NMR-spektroskopische Daten von [75]⁺[CHB₁₁H₅Br₆]⁻: [1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1*H*-imidazol-3-ium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat]:



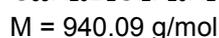
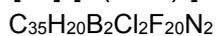
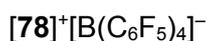
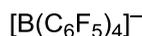
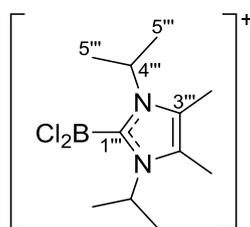
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.21 (d, ³J_{CH₃,CH} = 6.9 Hz, 12H, 5''-CH(CH₃)₂), 1.29 (d, ³J_{CH₃,CH} = 6.9 Hz, 12H, 5''-CH(CH₃)₂), 2.36 (sept, ³J_{CH,CH₃} = 6.9 Hz, 4H, 5''-CH(CH₃)₂), 7.43 (m_c, 4H, H-6''), 7.62 (d, ⁴J_{2''/3'',1''} = 1.6 Hz, 2H, H-2'', H-3''), 7.66 (t, ³J_{7'',6''} = 7.8 Hz, 2H, H-7''), 8.43 (t, ⁴J_{1'',2''/3''} = 1.6 Hz, 1H, H-1'').

¹³C{¹H}-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 23.9 (4C, 5''-CH(CH₃)₂), 24.7 (4C, 5''-CH(CH₃)₂), 29.7 (4C, 5''-CH(CH₃)₂), 125.6 (4C, C-6''), 126.3 (2C, C-2'', C-3''), 129.4 (2C, C-4''), 133.3 (2C, C-7''), 136.8 (dm, ¹J_{C,F} = 242 Hz, 8C, B(*m*-C₆F₅)), 137.0 (C-1''), 138.7 (dm, ¹J_{C,F} = 242 Hz, 4C, B(*p*-C₆F₅)), 145.3 (4C, C-5''), 148.6 (dm, ¹J_{C,F} = 237 Hz, 8C, B(*o*-C₆F₅)). Die quartären *i*-C₆F₅ konnten nicht detektiert werden.

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.7 (s).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.7 (m_c, 8F, *m*-C₆F₅), -163.8 (t, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, 4F, *p*-C₆F₅), -133.1 (m_c, 8F, *o*-C₆F₅).

**3.1.11 [2-(Dichlorboraneyl)-1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium]
[tetrakis(pentafluorophenyl)borat] [78]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻**



In einer Glovebox wurde zu einer Suspension aus Tritylsalz [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (31 mg, 34 μmol, 1.0 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) eine Lösung aus Triethylsilan (5.0 mg, 41 μmol, 1.2 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) gegeben und für 5 min gerührt. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase jeweils mit C₆D₆ (4 x 0.1 mL) gewaschen. Anschließend wurde diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus Trichlor(1,3-diisopropyl-4,5-dimethyl-1*H*-imidazol-3-ium-2-yl)borat (10 mg, 34 μmol, 1.0 Äquiv.) in C₆D₆ (0.2 mL) gegeben und bei Raumtemperatur für 20.5 h gerührt. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase mit C₆D₆ (3 x 0.1 mL) gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittel der unteren Phase am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) wurde die Titelverbindung [78]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (20 mg, 21 μmol, 62%) als gelber Feststoff erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.62 (d, ³J_{5''',4'''} = 6.9 Hz, 12H, H-5'''), 2.33 (s, 6H, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 4.56–4.76 (m, 2H, H-4''').

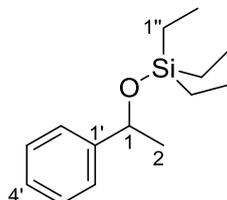
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 10.2 (2C, 2'''-CH₃, 3'''-CH₃), 22.3 (4C, C-5'''), 54.4 (2C, C-4'''), 130.4 (2C, C-2''', C-3'''), 136.9 (dm, ¹J_{C,F} = 245 Hz, 8C, B(*m*-C₆F₅)), 138.9 (dm, ¹J_{C,F} = 242 Hz, 4C, B(*p*-C₆F₅)), 148.7 (dm, ¹J_{C,F} = 238 Hz, 8C, B(*o*-C₆F₅)). Die quartären *i*-C₆F₅ sowie C-1''' konnten nicht detektiert werden.

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.6 (s, [B(C₆F₅)₄]⁻), 49.7 (br s, [Cl₂B·NHC]⁺).

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.6 (m_c, 8F, *m*-C₆F₅), -163.7 (t, ³J_{F,F} = 20.3 Hz, 4F, *p*-C₆F₅), -133.0 (m_c, 8F, *o*-C₆F₅).

3.2 Boreniumkationkatalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon

3.2.1 *rac*-Triethyl(1-phenylethoxy)silan (*rac*-77i)



rac-77i

C₁₄H₂₄OSi

M = 236.43 g/mol

Gemäß **AAV 1** dargestellt aus Katalysator [(*S*)-**48a**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ [mit 70% (*S*)-**73**/**74**]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻] (6.00 mg, 5.20 μmol, 6.00 Mol-%), Acetophenon (10.0 mg, 87.0 μmol, 1.00 Äquiv.) und Triethylsilan (10.0 mg, 87.0 μmol, 1.00 Äquiv.) in CD₂Cl₂ (0.6 mL). Nach Rühren der Reaktion für 4 Tage wurde das Reaktionsgemisch mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 8.0 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1 (100 mL) → *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 9:1, 100 mL Vorlauf, 4 mL, #Vorlauf) aufgereinigt und die Titelverbindung (16.7 mg, 70.6 μmol, 81%, 0% ee) als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.61 (*n*-Pentan:Essigsäureethylester = 50:1).

GC (HP-5): t_R = 13.8 min.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H₂O = 70:30, 0.4 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 16.7 min, t_R = 18.5 min.

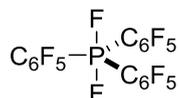
¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 0.57 (m_c, 6H, H-1''), 0.91 (t, ³J_{2'',1''} = 8.0 Hz, 9H, H-2''), 1.41 (d, ³J_{2,1} = 6.4 Hz, 3H, H-2), 4.88 (q, ³J_{1,2} = 6.4 Hz, 1H, H-1), 7.19–7.24 (m, 1H, H-4'), 7.28–7.36 (m, 4H, H-2', H-3').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[112]

^[112] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1869–1871.

3.3 Darstellung und Charakterisierung des elektrophilen Phosphoniumkations (EPC) $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

3.3.1 Difluortris(pentafluorphenyl)- η^5 -phosphan (**92**)



92

$\text{C}_{18}\text{F}_{17}\text{P}$

$M = 570.14 \text{ g/mol}$

In einer Glovebox wurde zu einer Lösung aus Tris(pentafluorphenyl)phosphan (**91**, 0.40 g, 0.75 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) eine Lösung aus Xenondifluorid (0.14 g, 0.83 mmol, 1.1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben. Nach Rühren des Reaktionsgemisches für 15.5 h wurden die flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum (10^{-3} mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan (5 mL) gewaschen. Nach Trocknung am Hochvakuum (10^{-3} mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) konnte die Titelverbindung **92** als weißer Feststoff (0.29 g, 0.51 mmol, 68%) erhalten werden.

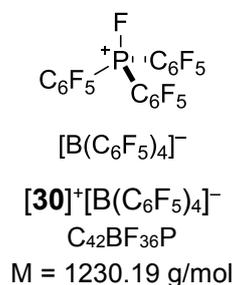
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = 138.4$ (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 256 \text{ Hz}$, 6C, *m*- C_6F_5), 144.7 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 261 \text{ Hz}$, 3C, *p*- C_6F_5), 146.5 (dm, $^1J_{\text{C,F}} = 255 \text{ Hz}$, 6C, *o*- C_6F_5). Die quartären *i*- C_6F_5 konnten nicht detektiert werden.

^{19}F -NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -159.4$ (m_c , 6F, *m*- C_6F_5), -146.4 (m_c , 3F, *p*- C_6F_5), -132.6 (m_c , 6F, *o*- C_6F_5), 1.49 (dsept, $^1J_{\text{F,P}} = 695 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{F,F}} = 15.6 \text{ Hz}$, 2F, $-\text{PF}_2$).

^{31}P -NMR (203 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/\text{ppm} = -48.0$ (tm, $^1J_{\text{P,F}} = 693 \text{ Hz}$, $-\text{PF}_2$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[48]

3.3.2 [Fluortris(pentafluorphenyl)phosphonium][tetrakis(pentafluorphenyl)borat] ([30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻)



In einer Glovebox wurde zu einer Suspension aus Tritylsalz [Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (0.24 g, 0.26 mmol, 1.0 Äquiv.) in Benzol (0.5 mL) eine Lösung aus Triethylsilan (34 mg, 0.29 mmol, 1.1 Äquiv.) in Benzol (0.2 mL) gegeben und für 5 min gerührt. Von dem gebildeten 2-Phasengemisch wurde die obere Phase entfernt und die untere Phase jeweils mit Benzol (3 x 0.2 mL) gewaschen. Anschließend wurde diese Reaktionslösung zu einer Lösung aus Phosphan **92** (0.150 g, 0.260 mmol, 1.00 Äquiv.) in Benzol (2 mL) gegeben und bei Raumtemperatur für 2 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von CH₂Cl₂ (2 mL) beendet und über Nacht bei Raumtemperatur erneut gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mittels Glasritze (Pore 3) filtriert und mit CH₂Cl₂ (2 mL) gewaschen. Der Filterrückstand wurde am Hochvakuum (10⁻³ mbar, Drehschieber-Vakuumpumpe) getrocknet und die Titelverbindung [30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ (196 mg, 0.159 mmol, 61%) als weißer Feststoff erhalten.

¹⁹F/¹³C-HMQC-NMR (659/176 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.9/136.7 (8C, B(*m*-C₆F₅)/B(*m*-C₆F₅)), -163.9/138.7 (4C, B(*p*-C₆F₅)/B(*p*-C₆F₅)), -149.6/139.7 (6C, P(*m*-C₆F₅)/P(*m*-C₆F₅)), -133.5/148.4 (8C, B(*o*-C₆F₅)/B(*o*-C₆F₅)), -124.3/149.3 (6C, P(*o*-C₆F₅)/P(*o*-C₆F₅)), -121.4/151.9 (3C, P(*p*-C₆F₅)/P(*p*-C₆F₅)). Die quartären *i*-C₆F₅ konnten nicht detektiert werden.

¹⁹F{¹H}-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -167.9 (m_c, 8F, B(*m*-C₆F₅)), -163.9 (t, ³J_{F,F} = 20.2 Hz, 4F, B(*p*-C₆F₅)), -149.6 (m_c, 6F, P(*m*-C₆F₅)), -133.5 (m_c, 8F, B(*o*-C₆F₅)), -124.3 (m_c, 6F, P(*o*-C₆F₅)), -121.4 (m_c, 3F, P(*p*-C₆F₅)), -119.5 (dm, ¹J_{F,P} = 1061 Hz, 1F, PF).

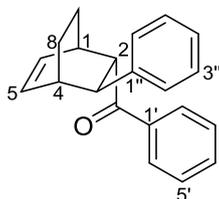
³¹P-NMR (203 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 67.8 (dm, ¹J_{P,F} = 1062 Hz, PF).

¹¹B-NMR (161 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = -16.7 (s).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[48]

3.4 DIELS–ALDER-Reaktionen katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$

3.4.1 *endo-trans*-Phenyl-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (**90a**)



90a

$C_{21}H_{20}O$

$M = 288.39 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-Chalkon (17 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (39 mg, 0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 6 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #17–32) wurde die Titelverbindung **90a** (20.6 mg, 71.0 μmol , 87%) als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 118°C (Cyclohexan, CH₂Cl₂).

$R_f = 0.47$ (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1).

GC (HP-5): $t_R = 24.4 \text{ min}$.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 1.10\text{--}1.16$ (m, 1H, H-8A), 1.46–1.52 (m, 1H, H-7A), 1.81–1.86 (m, 1H, H-8B), 1.88–1.94 (m, 1H, H-7B), 2.67–2.68 (m, 1H, H-4), 2.97–2.99 (m, 1H, H-1), 3.48–3.49 (m, 1H, H-3), 3.80–3.82 (m, 1H, H-2), 6.11–6.13 (m, 1H, H-6), 6.56–6.59 (m, 1H, H-5), 7.19–7.23 (m, 1H, H-4''), 7.29–7.34 (m, 4H, H-2'', H-3'', H-5'', H-6''), 7.38–7.41 (m, 2H, H-3', H-5'), 7.49–7.53 (m, 1H, H-4'), 7.86–7.88 (m, 2H, H-2', H-6').

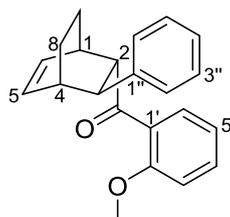
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): $\delta/\text{ppm} = 18.7$ (C-8), 26.6 (C-7), 34.7 (C-1), 36.6 (C-4), 44.9 (C-3), 51.1 (C-2), 126.3 (C-4''), 128.3 (2C, C-Ar), 128.6 (4C, C-Ar), 128.6 (2C, C-Ar), 130.8 (C-6), 132.8 (C-4'), 136.4 (C-5), 136.6 (C-1'), 143.0 (C-1''), 200.9 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2926$ (w), 2863 (w), 1672 (s), 1595 (w), 1446 (m), 1216 (m), 960 (m), 746 (s), 689 (s).

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{21}O^+$ $[M+H]^+$:
 ber. 289.1587
 gef. 289.1582

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[104]

3.4.2 *endo-trans*-(2-Methoxyphenyl)-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (90b)



90b

$C_{22}H_{22}O_2$

M = 318.42 g/mol

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-1-(2-Methoxyphenyl)-3-phenylprop-2-en-1-on (19.5 mg, 82.0 μ mol, 1.00 \AA quiv.), Cyclohexa-1,3-dien (39 mg, 0.49 mmol, 6.0 \AA quiv.) und $[30]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μ mol, 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 \times 7 cm, Cyclohexan (100 mL) \rightarrow Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (500 mL) \rightarrow Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #54–61) konnte die Titelverbindung **90b** (22.8 mg, 72.0 μ mol, 88%) als farbloses Öl erhalten werden.

R_f = 0.26 (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 25.9 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.03–1.09 (m, 1H, H-8A), 1.40–1.45 (m, 1H, H-7A), 1.71–1.80 (m, 2H, H-7B, H-8B), 2.60–2.61 (m, 1H, H-4), 2.96–2.97 (m, 1H, H-1), 3.40–3.42 (m, 1H, H-3), 3.70 (s, 3H, -CH₃), 3.90–3.91 (m, 1H, H-2), 6.11–6.14 (m, 1H, H-6), 6.52–6.55 (m, 1H, H-5), 6.83 (d, ³J_{H-3',H-4'} = 8.3 Hz, 1H, H-3'), 6.95–6.97 (m, 1H, H-5'), 7.17–7.20 (m, 1H, H-4''), 7.25–7.32 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.35–7.39 (m, 1H, H-4'), 7.43 (dd, ³J_{H-6',H-5'} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-6',H-4'} = 1.7 Hz, 1H, H-6').

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 18.7 (C-8), 26.5 (C-7), 33.5 (C-1), 37.0 (C-4), 44.8 (C-3), 55.0 (C-2), 55.4 (-CH₃), 111.3 (C-3'), 120.8 (C-5'), 126.0 (C-4''), 128.3 (2C, C-2'')*, 128.3

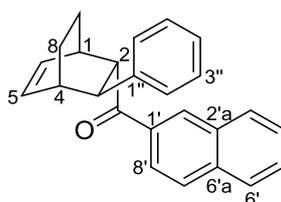
(2C, C-3''), 129.3 (C-1'), 130.1 (C-6'), 131.3 (C-6), 132.4 (C-4'), 136.6 (C-5), 143.4 (C-1''), 157.4 (C-2'), 204.5 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2938 (w), 2863 (w), 1672 (m), 1595 (m), 1483 (m), 1460 (m), 1434 (m), 1282 (m), 1242 (s), 1019 (m), 961 (m), 750 (s), 699 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 319.1693
gef. 319.1686

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[104]

3.4.3 *endo-trans*-Naphthalen-2-yl-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (90d)



90d

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}$

M = 338.45 g/mol

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-1-(Naphthalen-2-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (21 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (39 mg, 0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und **[30]⁺** $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Reaktionsgemisches mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 5 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 4:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #17–37) wurde die Titelverbindung **90d** (24.9 mg, 74.0 μmol , 90%) als gelber Feststoff erhalten.

Smp.: 151°C (Cyclohexan, CH_2Cl_2).

R_f = 0.53 (Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 33.0 min.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.13–1.20 (m, 1H, H-8A), 1.50–1.57 (m, 1H, H-7A), 1.86–1.92 (m, 1H, H-8B), 1.94–1.99 (m, 1H, H-7B), 2.68–2.70 (m, 1H, H-4), 3.06–3.08 (m, 1H, H-1), 3.44–3.46 (m_c , 1H, H-3), 3.94–3.95 (m_c , 1H, H-2), 6.21–6.24 (m_c , 1H, H-6), 6.55–6.59

(m_c, 1H, H-5), 7.23–7.25 (m, 1H, H-4''), 7.33–7.35 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.48–7.51 (m_c, 1H, H-4'), 7.55–7.58 (m_c, 1H, H-5'), 7.74 (d, ³J_{H-3',H-4'} = 8.2 Hz, 1H, H-3'), 7.84 (m_c, 2H, H-6', H-7'), 7.97 (dd, ³J_{H-8',H-7'} = 8.6 Hz, ⁴J_{H-8',H-2'} = 1.7 Hz, 1H, H-8'), 8.25 (s, 1H, H-2').

