Regio- und enantioselektive Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Silylierung prochiraler und racemischer Allylphosphate

vorgelegt von
Master of Science
Lukas Benjamin Delvos
aus Gießen

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Grohmann
Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich
Gutachter: Prof. Dr. Christoph Schneider

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 2. Juli 2015

Berlin 2015

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin in der Zeit von November 2011 bis Juli 2015 unter der Anleitung von Prof. Dr. MARTIN OESTREICH angefertigt.

Prof. Dr. MARTIN OESTREICH danke ich für die herausfordernde und interessante Themenstellung. Seine exzellente Betreuung hat wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die wissenschaftlichen Freiheiten sowie die ständige Förderung wusste ich sehr zu schätzen.

Prof. Dr. CHRISTOPH SCHNEIDER danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Mein Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. ANDREAS GROHMANN für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Den Mitarbeitern der analytischen Serviceabteilungen der TU Berlin danke ich für ihre Assistenz. Besonderer Dank gilt hier Dr. SEBASTIAN KEMPER für die NMR-Spektroskopie und Dr. MARIA SCHLANGEN für die massenspektrometrischen Charakterisierungen. Außerdem möchte ich an dieser Stelle allen weiteren Mitarbeitern der TU Berlin für die gute Zusammenarbeit danken.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitskreise OESTREICH und TEICHERT möchte ich meinen Dank für die stetige Hilfsbereitschaft ausdrücken. Die gute Teamarbeit und die verlässliche Wartung der technischen Geräte, besonders der HPLC durch VOLKER ROHDE, haben diese Arbeit erst möglich gemacht. Des Weiteren danke ich SEBASTIAN KEEß, SUSANNE BÄHR und ALEXANDER HENSEL für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit sowie Dr. KAZUHIKO NAGURA und ALEXANDER HENSEL für die gelunge Zusammenarbeit an gemeinsamen Projekten. Dr. DEVENDRA VYAS danke ich für die Vorarbeiten und Dr. HENDRIK KLARE für die Ratschläge beim Verfassen der Veröffentlichungen und dieser Dissertation. Den Studenten ADRIEN STOUSE, PHIL PREIKSCHAS und MANUELA HINZE danke ich für ihre Laborarbeit im Rahmen der Praktika.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, SORAYA und meinen Freunden in München und Berlin für ihre Unterstützung und die gemeinsame Zeit während meiner Promotion und hoffentlich lange darüber hinaus.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

[1] „*Asymmetric Synthesis of α-Chiral Allylic Silanes by Enantioconvergent γ-Selective Copper(I)-Catalyzed Allylic Silylation",*
L. B. Delvos, D. J. Vyas, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2013**, *125*, 4748–4751; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5650–4653.

[2] „*McQuade's 6-Membered NHC–Copper(I) Complexes for Catalytic Asymmetric Silyl Transfer",*
L. B. Delvos, A. Hensel, M. Oestreich,
Synthesis **2014***, 46,* 2957–2964.

[3] „*Temperature-Dependent Direct Enantioconvergent Silylation of a Racemic Cyclic Allylic Phosphate by Copper(I)-Catalyzed Allylic Substitution*",
L. B. Delvos, M. Oestreich,
Synthesis **2015**, *47*, 924–933.

Mitarbeit an anderen Projekten:

[4] „*Enantioselective Addition of Silicon Nucleophiles to Aldimines Using a Preformed NHC–Copper(I) Complex as the Catalyst"*,
A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos, M. Oestreich,
Angew. Chem. **2014**, *126*, 5064-5067; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4964-4967.

Mitarbeit an Übersichtsartikeln:

[5] „*Direct and Indirect Synthesis of α-Chiral Allylic Silanes by Asymmetric Allylic Substitution with Silicon and Carbon Nucleophiles",*
L. B. Delvos, M. Oestreich,
Chim. Oggi **2013***, 31,* 74–77.

Vorträge:

[1] L. B. Delvos, „*Asymmetric Synthesis of α-Chiral Allylic Silanes by γ-Selective Copper(I)-Catalyzed Allylic Substitution with a Silicon Nucleophile*",
18th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC), Marseille, 8.–12. Juli **2013**.

[2] L. B. Delvos, „*Asymmetric Synthesis of α-Chiral Allylic Silanes by γ-Selective Copper(I)-Catalyzed Allylic Substitution with a Silicon Nucleophile*",
17th International Symposium on Silicon Chemistry (ISOS), Berlin, 3.–8. August **2014**.

Posterpräsentationen:

[1] L. B. Delvos, M. Oestreich, „*Regio- and Enantioselective S_N' Allylic Substitution with Silicon Nucleophiles Catalyzed by Chiral NHC–Copper Complexes*",
18th Lecture Conference der Liebig-Vereinigung für Organische Chemie (ORCHEM), Weimar, 24.–26. September **2012**.

ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten Silylierung allylischer Elektrophile. Der Kern dieser Arbeit beschreibt die erste asymmetrisch geführte, allylische Substitution mit einem Siliciumnukleophil katalysiert durch einen Kupfer(I)-Komplex mit einem chiralen N-heterozyklischen Carbenliganden. Die Erzeugung des Siliciumnukleophils basiert auf der Transmetallierung einer Silicium-Bor-Interelementverbindung durch den Kupfer(I)-Katalysator in Anwesenheit einer sauerstoffhaltigen Base. Die Grundlagen dieser Aktivierung wurden wenige Jahre zuvor in den Arbeitsgruppen OESTREICH und HOVEYDA entwickelt und finden in dieser Arbeit eine der ersten Anwendungen im Forschungsgebiet der asymmetrischen Katalyse. Neben dem Kupfer(I)-Katalysator, der erstmalig von der Arbeitsgruppe um MCQUADE vorgestellt wurde, ist die Wahl von Phosphat als allylische Abgangsgruppe das entscheidende Kriterium für eine erfolgreiche Umwandlung. Insbesondere wird auf den stereochemischen Reaktionsverlauf eingegangen und gezeigt, dass die Absolutkonfiguration des erhaltenen α-chiralen Allylsilans unabhängig von der Doppelbindungsgeometrie des allylischen Ausgangsstoffs ist. Die Substratbreite der Reaktion erlaubt elektronenarme und -reiche Phenylsubstituenten sowie unterschiedliche, leicht zu variierende Alkylreste in γ-Position. Höher substituierte Allylphosphate bedürfen einer Veränderung der Reaktionsbedingungen und des Einsatzes eines sterisch anspruchsvolleren Liganden aus derselben chinazolinabgeleiteten NHC-Familie, können aber ebenfalls hochselektiv in die gewünschten silylierten Allylbausteine überführt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Anwendung der beschriebenen Silyltransferreaktion auf racemische allylische Substrate. Dabei gelang es, vornehmlich ein zyklisches Allylphosphat bei vollständigem Substratumsatz und fast quantitativer Produktausbeute hochenantioselektiv in das entsprechende Allylsilan umzuwandeln. Zur mechanistischen Erklärung dieser Kupfer(I)-katalysierten Deracemisierung wurde zunächst über Deuterierungsexperimente die γ-selektive Natur der Silylierung nachgewiesen, wodurch von einer dynamischen kinetischen asymmetrischen Transformation als Erklärung des Enantiomerenüberschusses Abstand genommen werden kann. Matched/mismatched-Studien zum stereochemischen Reaktionsverlauf weisen darauf hin, dass je nach Absolutkonfiguration des Allylphosphatenantiomers die S_N2'-Substitution bezogen auf die Abgangsgruppe *syn*- oder *anti*-selektiv verläuft. Zwei unterschiedliche Reaktionspfade überführen folglich jeweils eines der beiden Enantiomere des Substrats in dasselbe Produktenantiomer. Solche seltenen Prozesse werden unter dem Begriff der direkten enantiokonvergenten Transformation zusammengefasst und sind erst seit Kurzem verstanden. Diese Dissertation beinhaltet das erste Beispiel einer Silicium-Kohlenstoff-Bindungsknüpfung in dieser Reaktionsklasse.

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG 1

1.1 Mechanismen der Si–B-Bindungsaktivierung 3
1.1.1 Oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexe 3
1.1.2 Carbenoidaddition 4
1.1.3 Transmetallierung der Silyluntereinheit 4
1.1.4 Metallfreie Aktivierung durch LEWIS-Basen 6

1.2 Transmetallierung des Si–B-Pronukleophils mit chiralen Übergangsmetallkomplexen für den katalytischen asymmetrischen Silyltransfer 7
1.2.1 Rhodium(I)-Katalyse 7
1.2.2 Kupfer(I)-Katalyse 10

1.3 α-Chirale Allylsilane als Synthesebausteine in der organischen Chemie 15
1.3.1 Anwendungen in der Totalsynthese komplexer Naturstoffe 15
1.3.2 Katalytische asymmetrische Darstellung 18
1.3.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Silylierung – Ausgangspunkt und Zielsetzung 22

2 REGIO- UND ENANTIOSELEKTIVE KUPFER(I)-KATALYSIERTE ALLYLISCHE SILYLIERUNG PROCHIRALER AKZEPTOREN 27

2.1 Auswahl und Synthese der chiralen N-heterozyklischen Carbenliganden 27

2.2 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von linearen Allylphosphaten 31
2.2.1 Identifizierung eines geeigneten Katalysatorsystems 31
2.2.2 Einfluss der Abgangsgruppe und der Doppelbindungsgeometrie auf die Enantioselektivität und Absolutkonfiguration 32
2.2.3 Studien zur Substratbreite 36

2.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von verzweigten Allylphosphaten 39

2.4 Exkurs: Vergleich mit der parallelerarbeiteten asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung der Arbeitsgruppe um SHINTANI und HAYASHI 43

2.5 Allylische Silylierung des geminalen Dichlorids (*E*)-**147** 47
2.5.1 Darstellung des α-silylierten Vinylchlorids γ-*rac*-(*Z*)-**151** und Untersuchungen zum Einsatz als Allylierungsmittel 47
2.5.2 Untersuchungen zur asymmetrischen allylischen Silylierung 50

2.6 Fazit 51

3 REGIO- UND ENANTIOSELEKTIVE KUPFER(I)-KATALYSIERTE ALLYLISCHE UND PROPARGYLISCHE SILYLIERUNG RACEMISCHER AKZEPTOREN 53

3.1 Direkte enantiokonvergente Silylierung des racemischen zyklischen Phosphats *rac*-**162** 55
3.1.1 Einleitung – Direkte enantiokonvergente Kupfer(I)-katalysierte allylische Substitution 55
3.1.2 Einfluss der Abgangsgruppe und des Substratsumsatzes auf die Enantioselektivität 57
3.1.3 Bestimmung der Absolutkonfiguration des Allylsilans (*S*)-**163** durch chemische Korrelation 59
3.1.4 Mechanistische Untersuchungen zum Ursprung des Enantiomeren-überschusses 60
3.1.5 Enantioselektive Silylierung unter optimierten Bedingungen und Substratwechsel 67

3.2 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären Allylphosphats *rac*-(*E*)-**183** 69

3.3 Studien zur enantioselektiven Silylierung des sekundären propargylischen Phosphats *rac*-**185** 72

3.4 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des δ-chiralen Allylphosphats *rac*-(*E*)-**194** 74

3.5 Fazit 76

4 ZUSAMMENFASSUNG 79

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE 87

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN 96

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der chiralen sechsgliedrigen N-heterozyklischen Carben–Kupfer(I)-chlorid-Komplexe 96

2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen Aminoimidazoline (AAV 1.1) 96

2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen Carbenvorläufer unter Verwendung von Triethylorthoformiat (AAV. 1.2) 96

2.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen N-heterozyklischen Kupfer(I)chlorid-Komplexe unter Verwendung von KO*t*Bu (AAV 1.3) 97

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Allylphosphaten (AAV 2) 97

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung 98

2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung prochiraler Allylphosphate (AAV 3.1) 98

2.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung racemischer zyklischer Allylphosphate (AAV 3.2) 98

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE 99

3.1 Darstellung von Reagenzien und Substratvorläufern 99
3.1.1 Darstellung des Silylboronsäureesters **1** 99
3.1.2 Darstellung der Allylalkohole *rac*-*cis*-**170**-d_1, *rac*-*trans*-**170**, *rac*-**175**, *rac*-(*E*)-**182** und *rac*-(*E*)-**191** 100

3.2 Darstellung der Liganden und Katalysatoren 108
3.2.1 Darstellung des chiralen fünfgliedrigen Carbenvorläufers (*S*,*S*)-**L11**$^+BF_4^-$ 108
3.2.2 Darstellung der chiralen sechsgliedrigen N-heterozyklischen Carben–Kupfer(I)-chlorid-Komplexe (*S*,*S*)-**L12**·CuCl und (*S*,*S*)-**L13**·CuCl 112

3.3 Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung prochiraler Allylphosphate und Allylchloride 124
3.3.1 Darstellung prochiraler Allylphosphate und Allylchloride 124
3.3.2 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von linearen allylischen Akzeptoren 140
3.3.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von verzweigten allylischen Akzeptoren 153
3.3.4 Untersuchungen zur asymmetrischen allylischen Silylierung des geminalen Dichlorids (*E*)-**147** 158

3.4 Regio- und Enantioselektive Silylierung racemischer Phosphate durch Kupfer(I)-katalysierte allylische oder propargylische Substitution 161
3.4.1 Darstellung racemischer Substrate 161
3.4.2 Direkte enantiokonvergente Silylierung des racemischen zyklischen Phosphats *rac*-**162** 174
3.4.3 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären Allylphosphats *rac*-(*E*)-**183** durch Kupfer(I)-katalysierte allylische Substitution 186
3.4.3 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären propargylischen Phosphats *rac*-**185** durch Kupfer(I)-katalysierte propargylische Substitution 190

ANHANG

A1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS 195

A2 LITERATURVERZEICHNIS 199

THEORETISCHER TEIL

1 EINLEITUNG

Kohlenstoffgebundene Silylgruppen finden vielfältige Verwendung in der synthetischen organischen Chemie.[1,2] Die Silicium–Kohlenstoff-Bindung dieser funktionellen Gruppen erlaubt die gezielte C–C-Bindungsknüpfung mittels übergangsmetallkatalysierter Kreuzkupplung (HIYAMA-DENMARK-Kupplung)[3] sowie stereoselektive Hydroxylierung durch oxidativen Abbau (TAMAO-FLEMING-Oxidation).[4] Desweiteren werden benachbarte Doppelbindungen durch die elektronischen Eigenschaften einer Si–C-Bindung in allylischer Position aktiviert und dienen so als Nukleophile zum kontrollierten Aufbau von Kohlenstoffgerüsten.[5] Über diesen Nutzen hinaus haben Silylgruppen strategische Bedeutung für die Syntheseplanung. Der anpassbare sterische Anspruch und die hohe chemische Stabilität gegenüber unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ermöglicht den Einsatz als stereochemisches Kontrollelement[6] oder temporären Verknüpfungsbaustein[7] zur Steigerung der Selektivität chemischer Transformationen. Aufgrund dieser Anwendungsbreite von Siliciumorganylen ist die Entwicklung neuer, effizienter Darstellungsmethoden von grundsätzlichem Interesse.

---

[1] a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**; b) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**.

[2] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.

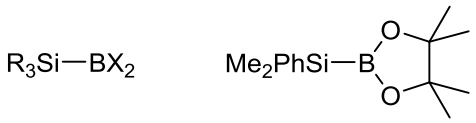
[3] a) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2915–2927; b) S. E. Denmark, R. F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley, Weinheim, **2004**, 163–213; c) T. Hiyama in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley, Weinheim, **1998**, 421–453.

[4] a) K. Tamao in *Advances in Silicon Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. L. Larson), Jai Press, Greenwich, **1996**, 1–61; b) E. W. Colvin in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 7* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 641–651.

[5] T. Sarkar in *Science of Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: I. Fleming), Thieme, Stuttgart, **2002**, 837–925.

[6] a) R. J.-R. Hwu, S.-C. Tsay, B.-L. Cheng in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, 431–494; b) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063–2192.

[7] Eine Übersicht zu temporären Siliciumverknüpfungen in der Ringschlussmetathese bietet: a) A. Čusak, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5800–5824; für eine Zusammenfassung von Siliciumverbindungen zur temporären Verknüpfung in radikalischen Zyklisierungen siehe: b) L. Fensterbank, M. Malacria, S. M. Sieburth, *Synthesis* **1997**, 813–854; einen allgemeinen Übersichtsartikel zu Siliciumverbindungen zur temporären Verknüpfung von Reaktionspartnern bietet: c) M. Bols, T. Skrydstrup, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1253–1277; für eine Anwendung in der Totalsynthese von (–)-Calyciphyllin N siehe: d) A. Shvartsbart, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 870–873.



I **1**

Abbildung 1.1: Allgemeine Abbildung einer Si–B-Interelementverbindung **I** und SUGINOMEs Silylboronsäureester **1**. R = Alkyl- oder Arylgruppe. X = Heteroatom.

In diesem Forschungsfeld hat die Verwendung von Si–B-Interelementverbindungen[8] des Typs **I** als Siliciumquelle zur selektiven Silylierung von Kohlenstoffatomen kürzlich enorm an Bedeutung gewonnen (Abbildung 1.1).[9] Insbesondere die Synthese des stabilen Silylboronsäureesters **1** und seinen Derivaten durch SUGINOME, ITO und Mitarbeiter hat diese Substanzklasse leicht zugänglich und für Anwendungen in der organischen Synthese attraktiv gemacht.[10] Eine beeindruckende Reihe an Möglichkeiten der Si–B-Bindungsaktivierung zur anschließenden Difunktionalisierung von Reaktionspartnern durch Silaborierung oder Monofunktionalisierung durch selektiven Transfer der Silylgruppe wurde so entwickelt.

Die zugrunde liegenden Konzepte und Mechanismen dieser Bindungsaktivierungen werden im folgenden Kapitel erläutert. Anschließend werden Beispiele zum katalytischen asymmetrischen Silyltransfer durch übergangsmetallvermittelte Transmetallierung der Si–B-Verbindung **1** vorgestellt, deren Grundlage essentiell für die Ausarbeitung der vorliegenden Arbeit ist. Der Beschreibung der geplanten Anwendung dieser Methode zur enantioselektiven Darstellung α-chiraler Allylsilane geht eine kurze Einführung in die Chemie dieser Stoffklasse voraus.

---

[8] Eine Definition des Begriffs „Interelementverbindung“ bietet: K. Tamao, S. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 3–4.

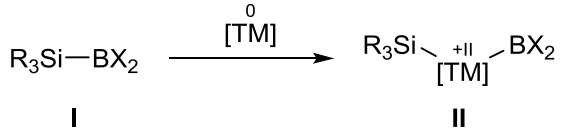
[9] Für einen maßgeblichen Übersichtsartikel zu Si–B-Interelementverbindungen und allen Einsatzbereichen in der organischen Synthese siehe: a) M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 402–441; ein Übersichtsartikel zu B–B-, Si–B- und Si–Si-Interelementverbindungen in katalytischen asymmetrischen Umsetzungen: b) H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725; ein maßgeblicher Übersichtsartikel zur Funktionalisierung ungesättigter C–C-Bindungen mit Interelementverbindungen: c) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354; ein Übersichtsartikel zur Funktionalisierung ungesättigter C–C-Bindungen mit Si–Si- und Si–X-Interelementverbindungen: d) M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.

[10] Für die Darstellung von Silylboronsäureester **1** siehe: a) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8787–8800; b) M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, *19*, 4647–4649; Darstellung von Si–B-Interelementverbindungen mit chiraler Boruntereinheit: c) M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11174–11175; für die Synthese am Siliciumatom funktionalisierter Verbindungen siehe: d) T. Ohmura, K. Masuda, H. Furukawa, M. Suginome, *Organometallics* **2007**, *26*, 1291–1294.

1.1 Mechanismen der Si–B-Bindungsaktivierung

1.1.1 Oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexe

Die oxidative Addition der Si–B-Bindung an Übergangsmetallkomplexe der achten Nebengruppe ist die meistgenutzte Methode zur Bindungsaktivierung dieser Klasse der Interelementverbindungen und hat zu einem beachtlichen Fortschritt in der katalytischen Difunktionalisierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Silaborierung geführt (Schema 1.1).[11] Die Aktivierung der Interelementverbindung **I** durch Nickel(0)-, Palladium(0)- oder Platin(0)-Komplexe führt zu Zwischenstufe **II**, die durch Borometallierung Mehrfachbindungen inserieren kann. Anschließende Si–C-Bindungsknüpfung mittels reduktiver Eliminierung schließt den Katalysezyklus (nicht gezeigt). Diese allgemeine Vorstellung der Si–B-Bindungsaktivierung durch oxidative Addition wird durch quantenchemische Rechnungen[12] und stöchiometrische Testexperimente[13] gestützt.



Schema 1.1: Si–B-Bindungsaktivierung durch oxidative Addition an Übergangsmetallkomplexe.

Durch die Funktionalisierung der Silyluntereinheit in Interelementverbindung **I** mit einer Aminogruppe gelang SUGINOME und Mitarbeitern eine bemerkenswerte Variation dieser Aktivierung (Schema 1.2). Die oxidative Addition der Si–B-Bindung aminosubstituierter Reagenzien des Typs **III** an Palladium(0)-Komplexe führt über die Zwischenstufe **IV** und anschließender β-Eliminierung der Boruntereinheit zu katalytisch erzeugten, übergangsmetallstabilisierten Silylenen **V**.[14] Diese ließen die Autoren in formalen (2+2+1)- oder (4+1)-Cycloadditionen mit Alkinen bzw. Dienen reagieren.

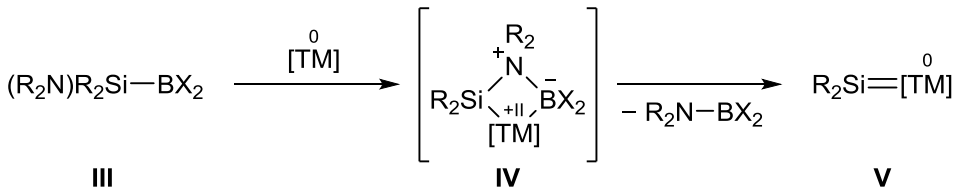
---

[11] Für einen Übersichtsartikel zur Silaborierung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen siehe: T. Ohmura, M. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 29–49.

[12] a) Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Suginome, M. Murakami, Y. Ito, *Organometallics* **2008**, *27*, 1736–1742; eine Zusammenfassung theoretischer Studien über die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen und Interelementverbindungen: b) S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 288–298.

[13] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 5879–5886.

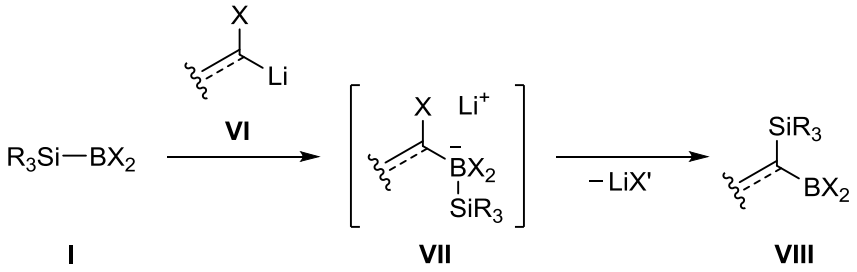
[14] Für formale (2+2+1)-Cycloadditionen siehe: a) T. Ohmura, K. Masuda, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1526–1527; für eine ausgewählte Mitteilung zur formalen (4+1)-Cycloaddition siehe: b) T. Ohmura, K. Masuda, I. Takase, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16624–16625.



Schema 1.2: Si–B-Bindungsaktivierung durch oxidative Addition und anschließende β-Eliminierung der Boruntereinheit.