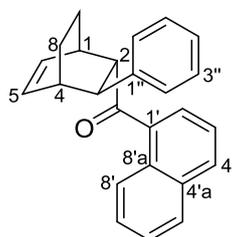
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 18.8 (C-8), 26.4 (C-7), 34.5 (C-1), 36.7 (C-4), 45.5 (C-3), 51.7 (C-2), 124.6 (C-8'), 126.4 (C-4''), 126.7 (C-4'), 127.8 (C-6'), 128.4 (4C, C-2'', C-3'', C-5')*, 128.7 (2C, C-2''/C-3'', C-7')*, 129.6 (C-3'), 130.2 (C-2'), 131.5 (C-6), 132.6 (C-2'a), 133.7 (C-6'a), 135.5 (C-1'), 136.0 (C-5), 143.2 (C-1''), 201.0 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2926 (w), 2863 (w), 1671 (s), 1451 (w), 1184 (w), 829 (m), 745 (s), 696 (s).

HRMS (APCI) für C₂₅H₂₃O⁺ [M+H]⁺:
ber. 339.1743
gef. 339.1739

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[104]

3.4.4 *endo-trans*-Naphthalen-1-yl-(3-phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)methanon (90e)



90e

C₂₅H₂₂O

M = 338.45 g/mol

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-1-(Naphthalen-1-yl)-3-phenylprop-2-en-1-on (21 mg, 82 μmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (39 mg, 0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und **[30]⁺**[B(C₆F₅)₄]⁻ (3.1 mg, 2.5 μmol, 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 × 7 cm, Cyclohexan (150 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #27–40) konnte die Titelverbindung **90e** (14.2 mg, 42.0 μmol, 51%) als gelbes Harz erhalten werden.

R_f = 0.53 (Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 30.9 min.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.04–1.12 (m, 1H, H-8A), 1.38–1.45 (m, 1H, H-7A), 1.75–1.82 (m, 2H, H-7B, H-8B), 2.65–2.66 (m, 1H, H-4), 2.92–2.93 (m, 1H, H-1), 3.55–3.56 (m, 1H, H-3), 3.76–3.78 (m, 1H, H-2), 6.17–6.21 (m, 1H, H-6), 6.60–6.64 (m, 1H, H-5), 7.21–7.25 (m, 1H, H-Ar), 7.28–7.38 (m, 5H, H-Ar), 7.51–7.53 (m, 3H, H-2', H-Ar), 7.85–7.87 (m, 1H, H-Ar), 7.89 (d, J = 8.3 Hz, 1H, H-Ar), 8.10–8.12 (m, 1H, H-Ar).

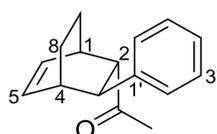
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 18.8 (C-8), 26.4 (C-7), 33.8 (C-1), 37.0 (C-4), 44.4 (C-3), 55.3 (C-2), 124.4 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 125.6 (C-Ar), 126.3 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 128.3 (2C, C-Ar), 128.5 (C-Ar), 128.6 (2C, C-Ar), 130.6 (C_{quart}), 131.0 (C-Ar), 131.3 (C-Ar), 133.9 (C_{quart}), 137.0 (C-Ar), 137.7 (C_{quart}), 143.0 (C_{quart}), 205.5 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2925 (w), 2859 (w), 1681 (s), 1229 (w), 1100 (m), 802 (m), 777 (s), 750 (m), 698 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 339.1743
gef. 339.1738

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[104]

3.4.5 *endo-trans*-1-(3-Phenylbicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl)ethan-1-on (**90f**)



90f

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}$

$M = 226.32 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-4-Phenylbut-3-en-2-on (12 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (39 mg, 0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und **[30]** $^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Reaktionsgemisches mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4 \times 5 cm, Cyclohexan (100 mL) \rightarrow Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 2:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #12–21) wurde die Titelverbindung **90f** (18.2 mg, 80.0 μmol , 98%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan: CH_2Cl_2 = 1:1).

GC (HP-5): $t_R = 18.6 \text{ min}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.00–1.06 (m, 1H, H-8A), 1.43–1.48 (m, 1H, H-7A), 1.65–1.76 (m, 2H, H-7B, H-8B), 2.03 (s, 3H, Me), 2.52–2.54 (m, 1H, H-4), 2.93–2.94 (m, 1H, H-2), 3.01–3.02 (m, 1H, H-1), 3.12–3.13 (m, 1H, H-3), 6.20–6.23 (m, 1H, H-6), 6.46–6.49 (m, 1H, H-5), 7.22–7.25 (m, 1H, H-4'), 7.28–7.29 (m, 2H, H-3'), 7.33–7.36 (m, 2H, H-2').

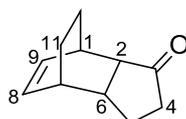
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 18.5 (C-8), 26.1 (C-7), 28.5 (CH_3), 32.7 (C-1), 37.3 (C-4), 45.6 (C-3), 56.6 (C-2), 126.5 (C-4'), 128.2 (2C, C-3'), 128.6 (2C, C-2'), 131.6 (C-6), 136.1 (C-5), 142.8 (C-1'), 209.0 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2941 (w), 2866 (w), 1704 (s), 1353 (m), 1163 (m), 748 (m), 700 (s), 667 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 227.1430
gef. 227.1426

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[104]

3.4.6 *endo*-Tricyclo[5.2.2.0^{2,6}]undec-8-en-3-on (**90g**)



90g

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$

$M = 162.23 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus Cyclopent-2-en-1-on (13 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (78 mg, 0.97 mmol, 6.0 Äquiv.) und **[30]** $^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (6.2 mg, 5.0 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels Flashchromatographie an Kieselgel ($2.5 \times 21 \text{ cm}$, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 40:1, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #19–29) konnte die Titelverbindung **90g** (16.8 mg, 100 μmol , 63%) als gelbes Öl erhalten werden.

$R_f = 0.27$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): $t_R = 13.0 \text{ min}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.22–1.30 (m, 2H, H-10A, H-11A), 1.46–1.59 (m, 3H, H-5A, H-10B, H-11B), 1.94–2.12 (m, 3H, H-4, H-5B), 2.35–2.38 (m, 1H, H-2), 2.52–2.58 (m,

^1H , H-6), 2.64–2.65 (m, 1H, H-7), 2.93–2.95 (m, 1H, H-1), 6.14–6.17 (m, 1H, H-9), 6.20–6.23 (m, 1H, H-8).

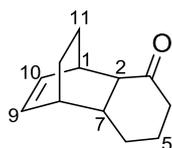
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 24.2 (C-10), 24.9 (C-11), 26.2 (C-5), 32.6 (C-1), 35.6 (C-7), 38.3 (C-4), 39.8 (C-6), 52.5 (C-2), 133.7 (C-8), 133.9 (C-9), 222.9 (C-3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2931 (w), 2865 (w), 1726 (s), 1167 (m), 708 (s).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 163.1117
gef. 163.1115

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[79]

3.4.7 *endo*-Tricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodec-9-en-3-on (90h)



90h

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$

$M = 176.26 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus Cyclohex-2-en-1-on (15 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äquiv.), Cyclohexa-1,3-dien (77 mg, 0.96 mmol, 6.0 Äquiv.) und $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (5.9 mg, 4.8 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Reaktionsgemisches mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.5 × 20 cm, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 40:1, 20 mL, #15–27) wurde die Titelverbindung **90h** (20.2 mg, 110 μmol , 69%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.28$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): $t_R = 14.6 \text{ min}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 0.91–0.99 (m, 1H, H-6A), 1.25–1.32 (m, 2H, H-11A, H-12A), 1.48–1.52 (m, 1H, H-11B), 1.55–1.59 (m, 1H, H-12B), 1.69–1.82 (m, 3H, H-5, H-6B), 2.03–2.11 (m, 1H, H-4A), 2.32–2.35 (m, 1H, H-4B), 2.36–2.41 (m, 1H, H-7), 2.42–2.44 (m, 1H, H-8), 2.49–2.52 (m_c , 1H, H-2), 3.08–3.09 (m_c , 1H, H-1), 6.10–6.13 (m_c , 1H, H-9), 6.24–6.27 (m_c , 1H, H-10).

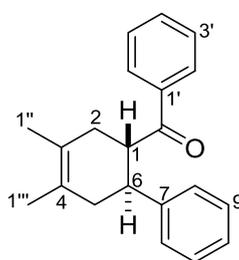
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 20.9 (C-5), 24.1 (C-11), 26.1 (C-12), 29.7 (C-6), 31.3 (C-1), 36.0 (C-8), 38.9 (C-4), 42.3 (C-7), 53.1 (C-2), 133.2 (C-9), 134.6 (C-10), 214.6 (C-3).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2931 (m), 2866 (w), 1700 (s), 713 (m).

HRMS (APCI) für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 177.1274
gef. 177.1269

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[79]

3.4.8 *anti*-(3,4-Dimethyl-6-phenylcyclohex-3-en-1-yl)phenylmethanon (**94a**)



94a

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}$

$M = 290.41 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 2** dargestellt aus (*E*)-Chalkon (17 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.), 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien (40 mg, 0.49 mmol, 6.0 Äquiv.) und $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung der Reaktionsmischung mittels Flashchromatographie an Kieselgel ($2.5 \times 20 \text{ cm}$, *n*-Pentan:Essigsäureethylester = 40:1, 50 mL Vorlauf, 20 mL, #7–11) wurde die Titelverbindung **94a** (18.3 mg, 63.0 μmol , 77%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f = 0.40$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): $t_R = 24.0 \text{ min}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.69 (s, 6H, H-1'', H-1'''), 2.25–2.37 (m, 4H, H-2, H-5), 3.27–3.32 (m_c , 1H, H-6), 4.00 (td, $^3J_{1,6/2A} = 10.7 \text{ Hz}$, $^3J_{1,2B} = 5.4 \text{ Hz}$, 1H, H-1), 7.04–7.07 (m_c , 1H, H-10), 7.14–7.20 (m, 4H, H-8, H-9, H-11, H-12), 7.36–7.39 (m_c , 2H, H-3', H-5'), 7.46–7.50 (m_c , 1H, H-4'), 7.81–7.83 (m, 2H, H-2', H-6').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 18.8 (C-1'')*, 18.9 (C-1''')*, 37.1 (C-2), 40.8 (C-5), 43.2 (C-6), 47.6 (C-1), 124.3 (C-3), 125.8 (C-4), 126.3 (C-10), 127.5 (2C, C-8, C-12)**, 128.2

(2C, C-2', C-6'), 128.4 (2C, C-9, C-11)**, 128.6 (2C, C-3', C-5'), 132.8 (C-4'), 137.5 (C-1'), 144.8 (C-7), 203.6 (CO).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2926 (w), 1673 (m), 1446 (m), 758 (m), 696 (s).

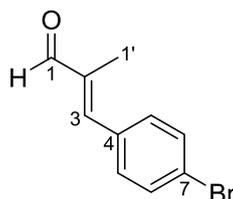
HRMS (APCI) für $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 291.1743
gef. 291.1735

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[79]

3.5 Darstellung der NAZAROV-Substrate für Cyclisierungsreaktionen

3.5.1 Darstellung der α,β -ungesättigten Aldehyde 97b–97h

3.5.1.1 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd (97b)

**97b**C₁₀H₉BrO

M = 225.09 g/mol

Nach **AAV 3** dargestellt aus 4-Brombenzaldehyd (5.00 g, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (2.30 mL, 1.88 g, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 8 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 98:2 (950 mL) → Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #51–82) die Titelverbindung **97b** (4.47 g, 19.9 mmol, 74%) als gelben Feststoff.

Smp.: 38°C (Cyclohexan, Essigsäureethylester).

R_f = 0.22 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

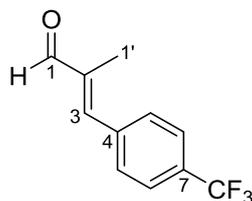
GC (HP-5): t_R = 16.0 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 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_c, 2H, H-5), 7.57–7.59 (m, 2H, H-6), 9.58 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 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).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[92]

3.5.1.2 (E)-2-Methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)acrylaldehyd (97c)

**97c**C₁₁H₉F₃O

M = 214.19 g/mol

Gemäß **AAV 3** dargestellt aus 4-(Trifluormethyl)benzaldehyd (4.70 g, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (2.30 mL, 1.88 g, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 6 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 98:2, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #41–107) konnte die Titelverbindung **97c** (3.37 g, 15.7 mmol, 58%) als gelbe Flüssigkeit erhalten werden.

R_f = 0.27 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

GC (HP-5): t_R = 12.0 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.07 (d, ⁴J_{1',3} = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 7.30 (s, 1H, H-3), 7.62 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.71 (d, ³J_{6,5} = 8.2 Hz, 2H, H-6), 9.63 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 124.0 (q, ¹J_{C,F} = 273 Hz, CF₃), 125.8 (q, ³J_{C,F} = 3.7 Hz, 2C, C-6), 130.1 (2C, C-5), 131.2 (q, ²J_{C,F} = 33 Hz, C-7), 138.6 (C-4), 140.4 (C-2), 147.6 (C-3), 195.2 (C-1).

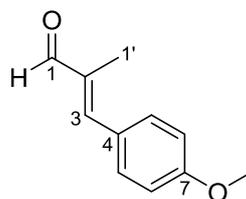
¹⁹F-NMR (695 MHz, CDCl₃): δ/ppm = -62.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 1684 (m), 1320 (s), 1163 (m), 1109 (s), 1065 (s), 1011 (m), 834 (m).

HRMS (EI) für C₁₁H₉F₃O [M]⁺:

ber. 214.0605

gef. 214.0592

3.5.1.3 (E)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-methylacrylaldehyd (97d)**97d**C₁₁H₁₂O₂

M = 176.22 g/mol

Gemäß **AAV 3** dargestellt aus 4-Methoxybenzaldehyd (3.30 mL, 3.68 g, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (2.30 mL, 1.88 g, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Kugelrohrdestillation (85°C, 20 mbar, 19 h) die Titelverbindung **97d** (1.27 g, 7.23 mmol, 27%) als rote Flüssigkeit.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

GC (HP-5): t_R = 16.1 min.

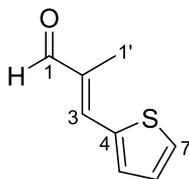
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.09 (d, ⁴J_{1',3} = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 3.87 (s, 3H, OCH₃), 6.98 (m_c, 2H, H-6), 7.20 (s, 1H, H-3), 7.53 (m_c, 2H, H-5), 9.54 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 11.1 (C-1'), 55.5 (OCH₃), 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).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[113]

^[113] X. Fan, H. Lv, Y.-H. Guan, H.-B. Zhu, X.-M. Cui, K. Guo, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 4119–4122.

3.5.1.4 (E)-2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)acrylaldehyd (97f)



97f

C₈H₈OS

M = 152.21 g/mol

Nach **AAV 3** dargestellt aus Thiophen-2-carbaldehyd (3.00 g, 2.50 mL, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (1.88 g, 2.30 mL, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.) bei 45°C. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 6 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 98:2, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #43–82) wurde die Titelverbindung **97f** (2.22 g, 14.6 mmol, 54%) als orangenes Öl erhalten.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

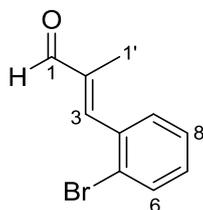
GC (HP-5): t_R = 12.8 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 2.11 (d, ⁴J_{1',3} = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 7.18 (dd, ³J_{6,7} = 5.1 Hz, ³J_{6,5} = 3.7 Hz, 1H, H-6), 7.40 (d, ³J_{5,6} = 3.7 Hz, 1H, H-5), 7.44 (s, 1H, H-3), 7.61 (d, ³J_{7,6} = 5.1 Hz, 1H, H-7), 9.54 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 10.9 (C-1'), 128.0 (C-6), 131.3 (C-7), 132.9 (C-5), 135.3 (C-2), 139.1 (C-4), 142.0 (C-3), 194.4 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[114]

^[114] N. Lahmar, J. Aatar, T. B. Ayed, H. Amri, M. Bellassoued, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 3018–3026.

3.5.1.5 (E)-3-(2-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd (97g)**97g**C₁₀H₉BrO

M = 225.09 g/mol

Nach **AAV 3** dargestellt aus 2-Brombenzaldehyd (5.00 g, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (2.30 mL, 1.88 g, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 99:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #26–60) die Titelverbindung **97g** (4.00 g, 17.8 mmol, 66%) als gelbe Flüssigkeit.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 98:2).

GC (HP-5): t_R = 15.0 min.

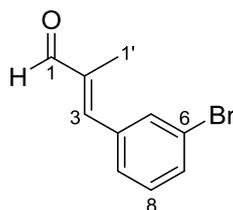
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.95 (d, ⁴J_{1',3} = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 7.24–7.26 (m, 1H, H-7), 7.38 (m_c, 1H, H-8), 7.42–7.44 (m, 1H, H-9), 7.45–7.46 (m, 1H, H-3), 7.67 (dd, ³J_{6,7} = 8.0 Hz, ⁴J_{6,8} = 1.1 Hz, 1H, H-6), 9.69 (s, 1H, H-1).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 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).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[115]

^[115] W.-D. Z. Li, W.-G. Duo, C.-H. Zhuang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3538–3541.