1.1.2 Carbenoidaddition

Eine weitere Möglichkeit, beide Hauptgruppenelemente auf einen Reaktionspartner zu übertragen, bietet die Aktivierung der Si–B-Bindung durch Carbenoidaddition (Schema 1.3). Die Arbeitsgruppe um HIYAMA zeigte erstmalig, dass Carbenoide **VI** nukleophil das LEWIS-acidere Boratom unter Bildung des intermediären Borats **VII** chemoselektiv angreifen, welches unter 1,2-Umlagerung der Silylgruppe zum geminal funktionalisierten Produkt **VIII** reagiert.[15]



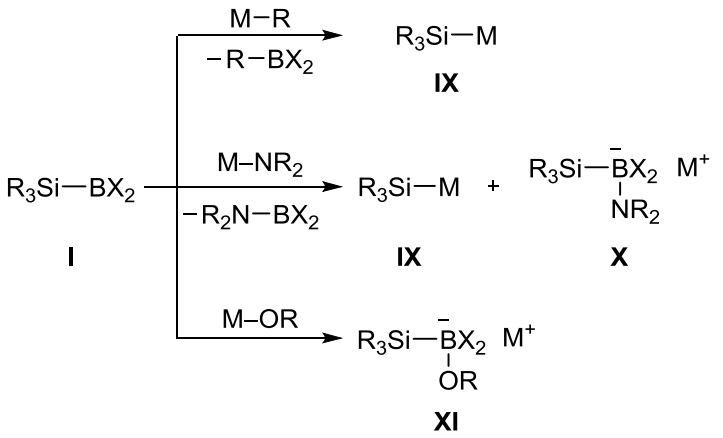
Schema 1.3: Si–B-Bindungsaktivierung durch Carbenoidaddition gefolgt von 1,2-Wanderung der Silylgruppe.

1.1.3 Transmetallierung der Silyluntereinheit

Die höhere LEWIS-Acidität der Bor- gegenüber der Siliciumuntereinheit ermöglicht eine Unterscheidung der beiden Hauptgruppenelemente durch einen nukleophilen Reaktionspartner und eröffnet so einen Zugang zu Siliciumnukleophilen. Die chemoselektive Transmetallierung der Silyluntereinheit der Si–B-Verbindung des Typs **I** mit Alkalimetallorganylen (M–R) macht spektroskopisch nachweisbare metallierte Siliciumanionen **IX**

[15] Für eine richtungsweisende Arbeit siehe: T. Hata, H. Kitagawa, H. Masai, T. Kurahashi, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 790–792; eine auf dieser Aktivierungsmethode basierende Synthesesequenz zur asymmetrischen Darstellung α-chiraler Allylsilane: b) V. K. Aggarwal, M. Binanzer, M. C. de Ceglie, M. Gallanti, B. W. Glasspoole, S. J. F. Kendrick, R. P. Sonawane, A. Vázquez-Romero, M. P. Webster, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1490–1493.

stöchiometrisch zugänglich (Schema 1.4, oben).[16] Beim Umsatz mit metallierten Stickstoffbasen (M–NR_2) oder Alkoholaten (M–OR) ist die Grenze zwischen Transmetallierung und Bildung des LEWIS-Säure-Base-Addukts fließend (Schema 1.4, mittig und unten).



Schema 1.4: Stöchiometrische Transmetallierung der Si–B-Verbindung mit Metallorganylen (oben) und Reaktion von Interelementverbindungen mit metallierten Stickstoffbasen oder Alkoholaten (mittig und unten). M = Alkalimetall.

In einem mechanistischen Experiment gelang es der Arbeitsgruppe um SHINTANI und NOZAKI den Metall-Bor-Austausch in der Reaktion zwischen einer Stickstoffbase M–NR_2 und einer Si–B-Interelementverbindung **I** zu Siliciumnukleophil **IX** NMR-spektroskopisch zu beweisen.[17] Das LEWIS-Säure-Base-Addukt **X** wurde jedoch ebenso detektiert. Ähnliche NMR-Experimente mit Alkalimetallalkoholaten durch die Arbeitsgruppen um KLEEBERG[18] und ITO[19] zeigten, dass für diese Kombination eine Addukt-Bildung **XI** gegenüber einer Transmetallierung stark bevorzugt ist. Durch quantenchemische Rechnungen wurden diese Vorstellungen kürzlich gestützt.[20] In allen beschriebenen Fällen waren die Autoren in der Lage die Silylspezies im Anschluss auf ausgesuchte Elektrophile zu übertragen.

Das Konzept der Transmetallierung wurde von unserer Arbeitsgruppe erstmalig auf Übergangsmetalle erweitert. Mittlerweile ist bekannt, dass katalytische Mengen an Rhodium(I)-,[21] Kupfer(I)-[21] oder Nickel(II)-Komplexen[22] in Anwesenheit einer Hydroxidbase

[16] A. Kawachi, T. Minamimoto, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1216–1217.

[17] R. Shintani, R. Fujie, M. Takeda, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6546–6549.

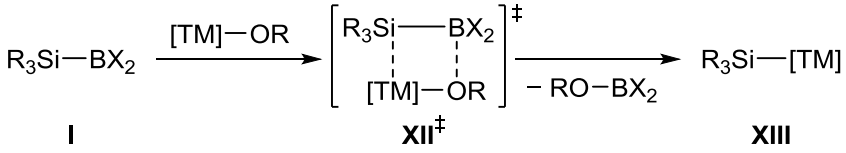
[18] C. Kleeberg, C. Borner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2799–2806.

[19] H. Ito, Y. Horita, E. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8006–8008.

[20] R. Uematsu, E. Yamamoto, S. Maeda, H. Ito, T. Taketsugu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4090–4099.

[21] Ein Übersichtsartikel zur übergangsmetallvermittelten Si–B-Bindungsaktivierung durch Transmetallierung: E. Hartmann, M. Oestreich, *Chim. Oggi* **2011**, *29*, 34–36.

oder eines Alkoholats in der Lage sind, Si–B-Bindungen zu aktivieren und so Siliciumnukleophile zu erzeugen (**I**→**XIII**, Schema 1.5).[23] Dies erfolgt vermutlich über eine σ-Bindungsmetathese der Si–B-Bindung an der Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindung des Katalysators **XII**‡.[24] Auf diese Weise erzeugte Silicium-Kupfer(I)-Komplexe wurden in stöchiometrischen Testexperimenten kristallographisch und NMR-spektroskopisch vollständig charakterisiert.[25]



Schema 1.5: Si–B-Bindungsaktivierung durch σ-Bindungsmetathese an einer Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindung zur katalytischen Erzeugung von Siliciumnukleophilen.

1.1.4 Metallfreie Aktivierung durch LEWIS-Basen

Mit der Addition N-heterozyklischer Carbene an das Boratom der Si–B-Bindung und anschließender Übertragung der Silylgruppe leisteten HOVEYDA und Mitarbeiter einen bahnbrechenden Beitrag zur Bindungsaktivierung durch neutrale LEWIS-Basen.[26] Obwohl die mechanistischen Details des Aktivierungsprozesses dieser Transformation unklar bleiben,[27] führte der Beitrag zur Entdeckung einer Anzahl an metallfreien, LEWIS-basischen Verbindungen (oft das Substrat selbst) zur Si–B-Bindungsaktivierung.[28] Der allgemein angenommene Mechanismus dieser Aktivierung durchläuft ein LEWIS-Säure-Base-Addukt

[22] N. Saito, A. Kobayashi, Y. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1228–1231.

[23] Kürzlich wurden einige Beispiele für die Aktivierung der Si–B-Bindung an Cu(I)–F-Komplexen vorgestellt: a) V. Cirriez, C. Rasson, O. Riant, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3137–3140; b) C. Zarate, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2236–2239.

[24] Für die verwandte Aktivierung der B–B-Interelementverknüpfung an einer Cu(I)–O-Bindung wurde in theoretischen Studien von MARDER und Mitarbeitern eine σ-Bindungsmetathese nachgewiesen. Für ausgewählte Beispiele siehe: a) H. Zhao, L. Dang, T. B. Marder, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5586–5594; b) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 4443–4454.

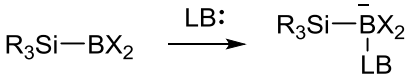
[25] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19060–19063; b) C. Kleeberg, E. Feldmann, E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13538–13543.

[26] J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.

[27] Die Arbeitsgruppe um KLEEBERG zeigte vor Kurzem, dass eine LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung zwischen einem repräsentativen NHC und **1** für eine Übertragung der Silylgruppe auf ein Elektrophil nicht ausreicht: Lit. [18].

[28] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8571–8573; b) K. Nagao, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1304–1307.

XIV der Interelementverbindung **I** und des neutralen Aktivators (LB); dieses überträgt anschließend die Silylgruppe auf geeignete Elektrophile (Schema 1.6).



I **XIV**

Schema 1.6: Metallfreie Aktivierung der Si–B-Bindung durch neutrale LEWIS-Basen.

1.2 Transmetallierung des Si–B-Pronukleophils mit chiralen Übergangsmetallkomplexen für den katalytischen asymmetrischen Silyltransfer

1.2.1 Rhodium(I)-Katalyse

Die in Kapitel 1.1.3 vorgestellte Transmetallierung von Si–B-Interelementverbindungen mit einem hydroxid- bzw. alkoholatgebundenen Übergangsmetallkomplex eignet sich unter Wahl eines geeigneten chiralen Liganden für den katalytischen enantioselektiven Silyltransfer auf Elektrophile.[29]

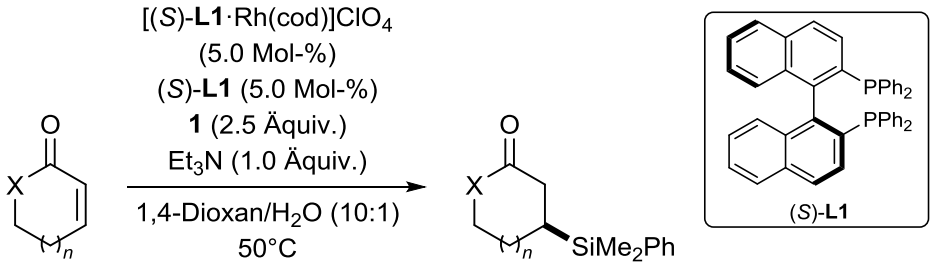
Aufbauend auf HAYASHIS Arbeiten zur Rhodium(I)-katalysierten konjugierten Addition von Kohlenstoffnukleophilen[30] gelang es unserer Arbeitsgruppe, unter Verwendung katalytischer Mengen eines kationischen (*S*)-**L1**–Rh(I)-Komplexes in Anwesenheit eines weiteren Äquivalents an Diphosphin (*S*)-**L1**, SUGINOMES Silylboronsäureester **1** zu aktivieren und dessen Silylgruppe mittels 1,4-Addition enantioselektiv auf zyklische, α,β-ungesättigte Akzeptoren zu übertragen (Schema 1.7).[31] Die Umwandlung gelingt nur in wässrigem Medium unter Zusatz von Triethylamin als Base mit besten Enantioselektivitäten. Die Reaktionsvorschrift ist anwendbar auf zyklische Ketone **2**–**4** und Lactone **5** und **6** und liefert die entsprechenden β-silylierten Produkte (S)-**7**–**9**, (*R*)-**10** und (*S*)-**11** in exzellenter Enantiomerenreinheit. Die moderaten Ausbeuten sind auf eine bisher nicht verstandene, konkurrierende Reduktion der entsprechenden Akzeptoren zurückzuführen.

---

[29] Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Silylierungen basierend auf der Si–B-Interelementverbindung **1**: a) Lit. [9a]; b) E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7917–7932; c) Lit. [21]; d) H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.

[30] Wegweisende methodologische Arbeit: a) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579–5580; Aufklärung des Mechanismus: b) T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052–5058.

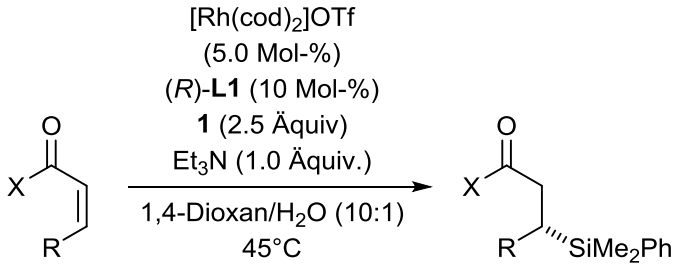
[31] C. Walter, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5675–5677.

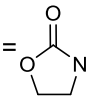


2 (X = CH_2, n = 0) (S)-**7** (70%, 97% *ee*)
3 (X = CH_2, n = 1) (*S*)-**8** (45%, 96% *ee*)
4 (X = CH_2, n = 2) (*S*)-**9** (22%, 92% *ee*)
5 (X = O, n = 0) (*R*)-**10** (39%, >99% *ee*)
6 (X = O, n = 1) (*S*)-**11** (58%, 98% *ee*)

Schema 1.7: Rhodium(I)-katalysierte asymmetrische Silylierung zyklischer, α,β-ungesättigter Ketone **2**–**4** und Lactone **5** und **6** nach OESTREICH.

Die Substratbreite wurde anschließend auf *Z*-konfigurierte azyklische Verbindungen erweitert (Schema 1.8).[32] Dabei wurde erkannt, dass es für eine erfolgreiche Katalyse keiner Präformierung des (*R*)-**L1**–Rh(I)-Komplexes bedarf und eine in-situ-Erzeugung aus $[Rh(cod)_2]OTf$ und zwei Äquivalenten des Liganden (*R*)-**L1** genauso effektiv ist. Auf diese Weise wurde unter Einsatz der Interelementverbindung **1** als Siliciumpronukleophil eine Reihe α,β-ungesättigter Ester mit makelloser Enantioselektivität (>99% *ee*) in die entsprechenden 1,4-silylierten Produkte überführt [z.B. (*Z*)-**12**→(*S*)-**15**]. Die Modifikation der elektronenziehenden Gruppe des Akzeptors wurde toleriert, so dass Trifluorethylester [z.B. (*Z*)-**13**→(*R*)-**16**] und Imide [z.B. (*Z*)-**14**→(*R*)-**17**] mit höchster Enantioselektivität silyliert werden konnten.

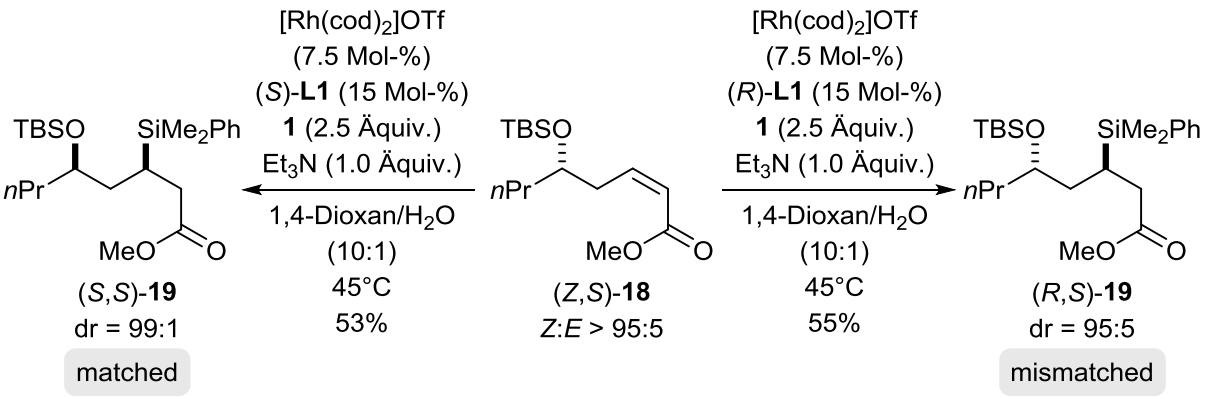


(*Z*)-**12** (X = EtO, R = Ph) (*S*)-**15** (66%, >99% *ee*)
(*Z*)-**13** (X = $F_3CCH_2CH_2O$, R = *n*Bu) (*R*)-**16** (72%, 98% *ee*)
(*Z*)-**14** (X =  , R = Ph) (*R*)-**17** (58%, >99% *ee*)

Schema 1.8: Rhodium(I)-katalysierte asymmetrische Silylierung azyklischer, α,β-ungesättigter Akzeptoren nach OESTREICH.

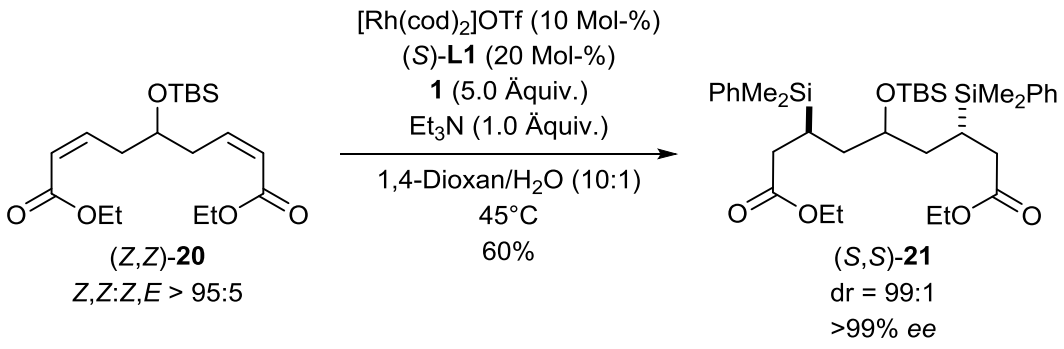
[32] a) C. Walter, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3818–3820; b) C. Walter, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5513–5520.

Die außergewöhnlich hohe Enantioinduktion der Silylübertragung veranlasste die Arbeitsgruppe um OESTREICH, die Diastereoselektivität katalysatorkontrollierter, konjugierter Silylierungen von δ-chiralen, α,β-ungesättigten Estern zu untersuchen (Schema 1.9).[33] So wurde unter anderem gezeigt, dass ausgehend von Ester (*Z*,*S*)-**18** die Diastereomere (*S*,*S*)-**19** (matched, dr = 99:1) und (*R*,*S*)-**19** (mismatched, dr = 95:5) unter voller Katalysatorkontrolle selektiv zugänglich sind. Ausgehend vom β-silylierten Ester (*R*,*S*)-**19** gelang eine formale Totalsynthese des Naturstoffes (+)-Neopeltolid.



Schema 1.9: Katalysatorkontrollierte Darstellung β-silylierter Ester durch Rh(I)-katalysierte diastereoselektive konjugierte Silylierung nach OESTREICH.

Die ausgezeichnete Differenzierung diastereotoper Substratseiten durch den Rhodium(I)-Katalysator erlaubte in einer weiteren Anwendung der Methode außerdem die Desymmetrisierung des bis(α,β-ungesättigten) Akzeptors (*Z*,*Z*)-**20** durch hoch enantio- und diastereoselektive, zweifache 1,4-Addition katalytisch erzeugter Siliciumnukleophile (Schema 1.10).[34]



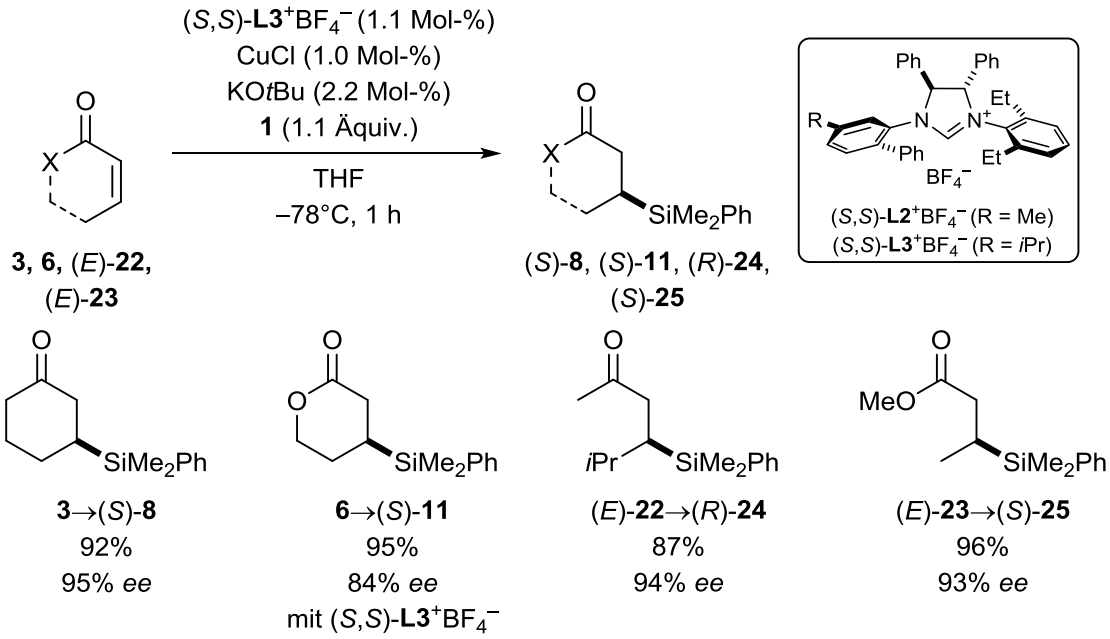
Schema 1.10: Bidirektionale Desymmetrisierung durch Rh(I)-katalysierte diastereoselektive konjugierte Silylierung nach OESTREICH.

[33] E. Hartmann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6195–6198.

[34] E. Hartmann, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2406–2409.

1.2.2 Kupfer(I)-Katalyse

Die Arbeitsgruppe um HOVEYDA stellte 2010 eine beeindruckende Anzahl an in-situ-erzeugten, chiralen NHC–Cu(I)-Komplexen vor, die, aktiviert durch das Alkoholat KO*t*Bu, ebenfalls in der Lage sind, das Silylboronat **1** zu transmetallieren und anschließend das gebildete Silylanion auf α,β-ungesättigte Akzeptoren zu übertragen.[35] Mit Ausnahme der Silylierung des Lactons **6** wurden bei Verwendung des Imidazoliumsalzes (*S*,*S*)-**L2**$^+$$BF_4^-$ als Carbenvorläufer zur Kupfer(I)-katalysierten Silylierung zyklischer und azyklischer ungesättigter Ketone [z.B. **3** und (*E*)-**22**] sowie azyklischer Ester [z.B. (*E*)-**23**] sehr gute Enantioselektivitäten und chemische Ausbeuten erreicht (Schema 1.11). *Z*-Konfiguration der Doppelbindung azyklischer Substrate ist in diesem Fall keine Voraussetzung für eine gute Diskriminierung der enantiotopen Seiten und somit wurde unter Berücksichtigung unserer Arbeiten die gesamte Breite repräsentativer Substrate für konjugierte 1,4-Silylierung erschlossen.

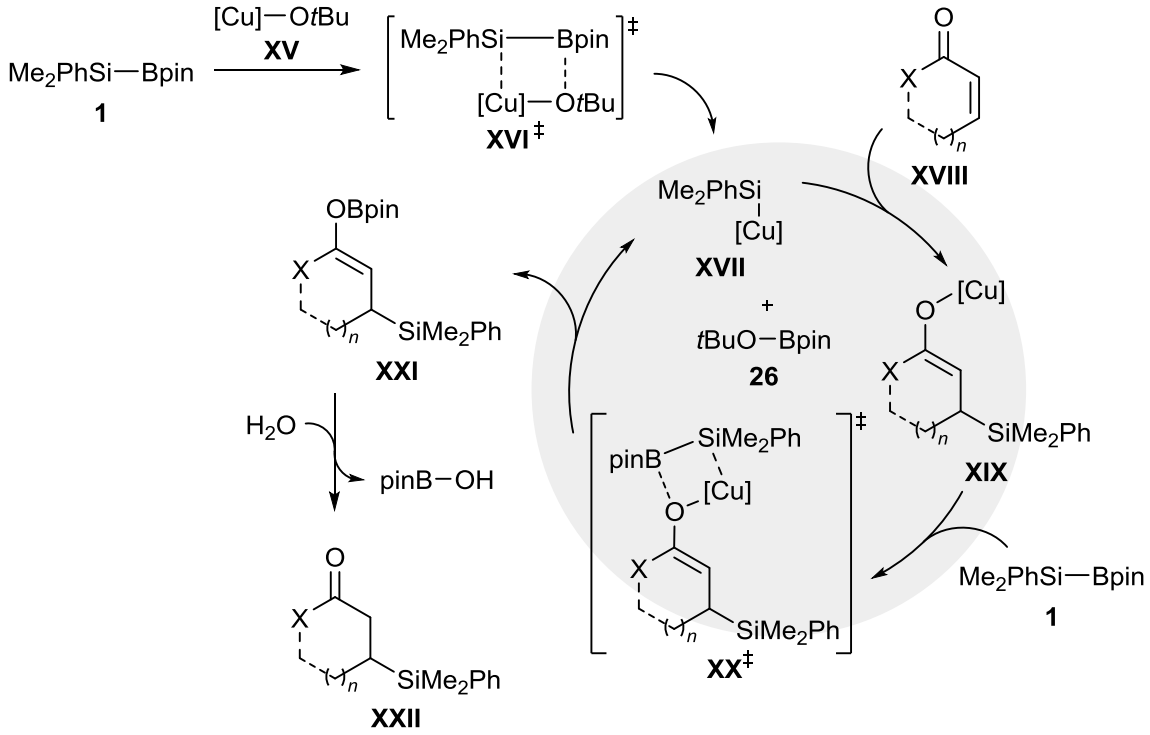


Schema 1.11: Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische Silylierung zyklischer und azyklischer α,β-ungesättigter Akzeptoren nach HOVEYDA.