3.5.1.6 (E)-3-(3-Bromphenyl)-2-methylacrylaldehyd (97h)



97h

$C_{10}H_9BrO$

$M = 225.09 \text{ g/mol}$

Nach **AAV 3** dargestellt aus 3-Brombenzaldehyd (5.00 g, 27.0 mmol, 1.00 Äquiv.), wässriger NaOH-Lösung (10 Gew.-%, 1.1 mL) und Propionaldehyd (2.30 mL, 1.88 g, 32.4 mmol, 1.20 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 6 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #14–35) die Titelverbindung **97h** (5.10 g, 22.7 mmol, 84%) als gelbe Flüssigkeit.

$R_f = 0.23$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 95:5).

GC (HP-5): $t_R = 15.7 \text{ min}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 2.06$ (d, $^4J_{1',3} = 1.4 \text{ Hz}$, 3H, H-1'), 7.19 (s, 1H, H-3), 7.33 (m_c , 1H, H-8), 7.44 (m_c , 1H, H-9), 7.53 (m_c , 1H, H-7), 7.65 (m_c , 1H, H-5), 9.59 (s, 1H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.1$ (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): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1674$ (s), 1623 (m), 1557 (m), 1356 (m), 1185 (m), 1072 (m), 1014 (m), 876 (m), 778 (m), 679 (m).

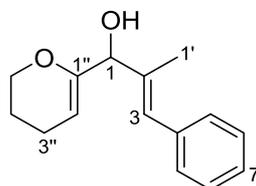
HRMS (APCI) für $C_{10}H_{10}BrO$ $[M+H]^+$:

ber. 224.9910

gef. 224.9905

3.5.2 Darstellung der Diallylalkohole 98a,b,g,h und 99b–f

3.5.2.1 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (98a)

**98a**C₁₅H₁₈O₂

M = 230.31 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.70 mL, 1.56 g, 18.6 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (3 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 11.2 mL, 20.3 mmol, 1.09 Äquiv.) und (*E*)-2-Methyl-3-phenylacrylaldehyd (**97a**, 2.90 mL, 3.00 g, 20.5 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #25–51) die Titelverbindung **98a** (3.33 g, 14.6 mmol, 78%) als gelbes Öl.

R_f = 0.18 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

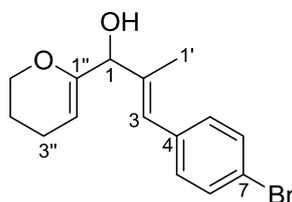
GC (HP-5): t_R = 19.9 min.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.37–1.44 (m, 2H, H-4''), 1.74–1.79 (m, 2H, H-3''), 1.85 (d, ³J_{OH,1} = 5.0 Hz, 1H, OH), 1.92 (s, 3H, H-1'), 3.62–3.66 (m, 1H, H-5''A), 3.68–3.72 (m, 1H, H-5''B), 4.51 (d, ³J_{1,OH} = 4.6 Hz, 1H, H-1), 4.81–4.83 (m_c, 1H, H-2''), 6.75 (s, 1H, H-3), 7.03–7.06 (m, 1H, H-7), 7.15–7.18 (m, 2H, H-6), 7.29 (d, ³J_{5,6} = 7.7 Hz, 2H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 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), 138.4 (C-2), 138.5 (C-4), 154.3 (C-1'').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[93]

3.5.2.2 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol (**98b**)

**98b**C₁₅H₁₇BrO₂

M = 309.20 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.48 mL, 1.36 g, 16.2 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (3 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 9.70 mL, 17.7 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97b** (4.00 g, 17.8 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #23–60) aufgereinigt und lieferte die Titelverbindung **98b** (3.38 g, 10.9 mmol, 67%) als gelbes Öl.

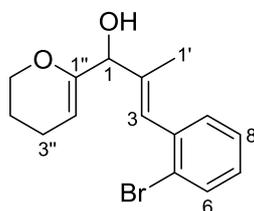
R_f = 0.14 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

GC (HP-5): t_R = 23.2 min.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.35–1.44 (m_c, 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_c, 2H, H-5), 7.24–7.25 (m_c, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 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'').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.2.3 (E)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2H-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol (98g)**98g**C₁₅H₁₇BrO₂

M = 309.20 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 3,4-Dihydro-2H-pyran (1.00 mL, 0.950 g, 11.3 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (2 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 6.80 mL, 12.3 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97g** (2.80 g, 12.4 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (1 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #25–39) aufgereinigt und lieferte die Titelverbindung **98g** (2.10 g, 6.79 mmol, 60%) als gelbes Öl.

R_f = 0.16 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

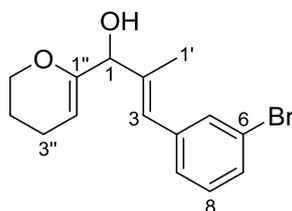
GC (HP-5): t_R = 22.3 min.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.41 (m_c, 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_{4,3} = 3.8 Hz, 1H, H-2''), 6.68 (m_c, 1H, H-7), 6.86 (s, 1H, H-3), 6.91 (m_c, 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).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): 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'').

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.2.4 (*E*)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol (**98h**)

**98h**C₁₅H₁₇BrO₂

M = 309.20 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 3,4-Dihydro-2*H*-pyran (1.66 mL, 1.53 g, 18.2 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (3 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 10.9 mL, 19.8 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97h** (4.50 g, 20.0 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #23–53) aufgereinigt und lieferte die Titelverbindung **98h** (3.98 g, 12.9 mmol, 71%) als gelbes Öl.

R_f = 0.13 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

GC (HP-5): t_R = 23.0 min.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): 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), 3.60 (m_c, 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), 6.75 (m_c, 1H, H-8), 7.00 (m_c, 1H, H-9), 7.16–7.17 (m, 1H, H-7), 7.46 (m_c, 1H, H-5).

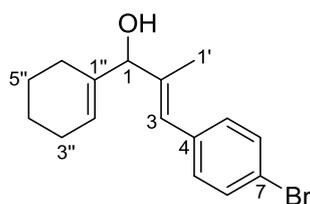
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 14.3 (C-1'), 20.2 (C-3''), 22.6 (C-4''), 66.3 (C-5''), 77.5 (C-1), 97.2 (C-2''), 122.7 (C-6), 125.3 (C-3), 127.9 (C-9), 129.6 (C-8), 129.9 (C-7), 132.3 (C-5), 139.9 (C-2), 140.6 (C-4), 154.0 (C-1'').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3403 (w), 2929 (w), 2868 (w), 1556 (m), 1471 (m), 1229 (m), 1058 (s), 775 (s).

HRMS (APCI) für C₁₅H₁₆BrO [M–OH]⁺:

ber. 291.0379

gef. 291.0380

3.5.2.5 (E)-3-(4-Bromphenyl)-1-(cyclohex-1-en-1-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol (99b)**99b**C₁₆H₁₉BrO

M = 307.23 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 1-Bromcyclohex-1-en (0.50 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in THF (2 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 1.90 mL, 3.38 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97b** (0.77 g, 3.4 mmol, 1.1 Äquiv.) in THF (1 mL). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 8.0 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 75 mL Vorlauf, 20 mL, #13–35) aufgereinigt und die Titelverbindung **99b** (0.33 g, 1.1 mmol, 34%) als gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.25 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

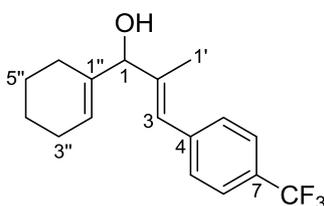
GC (HP-5): t_R = 23.5 min.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.06 (s, 1H, OH), 1.43–1.49 (m, 2H, H-4''), 1.49–1.55 (m, 2H, H-5''), 1.60 (d, ⁴J_{1',3} = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 1.74–1.81 (m, 1H, H-6''A), 1.90–1.93 (m, 1H, H-6''B), 1.93–1.97 (m, 2H, H-3''), 4.21 (s, 1H, H-1), 5.71–5.73 (m, 1H, H-2''), 6.47 (s, 1H, H-3), 6.87–6.88 (m, 2H, H-5), 7.27–7.29 (m, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 14.2 (C-1'), 23.0 (C-4''), 23.1 (C-5''), 24.4 (C-6''), 25.4 (C-3''), 81.0 (C-1), 120.5 (C-7), 123.7 (C-2''), 124.7 (C-3), 131.0 (2C, C-5), 131.6 (2C, C-6), 137.3 (C-4), 138.3 (C-1''), 139.8 (C-2).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.2.6 (*E*)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)prop-2-en-1-ol (**99c**)



99c

$C_{17}H_{19}F_3O$

$M = 296.33 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 1-Bromcyclohex-1-en (1.00 g, 6.21 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 3.70 mL, 6.77 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97c** (1.46 g, 6.83 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 9 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1 (1.5 L) → Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1, 250 mL Vorlauf, 20 mL, #75–110) aufgereinigt und die Titelverbindung **99c** (0.59 g, 2.0 mmol, 32%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.19$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

GC (HP-5): $t_R = 20.0 \text{ min}$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.05$ (s, 1H, OH), 1.43–1.50 (m, 2H, H-4''), 1.50–1.56 (m, 2H, H-5''), 1.59 (d, $^4J_{1',3} = 1.3 \text{ Hz}$, 3H, H-1'), 1.75–1.80 (m, 1H, H-6''A), 1.92–1.96 (m, 3H, H-3'', H-6''B), 4.21 (s, 1H, H-1), 5.69–5.71 (m, 1H, H-2''), 6.55 (s, 1H, H-3), 7.03 (d, $^3J_{5,6} = 8.2 \text{ Hz}$, 2H, H-5), 7.36 (d, $^3J_{6,5} = 8.2 \text{ Hz}$, 2H, H-6).

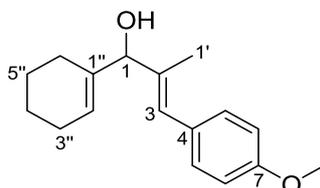
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 14.3$ (C-1'), 23.0 (C-4''), 23.1 (C-5''), 24.3 (C-6''), 25.4 (C-3''), 80.9 (C-1), 124.1 (C-2''), 124.4 (C-3), 125.2 (q, $^1J_{C,F} = 272 \text{ Hz}$, CF_3), 125.3 (q, $^3J_{C,F} = 3.9 \text{ Hz}$, 2C, C-6), 129.5 (2C, C-5), 138.2 (C-1''), 141.2 (C-2), 142.0 (C-4). Das Resonanzsignal für C-7 wurde nicht detektiert.

$^{19}\text{F-NMR}$ (471 MHz, C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -62.0$.

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3363$ (w), 2925 (w), 2857 (w), 1613 (w), 1320 (s), 1161 (m), 1107 (s), 1065 (s), 1014 (m), 838 (w).

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{18}F_3^+$ $[M-OH]^+$:
ber. 279.1355
gef. 279.1354

3.5.2.7 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylprop-2-en-1-ol (**99d**)



99d

$C_{17}H_{22}O_2$

M = 258.36 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 1-Bromcyclohex-1-en (700 mg, 4.35 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 2.60 mL, 4.74 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97d** (840 mg, 4.79 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 8 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1 (500 mL) → Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1, 600 mL Vorlauf, 20 mL, #43–72) die Titelverbindung **99d** (272 mg, 1.05 mmol, 24%) als gelbes Öl.

R_f = 0.29 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

GC (HP-5): t_R = 23.0 min.

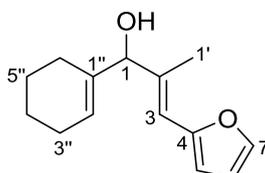
1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 1.18 (s, 1H, OH), 1.43–1.50 (m, 2H, H-4''), 1.51–1.57 (m, 2H, H-5''), 1.79 (d, $^4J_{1',3} = 1.3$ Hz, 3H, H-1'), 1.82–1.89 (m, 1H, H-6''A), 1.96–2.00 (m, 3H, H-3'', H-6''B), 3.33 (s, 3H, OCH₃), 4.33 (s, 1H, H-1), 5.81–5.83 (m, 1H, H-2''), 6.64 (s, 1H, H-3), 6.80–6.83 (m, 2H, H-6), 7.22–7.25 (m, 2H, H-5).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 14.1 (C-1'), 23.1 (C-4''), 23.2 (C-5''), 24.8 (C-6''), 25.4 (C-3''), 54.8 (OCH₃), 81.3 (C-1), 114.0 (2C, C-6), 123.0 (C-2''), 125.8 (C-3), 130.6 (2C, C-5), 131.0 (C-4), 137.3 (C-2), 138.5 (C-1''), 158.8 (C-7).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/cm^{-1}$ = 3406 (w), 2923 (w), 2833 (w), 1602 (m), 1508 (s), 1439 (m), 1298 (w), 1244 (s), 1174 (s), 1031 (s), 830 (m), 804 (m).

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{21}O^+$ $[M-OH]^+$:
 ber. 241.1587
 gef. 241.1588

3.5.2.8 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(furan-2-yl)-2-methylprop-2-en-1-ol (**99e**)



99e

$C_{14}H_{18}O_2$

M = 218.30 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 1-Bromcyclohex-1-en (800 mg, 4.97 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 3.00 mL, 5.42 mmol, 1.09 Äquiv.) und (*E*)-3-(Furan-2-yl)-2-methylacrylaldehyd (**97e**, 740 mg, 5.47 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #21–38) aufgereinigt und die Titelverbindung **99e** (249 mg, 1.14 mmol, 23%) als orangenes Öl erhalten.

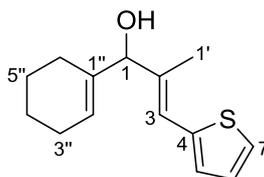
R_f = 0.09 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1).

GC (HP-5): t_R = 23.0 min.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 1.06 (s, 1H, OH), 1.38–1.48 (m, 4H, H-4'', H-5''), 1.70–1.77 (m, 1H, H-6''A), 1.85–1.88 (m, 1H, H-6''B), 1.89 (d, $^4J_{1',3} = 1.1$ Hz, 3H, H-1'), 1.90–1.94 (m, 2H, H-3''), 4.21 (s, 1H, H-1), 5.69–5.70 (m, 1H, H-2''), 6.14 (d, $^3J_{5,6} = 3.3$ Hz, 1H, H-5), 6.16 (dd, $^3J_{6,5} = 3.3$ Hz, $^3J_{6,7} = 1.8$ Hz, 1H, H-6), 6.59 (s, 1H, H-3), 7.10–7.11 (m, 1H, H-7).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, C_6D_6): δ /ppm = 15.0 (C-1'), 22.9 (C-4'')*, 23.0 (C-5'')*, 24.3 (C-6''), 25.4 (C-3''), 80.9 (C-1), 109.0 (C-5), 111.5 (C-6), 114.8 (C-3), 123.8 (C-2''), 137.6 (C-2), 138.3 (C-1''), 141.4 (C-7), 154.0 (C-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.2.9 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-ol (99f)**99f**C₁₄H₁₈O_s

M = 234.36 g/mol

Gemäß **AAV 4** dargestellt aus 1-Bromcyclohex-1-en (700 mg, 4.35 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (4 mL), *t*-BuLi (1.82M in *n*-Pentan, 2.60 mL, 4.74 mmol, 1.09 Äquiv.) und Aldehyd **97f** (730 mg, 4.79 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (2 mL). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 7 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #37–64) die Titelverbindung **99f** (257 mg, 1.10 mmol, 25%) als orangenes Öl.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

GC (HP-5): t_R = 20.7 min.

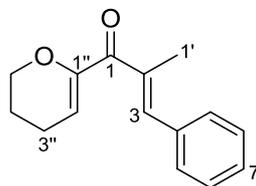
¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 1.04 (d, ³J_{OH,1} = 3.0 Hz, 1H, OH), 1.39–1.49 (m, 4H, H-4'', H-5''), 1.71–1.78 (m, 1H, H-6''A), 1.85–1.87 (m, 1H, H-6''B), 1.88 (d, ⁴J_{1',3} = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 1.91–1.94 (m, 2H, H-3''), 4.23 (s, 1H, H-1), 5.71–5.73 (m, 1H, H-2''), 6.79 (m_c, 1H, H-6), 6.81–6.82 (m, 1H, H-3), 6.88–6.90 (m, 2H, H-5, H-7).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, C₆D₆): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 22.9 (C-4'')*, 23.1 (C-5'')*, 24.5 (C-6''), 25.4 (C-3''), 81.0 (C-1), 119.3 (C-3), 123.6 (C-2''), 124.9 (C-7), 127.1 (C-6), 127.2 (C-5), 137.3 (C-2), 138.2 (C-1''), 141.6 (C-4).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.3 Darstellung der Divinylketone 100a,b,g,h und 101b–f

3.5.3.1 (*E*)-1-(3,4-Dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methyl-3-phenylprop-2-en-1-on (100a)



100a

$C_{15}H_{16}O_2$

$M = 228.29 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **98a** (1.70 g, 7.45 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (100 mL), Pyridin (4 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.48 g, 8.20 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7 × 9 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #24–39) aufgereinigt und die Titelverbindung **100a** (607 mg, 2.66 mmol, 36%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.26$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

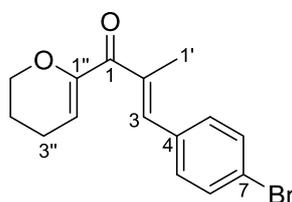
GC (HP-5): $t_R = 20.6 \text{ min}$.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 1.90\text{--}1.94$ (m, 2H, H-4''), 2.14 (d, $^4J_{1',3} = 1.5 \text{ Hz}$, 3H, H-1'), 2.26 (m_c, 2H, H-3''), 4.17 (m_c, 2H, H-5''), 5.82 (t, $^3J_{2'',3''} = 4.2 \text{ Hz}$, 1H, H-2''), 7.24–7.25 (m, 1H, H-3), 7.30–7.34 (m, 1H, H-7), 7.39–7.42 (m, 4H, H-5, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 14.9$ (C-1'), 21.0 (C-3''), 21.8 (C-4''), 66.6 (C-5''), 113.2 (C-2''), 128.4 (C-7), 128.5 (2C, C-5)*, 129.7 (2C, C-6)*, 136.0 (C-2), 136.1 (C-4), 138.9 (C-3), 151.5 (C-1''), 193.9 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[93]

3.5.3.2 (E)-3-(4-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2H-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (100b)

**100b**C₁₅H₁₅BrO₂

M = 307.19 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **98b** (2.00 g, 6.47 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (100 mL), Pyridin (4 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.00 g, 7.12 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7.0 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 400 mL Vorlauf, 20 mL, #29–36) die Titelverbindung **100b** (960 mg, 3.13 mmol, 48%) als gelben Feststoff.