Der vorgeschlagene Katalysezyklus dieser Umsetzung beginnt mit der Bildung der Silicium-Kupfer(I)-Spezies **XVII** mittels Aktivierung der Si–B-Bindung von **1** durch den alkoholatgebundenen Kupfer(I)-Komplex **XV** (Schema 1.12).[9a] Konjugierte Addition der Silylgruppe an das Substrat **XVIII** führt zu Kupfer(I)-*O*-Enolat **XIX**, dessen Kupfer(I)-

[35] K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2898–2900.

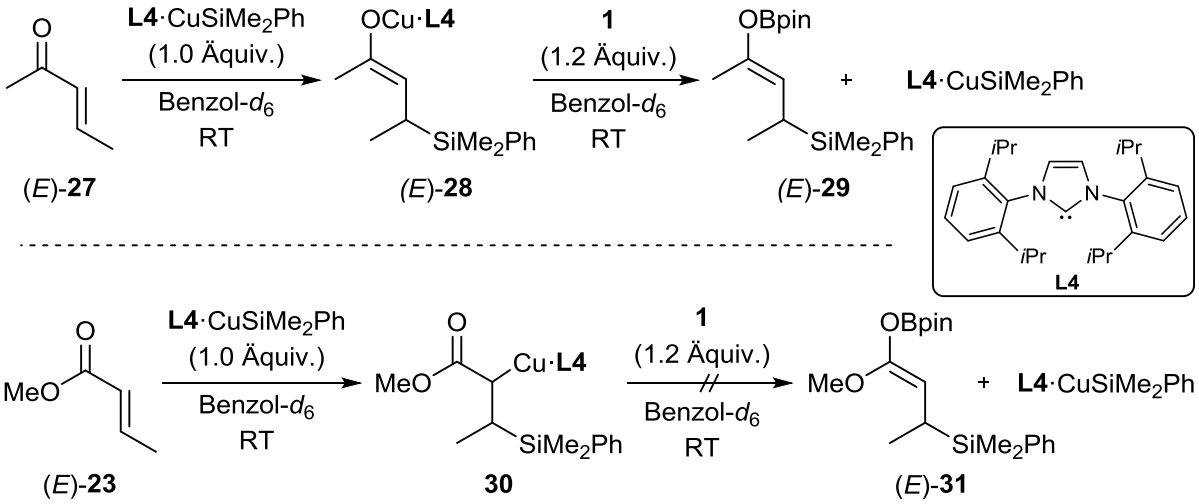
Sauerstoff-Bindung eine weitere σ-Bindungsmetathese mit Pronukleophil **1** (**XX**) ermöglicht, um so mit der Regenerierung des Kupfer(I)-stabilisierten Silylanions **XVII** den katalytischen Kreislauf zu schließen. Das gebildete Bor-*O*-Enolat **XXI** hydrolysiert bei wässriger Aufarbeitung zum Produkt **XXII**.



Schema 1.12: Vorgeschlagener Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten 1,4-Silylierung α,β-ungesättigter Akzeptoren.

Diese Vorstellung der Reaktionsabfolge wurde kürzlich durch mechanistische Studien von PLOTZITZKA und KLEEBERG gestützt.[36] Den Autoren gelang es, in stöchiometrischen Testexperimenten unter anderem Kupfer(I)-*O*-Enolat (*E*)-**28** aus Keton (*E*)-**27** und **L4**·CuSiMe$_2$Ph darzustellen und kristallographisch sowie NMR-spektroskopisch zu charakterisieren (Schema 1.13, oben). Der Umsatz dieser Verbindung mit Silylboronsäureester **1** zu Bor-*O*-Enolat (*E*)-**29** unter Bildung des Komplexes **L4**·CuSiMe$_2$Ph bewies, dass das Kupfer(I)-gebundene Enolat mit Interelementverbindung **1** eine Transmetallierungsreaktion eingeht.

[36] J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 6915–6926.



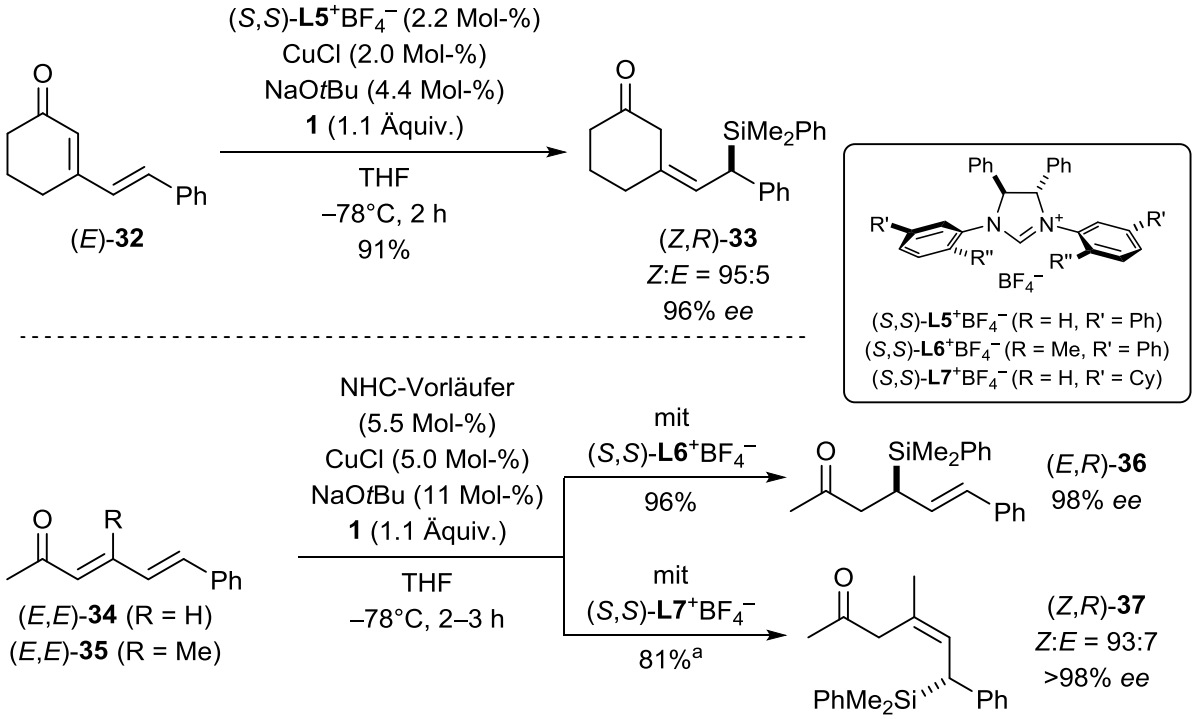
Schema 1.13: Mechanistische Untersuchungen zur Kupfer(I)-katalysierten konjugierten Silylierung α,β-ungesättigter Akzeptoren nach KLEEBERG.

Interessanterweise erhielten die Autoren unter Verwendung von Ester (*E*)-**23** als Substrat bei gleichen Reaktionsbedingungen nach 3,4-Addition von **L4**·CuSiMe$_2$Ph das kohlenstoffgebundene Kupfer(I)-*C*-Enolat **30**, das in Anwesenheit von Silylboronat **1** unreaktiv blieb und nicht zu Bor-*O*-Enolat (*E*)-**31** weiterreagierte (Schema 1.13, unten). Erst die Zugabe von *i*PrOH erzeugte Silylkupfer(I)-Komplex **L4**·CuSiMe$_2$Ph zusammen mit dem β-silylierten Ester (nicht gezeigt). Dieses (für katalytische Reaktionen bestätigte) Ergebnis steht im Gegensatz zu den üblichen Reaktionsvorschriften zur Kupfer(I)-katalysierten konjugierten Silylierung ungesättigter Ester, die nicht auf den Zusatz von Alkoholen angewiesen sind.

Ein Wechsel zu C_2-symmetrischen Carbenvorläufern ermöglichte HOVEYDA und Mitarbeitern eine erfolgreiche Übertragung ihres Katalysatorsystems auf α,β,γ,δ-ungesättigte Ketone und Ester.[35,37] Beispielsweise verläuft die Silylierung des cyclohexenonabgeleiteten Dienons (*E*)-**32** unter den gewählten Bedingungen mit (*S*,*S*)-**L5**$^+$BF$_4^-$ als idealem Ligandenvorläufer enantioselektiv (96% *ee*) mit hoher Kontrolle der Doppelbindungsgeometrie (*Z*:*E* = 95:5) und sehr effizient zum δ-silylierten, β,γ-ungesättigten Keton (*Z*,*R*)-**33** (Schema 1.14, oben). Für azyklische Substrate hängt die Regioselektivität des Silyltransfers vom Substitutionsmuster des Akzeptors ab. So reagiert zum Beispiel das unverzweigte Dienon (*E*,*E*)-**34** in konventioneller konjugierter Addition zum enantiomerenangereicherten Keton (*E*,*R*)-**36**, wohingegen ein Methylsubstituent in β-Position des gleichen Substrats eine 1,4-Addition des Silylanions vollständig unterdrückt und zur enantioselektiven 1,6-Silylierung umlenkt [(*E*,*E*)-**35**→(*Z*,*R*)-**37**, Schema 1.14, unten]. Erste quantenchemische Rechnungen belegen, dass

[37] K.-s. Lee, H. Wu, F. Haeffner, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2012**, *31*, 7823–7826.

eine *s-cis*-Konformation der konjugierten Diene im Übergangszustand der 1,6-Silylierung bevorzugt ist und erklären so die Bildung des *Z*-konfigurierten Produktes.

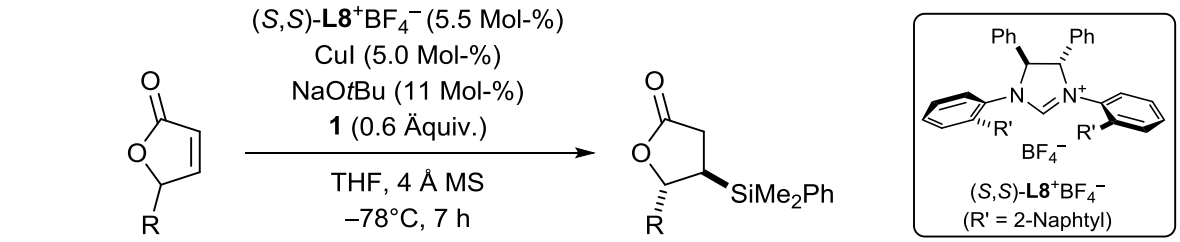


Schema 1.14: Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische Silylierung zyklischer und azyklischer, α,β,γ,δ-ungesättigter Dienone nach HOVEYDA. [a] Substratumsatz.

Im Zuge ihrer Untersuchungen zur asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten konjugierten Silylierung[38] erarbeitete die Arbeitsgruppe um PROCTER eine auf Imidazoliumsalz (*S*,*S*)-**L8**$^+$BF$_4^-$ basierende Reaktionsvorschrift zur kinetischen Racematspaltung γ-substituierter, fünfgliedriger, α,β-ungesättigter Lactone.[39] Die besten Ergebnisse wurden mit den alkylsubstituierten Lactonen *rac*-**38** und *rac*-**39** erhalten, die mit einem Selektivitätsfaktor *s* von 25 bzw. 19 in die *trans*-konfigurierten β-Silyllactone (*R*,*S*)-**42** und (*R*,*S*)-**43** überführt wurden (Schema 1.15). Die Enantiomere der allyl- und phenylsubstituierten Lactone *rac*-**40** und *rac*-**41** wurden dagegen durch den in-situ-erzeugten (*S*,*S*)-**L8**·Cu(I)-Komplex weniger effektiv unterschieden (s = 18 bzw. s = 15).

[38] Für eine synthetische Anwendung einer modifzierten Reaktionsvorschrift von HOVEYDA siehe: a) H. Y. Harb, K. D. Collins, J. V. G. Altur, S. Bowker, L. Campbell, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5446–5449; Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive 1,4-Silylübertragung auf Lactame und Amide: b) V. Pace, J. P. Rae, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 476–479.

[39] V. Pace, J. P. Rae, H. Y. Harb, D. J. Procter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5150–5152.

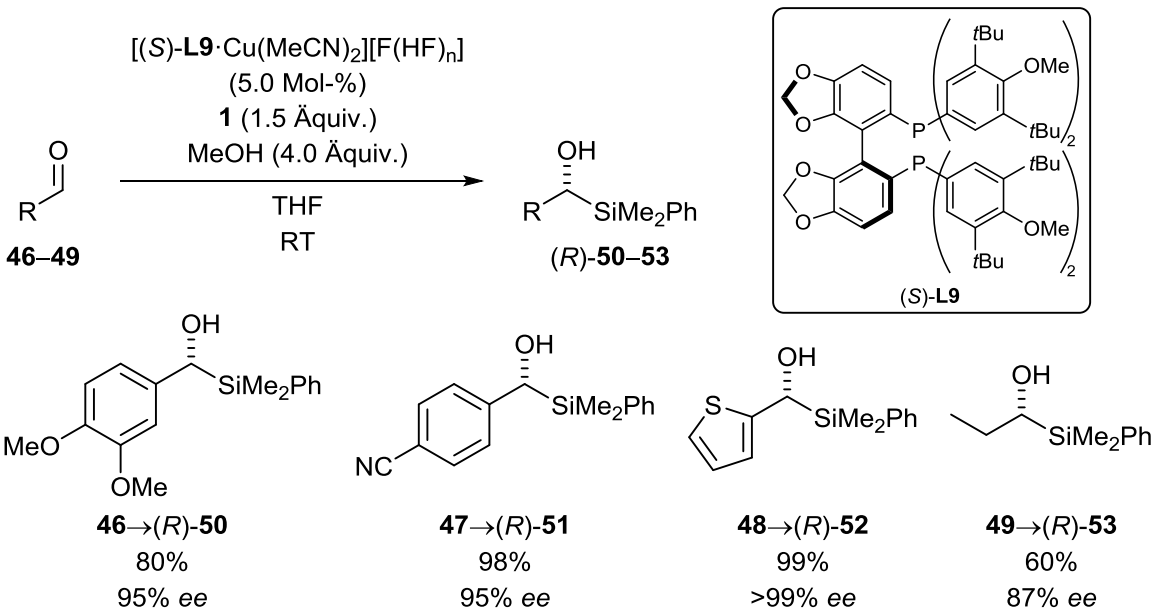


rac-**38** (R = Et)
rac-**39** (R = *n*Bu)
rac-**40** (R = 2-Chlorallyl)
rac-**41** (R = Ph)

(*R,S*)-**42** (50%, 80% *ee*, *s* = 25)
(*R,S*)-**43** (43%, 82% *ee*, *s* = 19)
(*R,S*)-**44** (48%, 78% *ee*, *s* = 18)
(*R,S*)-**45** (41%, 77% *ee*, *s* = 15)

Schema 1.15: Kinetische Racematspaltung durch asymmetrische Kupfer(I)-katalysierte konjugierte Silylierung γ-substituierter, fünfgliedriger, ungesättigter Lactone nach PROCTER.

Vor kurzem erzielten RIANT und Mitarbeiter mit der ersten katalytischen asymmetrischen 1,2-Addition eines Siliciumnukleophils an Aldehyde einen Durchbruch im Bereich der enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten Si–C-Bindungsknüpfung (Schema 1.16).[40] Auf der Grundlage einer von der Arbeitsgruppe OESTREICH entwickelten, racemischen Reaktionsvariante gelang es den Autoren unter Verwendung des neuen Kupfer(I)-Bifluorid-Komplexes [(*S*)-**L9**·Cu(MeCN)$_2$][F(HF)] als Katalysator in Anwesenheit von Methanol und Silylanionäquivalent **1**, einfache Aldehyde enantioselektiv in α-chirale Silylalkohole zu überführen.



46–**49**
(*R*)-**50**–**53**

46→(*R*)-**50**
80%
95% *ee*

47→(*R*)-**51**
98%
95% *ee*

48→(*R*)-**52**
99%
>99% *ee*

49→(*R*)-**53**
60%
87% *ee*

Schema 1.16: Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische Silylierung aryl- und alkylsubstituierter Aldehyde nach RIANT.

[40] V. Cirriez, C. Rasson, T. Hermant, J. Petrignet, J. Díaz Álvarez, K. Robeyns, O. Riant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1785–1788.

Die Substratbreite ist für Arylsubstituenten weit und reicht von sehr elektronenreichen Beispielen [z.B. **46**→(*R*)-**50**] über elektronenarme Arylgruppen [z.B. **47**→(*R*)-**51**] bis hin zum heteroarylsubstituierten Aldehyd **48**. Alkylsubstituenten wurden weniger genau untersucht, ergaben jedoch ähnlich gute Enantioselektivitäten und Ausbeuten. Erwähnenswert ist, dass Propanal (**49**) mit zwei sterisch schwer differenzierbaren enantiotopen Seiten unter den gewählten Reaktionsbedingungen ebenfalls mit einem sehr guten Enantiomerenüberschuss von 87% und in guter Ausbeute (60%) zu Silylalkohol (*R*)-**53** reagierte.
Neben den in dieser Dissertation vorgestellten Resultaten wurden kürzlich weitere Vorschriften zur Kupfer(I)-katalysierten asymmetrischen Silylierung mittels Transmetallierung der Si–B-Interelementbindung vorgestellt, die jedoch an geeigneter Stelle separat diskutiert werden (siehe Abschnitte 2.4 und 2.6).

1.3 α-Chirale Allylsilane als Synthesebausteine in der organischen Chemie

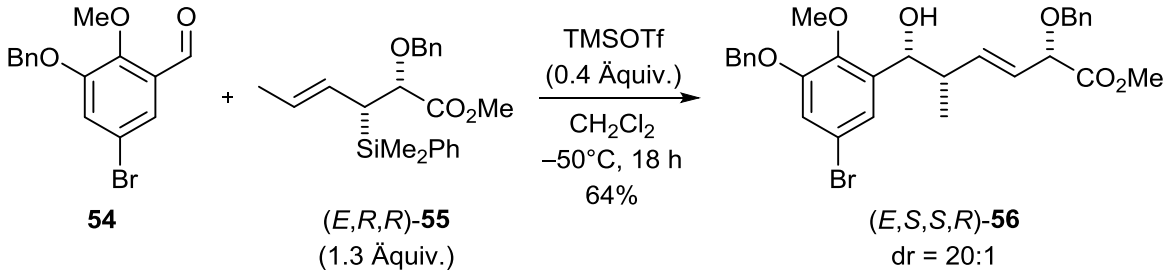
1.3.1 Anwendungen in der Totalsynthese komplexer Naturstoffe

α-Chirale Allylsilane nehmen aufgrund der elektronischen Eigenschaften der Silicium–Kohlenstoff-Bindung eine einzigartige Stellung in der organischen Synthese ein.[5,6b,41] So verleiht die niedrige Polarität der Si–C-Bindung diesem Strukturmotiv hohe Stabilität und ermöglicht eine einfache Handhabung der Verbindungen dieser Substanzklasse. Gleichzeitig erlaubt diese σ-Bindung die Stabilisierung eines leeren p-Orbitals in β-Position durch den sogenannten β-Effekt[42] und erhöht so die Nukleophilie der benachbarten Doppelbindung für eine Reihe an chemischen Umwandlungen, die, kontrolliert durch das stereogene Kohlenstoffzentrum in α-Stellung zur Silylgruppe, stereoselektiv geführt werden können. Diese Merkmale wurden in einer Vielfalt an mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen ausgenutzt, die größtenteils in der Totalsynthese komplexer Naturstoffe erfolgreich erprobt wurden. Für einen Überblick werden aus diesem Kontext im folgenden Abschnitt einige prominente Beispiele vorgestellt.
Hauptsächliche Verwendung finden α-chirale Allylsilane in Allylierungs- bzw. Crotylierungsreaktionen. Die Arbeitsgruppe um PANEK, die diese Transformationen intensiv

[41] Übersichtsarktikel zur Anwendung α-chiraler Allylsilane in stereoselektiver Synthese: a) L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199; b) C. E. Masse, J. S. Panek, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1293–1316.

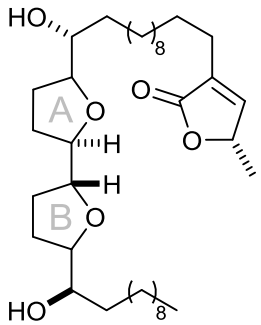
[42] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. So, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183–190.

erforscht,[43] nutzte beispielsweise das α-chirale Allylsilan (*E*,*R*,*R*)-**55** zur LEWIS-Säure-vermittelten Crotylierung des Aldehyds **54** in der ersten enantioselektiven Totalsynthese von Reblastatin (Gleichung 1.1).[44] Die Reaktion liefert nach nukleophilem Angriff des γ-Kohlenstoffatoms und Eliminierung der Silylgruppe hoch diastereoselektiv (dr = 20:1) den *syn*-konfigurierten Homoallylalkohol (*E*,*S*,*S*,*R*)-**56**.



Gleichung 1.1: Diastereoselektive Addition des α-chiralen Allylsilans (*E*,*R*,*R*)-**55** an Aldehyd **54** als Schlüsselschritt in der Totalsynthese von Reblastatin nach PANEK.

Dieselbe Gruppe beobachtete, dass je nach Substitutionsmuster des Substrats und Allylsilans die Allylierung von Aldehyden nicht immer über eine Eliminierung der Silylgruppe zu Homoallylalkoholen, sondern auch *via* stereoselektiver Zyklisierung zu wertvollen Tetrahydrofuran-Derivaten führen kann.[45] Illustriert am Beispiel eines Schlüsselschritts in der Totalsynthese von Asimicin (Abbildung 1.2) durch ROUSH und Mitarbeiter, verläuft diese formale (3+2)-Cycloaddition von Allylsilan (*S*,*R*)-**57** und Aldehyd **58** vermutlich zunächst unter Bildung des siliciumstabilisierten Carbeniumions **XXIII** (Schema 1.17).[46] Durch den Angriff des Alkoholats am α-Kohlenstoffatom kommt es zu einer 1,2-Wanderung der Silylgruppe in die ehemalige β-Position unter gleichzeitiger Bildung der Tetrahydrofuranuntereinheit B. Für



(+)-Asimicin

Abbildung 1.2

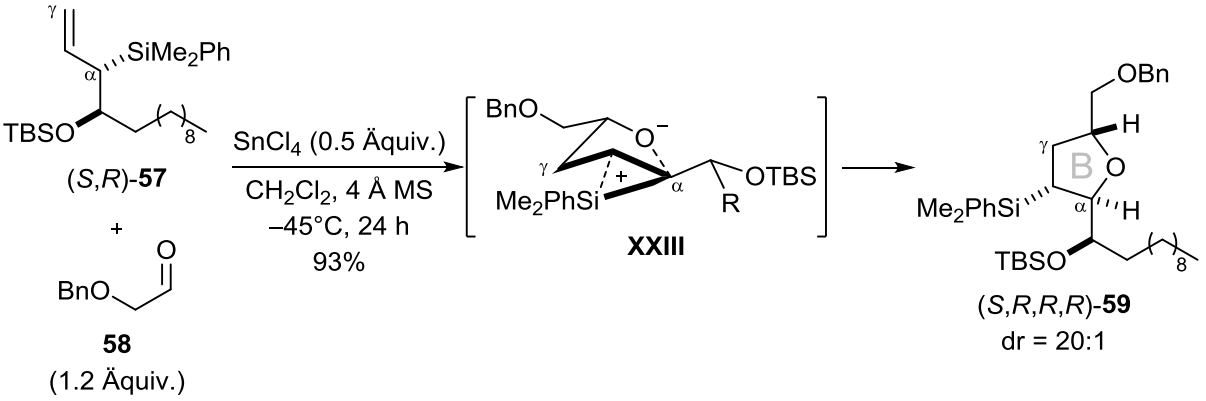
[43] Einführende Arbeit: J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6594–6600.

[44] a) I. E. Wrona, A. E. Gabarda, G. Evano, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15026–15027; weitere Beispiele zur Anwendung in der Totalsynthese: b) J. S. Panek, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10587–10588; c) J. Wu, J. S. Panek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6165–6168.

[45] Einführende Arbeit: J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9868–9870.