Smp.: 42°C (Cyclohexan, Essigsäureethylester).

R_f = 0.22 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

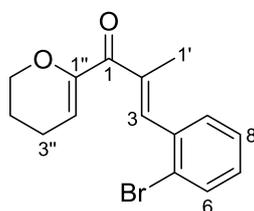
GC (HP-5): t_R = 23.7 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): 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_c, 2H, H-3''), 4.15–4.17 (m_c, 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).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 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).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.3.3 (*E*)-3-(2-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2*H*-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (100g)



100g

$C_{15}H_{15}BrO_2$

$M = 307.19 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **98g** (0.95 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (50 mL), Pyridin (2 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (1.4 g, 3.4 mmol, 1.1 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7.0 × 13 cm, Cyclohexan (500 mL) → Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 1000 mL Vorlauf, 20 mL, #31–48) die Titelverbindung **100g** (0.65 g, 2.1 mmol, 69%) als gelbes Öl.

$R_f = 0.21$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

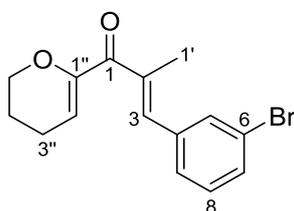
GC (HP-5): $t_R = 22.9 \text{ min}$.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 1.93$ (m_c , 2H, H-4''), 1.98 (d, $^4J_{1',3} = 1.4 \text{ Hz}$, 3H, H-1'), 2.29 (m_c , 2H, H-3''), 4.18 (m_c , 2H, H-5''), 6.04 (d, $^3J_{2'',3''} = 4.2 \text{ Hz}$, 1H, H-2''), 7.17–7.20 (m, 1H, H-7), 7.25 (d, $^4J_{3,1'} = 1.4 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 7.32–7.34 (m, 2H, H-8, H-9), 7.62–7.63 (m, 1H, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 14.6$ (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).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.3.4 (E)-3-(3-Bromphenyl)-1-(3,4-dihydro-2H-pyran-6-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (100h)

**100h**C₁₅H₁₅BrO₂

M = 307.19 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **98h** (2.00 g, 6.47 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (100 mL), Pyridin (4 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (3.00 g, 7.12 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7.0 × 11 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1, 500 mL Vorlauf, 20 mL, #20–35) die Titelverbindung **100h** (1.46 g, 4.75 mmol, 73%) als gelbes Öl.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

GC (HP-5): t_R = 23.5 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.89 (m_c, 2H, H-4''), 2.09 (d, ⁴J_{1',3} = 1.4 Hz, 3H, H-1'), 2.24 (m_c, 2H, H-3''), 4.14 (m_c, 2H, H-5''), 5.81 (t, ³J_{2'',3''} = 4.2 Hz, 1H, H-2''), 7.11 (s, 1H, H-3), 7.24 (m_c, 1H, H-8), 7.30 (m_c, 1H, H-9), 7.43 (m_c, 1H, H-7), 7.51–7.52 (m, 1H, H-5).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 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).

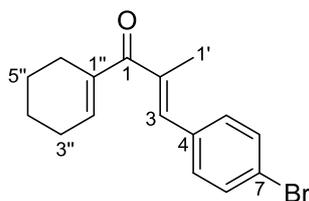
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2927 (w), 2871 (w), 1647 (s), 1620 (s), 1284 (m), 1252 (m), 1217 (m), 1056 (s), 1015 (m), 907 (s), 776 (s), 681 (s).

HRMS (ESI) für C₁₅H₁₆BrO₂ [M+H]⁺:

ber. 307.0328

gef. 307.0331

3.5.3.5 (*E*)-3-(4-Bromphenyl)-1-(cyclohex-1-en-1-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (**101b**)



101b

$C_{16}H_{17}BrO$

$M = 305.22 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **99b** (480 mg, 1.56 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (25 mL), Pyridin (1 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (730 mg, 1.72 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #3–6) konnte die Titelverbindung **101b** (355 mg, 1.16 mmol, 74%) als gelber Feststoff erhalten werden.

Smp.: 72°C (Cyclohexan, Essigsäureethylester).

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 9:1).

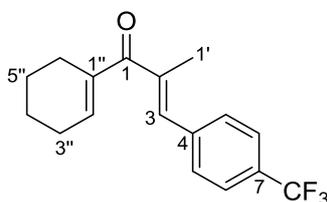
GC (HP-5): $t_R = 23.5 \text{ min.}$

1H -NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 1.63$ – 1.68 (m, 2H, H-4''), 1.68 – 1.73 (m, 2H, H-5''), 2.06 (d, $^4J_{1',3} = 1.5 \text{ Hz}$, 3H, H-1'), 2.23 – 2.27 (m, 2H, H-3''), 2.28 – 2.32 (m, 2H, H-6''), 6.61 – 6.63 (m, 1H, H-2''), 6.94 (s, 1H, H-3), 7.27 – 7.30 (m, 2H, H-5), 7.52 – 7.55 (m, 2H, H-6).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): $\delta/ppm = 15.1$ (C-1'), 22.2 (C-4''), 22.5 (C-5''), 24.6 (C-6''), 26.3 (C-3''), 122.2 (C-7), 131.4 (2C, C-5), 131.9 (2C, C-6), 135.7 (C-4), 136.1 (C-3), 138.1 (C-2), 138.6 (C-1''), 141.3 (C-2''), 200.5 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.3.6 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)prop-2-en-1-on (101c)



101c

C₁₇H₁₇F₃O

M = 294.32 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **99c** (500 mg, 1.69 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (25 mL), Pyridin (1 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (790 mg, 1.86 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 7.0 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 20:1, 20 mL, #5–8) konnte die Titelverbindung **101c** (267 mg, 0.910 mmol, 54%) als gelbes Öl erhalten werden.

R_f = 0.47 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 10:1).

GC (HP-5): t_R = 20.0 min.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.64–1.69 (m, 2H, H-4''), 1.69–1.74 (m, 2H, H-5''), 2.08 (d, ⁴J_{1',3} = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 2.25–2.30 (m, 2H, H-3''), 2.30–2.33 (m, 2H, H-6''), 6.68–6.70 (m, 1H, H-2''), 6.99 (s, 1H, H-3), 7.52 (d, ³J_{5,6} = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.66 (d, ³J_{6,5} = 8.2 Hz, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 15.2 (C-1'), 22.1 (C-4''), 22.5 (C-5''), 24.5 (C-6''), 26.4 (C-3''), 124.7 (q, ¹J_{C,F} = 272 Hz, CF₃), 125.6 (q, ³J_{C,F} = 3.6 Hz, 2C, C-6), 129.7 (q, ²J_{C,F} = 32 Hz, C-7), 130.0 (2C, C-5), 135.2 (C-3), 138.5 (C-1''), 139.5 (C-2), 140.5 (C-4), 142.0 (C-2''), 200.3 (C-1).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = –63.0.

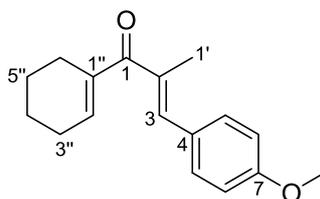
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2931 (w), 1629 (s), 1320 (s), 1235 (m), 1162 (m), 1119 (s), 1065 (s), 1005 (m), 821 (m).

HRMS (APCI) für C₁₇H₁₈F₃O⁺ [M+H]⁺:

ber. 295.1304

gef. 295.1306

3.5.3.7 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylprop-2-en-1-on (101d)



101d

C₁₇H₂₀O₂

M = 256.35 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **99d** (236 mg, 0.910 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (20 mL), Pyridin (0.7 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (420 mg, 1.00 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 9.0 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 30:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #7–11) wurde die Titelverbindung **101d** (131 mg, 0.510 mmol, 56%) als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 64°C (Cyclohexan, Essigsäureethylester).

R_f = 0.56 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

GC (HP-5): t_R = 23.3 min.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.63–1.68 (m, 2H, H-4''), 1.68–1.74 (m, 2H, H-5''), 2.09 (d, ⁴J_{1',3} = 1.5 Hz, 3H, H-1'), 2.22–2.26 (m, 2H, H-3''), 2.28–2.32 (m, 2H, H-6''), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 6.52–6.54 (m, 1H, H-2''), 6.93 (m_c, 2H, H-6), 7.05 (m_c, 1H, H-3), 7.39 (m_c, 2H, H-5).

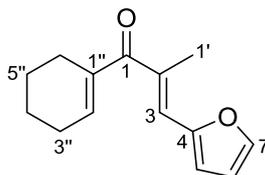
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 14.9 (C-1'), 22.2 (C-4''), 22.6 (C-5''), 25.0 (C-6''), 26.2 (C-3''), 55.7 (OCH₃), 114.2 (2C, C-6), 129.2 (C-4), 131.6 (2C, C-5), 135.3 (C-2), 138.4 (C-3), 138.8 (C-1''), 139.8 (C-2''), 160.0 (C-7), 201.0 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 2936 (w), 1598 (s), 1509 (s), 1438 (m), 1302 (s), 1246 (s), 1174 (s), 1124 (m), 1026 (s), 1003 (s), 835 (s), 803 (s).

HRMS (ESI) für C₁₇H₂₁O₂⁺ [M+H]⁺:

ber. 257.1536

gef. 257.1543

3.5.3.8 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-3-(furan-2-yl)-2-methylprop-2-en-1-on (101e)**101e**C₁₄H₁₆O₂

M = 216.28 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **99e** (206 mg, 0.940 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (20 mL), Pyridin (0.7 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (440 mg, 1.03 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches lieferte die Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 30:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #3–5) die Titelverbindung **101e** (156 mg, 0.720 mmol, 77%) als orangenes Öl.

R_f = 0.59 (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

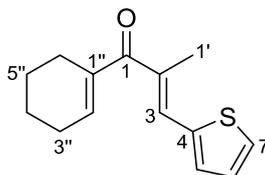
GC (HP-5): t_R = 18.8 min.

¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.63–1.68 (m, 2H, H-4''), 1.68–1.73 (m, 2H, H-5''), 2.16 (d, ⁴J_{1,3} = 1.2 Hz, 3H, H-1'), 2.21–2.26 (m, 2H, H-3''), 2.26–2.30 (m, 2H, H-6''), 6.45 (m_c, 1H, H-2''), 6.52–6.54 (m, 1H, H-6), 6.62 (d, ³J_{5,6} = 3.5 Hz, 1H, H-5), 6.94 (m_c, 1H, H-3), 7.55 (d, ³J_{7,6} = 1.7 Hz, 1H, H-7).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 22.2 (C-4''), 22.6 (C-5''), 25.0 (C-6''), 26.1 (C-3''), 112.5 (C-6), 114.1 (C-5), 126.3 (C-3), 134.2 (C-2), 138.5 (C-1''), 139.4 (C-2''), 144.1 (C-7), 152.5 (C-4), 200.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.5.3.9 (E)-1-(Cyclohex-1-en-1-yl)-2-methyl-3-(thiophen-2-yl)prop-2-en-1-on (101f)



101f

C₁₄H₁₆OS

M = 232.34 g/mol

Gemäß **AAV 5** dargestellt aus Alkohol **99f** (220 mg, 0.940 mmol, 1.00 Äquiv.) in CH₂Cl₂ (20 mL), Pyridin (0.7 mL) und DESS–MARTIN-Periodinan (440 mg, 1.03 mmol, 1.10 Äquiv.). Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung und Aufreinigung des Rohproduktes mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 10 cm, Cyclohexan:Essigsäureethylester = 30:1, 150 mL Vorlauf, 20 mL, #3–13) wurde die Titelverbindung **101f** (182 mg, 0.780 mmol, 83%) als gelbes Öl erhalten.

$R_f = 0.61$ (Cyclohexan:Essigsäureethylester = 90:10).

GC (HP-5): $t_R = 20.9$ min.

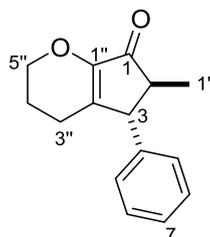
¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 1.64–1.69 (m, 2H, H-4''), 1.69–1.74 (m, 2H, H-5''), 2.17 (d, ⁴J_{1,3} = 1.3 Hz, 3H, H-1'), 2.23–2.27 (m, 2H, H-3''), 2.28–2.32 (m, 2H, H-6''), 6.47 (m_c, 1H, H-2''), 7.13 (dd, ³J_{6,7} = 5.1 Hz, ³J_{6,5} = 3.6 Hz, 1H, H-6), 7.27 (d, ³J_{5,6} = 3.6 Hz, 1H, H-5), 7.32 (m_c, 1H, H-3), 7.51 (d, ³J_{7,6} = 5.1 Hz, 1H, H-7).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CD₂Cl₂): δ/ppm = 15.3 (C-1'), 22.2 (C-4''), 22.6 (C-5''), 25.0 (C-6''), 26.2 (C-3''), 127.7 (C-6), 129.1 (C-7), 131.3 (C-5), 131.7 (C-3), 134.2 (C-2), 138.6 (C-1''), 139.5 (C-2''), 140.0 (C-4), 200.3 (C-1).

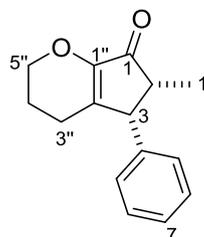
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.6 NAZAROV-Cyclisierungen katalysiert durch das elektrophile Phosphoniumkation $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

3.6.1 6-Methyl-5-phenyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on (102a)

*trans*-102aC₁₅H₁₆O₂

M = 228.29 g/mol

*cis*-102aC₁₅H₁₆O₂

M = 228.29 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylneton **100a** (37 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äquiv.) und $[30]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (6.2 mg, 5.0 μmol , 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (d.r. (*trans*:*cis*) = 63:37) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 \times 6.0 cm, Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (180 mL) \rightarrow Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 6 mL, #48–59) aufgereinigt und lieferte ein Produktgemisch aus *trans*-**102a** und *cis*-**102a** (8.7 mg, 38 μmol , 23%, d.r. (*trans*:*cis*) = 65:35) als gelbes Öl. Das Isomerenverhältnis von *trans*-**102a** zu *cis*-**102a** wurde über Integration der basisliniengetrenten Signale bei 3.34 ppm und 4.02 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für *trans*-102a:

R_f = 0.45 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 20.7 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.27 (d, ³J_{1',2} = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.90–1.98 (m, 2H, H-4''), 2.08–2.12 (m, 2H, H-3''), 2.22–2.29 (m, 1H, H-2), 3.34 (m_c, 1H, H-3), 4.16 (m_c, 2H, H-5''), 7.12–7.15 (m, 2H, H-5), 7.27–7.29 (m, 1H, H-7), 7.32–7.36 (m, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): 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), 141.4 (C-4), 145.4 (C-2''), 150.8 (C-1''), 202.7 (C-1).

HRMS (ESI) für C₁₅H₁₇O₂⁺ [M+H]⁺:

ber. 229.1223

gef. 229.1220

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[116]

Ausgewählte analytische Daten für *cis*-102a:

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

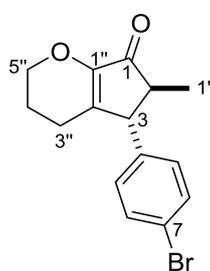
GC (HP-5): $t_R = 19.1$ min.

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.69$ (d, $^3J_{1,2} = 7.6$ Hz, 3H, H-1'), 1.95–2.03 (m, 2H, H-4''), 2.17–2.21 (m, 2H, H-3''), 2.72–2.79 (m, 1H, H-2), 4.00–4.03 (m, 1H, H-3), 4.17–4.25 (m, 2H, H-5''), 7.00–7.04 (m, 2H, H-5).

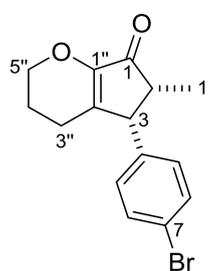
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, CDCl_3): δ 12.4 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.7 (C-3''), 43.4 (C-2), 49.0 (C-3), 67.2 (C-5''), 127.3 (C-7), 128.6 (2C, C-6), 138.8 (C-4), 144.9 (C-2''), 203.0 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[116]

3.6.2 5-(4-Bromphenyl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on (102b)



***trans*-102b**
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$
 $M = 307.19$ g/mol



***cis*-102b**
 $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{BrO}_2$
 $M = 307.19$ g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **100b** (25 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (d.r. (*trans*:*cis*) = 57:43) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1 (130 mL) → Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 5:1, 6 mL, #26–31 und #32–41) aufgereinigt und lieferte die Produkte ***trans*-102b** (4.5 mg, 15 μmol , 18%, d.r. (*trans*:*cis*) = 96:4) sowie ***cis*-102b** (4.2 mg, 14 μmol , 17%, d.r. (*trans*:*cis*) = 17:83) jeweils als farblose Öle. Das

^[116] M. Hoffmann, J.-M. Weibel, P. de Frémont, P. Pale, A. Blanc, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 908–911.

Isomerenverhältnis von *trans*-**102b** zu *cis*-**102b** wurde über Integration der basisliniengetrenten Signale bei 3.31 ppm und 3.98 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für *trans*-**102b**:

R_f = 0.39 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

GC (HP-5): t_R = 23.9 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.26 (d, ³J_{1,2} = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 1.91–1.99 (m, 2H, H-4''), 2.06–2.11 (m, 2H, H-3''), 2.17–2.23 (m, 1H, H-2), 3.31 (m_c, 1H, H-3), 4.15 (m_c, 2H, H-5''), 7.01 (m_c, 2H, H-5), 7.47 (m_c, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.1 (C-3''), 49.4 (C-2), 52.8 (C-3), 67.1 (C-5''), 121.2 (C-7), 129.2 (2C, C-5), 132.3 (2C, C-6), 140.4 (C-4), 144.5 (C-2''), 151.1 (C-1''), 202.2 (C-1).

HRMS (ESI) für C ₁₅ H ₁₆ BrO ₂ ⁺ [M+H] ⁺ :	ber.	307.0328
	gef.	307.0326

Analytische Daten für *cis*-**102b**:

R_f = 0.29 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

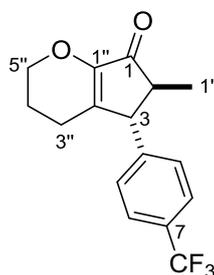
GC (HP-5): t_R = 24.4 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 0.69 (d, ³J_{1,2} = 7.6 Hz, 3H, H-1'), 1.90–2.05 (m, 2H, H-4''), 2.12–2.20 (m, 2H, H-3''), 2.75 (m_c, 1H, H-2), 3.98 (m_c, 1H, H-3), 4.13–4.17 (m, 1H, H-5''A), 4.19–4.25 (m, 1H, H-5''B), 6.91 (d, ³J_{5,6} = 8.0 Hz, 2H, H-5), 7.43–7.45 (m, 2H, H-6).

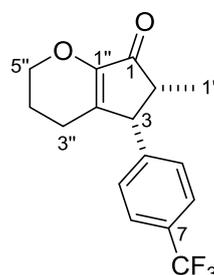
¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 12.5 (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.2 (C-2), 48.5 (C-3), 67.3 (C-5''), 121.2 (C-7), 130.6 (2C, C-5), 131.8 (2C, C-6), 137.9 (C-4), 144.2 (C-2''), 151.9 (C-1''), 202.5 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.6.3 6-Methyl-5-(4-(trifluormethyl)phenyl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on (102c)

*trans*-102c

C₁₆H₁₅F₃O₂
M = 296.29 g/mol

*cis*-102c

C₁₆H₁₅F₃O₂
M = 296.29 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylnketon **100c** (24 mg, 82 μ mol, 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μ mol, 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (d.r. (*trans*:*cis*) = 45:55) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (300 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 200 mL Vorlauf, 20 mL, #12–16) aufgereinigt und es wurde ein Produktgemisch aus *trans*-**102c** und *cis*-**102c** (10 mg, 34 μ mol, 41%, d.r. (*trans*:*cis*) = 44:56) als gelbes Öl erhalten. Das Isomerenverhältnis von *trans*-**102c** zu *cis*-**102c** wurde über Integration der basisliniengetretenen Signale bei 3.42 ppm und 4.09 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Ausgewählte analytische Daten für *trans*-102c:

R_f = 0.22 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 20.9 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.28 (d, ³J_{1,2} = 7.4 Hz, 3H, H-1'), 1.92–2.03 (m, 2H, H-4''), 2.07–2.12 (m, 2H, H-3''), 2.21–2.25 (m, 1H, H-2), 3.42 (m_c, 1H, H-3), 4.15–4.19 (m, 2H, H-5''), 7.25–7.27 (m, 2H, H-5), 7.60 (d, ³J_{6,5} = 8.1 Hz, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 15.0 (C-1'), 21.6 (C-4''), 22.1 (C-3''), 49.3 (C-2), 53.1 (C-3), 67.1 (C-5''), 126.1–126.2 (m, 2C, C-6), 127.9 (2C, C-5), 144.2 (C-2''), 145.6 (C-4), 151.3 (C-1''), 202.0 (C-1).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃): δ /ppm = –62.5.

zu *cis*-**102d** wurde über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 3.29 ppm und 3.96 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für *trans*-**102d**:

$R_f = 0.52$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

GC (HP-5): $t_R = 23.8$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.25$ (d, $^3J_{1,2} = 7.4$ Hz, 3H, H-1'), 1.89–2.02 (m, 2H, H-4''), 2.09 (m_c, 2H, H-3''), 2.20–2.24 (m, 1H, H-2), 3.29 (m_c, 1H, H-3), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 4.13–4.23 (m, 2H, H-5''), 6.86–6.89 (m, 2H, H-6), 7.03–7.06 (m, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 15.0$ (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.2 (C-3''), 49.6 (C-2), 52.6 (C-3), 55.5 (OCH_3), 67.0 (C-5''), 114.5 (2C, C-6), 128.5 (2C, C-5), 133.2 (C-4), 145.6 (C-2''), 150.7 (C-1''), 158.9 (C-7), 202.8 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	259.1329
	gef.	259.1328

Analytische Daten für *cis*-**102d**:

$R_f = 0.42$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 1:1).

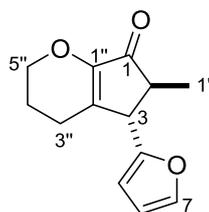
GC (HP-5): $t_R = 23.4$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.69$ (d, $^3J_{1,2} = 7.7$ Hz, 3H, H-1'), 1.89–2.02 (m, 2H, H-4''), 2.16–2.19 (m, 2H, H-3''), 2.72 (m_c, 1H, H-2), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 3.96 (m_c, 1H, H-3), 4.13–4.23 (m, 2H, H-5''), 6.83–6.86 (m, 2H, H-6), 6.94 (m_c, 2H, H-5).

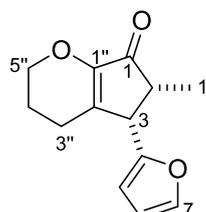
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.5$ (C-1'), 21.9 (C-4''), 22.6 (C-3''), 43.6 (C-2), 48.3 (C-3), 55.4 (OCH_3), 67.2 (C-5''), 114.5 (2C, C-6), 129.9 (2C, C-5), 130.7 (C-4), 145.2 (C-2''), 151.6 (C-1''), 158.8 (C-7), 203.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[117]

^[117] Q. Xia, Y. Liu, Z. Li, W. Gong, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13167–13170.

3.6.5 5-(Furan-2-yl)-6-methyl-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on (102e)

***trans*-102e**
 C₁₃H₁₄O₃
 M = 218.25 g/mol



***cis*-102e**
 C₁₃H₁₄O₃
 M = 218.25 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylnon **100e** (18 mg, 82 μ mol, 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μ mol, 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Rohproduktes (d.r. (*trans*:*cis*) = 55:45) mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 \times 7.0 cm, Cyclohexan (100 mL) \rightarrow Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (500 mL) \rightarrow Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 300 mL Vorlauf, 20 mL, #15–19) konnte ein Produktgemisch aus ***trans*-102e** und ***cis*-102e** (4.6 mg, 21 μ mol, 26%, d.r. (*trans*:*cis*) = 54:46) als orangenes Öl erhalten werden. Das Isomerenverhältnis von ***trans*-102e** zu ***cis*-102e** wurde über Integration der basisliniengetrenten Signale bei 1.27 ppm und 0.84 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für ***trans*-102e**:

R_f = 0.18 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 18.7 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.27 (d, ³J_{1',2} = 7.5 Hz, 3H, H-1'), 1.94–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.20–2.22 (m, 2H, H-3''), 2.46–2.51 (m, 1H, H-2), 3.50 (m_c, 1H, H-3), 4.13–4.15 (m, 2H, H-5''), 6.13 (d, ³J_{5,6} = 3.3 Hz, 1H, H-5), 6.31–6.33 (m, 1H, H-6), 7.34–7.35 (m, 1H, H-7).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 15.0 (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.4 (C-3''), 45.6 (C-2), 46.4 (C-3), 67.0 (C-5''), 106.4 (C-5), 110.5 (C-6), 142.3 (C-7), 142.7 (C-2''), 150.6 (C-1''), 153.8 (C-4), 201.7 (C-1).

HRMS (ESI) für C ₁₃ H ₁₅ O ₃ ⁺ [M+H] ⁺ :	ber.	219.1016
	gef.	219.1015

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[117]

Analytische Daten für *cis*-102e:

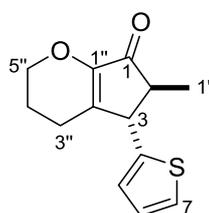
$R_f = 0.11$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 19.1$ min.

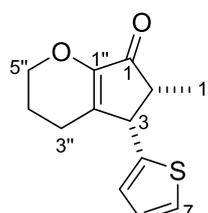
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.84$ (d, $^3J_{1,2} = 7.6$ Hz, 3H, H-1'), 1.94–2.00 (m, 2H, H-4''), 2.17–2.33 (m, 2H, H-3''), 2.68–2.74 (m, 1H, H-2), 4.10–4.12 (m, 1H, H-3), 4.12–4.23 (m, 2H, H-5''), 6.06 (m_c, 1H, H-5), 6.31–6.33 (m, 1H, H-6), 7.34–7.35 (m, 1H, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.9$ (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.7 (C-3''), 42.7 (C-3), 43.4 (C-2), 67.2 (C-5''), 108.2 (C-5), 110.3 (C-6), 142.1 (C-2''), 142.2 (C-7), 151.5 (C-1''), 152.8 (C-4), 202.3 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.6.6 6-Methyl-5-(thiophen-2-yl)-3,4,5,6-tetrahydrocyclopenta[*b*]pyran-7(2*H*)-on (102f)

***trans*-102f**
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$
 $M = 234.31$ g/mol



***cis*-102f**
 $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$
 $M = 234.31$ g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylnketon **100f** (19 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Die Aufreinigung des Rohproduktes (d.r. (*trans*:*cis*) = 51:49) mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 7.0 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (500 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #22–28) lieferte ein Produktgemisch aus *trans*-102f und *cis*-102f (5.3 mg, 23 μmol , 28%, d.r. (*trans*:*cis*) = 46:54) als gelbes Öl. Das Isomerenverhältnis von *trans*-102f zu *cis*-102f wurde über Integration der basisliniengetretenen Signale bei 1.29 ppm und 0.84 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestimmt.

Ausgewählte analytische Daten für *trans*-102f:

$R_f = 0.35$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 20.6$ min.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.29$ (d, $^3J_{1,2} = 7.4$ Hz, 3H, H-1'), 1.93–2.01 (m, 2H, H-4''), 2.12–2.37 (m, 2H, H-3''), 2.37–2.42 (m, 1H, H-2), 3.68 (m_c, 1H, H-3), 4.14–4.24 (m, 2H, H-5''), 6.88 (m_c, 1H, H-5), 6.95–6.99 (m, 1H, H-6), 7.18–7.22 (m, 1H, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 15.0$ (C-1'), 21.7 (C-4''), 22.2 (C-3''), 48.3 (C-3), 49.9 (C-2), 67.3 (C-5''), 124.5 (C-7), 124.9 (C-5), 127.2 (C-6), 144.9 (C-4), 201.7 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 235.0787
gef. 235.0786

Ausgewählte analytische Daten für *cis*-102f:

$R_f = 0.26$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

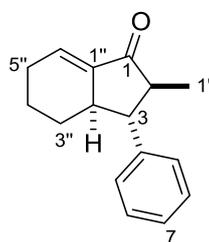
GC (HP-5): $t_R = 21.1$ min.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 0.84$ (d, $^3J_{1,2} = 7.6$ Hz, 3H, H-1'), 1.93–2.01 (m, 2H, H-4''), 2.12–2.37 (m, 2H, H-3''), 2.74 (m_c, 1H, H-2), 4.14–4.24 (m, 2H, H-5''), 4.31 (d, $^3J_{3,2} = 6.6$ Hz, 1H, H-3), 6.78 (m_c, 1H, H-5), 6.95–6.99 (m, 1H, H-6), 7.18–7.22 (m, 1H, H-7).

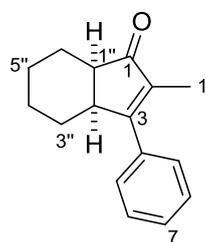
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 11.9$ (C-1'), 21.8 (C-4''), 22.7 (C-3''), 43.9 (C-2), 44.1 (C-3), 67.1 (C-5''), 124.5 (C-7), 126.4 (C-5), 127.1 (C-6), 142.7 (C-4), 202.2 (C-1).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

3.6.7 (2*S*,3*R*,3*aR*)-2-Methyl-3-phenyl-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103a) und (3*aS*,7*aR*)-2-Methyl-3-phenyl-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104a)

**103a**C₁₆H₁₈O

M = 226.32 g/mol

**104a**C₁₆H₁₈O

M = 226.32 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **101a** (19 mg, 82 μmol, 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μmol, 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (**103a:104a** = 85:15) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1 (500 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 1:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #11–17 und #18–25) aufgereinigt und lieferte die Titelverbindung **103a** (8.3 mg, 37 μmol, 45%) als farbloses Öl und ein Produktgemisch aus **103a** und **104a** (9.5 mg, 42 μmol, 51%, **103a:104a** = 54:46) als farbloses Öl. Das Isomerenverhältnis von **103a** zu **104a** wurde über Integration der basisliniengetretenen Signale bei 6.80 ppm und 3.33 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für **103a**:

R_f = 0.63 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 19.7 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.02–1.10 (m, 1H, H-3''A), 1.04 (d, ³J_{1,2} = 6.8 Hz, 3H, H-1'), 1.50 (m_c, 1H, H-4''A), 1.83–1.88 (m, 1H, H-4''B), 1.95 (m_c, 1H, H-3''B), 2.15–2.25 (m, 1H, H-5''A), 2.27 (m_c, 1H, H-3), 2.34 (m_c, 1H, H-5''B), 2.46 (m_c, 1H, H-2), 2.58–2.65 (m, 1H, H-2''), 6.80 (m_c, 1H, H-6''), 7.25–7.26 (m, 1H, H-7), 7.27–7.29 (m, 2H, H-5), 7.34–7.38 (m, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 12.2 (C-1'), 21.9 (C-4''), 25.8 (C-5''), 27.1 (C-3''), 44.3 (C-2''), 51.0 (C-2), 56.7 (C-3), 127.1 (C-7), 127.6 (2C, C-5), 128.8 (2C, C-6), 133.0 (C-6''), 140.6 (C-1''), 141.2 (C-4), 206.1 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 2927 (w), 2868 (w), 1715 (s), 1650 (s), 1450 (m), 1174 (m), 922 (m), 759 (m), 698 (s).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 227.1430
gef. 227.1428

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

Ausgewählte analytische Daten für 104a:

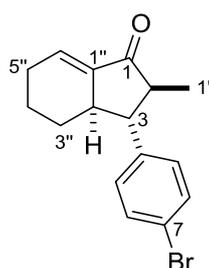
R_f = 0.57 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 20.1 min.

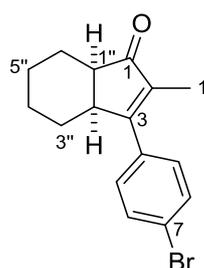
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.90 (d, $^5J_{1',\text{H}}$ = 1.6 Hz, 3H, H-1'), 2.58–2.65 (m, 1H, H-1''), 3.30–3.36 (m, 1H, H-2''), 7.39–7.49 (m, 5H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.8 (C-1'), 21.3 (-CH₂), 21.5 (-CH₂), 23.0 (-CH₂), 28.4 (-CH₂), 41.6 (-CH), 45.7 (-CH), 127.8 (2C, C-Ar), 128.7 (2C, C-Ar), 129.1 (C-Ar).

3.6.8 (2*S*,3*R*,3*aR*)-3-(4-Bromphenyl)-2-methyl-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103b) und (3*aS*,7*aR*)-3-(4-Bromphenyl)-2-methyl-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104b)



103b
 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrO}$
M = 305.22 g/mol



104b
 $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{BrO}$
M = 305.22 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **101b** (25 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.) und $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Rohproduktes (**103b:104b** = 83:17) mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 7.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 6 mL, #6–16) wurde ein Produktgemisch aus **103b** und **104b** (19.3 mg, 63.0 μmol , 77%, **103b:104b** = 83:17) als farbloses Öl erhalten. Das

Isomerenverhältnis von **103b** zu **104b** wurde über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 6.80 ppm und 3.28 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für **103b**:

$R_f = 0.58$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 23.1$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.00\text{--}1.08$ (m, 1H, H-3''A), 1.02 (d, $^3J_{1,2} = 6.8$ Hz, 3H, H-1'), 1.45–1.54 (m, 1H, H-4''A), 1.83–1.94 (m, 2H, H-3''B, H-4''B), 2.15–2.26 (m, 2H, H-3, H-5''A), 2.31–2.37 (m, 1H, H-5''B), 2.37–2.43 (m, 1H, H-2), 2.53–2.61 (m, 1H, H-2''), 6.80 (m, 1H, H-6''), 7.12–7.15 (m, 2H, H-5), 7.46–7.49 (m, 2H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.1$ (C-1'), 21.8 (C-4''), 25.7 (C-5''), 26.9 (C-3''), 44.2 (C-2''), 50.9 (C-2), 56.2 (C-3), 120.8 (C-7), 129.3 (2C, C-5), 131.9 (2C, C-6), 133.4 (C-6''), 140.2 (2C, C-4, C-1''), 205.5 (C-1).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{BrO}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	305.0536
	gef.	305.0536

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

Ausgewählte analytische Daten für **104b**:

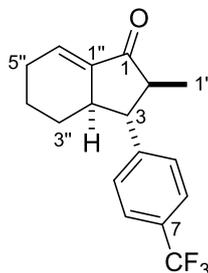
$R_f = 0.42$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 23.4$ min.