[46] a) J. M. Tinsley, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10818–10819; weitere, ausgewählte Beispiele zur Anwendung in der Totalsynthese: b) Z.-H. Peng, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6018–6019, c) P. Va, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15960–15961; für Beispiele formaler (3+2)-Cycloadditionen α-chiraler Allylsilane an Isocyanate in der Totalsynthese siehe: d) Z.-H. Peng, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 675–678; e) C. W. Roberson, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11342–11348.

eine weitere Vorführung des synthetischen Nutzens dieser Methode wurde das Tetrahydrofuranmotiv A des Naturstoffes ebenfalls durch Reaktion mit einem α-chiralen Allylsilan aufgebaut (nicht gezeigt).



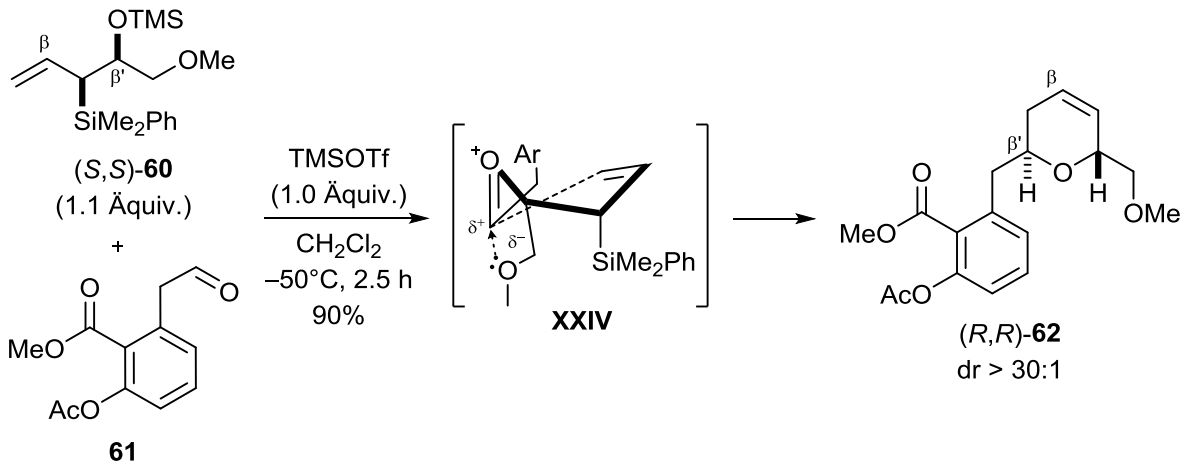
Schema 1.17: Diastereoselektive formale (3+2)-Cycloaddition des α-chiralen Allylsilans (*S*,*R*)-**57** und Aldehyds **58** in der Totalsynthese von Asimicin nach ROUSH.

Erneut war es die Arbeitsgruppe um PANEK, die ausgehend von α-chiralen Allylsilanen eine weitere, neuartige Zyklisierungsreaktion vorstellte.[47] Vorausgesetzt der Allylsilanbaustein weist eine (TMS-geschützte) Hydroxygruppe in β'-Position auf, verläuft die Reaktion mit ausgewählten Aldehyden zuerst über eine BRØNSTED- oder LEWIS-Säure-vermittelte Kondensation zu einem Oxoniumionintermediat, welches intramolekular von dem Allylsilan angegriffen wird. Nach Eliminierung der Silylgruppe wird ein Dihydropuranringsystem erhalten. Als Beispiel wird ein Schlüsselschritt der asymmetrischen Totalsynthese des Naturstoffes Apicularen A durch dieselbe Arbeitsgruppe diskutiert (Schema 1.18).[48] In Anwesenheit einer stöchiometrischen Menge an TMSOTf reagiert die in-situ-entschützte β'-Hydroxygruppe des Allylsilans (*S*,*S*)-**60** mit Aldehyd **61** zur Oxoniumionzwischenstufe **XXIV**. Eine intramolekulare Allylierung führt diastereoselektiv (dr > 30:1) und mit exzellenter Ausbeute (90%) zum *trans*-konfiguierten Dihydropuran (*R*,*R*)-**62**. Die von der intermediären 1,2-diaxialen Anordnung der Methoxy- und Silylgruppe herrührende *trans*-Konfiguration des Produkts wurde mit der Stabilisierung des Oxoniumions durch ein freies Elektronenpaar der Methoxygruppe erklärt.[49]

[47] Einführende Arbeit: H. Huang, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9836–9837.

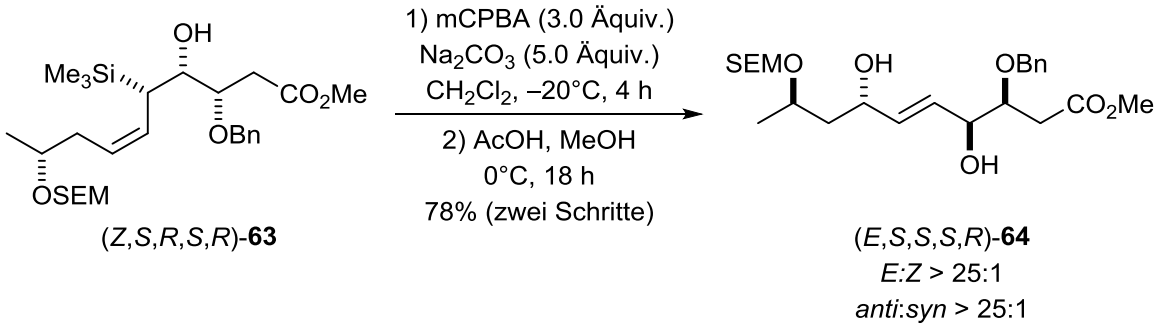
[48] a) Q. Su, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2425–2430; für ein weiteres, ausgewähltes Beispiel zur Anwendung in der Totalsynthese siehe: b) W. Youngsaye, J. T. Lowe, F. Pohlki, P. Ralifo, J. S. Panek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9211–9214.

[49] L. Ayala, C. G. Lucero, J. A. C. Romero, S. A. Tabacco, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15521–15528.



Schema 1.18: Diastereoselektive formale (4+2)-Cycloaddition des α-chiralen Allylsilans (*S*,*S*)-**60** und Aldehyds **61** in der Totalsynthese von Apicularen A nach PANEK.

Die formale Totalsynthese von (–)-Decarestrictin D durch AGGARWAL und Mitarbeiter gibt ein Beispiel für den Einsatz einer allylischen Silylgruppe als stereochemisches Kontrollelement in einer Heteroatom–Kohlenstoff-Bindungsknüpfung (Gleichung 1.2).[50] Den Autoren gelang nach diastereoselektiver Epoxidierung des *Z*-konfigurierten Allylsilans (*Z*,*S*,*R*,*S*,*R*)-**63** durch die AcOH-vermittelte, selektive Eliminierung der Silylgruppe die Ringöffnung zum Diol (*E*,*S*,*S*,*R*)-**64**, welches anschließend zu einem Vorläufer von (–)-Decarestrictin umgesetzt wurde.



Gleichung 1.2: Diastereoselektive Oxidations/Olefinierungs-Sequenz ausgehend vom α-chiralen Allylsilan (*Z*,*R*,*S*,*R*,*S*)-**63** in der formalen Totalsythese von (–)-Decarestrictin nach AGGARWAL.

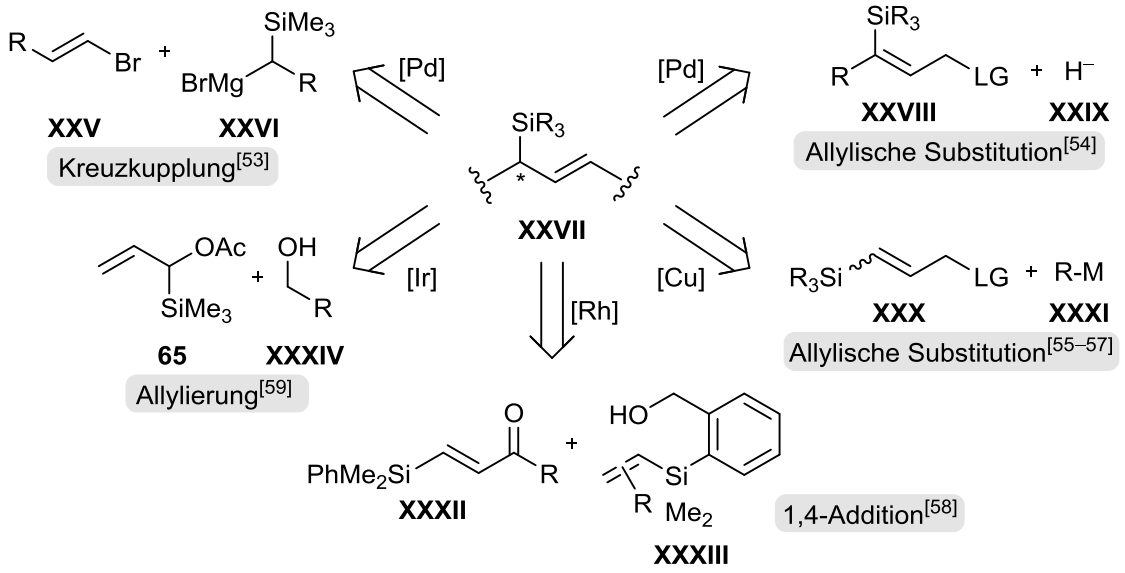
1.3.2 Katalytische asymmetrische Darstellung

Die weit verbreitete Anwendung α-chiraler Allylsilane in Synthesesequenzen wird begleitet von der Erforschung neuer Wege für deren effiziente Darstellung in enantiomerenreiner

[50] M. Binanzer, G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4264–4268.

Form. Die Möglichkeiten dafür sind vielfältig und reichen von substrat-[51] und reagenzkontrollierten[52] Synthesen bis hin zu katalysatorkontrollierten Methoden. Der Thematik dieser Dissertation Rechnung tragend, werden in diesem Kapitel nur asymmetrische katalysatorkontrollierte Reaktionen zusammengefasst. Dabei wird zwischen dem Aufbau des Strukturmotivs mittels C–C- bzw. C–H-Bindungsknüpfung an silylierten Substraten und direkter Si–C-Verknüpfung unterschieden.

HAYASHI und Mitarbeiter zeichneten sich über die letzten Jahrzehnte in diesem Forschungsfeld besonders aus. Bereits 1982 berichteten HAYASHI, KUMADA und Mitarbeiter über eine enantioselektive Palladium(0)-katalysierte Kreuzkupplung von *E*-konfigurierten Vinylbromiden **XXV** und α-silylierten Grignard-Reagenzien **XXVI** (Schema 1.19, oben links).[53]



Schema 1.19: Überblick zur katalytischen asymmetrischen Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels übergangsmetallvermittelter C–C- oder C–H-Bindungsknüpfung.

Die Umsetzung stellt den ersten katalytischen asymmetrischen Zugang zu dieser Substanzklasse dar, blieb jedoch auf wenige Beispiele beschränkt. Die Arbeitsgruppe um HAYASHI stellte mit der γ-selektiven Substitution allylischer Akzeptoren durch Pd(0)-

[51] Klassische Darstellungen α-chiraler Allylsilane mittels stereoselektiver CLAISEN-Umlagerungen ausgehend von α-chiralen γ-Silylallylalkoholen: a) M. A. Sparks, J. S. Panek, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3431–3438 (IRELAND-CLAISEN); b) R. T. Beresis, J. S. Solomon, M. G. Yang, N. F. Jain, J. S. Panek, *Org. Synth.* **1998**, *75*, 78–84 (JOHNSON-CLAISEN).

[52] Klassische Darstellung α-chiraler Allylsilane durch stereoselektive Allylierung mit chiralen γ-Silylallylboronaten: W. R. Roush, P. T. Grover, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1981–1998.