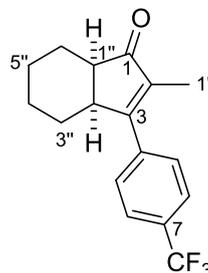
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.87$ (d, $^5J_{1,\text{H}} = 1.6$ Hz, 3H, H-1'), 3.25–3.31 (m, 1H, -CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.8$ (C-1'), 21.3 (-CH₂), 21.5 (-CH₂), 22.9 (-CH₂), 28.4 (-CH₂), 41.4 (-CH), 45.7 (-CH), 129.4 (2C, C-Ar), 132.0 (2C, C-Ar).

3.6.9 (2*S*,3*R*,3*aR*)-2-Methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103c) und (3*aS*,7*aR*)-2-Methyl-3-(4-(trifluormethyl)phenyl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104c)

**103c**

$C_{17}H_{17}F_3O$
M = 294. g/mol

**104c**

$C_{17}H_{17}F_3O$
M = 294.32 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylnketon **101c** (24 mg, 82 μ mol, 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μ mol, 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (**103c:104c** = 88:12) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 \times 7.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 6 mL, #7–17) aufgereinigt und lieferte ein Produktgemisch aus **103c** und **104c** (19.9 mg, 68.0 μ mol, 82%, **103c:104c** = 88:12) als farbloses Öl. Das Isomerenverhältnis von **103c** zu **104c** wurde über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 6.83 ppm und 3.32 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für **103c**:

R_f = 0.57 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 19.6 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 1.04 (d, ³ $J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 3H, H-1'), 1.05–1.11 (m, 1H, H-3''A), 1.46–1.56 (m, 1H, H-4''A), 1.84–1.94 (m, 2H, H-3''B, H-4''B), 2.16–2.25 (m, 1H, H-5''A), 2.33–2.39 (m, 2H, H-3, H-5''B), 2.43–2.50 (m, 1H, H-2), 2.59–2.67 (m, 1H, H-2''), 6.83 (m_c, 1H, H-6''), 7.38 (d, ³ $J_{5,6}$ = 8.1 Hz, 2H, H-5), 7.62 (d, ³ $J_{6,5}$ = 8.2 Hz, 2H, H-6).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ /ppm = 12.2 (C-1'), 21.8 (C-4''), 25.7 (C-5''), 27.0 (C-3''), 44.2 (C-2''), 50.9 (C-2), 56.5 (C-3), 124.3 (q, ¹ $J_{C,F}$ = 272 Hz, CF₃), 125.8 (q, ³ $J_{C,F}$ = 3.7 Hz, 2C, C-6), 128.0 (2C, C-5), 129.5 (q, ² $J_{C,F}$ = 32 Hz, C-7), 133.6 (C-6''), 140.0 (C-1''), 145.4 (C-4), 205.2 (C-1).

^{19}F -NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.5$.

HRMS (ESI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{O}^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:
ber. 295.1304
gef. 295.1301

Ausgewählte analytische Daten für **104c**:

$R_f = 0.57$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

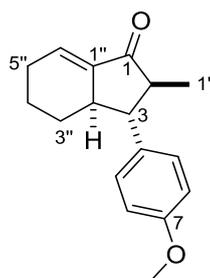
GC (HP-5): $t_R = 19.7$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.88$ (d, $^5J_{1',\text{H}} = 1.7$ Hz, 3H, H-1'), 3.29–3.35 (m, 1H, -CH), 7.52 (m_c, 2H, H-Ar), 7.71 (m_c, 2H, H-Ar).

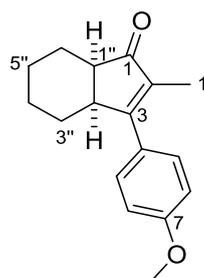
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 9.7$ (C-1'), 21.3 (-CH₂), 21.4 (-CH₂), 22.9 (-CH₂), 28.2 (-CH₂), 41.7 (-CH), 45.8 (-CH).

^{19}F -NMR (471 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = -62.8$.

3.6.10 (2*S*,3*R*,3*aR*)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103d) und (3*aS*,7*aR*)-3-(4-Methoxyphenyl)-2-methyl-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104d)



103d
 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$
 $M = 256.35$ g/mol



104d
 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$
 $M = 256.35$ g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **101d** (21 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.) und $[\mathbf{30}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Rohproduktes (**103d**:**104d** = 84:16) mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 20:1, 6 mL, #7–12 und #13–21) wurde **103d** (8.6 mg, 34 μmol , 41%) sowie ein Produktgemisch aus **103d** und **104d** (3.9 mg, 15 μmol , 18%, **103d**:**104d** = 55:45) jeweils als gelbes Öl erhalten. Das Isomerenverhältnis von **103d** zu **104d**

wurde über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 6.79 ppm und 3.32 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für **103d**:

$R_f = 0.58$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 22.5$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.00\text{--}1.08$ (m, 1H, H-3''A), 1.03 (d, $^3J_{1,2} = 6.8$ Hz, 3H, H-1'), 1.49 (m_c, 1H, H-4''A), 1.83–1.88 (m, 1H, H-4''B), 1.92–1.97 (m, 1H, H-3''B), 2.15–2.24 (m, 2H, H-3, H-5''A), 2.30–2.37 (m, 1H, H-5''B), 2.37–2.43 (m, 1H, H-2), 2.52–2.60 (m, 1H, H-2''), 3.82 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 6.79 (m_c, 1H, H-6''), 6.89–6.91 (m, 2H, H-6), 7.16–7.19 (m, 2H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.1$ (C-1'), 21.9 (C-4''), 25.8 (C-5''), 27.0 (C-3''), 44.4 (C-2''), 51.1 (C-2), 55.4 ($-\text{OCH}_3$), 55.9 (C-3), 114.2 (2C, C-6), 128.5 (2C, C-5), 132.9 (C-6''), 133.1 (C-4), 140.7 (C-1''), 158.7 (C-7), 206.3 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2928$ (w), 2868 (w), 1715 (s), 1651 (s), 1510 (s), 1248 (s), 1174 (m), 1032 (m), 923 (m), 826 (m), 729 (s).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_2^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	257.1536
	gef.	257.1534

Ausgewählte analytische Daten für **104d**:

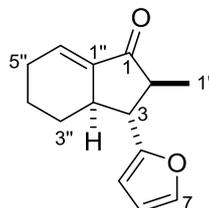
$R_f = 0.50$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 23.1$ min.

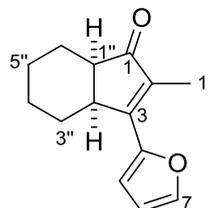
^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.93$ (d, $^5J_{1,\text{H}} = 1.5$ Hz, 3H, H-1'), 2.56–2.60 (m, 1H, H-1'')*, 3.28–3.35 (m, 1H, H-2'')*, 3.86 (s, 3H, OCH_3), 6.96–7.00 (m, 2H, H-Ar), 7.43–7.46 (m, 2H, H-Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 10.1$ (C-1'), 21.4 ($-\text{CH}_2$), 21.7 ($-\text{CH}_2$), 23.0 ($-\text{CH}_2$), 28.9 ($-\text{CH}_2$), 41.2 ($-\text{CH}$), 45.7 ($-\text{CH}$), 55.5 ($-\text{OCH}_3$), 114.2 (2C, C-Ar), 129.6 (2C, C-Ar).

3.6.11 (2*S*,3*R*,3*aR*)-3-(Furan-2-yl)-2-methyl-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103e) und (3*aS*,7*aR*)-3-(Furan-2-yl)-2-methyl-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104e)

**103e**C₁₄H₁₆O₂

M = 216.28 g/mol

**104e**C₁₄H₁₆O₂

M = 216.28 g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **101e** (18 mg, 82 μmol, 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μmol, 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt (**103e:104e** = 53:47) wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 6 mL, #4–6 und #7–11) aufgereinigt und lieferte Verbindung **103e** (4.1 mg, 19 μmol, 23%, **103e:104e** = 96:4) sowie ein Produktgemisch aus **103e** und **104e** (7.1 mg, 33 μmol, 40%, **103e:104e** = 26:74) jeweils als gelbes Öl. Das Isomerenverhältnis von **103e** zu **104e** wurde über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 7.38 ppm und 7.61 ppm im ¹H-NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für **103e**:

R_f = 0.65 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): t_R = 17.3 min.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 1.06–1.12 (m, 1H, H-3''A), 1.14 (d, ³J_{1,2} = 6.7 Hz, 3H, H-1'), 1.49–1.56 (m, 1H, H-4''A), 1.86–1.93 (m, 1H, H-4''B), 2.11–2.26 (m, 2H, H-3''B, H-5''A), 2.30–2.38 (m, 1H, H-5''B), 2.39–2.45 (m, 1H, H-3), 2.47–2.55 (m, 1H, H-2), 2.65–2.73 (m, 1H, H-2''), 6.14 (d, ³J_{5,6} = 3.1 Hz, 1H, H-5), 6.35 (m_c, 1H, H-6), 6.79 (m_c, 1H, H-6''), 7.38 (m_c, 1H, H-7).

¹³C{¹H}-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ/ppm = 12.7 (C-1'), 21.8 (C-4''), 25.7 (C-5''), 27.5 (C-3''), 41.9 (C-2''), 48.9 (C-2), 49.3 (C-3), 105.8 (C-5), 110.3 (C-6), 133.5 (C-6''), 140.1 (C-1''), 141.8 (C-7), 155.4 (C-4), 205.7 (C-1).

HRMS (ESI) für $C_{14}H_{17}O_2^+$ $[M+H]^+$:
ber. 217.1223
gef. 217.1227

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

Analytische Daten für **104e**:

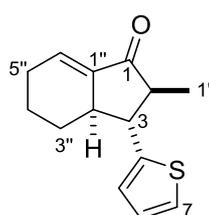
$R_f = 0.58$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 18.9$ min.

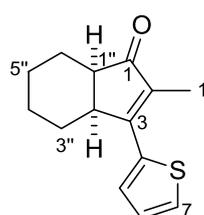
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 0.98$ – 1.07 (m, 1H, H-3''A), 1.15 – 1.22 (m, 1H, H-5''A), 1.28 – 1.38 (m, 1H, H-4''A), 1.54 – 1.63 (m, 2H, H-4''B, H-5''B), 1.63 – 1.71 (m, 1H, H-6''A), 2.04 (d, $^5J_{1',2''} = 0.9$ Hz, 3H, H-1'), 2.18 – 2.30 (m, 2H, H-3''B, H-6''B), 2.51 – 2.56 (m, 1H, H-1''), 3.23 – 3.29 (m, 1H, H-2''), 6.56 (m_c , 1H, H-6), 6.79 (d, $^3J_{5,6} = 3.5$ Hz, 1H, H-5), 7.61 (m_c , 1H, H-7).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): $\delta/ppm = 9.9$ (C-1'), 22.2 (C-5''), 22.8 (2C, C-4'', C-6''), 31.7 (C-3''), 39.3 (C-2''), 46.1 (C-1''), 112.3 (C-6), 113.8 (C-5), 131.2 (C-2), 144.6 (C-7), 151.7 (C-4), 157.6 (C-3), 209.7 (C-1).

3.6.12 (2*S*,3*R*,3*aR*)-2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)-2,3,3*a*,4,5,6-hexahydro-1*H*-inden-1-on (103f) und (3*aS*,7*aR*)-2-Methyl-3-(thiophen-2-yl)-3*a*,4,5,6,7,7*a*-hexahydro-1*H*-inden-1-on (104f)



103f
 $C_{14}H_{16}OS$
 $M = 232.34$ g/mol



104f
 $C_{14}H_{16}OS$
 $M = 232.34$ g/mol

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylnketon **101f** (19 mg, 82 μ mol, 1.0 Äquiv.) und $[30]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ (3.1 mg, 2.5 μ mol, 3.0 Mol-%). Nach Aufreinigung des Rohproduktes (**103f**:**104f** = 64:36) mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 \times 6.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 30:1, 6 mL, #5–6 und #7–13) konnten das Produkt **103f** (4.6 mg, 20 μ mol, 24%) sowie ein Produktgemisch aus **103f** und **104f** (10.7 mg, 46.0 μ mol, 56%, **103f**:**104f** = 49:51) jeweils als gelbe Öle erhalten werden. Das Isomerenverhältnis von **103f** zu **104f** wurde

über Integration der basisliniengetrennten Signale bei 6.80 ppm und 3.32 ppm im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt.

Analytische Daten für 103f:

$R_f = 0.37$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

GC (HP-5): $t_R = 19.7$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.05\text{--}1.12$ (m, 1H, H-3''A), 1.14 (d, $^3J_{1,2} = 6.8$ Hz, 3H, H-1'), 1.50–1.56 (m, 1H, H-4''A), 1.87–1.92 (m, 1H, H-4''B), 2.11–2.18 (m, 1H, H-3''B), 2.18–2.25 (m, 1H, H-5''A), 2.32–2.38 (m, 1H, H-5''B), 2.38–2.44 (m, 1H, H-2), 2.56–2.65 (m, 2H, H-3, H-2''), 6.80 (m_c , 1H, H-6''), 6.92 (m_c , 1H, H-5), 6.99–7.00 (m, 1H, H-6), 7.22 (m_c , 1H, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 12.4$ (C-1'), 21.8 (C-4''), 25.8 (C-5''), 27.2 (C-3''), 45.3 (C-2''), 51.6 (C-3), 52.3 (C-2), 123.6 (C-7), 124.5 (C-5), 127.1 (C-6), 133.5 (C-6''), 140.1 (C-1''), 145.4 (C-4), 205.2 (C-1).

IR (ATR): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2927$ (w), 2865 (w), 1715 (s), 1651 (s), 1175 (w), 924 (m), 692 (s).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{OS}^+$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$:	ber.	233.0995
	gef.	233.0992

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[94]

Analytische Daten für 104f:

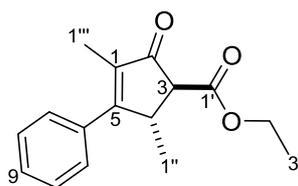
$R_f = 0.30$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 10:1).

GC (HP-5): $t_R = 21.0$ min.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta/\text{ppm} = 1.02\text{--}1.06$ (m, 1H, H-3''A), 1.15–1.22 (m, 1H, $-\text{CH}_2$), 1.27–1.38 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.63–1.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.05 (d, $^5J_{1,2} = 1.1$ Hz, 3H, H-1'), 2.23–2.30 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.58–2.61 (m, 1H, H-1''), 3.32 (m_c , 1H, H-2''), 7.19 (m_c , 1H, H-6), 7.46 (m_c , 1H, H-5), 7.58 (m_c , 1H, H-7).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 10.4 (C-1'), 22.4 (-CH₂), 22.8 (-CH₂), 22.9 (-CH₂), 32.0 (C-3''), 41.6 (C-2''), 46.6 (C-1''), 127.8 (C-6), 128.6 (C-5), 129.5 (C-7), 131.6 (C-3), 138.9 (C-4), 162.4 (C-2), 209.4 (C-1).

3.6.13 *trans*-Ethyl-2,4-dimethyl-5-oxo-3-phenylcyclopent-3-ene-1-carboxylat (*trans*-106)



trans-106

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3$

$M = 258.32 \text{ g/mol}$

Gemäß **AAV 6** dargestellt aus Divinylketon **105** (21 mg, 82 μmol , 1.0 Äquiv.) und **[30]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻** (3.1 mg, 2.5 μmol , 3.0 Mol-%). Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 6.0 cm, Cyclohexan (100 mL) → Cyclohexan:CH₂Cl₂ = 4:1, 100 mL Vorlauf, 20 mL, #18–26) aufgereinigt und lieferte die Titelverbindung *trans*-**106** (12.7 mg, 49.0 μmol , 60%) als farbloses Öl.

$R_f = 0.48$ (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

GC (HP-5): $t_R = 19.7 \text{ min}$.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 1.13 (d, $^3J_{1'',4} = 7.3 \text{ Hz}$, 3H, H-1''), 1.33 (t, $^3J_{3',2'} = 7.2 \text{ Hz}$, 3H, H-3'), 1.86 (d, $J_{1''',\text{H}} = 2.0 \text{ Hz}$, 3H, H-1'''), 3.14 (d, $^3J_{3,4} = 2.7 \text{ Hz}$, 1H, H-3), 3.66–3.71 (m, 1H, H-4), 4.26 (m_c, 2H, H-2'), 7.39–7.44 (m, 3H, H-7, H-9), 7.45–7.49 (m, 2H, H-8).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (126 MHz, CDCl_3): δ/ppm = 9.9 (C-1'''), 14.4 (C-3'), 19.2 (C-1''), 40.3 (C-4), 59.9 (C-3), 61.7 (C-2'), 128.0 (2C, C-7), 128.8 (2C, C-8), 129.6 (C-9), 134.7 (C-1)*, 134.8 (C-6)*, 169.4 (C-1'), 172.3 (C-5), 201.8 (C-2).

HRMS (ESI) für $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{O}_3^+$ $[\text{M}+\text{H}]^+$:	ber.	259.1329
	gef.	259.1329

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.^[106]

ANHANG

1 KRISTALLSTRUKTURDATEN

1.1 Boran-NHC-Addukt (S)-54a

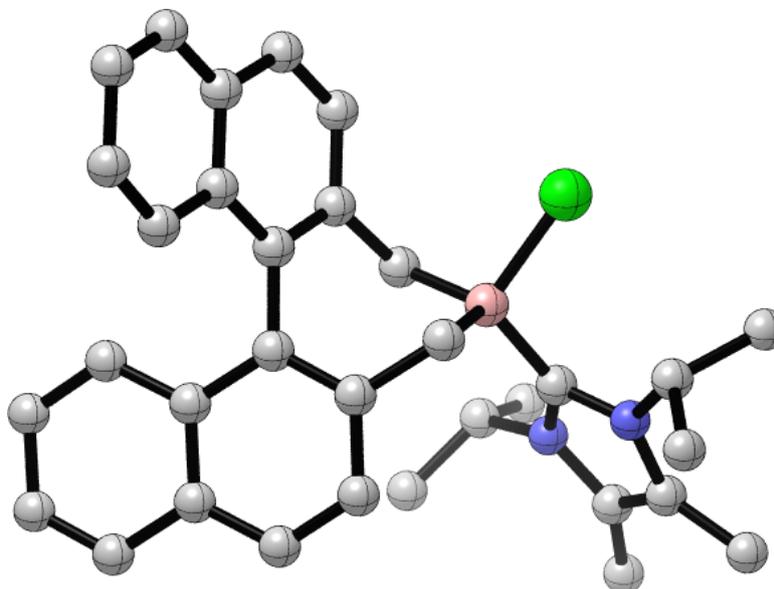


Abbildung A1.1: Molekülstruktur von Boran-NHC-Addukt (S)-54a.

Tabelle A1.1: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-2278.

Identification code	cu-2278	
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₆ BClN ₂ ·CH ₂ Cl ₂	
Formula weight	591.82 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 8.9697(5) Å	α = 92.166(5)°.
	b = 13.2906(7) Å	β = 93.277(5)°.
	c = 14.0316(10) Å	γ = 107.638(5)°.
Volume	1588.84(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.237 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.793 mm ⁻¹	
F(000)	624	
Crystal size	0.47 x 0.19 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	3.16 to 67.50°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -15 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 16	

Reflections collected	10780
Independent reflections	6670 [R(int) = 0.0513]
Completeness to theta = 67.50°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7871 and 0.3535
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6670 / 3 / 721
Goodness-of-fit on F ²	1.029
Final R indices [>2sigma(I)]	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1710
R indices (all data)	R1 = 0.0764, wR2 = 0.1763
Absolute structure parameter	-0.01(2)
Largest diff. peak and hole	1.184 and -0.942 e.Å ⁻³

1.2 Boran-NHC-Addukt (S)-54b

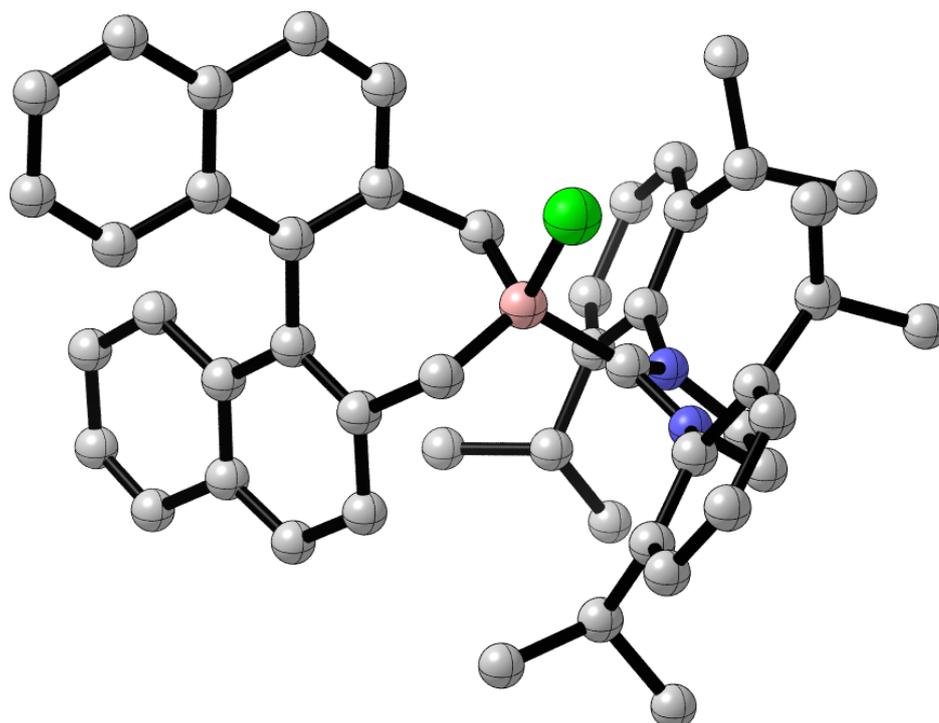


Abbildung A1.2: Molekülstruktur von Boran-NHC-Addukt (S)-54b.

Tabelle A1.2: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-3211.

Identification code	cu-3211	
Empirical formula	C ₄₉ H ₅₂ BClN ₂ ·C ₉ H ₉	
Formula weight	832.35 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 11.0887(10) Å	α = 90°.
	b = 26.457(2) Å	β = 91.059(8)°.
	c = 17.1957(13) Å	γ = 90°.
Volume	5043.9(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.096 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.942 mm ⁻¹	
F(000)	1780	
Crystal size	0.21 x 0.14 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.57 to 67.50°.	

Index ranges	-13<=h<=13, -22<=k<=31, -19<=l<=20
Reflections collected	19725
Independent reflections	13392 [R(int) = 0.0739]
Completeness to theta = 67.50°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9456 and 0.8267
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13392 / 64 / 1103
Goodness-of-fit on F ²	1.316
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1251, wR2 = 0.2988
R indices (all data)	R1 = 0.1523, wR2 = 0.3140
Absolute structure parameter	0.09(4)
Largest diff. peak and hole	0.777 and -0.565 e.Å ⁻³

1.3 Boran-Amin-Addukt (S)-55b

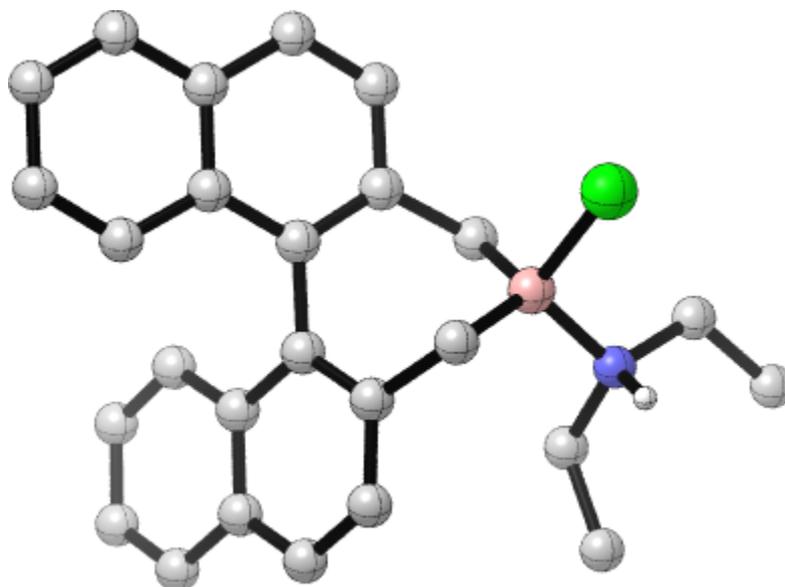


Abbildung A1.3: Molekülstruktur von Boran-Amin-Addukt (S)-55b.

Tabelle A1.3: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-2095a.

Identification code	cu-2095a	
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₇ BClN	
Formula weight	399.75 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P43212	
Unit cell dimensions	a = 8.15630(10) Å	α = 90°.
	b = 8.15630(10) Å	β = 90°.
	c = 63.146(2) Å	γ = 90°.
Volume	4200.82(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.264 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.678 mm ⁻¹	
F(000)	1696	
Crystal size	0.31 x 0.21 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.80 to 67.46°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 9, -9 ≤ k ≤ 9, -75 ≤ l ≤ 75	
Reflections collected	27062	
Independent reflections	3787 [R(int) = 0.0336]	

Completeness to theta = 67.46°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9060 and 0.6260
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3787 / 0 / 268
Goodness-of-fit on F ²	1.215
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0859
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0860
Absolute structure parameter	0.034(18)
Largest diff. peak and hole	0.190 and -0.175 e.Å ⁻³

1.4 Boran-NHC-Addukt (S)-58

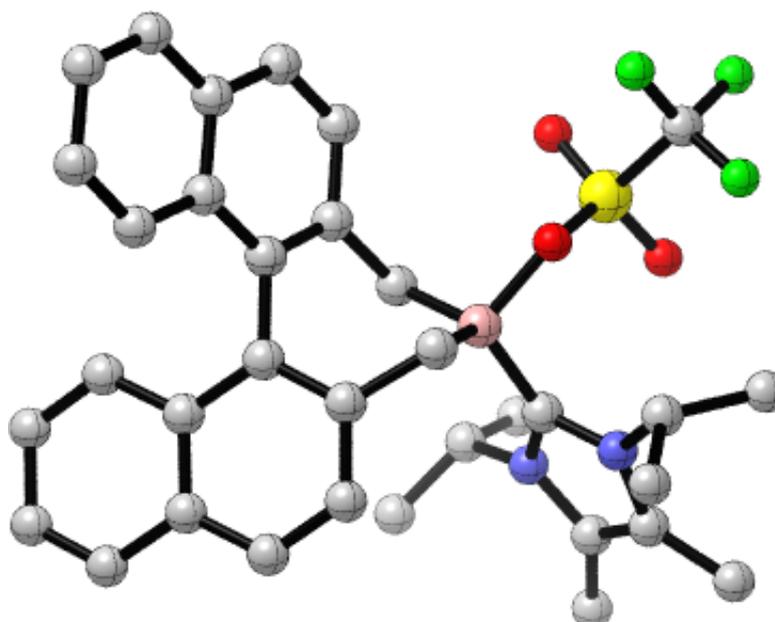


Abbildung A1.4: Molekülstruktur von Boran-NHC-Addukt (S)-58.

Tabelle A1.4: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-2110.

Identification code	cu-2110	
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₆ BF ₃ N ₂ O ₃ S	
Formula weight	620.52 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 11.4171(3) Å	$\alpha = 110.805(3)^\circ$.
	b = 11.8304(3) Å	$\beta = 94.281(2)^\circ$.
	c = 12.8788(4) Å	$\gamma = 101.656(2)^\circ$.
Volume	1572.06(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.311 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.380 mm ⁻¹	
F(000)	652	
Crystal size	0.41 x 0.15 x 0.12 mm ³	
Theta range for data collection	3.72 to 67.50°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	10549	

Independent reflections	7114 [R(int) = 0.0160]
Completeness to theta = 67.50°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.8476 and 0.5989
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7114 / 3 / 841
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [>2sigma(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0668
R indices (all data)	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0702
Absolute structure parameter	-0.011(10)
Largest diff. peak and hole	0.186 and -0.259 e.Å ⁻³

1.5 Borinsäureanhydrid (S,S)-68

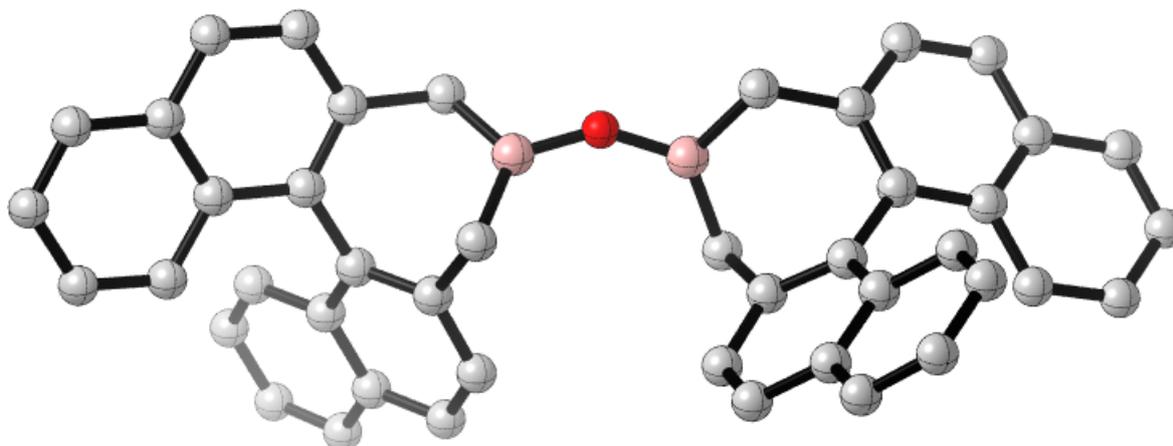


Abbildung A1.5: Molekülstruktur von Borinsäureanhydrid (S,S)-68.

Tabelle A1.5: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung für cu-2291.

Identification code	cu-2291	
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₂ B ₂ O·CH ₂ Cl ₂	
Formula weight	683.24 g/mol	
Temperature	150.00(10) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 9.19458(14) Å	α = 90°.
	b = 10.00725(16) Å	β = 90°.
	c = 37.2840(6) Å	γ = 90°.
Volume	3430.59(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.323 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.975 mm ⁻¹	
F(000)	1424	
Crystal size	0.18 x 0.13 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	2.37 to 67.49°.	
Index ranges	-9<=h<=11, -11<=k<=11, -44<=l<=41	
Reflections collected	13599	
Independent reflections	5925 [R(int) = 0.0235]	
Completeness to theta = 67.49°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8807 and 0.7176	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5925 / 0 / 451
Goodness-of-fit on F^2	1.083
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0338, wR2 = 0.0827
R indices (all data)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0868
Absolute structure parameter	-0.011(12)
Largest diff. peak and hole	0.202 and -0.394 e.Å ⁻³

2 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

δ	chemische Verschiebung	dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)-propan
λ	Wellenlänge	d.r.	Diastereomerenverhältnis
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	ee	Enantiomerenüberschuss
Δ	Rückflusstemperatur	EI	Elektronenstoßionisation
9-BBN	9-Borabicyclo[3.3.1]nonan	ESI	Elektronensprayionisation
Å	Ångström	Et	Ethyl
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	EWG	Elektronenziehende Gruppe
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>	Fa.	Firma
aq.	wässrig	FLP	frustriertes LEWIS-Paar
Äquiv.	Äquivalent(e)	FT	<i>Fourier-Transformation</i>
Ar	Aryl	g	Gramm
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl	GC	Gaschromatographie
ATR	abgeschwächte Totalreflexion	gef.	gefunden
Aufl.	Auflage	Gew.-%	Gewichtsprozent
ber.	berechnet	h	Stunde(n)
br	breit	HMBC	<i>Heteronuclear Multiple Bond Coherence</i>
Bu	Butyl	HMQC	<i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
bzw.	beziehungsweise	HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
°C	Grad Celsius	HPLC	Hochflüssigkeitschromatographie
COSY	Korrelationspektroskopie	HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
d	Tag oder Dublett	Hrsg.	Herausgeber
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	Hz	Hertz
DC	Dünnschichtchromatographie	<i>i</i>	<i>iso</i>
DEPT	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>		
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl		
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid		
DMS	Dimethylsulfid		

IR	Infrarotspektroskopie	o	<i>ortho</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>	OTf	Trifluormethansulfonat
J	Kopplungskonstante	p	<i>para</i>
konz.	konzentriert	Ph	Phenyl
L	Liter	pin	Pinacolato
LB	LEWIS-Base	ppm	parts per million
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital	Pr	Propyl
M	molare Masse	PTFE	Polytetrafluorethylen
M	molar	q	Quartett
m	Multipllett oder mittel	quart	quartär
<i>m</i>	<i>meta</i>	quint	Quintett
m_c	zentrosymmetrisches Multipllett	R	organischer Rest
Me	Methyl	R _f	Retardierungsfaktor
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl	RT	Raumtemperatur
mg	Milligramm	s	Singulett oder stark
MHz	Megahertz	sept	Septett
min	Minute(n)	Smp.	Schmelzpunkt
mL	Milliliter	T	Temperatur
mmol	Millimol	t	Zeit oder Triplett
Mol-%	Molprozent	<i>t (tert)</i>	tertiär
MS	Massenspektrometrie	TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis	Tf	Trifluormethansulfonyl
NHC	N-heterocyclisches Carben	THF	Tetrahydrofuran
nm	Nanometer	TMS	Trimethylsilyl
NMR	Kernspinresonanz	<i>t_R</i>	Retentionszeit
NOESY	<i>Nuclear OVERHAUSER Effect Spectroscopy</i>	UV	Ultraviolett
NTf ₂	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid	vgl.	vergleiche

w schwach

z. B. zum Beispiel

3 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) G. N. Lewis in *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, **1923**; b) für eine geschichtliche Einordnung der Säure/Base-Konzepte, siehe: W. B. Jensen, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 1–22.
- [2] a) J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1923**, *42*, 718–728; b) T. M. Lowry, *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43–47.
- [3] *Lewis Basicity and Affinity Scales* (Hrsg.: C. Laurence, J.-F. Gal), Wiley, Chichester, **2010**.
- [4] a) Für eine Übersicht zur Katalyse mit LEWIS-Säuren, siehe: *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) für eine Übersicht zur LEWIS-Base-Katalyse in der organischen Chemie, siehe: S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1584–1663; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1560–1638.
- [5] Für kürzlich erschienene Übersichtsartikel zu frustrierten LEWIS-Säure/Basen-Paaren, siehe: a) J. Paradies, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *380*, 170–183; b) D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, 1248; c) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032; d) D. W. Stephan, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 306–316; e) D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6498–6541; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441; f) S. A. Weicker, D. W. Stephan, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1003–1016; g) für Monografien, siehe: *Frustrated Lewis Pairs I & II* (Hrsg.: G. Erker, D. W. Stephan), Springer, Heidelberg, **2013**.
- [6] a) V. Rauniar, D. G. Hall in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto, K. Ishihara), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 187–239; b) J. R. Lawson, R. L. Melen in *Organometallic Chemistry* (Hrsg.: I. J. S. Fairlamb, J. M. Lynam, N. J. Patmore, P. Elliot), Royal Society of Chemistry, Croydon, **2017**, *41*, S. 1–27; c) für die Anwendung von borbasierten Katalysatoren in C–C-Bindungsknüpfungsreaktionen, siehe: B. Rao, R. Kinjo, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1279–1292.
- [7] Für Übersichtsartikel zu Borkationen, siehe: a) D. Franz, S. Inoue, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2898–2926; b) P. Eisenberger, C. M. Crudden, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 4874–4887; c) M. J. Ingleson in *Synthesis and Application of Organoboron Compounds* (Hrsg.: E. Fernández, A. Whiting), Springer, Heidelberg, **2015**, S. 39–71; d) T. S. De Vries, A. Prokofjevs, E. Vedejs, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4246–4282; e) W. E. Piers, S. C. Bourke, K. D. Conroy, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5142–5163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5016–5036; f) P. Kölle, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 399–418; g) O. P. Shitov, S. L. Ioffe, V. A. Tartakovskii, S. S. Novikov, *Russ. Chem. Rev.* **1970**, *39*, 905–922.

- [8] Für Übersichtsartikel zu Phosphorkationen, 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; c) O. Sereda, S. Tabassum, R. Wilhelm in *Topics in Current Chemistry* (Hrsg.: B. List), Springer, Heidelberg, **2009**, S. 349–393; d) T. Werner, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1469–1481.
- [9] H. Nöth, R. Staudigl, H.-U. Wagner, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 706–716.
- [10] Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, T. Fukushima, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 498–503.
- [11] Die Molekülstruktur von $[4]^+[X]^-$ weist eine kürzere C_{ipso} -B-Bindungslänge (1.459 Å) auf als eine typische $C(sp^2)$ -B-Einfachbindung (1.59 Å), sodass zum Teil ein C-B- π -Bindungscharakter angenommen wird. Theoretische Berechnungen bestätigten dies zusätzlich.
- [12] a) Für die Spaltung von CS_2 durch $[4]^+$, siehe: Y. Shoji, N. Tanaka, D. Hashizume, T. Fukushima, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 13342–13345; b) für die zweifache 1,2-Carboborierung von Diphenylacetylen durch $[4]^+$, siehe: N. Tanaka, Y. Shoji, D. Hashizume, M. Sugimoto, T. Fukushima, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 5396–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5312–5316.
- [13] Für ausgewählte Beispiele für Boroniumkation III, siehe: a) S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084–6085; b) D. R. Schultz, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4–8; c) A. Prokofjevs, J. W. Kampf, E. Vedejs, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2146–2149; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2098–2101; d) R. Kinjo, B. Donnadiou, M. A. Celik, G. Frenking, G. Bertrand, *Science* **2011**, *333*, 610–613; e) H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Ferkinghoff, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 183–185.
- [14] C. K. Narula, H. Nöth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1023–1024.
- [15] T. Matsumoto, F. P. Gabbaï, *Organometallics* **2009**, *28*, 4252–4253.
- [16] Für eine Übersicht über schwach koordinierende Anionen in Gegenwart von reaktiven Hauptgruppenkationen, siehe: T. A. Engesser, M. R. Lichtenthaler, M. Schleep, I. Krossing, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.
- [17] J. Chen, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4893–4895.
- [18] P. Eisenberger, A. M. Bailey, C. M. Crudden, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17384–17387.
- [19] D. McArthur, C. P. Butts, D. M. Lindsay, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6650–6652.
- [20] S. E. Denmark, Y. Ueki, *Organometallics* **2013**, *32*, 6631–6634.

- [21] Für Übersichtsartikel zur Anwendung von Oxazaborolidinen, siehe: a) Lit. [6c]; b) E. J. Corey, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2134–2151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2100–2117; c) E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986–2012.
- [22] Für eine Übersicht über hauptgruppenbasierte FLPs in katalytischen Hydrierungen, siehe: J. Lam, K. M. Szkop, E. Mosaferi, D. W. Stephan, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, DOI: 10.1039/c8cs00277K.
- [23] J. M. Farrell, J. A. Hatnean, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15728–15731.
- [24] J. M. Farrell, R. T. Posaratnanathan, D. W. Stephan, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 2010–2015.
- [25] P. Eisenberger, B. P. Bestvater, E. C. Keske, C. M. Crudden, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2497–2501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2467–2471.
- [26] J. Lam, B. A. R. Günther, J. M. Farrell, P. Eisenberger, B. P. Bestvater, P. D. Newman, R. L. Melen, C. M. Crudden, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15303–15316.
- [27] Bei Raumtemperatur wurde mit Präkatalysator **16a** nach 4 h das Amin (S*)-**9a** in 55% Ausbeute und mit 12% ee erhalten.
- [28] D. P. Curran, A. Solovyev, M. M. Brahmi, L. Fensterbank, M. Malacria, E. Lacôte, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10476–10500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10294–10317.
- [29] Für einen Übersichtsartikel zur ¹¹B-NMR-Spektroskopie, siehe: S. Heřmánek, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 325–362.
- [30] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [31] P. Bissinger, H. Braunschweig, A. Damme, T. Kupfer, A. Vargas, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10069–10073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9931–9934.
- [32] a) M. Mewald, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 9406–9414; b) M. Mewald, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14079–14084; c) J. Hermeke, M. Mewald, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17537–17546; d) J. Hermeke, M. Mewald, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2014**, *33*, 5097–5100; e) L. Süsse, J. Hermeke, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6940–6943; f) 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.
- [33] M. Mewald, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2012**.
- [34] J. Hermeke, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2015**.
- [35] Die Gruppe um PIERS zeigte bereits eine mögliche *E/Z*-Isomerisierung von Iminen in Anwesenheit von B(C₆F₅)₃, die aber durch die Bildung des Imin-B(C₆F₅)₃-

- Adduktes eher unterdrückt wird. Für detaillierte Untersuchungen, siehe: J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, R. McDonald, *Organometallics* **2002**, *21*, 1400–1407.
- [36] B. Kemper, *Bachelorarbeit*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.
- [37] Für einen Übersichtsartikel zu Phospheniumkationen, siehe: A. H. Cowley, R. A. Kemp, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 367–382.
- [38] K. Dimroth, P. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 384.
- [39] Für Anwendungsbeispiele von Phospheniumkationen in Bindungsinsertionen, siehe: a) A. H. Cowley, R. A. Kemp, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3239–3240; b) T.-B. Huang, K. Wang, L.-F. Liu, F.-H. He, *Main group Chemistry* **1999**, *3*, 5–14.
- [40] Für Anwendungen von Phospheniumkationen als Dienophile in Cycloadditionen, siehe: a) C. K. SooHoo, S. G. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7443–7444; b) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7444–7445; c) A. H. Cowley, R. A. Kemp, J. G. Lasch, N. C. Norman, C. A. Stewart, B. R. Whittlesey, T. C. Wright, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 740–749.
- [41] Für eine Übersicht zu Phospheniumkationen als Liganden in Übergangsmetallkomplexen, siehe: L. Rosenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 606–626.
- [42] B. Rao, C. C. Chong, R. Kinjo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 652–656.
- [43] Für Übersichtsartikel über Phosphorane, siehe: a) K. C. Kumara Swamy, N. Satish Kumar, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 324–333; b) P. Gillespie, F. Ramirez, I. Ugi, D. Marquarding, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 91–172.
- [44] G. Wittig, M. Rieber, *Naturwissenschaften* **1948**, *35*, 345.
- [45] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [46] B. Bittner, K. Koppe, V. Bilir, W. Frank, H. Willner, N. Ignat'ev, *J. Fluorine Chem.* **2015**, *169*, 50–60.
- [47] T. Mukaiyama, S. Matsui, K. Kashiwagi, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 993–996.
- [48] C. B. Caputo, L. J. Hounjet, R. Dobrovetsky, D. W. Stephan, *Science* **2013**, *341*, 1374–1377.
- [49] S. Matsukawa, K. Kajiyama, S. Kojima, S.-y. Furuta, Y. Yamamoto, K.-y. Akiba, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4912–4916; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4718–4722.
- [50] a) Für einen Übersichtsartikel zur MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion, siehe: J.-i. Matsuo, M. Murakami, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9280–9289; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9109–9118; b) für die erste MUKAIYAMA-Aldol-Reaktion, siehe: T. Mukaiyama, K. Narasaka, K. Banno, *Chem. Lett.* **1973**, *2*, 1011–1014.

- [51] T. Mukaiyama, K. Kashiwagi, S. Matsui, *Chem. Lett.* **1989**, *18*, 1397–1400.
- [52] A. G. Barrado, J. M. Bayne, T. C. Johnstone, C. W. Lehmann, D. W. Stephan, M. Alcarazo, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16216–16227.
- [53] Für einen Übersichtsartikel zur Friedel–Crafts-Alkylierung, siehe: M. Rueping, B. J. Nachtsheim, *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 1–24.
- [54] J. Zhu, M. Pérez, C. B. Caputo, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1439–1443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1417–1421.
- [55] Eine bei der FRIEDEL–CRAFTS-Alkylierung häufig auftretende WAGNER–MEERWEIN-Umlagerung des primären Carbokations wurde hier nicht beobachtet.
- [56] M. Mehta, M. H. Holthausen, I. Mallov, M. Pérez, Z.-W. Qu, S. Grimme, D. W. Douglas, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8368–8372; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8250–8254.
- [57] J. Zhu, M. Pérez, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 8588–8591; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 8448–8451.
- [58] O. Diels, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.
- [59] K. C. Nicolaou, S. A. Snyder, T. Montagnon, G. Vassilikogiannakis, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1742–1773; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1668–1698.
- [60] M. Terada, M. Kouchi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 401–409.
- [61] Ein während dieser Arbeit von LARS SÜßE entwickeltes axial chirales Phosphoniumkation könnte vielversprechend für die asymmetrischen Umsetzungen dieser Reaktionen sein: L. Süsse, J. H. W. LaFortune, D. W. Stephan, M. Oestreich, *Organometallics* **2019**, *38*, 712–721.
- [62] Für ein Beispiel eines LEWIS–Base-Austausches von Aminoboranen $\text{BH}_3\cdot\text{NR}_3$ mit freien NHC's, siehe: M. M. Brahmi, J. Monot, M. D.-E. Murr, D. P. Curran, L. Fensterbank, E. Lacôte, M. Malacria, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6983–6985.
- [63] KAUFMANN und Mitarbeiter verwendeten Methylgruppen anstelle der „Dummy“-Liganden und beobachteten neben dem Chlorboran (S)-**53** ein Nebenprodukt, bei dem die Transmetallierung an der Methylgruppe stattfand (Methyl-Chlor-Austausch): U.-M. Gross, M. Bartels, D. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *344*, 277–283.
- [64] Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326–12337.
- [65] S. Muthaiah, D. C. H. Do, R. Ganguly, D. Vidović, *Organometallics* **2013**, *32*, 6718–6724.
- [66] C. L. Lund, M. J. Sgro, D. W. Stephan, *Organometallics* **2012**, *31*, 580–587.
- [67] Eine ähnliche Ammoniumionbildung von Aminoboran $(i\text{Pr})_2\text{N}\cdot\text{BH}_2$ ist bereits literaturbekannt: E. M. Leitao, I. Manners, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2199–2205.
- [68] K. Niedenzu, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 168–175.

- [69] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3353–3362.
- [70] D. R. Williams, C. D. Claeboe, B. Liang, N. Zorn, N. S. C. Chow, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3866–3869.
- [71] J. J. Eisch, B. W. Kotowicz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 761–769.
- [72] A. Goswami, C.-J. Maier, H. Pritzkow, W. Siebert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2635–2645.
- [73] Für ein Beispiel zur Darstellung von Boreniumkationen ausgehend von Borhydriden, siehe: Lit. [24].
- [74] *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 71.–80. Aufl. (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg), Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1971**, S. 123.
- [75] C. K. Narula, H. Nöth, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2532–2539.
- [76] Bei der Überführung des gebildeten $\text{Li}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ wird durch Zugabe von NaCl und H_2O das entsprechende $\text{Na}^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ gebildet. Das zugegebene Wasser wird nachfolgend mittels Waschen mit *n*-Pentan und Trocknung am Hochvakuum entfernt. Dennoch verblieben kleinste Mengen H_2O , die NMR-spektroskopisch nicht detektierbar waren. Für eine detaillierte Durchführung, siehe: L. Omann, M. Oestreich, *Organometallics* **2017**, *36*, 767–776.
- [77] C. A. Reed, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 325–332.
- [78] Dargestellt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift: Lit. [65].
- [79] R. K. Schmidt, K. Müther, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4421–4428.
- [80] J. H. W. LaFortune, T. C. Johnstone, M. Pérez, D. Winkelhaus, V. Podgorny, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 18156–18162.
- [81] J. M. Bayne, M. H. Holthausen, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5949–5957.
- [82] M. H. Holthausen, M. Mehta, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6656–6659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6538–6541.
- [83] I. Mallov, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5568–5574.
- [84] C. B. Caputo, D. Winkelhaus, R. Dobrovetsky, L. J. Hounjet, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 12256–12264.
- [85] S. W. Postle, *Dissertation*, University of Toronto, Canada, **2017**.
- [86] K. Hara, R. Akiyama, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5621–5623.
- [87] Eine experimentelle Untersuchung zeigte, dass auch die anspruchsvolle DIELS–ALDER-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien [88] mit (*E*)-Chalkon [89a) von $[\text{Et}_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ katalysiert wurde.
- [88] M. Kira, T. Hino, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6697–6700.
- [89] Für verschiedene Methoden Cyclohexa-1,3-dien [88] zu polymerisieren, siehe: G. Lefebvre, F. Dawans, *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1964**, *2*, 3277–3295.

- [90] Für einen Übersichtsartikel, siehe: V. R. Naidu, S. Ni, J. Franzén, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 1896–1905. Für die ursprüngliche Arbeit, siehe: J. Bah, V. R. Naidu, J. Teske, J. Franzén, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 148–158.
- [91] Für Übersichtsartikel zu NAZAROV-Cyclisierungen, 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.
- [92] N. S. Chowdari, C. F. Barbas, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 867–870.
- [93] G. Liang, S. N. Gradl, D. Trauner, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4931–4934.
- [94] G. E. Hutson, Y. E. Türkmen, V. H. Rawal, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4988–4991.
- [95] Detaillierte Informationen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.
- [96] Für Polarisierungseffekte in der NAZAROV-Cyclisierung, siehe: W. He, I. R. Herrick, T. A. Atesin, P. A. Caruana, C. A. Kellenberger, A. J. Frontier, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1003–1011.
- [97] 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.
- [98] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 1795–1818.
- [99] B. W. Knettle, R. A. Flowers, II, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2321–2324.
- [100] S. J. Ryan, S. D. Schimler, D. C. Bland, M. S. Sanford, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1866–1869.
- [101] D. R. Jensen, M. S. Sigman, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 63–65.
- [102] C. Wang, G. Erker, G. Kehr, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2005**, *24*, 4760–4773.
- [103] Für eine allgemeine Synthesevorschrift, siehe: M. Rehan, S. Maity, L. K. Morya, K. Pal, P. Ghorai, *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 7859–7863; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7728–7732.
- [104] Für die analytischen Daten, siehe: P. Shaykhutdinova, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, *35*, 2768–2771.
- [105] D. P. Ojha, K. R. Prabhu, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 18–21.
- [106] V. K. Aggarwal, A. J. Belfield, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 5075–5078.
- [107] L. Song, J. Hu, J. Wang, X. Liu, Z. Zhen, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 689–693.

- [108] Q. Wu, Z.-W. Qu, L. Omann, E. Irran, H. F. T. Klare, M. Oestreich, *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 9317–9320; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9176–9179.
- [109] T. H. Wöste, M. Oestreich, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 2096–2101.
- [110] P. C. B. Page, B. R. Buckley, A. J. Blacker, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1543–1546.
- [111] D. Nanni, D. P. Curran, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2417–2422.
- [112] H. Ito, A. Watanabe, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1869–1871.
- [113] X. Fan, H. Lv, Y.-H. Guan, H.-B. Zhu, X.-M. Cui, K. Guo, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4119–4122.
- [114] N. Lahmar, J. Aatar, T. B. Ayed, H. Amri, M. Bellassoued, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 3018–3026.
- [115] W.-D. Z. Li, W.-G. Duo, C.-H. Zhuang, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3538–3541.
- [116] M. Hoffmann, J.-M. Weibel, P. de Frémont, P. Pale, A. Blanc, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 908–911.
- [117] Q. Xia, Y. Liu, Z. Li, W. Gong, Y. Cui, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13167–13170.