[53] a) T. Hayashi, M. Konishi, H. Ito, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4962–4963; b) T. Hayashi, M. Konishi, Y. Okamoto, K. Kabeta, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3772–3781.

katalysierten Hydrid-Transfer ebenfalls eine Möglichkeit zur Darstellung des Allylsilanmotivs **XXVII** mittels asymmetrischer C–H-Bindungsknüpfung vor (**XXVIII**+**XXIX**→**XXVII**, Schema 1.19, oben rechts).[54] Dabei führten Carbonate als Abgangsgruppe und eine *Z*-Doppelbindungsgeometrie des Substrats zu den besten Resultaten; in der Regel wurden Enantiomerenüberschüsse unter 90% erzielt wurden. Die Strategie, γ-silylierte allylische Substrate zum Erhalt α-chiraler Allylsilane in γ-Position zu substituieren, hat durch die Arbeiten zur Kupfer(I)-katalysierten allylischen Substitution mit metallierten Kohlenstoff-nukleophilen (**XXXI**) von HOVEYDA und SAWAMURA kürzlich erheblich an Bedeutung gewonnen (Schema 1.19, mittig rechts). Der Gruppe um HOVEYDA gelang die asymmetrische allylische Arylierung, Alkenylierung und Alkylierung entsprechend funktionalisierter *E*-konfigurierter Allylphosphate in Anwesenheit chiraler NHC–Cu(I)-Katalysatoren ausgehend von Diorganozink-[55] oder Alkenylaluminium-Reagienzen.[56] Unter Verwendung *Z*-konfigurierter Allylchloride als Elektrophile und katalytischen Mengen eines chiralen Diphosphin-Kupfer(I)-Komplexes waren SAWAMURA und Mitarbeiter in der Lage diese Umwandlung auch ausgehend von Alkylboronaten durchzuführen.[57] Die Rhodium(I)-katalysierte 1,4-Addition von Alkenylgruppen an β-silylierte, α,β-ungesättigte Ketone **XXXII** bietet die Möglichkeit zur enantioselektiven Darstellung carbonylfunktionalisierter Allylsilane (Schema 1.19, unten mittig).[58] Hierfür stellten sich Vinylsilane des Typs **XXXIII** als ideale Kohlenstoffpronukleophile heraus. Die Arbeitsgruppe um KRISCHE veröffentlichte eine auf Iridium(I)-Katalyse beruhende Reaktionsvorschrift zur asymmetrischen Darstellung von β-Hydroxyallylsilanen mittels dehydrierender Kupplung von α-Silylacetat **65** und einer Reihe primärer Alkohole **XXXIV**.[59]

Die enantioselektive Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels übergangsmetallkatalysierter Si–C-Bindungsknüpfung wurde zu Anfang ebenfalls durch die Arbeiten von HAYASHI, KUMADA und Mitarbeitern geprägt. In einer Serie an Mitteilungen wurde die Palladium(0)-katalysierte asymmetrische Hydrosilylierung verschiedener konjugierter Diene **XXXV** mit Trichlorsilan (**66**) beschrieben (Schema 1.20, oben mittig).[60] Von großer Relevanz für diese

[54] T. Hayashi, H. Iwamura, Y. Uozumi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 4813–4816.

[55] M. A. Kacprzynski, T. L. May, S. A. Kazane, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4554–4558.

[56] F. Gao, K. P. McGrath, Y. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14315–14320.

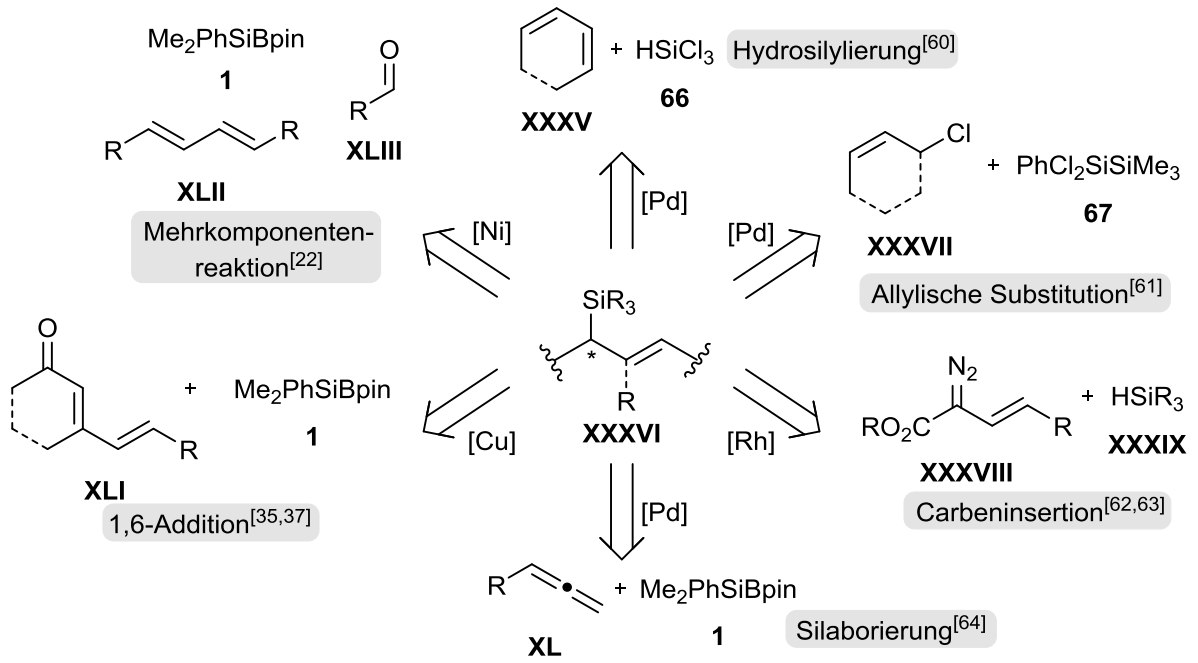
[57] Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576.

[58] R. Shintani, Y. Ichikawa, T. Hayashi, J. Chen, Y. Nakao, T. Hiyama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4643–4645.

[59] S. B. Han, X. Gao, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9153–9156.

[60] a) T. Hayashi, K. Kabeta, T. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 5661–5664; b) T. Hayashi, J. W. Han, A. Takeda, J. Tang, K. Nohmi, K. Mukaide, H. Tsuji, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 279–283 und dort zitierte Literatur.

Dissertation ist die allylische Substitution linearer und zyklischer Allylchloride **XXXVII** mit Interelementverbindung **67** in Anwesenheit eines chiralen Palladium(0)-Katalysators (Schema 1.20, oben rechts).[61] Die Umsetzung, die nur für wenige Beispiele beschrieben wurde, gilt trotz mangelnder Regioselektivität als erste erfolgreiche, asymmetrische Darstellung α-chiraler Allylsilane **XXXVI** durch allylische Substitution mit einem Siliciumnukleophil. Eine weitere Strategie bildet die Rhodium(II)-katalysierte Insertion eines übergangsmetallstabilisierten Carbens in die Si–H-Bindung verschiedener Silane **XXXIX** (Schema 1.20, unten rechts). Ausgehend von α-Diazovinylester **XXXVIII** werden funktionalisierte Allylsilane in hoher Enantiomerenreinheit erhalten.[62] Später wurde dieses Konzept auf Kupfer(I)-Katalysatoren erweitert.[63]



Schema 1.20: Überblick zur katalytischen asymmetrischen Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels übergangsmetallvermittelter Si–C-Bindungsknüpfung.

Die eingangs erwähnte Darstellung stabiler Si–B-Interelementverbindungen und deren Umsetzung in unterschiedlichen Reaktionsarten hat die synthetische Siliciumchemie eindrucksvoll erweitert (siehe Abschnitt 1.1). Im Zuge dessen wurden basierend auf der Aktivierung des Silylboronsäureesters **1** mehrere neue Darstellungsmöglichkeiten enantio-

[61] a) Y. Matsumoto, A. Ohno, T. Hayashi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4051–4055; b) T. Hayashi, A. Ohno, S.-j. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4221–4226.

[62] H. M. L. Davies, T. Hansen, J. Rutberg, P. R. Bruzinski, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1741–1744.

[63] J. Wu, Y. Chen, J. S. Panek, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2112–2115.

merenangereicherter α-chiraler Allylsilane ausgearbeitet. Die Arbeitsgruppe um SUGINOME, die entscheidenden Einfluss auf die Entwicklung der Si–B-Chemie hatte, stellte mit der Palladium(0)-katalysierten Silaborierung von Allenen **XL** einen enantioselektiven Zugang zu β-borylierten Allylsilanen vor (Schema 1.20, unten mittig).[64,65] Die Möglichkeit, nach Kupfer(I)-vermittelter Transmetallierung der Si–B-Interelementverbindung **1** die Silylgruppe mittels 1,6-Addition katalysatorkontrolliert auf eine der enantiotopen Seiten eines α,β,γ,δ-ungesättigten Akzeptors **XLI** zu übertragen, erlaubt ebenfalls einen Zugang zu dieser Substanzklasse und wurde bereits unter Abschnitt 1.2.2 beschrieben (Schema 1.11 und Schema 1.20, unten links).[35,37] Schließlich berichteten SATO und Mitarbeiter von einer enantio- und diastereoselektiven Dreikomponentenreaktion zur Synthese von *anti*-hydroxylierter α-chiraler Allylsilane (Schema 1.19, oben links).[22] Der oxidativen Addition des Diens **XLII** an einen Nickel(0)-Katalysators folgt nach Mutmaßungen der Autoren die Kupplung mit dem Aldehyd **XLIII** unter Ausbildung einer Ni(II)–O-Bindung. Durch σ-Bindungsmetathese mit der Si–B-Bindung von **1** wird die Silylgruppe auf den Nickel(II)-Komplex übertragen. Reduktive Eliminierung erzeugt die Silicium–Kohlenstoff-Bindung des Produkts und schließt den katalytischen Kreislauf (nicht gezeigt).

1.3.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Silylierung – Ausgangspunkt und Zielsetzung

Kurz nach HOVEYDAs Durchbruch in der Kupfer(I)-katalysierten enantioselektiven 1,4-Silylierung α,β-ungesättigter Akzeptoren[35] gelang es uns zu zeigen, dass die einfache Kombination aus Kupfer(I)-Cyanid als Katalysator und stöchiometrischen Mengen an Natriummethanolat und Silylboronsäureester **1** ebenfalls eine Aktivierung der Si–B-Interelementbindung durch Transmetallierung an der Kupfer(I)-Sauerstoff-Bindung des Katalysators ermöglicht. Das auf diese Weise erzeugte, hoch reaktive Siliciumnukleophil lässt sich mit einer breiten Auswahl an Elektrophilen umsetzen.[66] Unter anderem ermöglicht diese Methode die Substitution einer Reihe linearer allylischer Substrate unter Übertragung der katalytisch erzeugten, Kupfer(I)-gebundenen Silylgruppe. Die Regioselektivität dieser Reaktion kann über die Wahl der Substratabgangsgruppe kontrolliert werden (Tabelle 1.1).

---

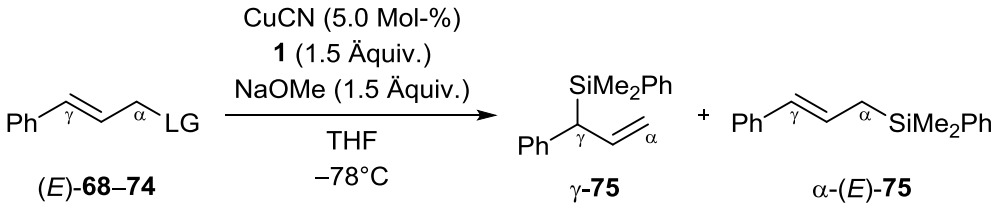
[64] T. Ohmura, H. Taniguchi, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13682–13683.

[65] Die Darstellung borylierter α-chiraler Allylsilane mittels enantioselektiver Silaborierung konjugierter Diene blieb bisher unausgereift: M. Gerdin, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 749–753.

[66] a) D. J. Vyas, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8513–8515 (allylische Substitution); b) Lit. [25b] (1,2-Addition an Aldehyde); c) D. J. Vyas, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2094–2097 (1,2-Addition an Imine); d) D. J. Vyas, C. K. Hazra, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4462–4465 (propargylische Substitution).

So führt eine Acetat- oder Benzoatabgangsgruppe unter moderater Regioselektivität mittels S_N2-Reaktion in α-Position bevorzugt zum linearen Allylsilan α-(*E*)-**53a** (Einträge 1–2). Ähnliche Ergebnisse lieferten eine Carbonat- oder Carbamatabgangsgruppe (Einträge 3–4). Ein Wechsel zu Allylphosphat (*E*)-**72** führt zu einer Umkehr der Regioselektivität, so dass das synthetisch wertvollere α-chirale Allylsilan γ-**75** in einem γ:α-Verhältnis von 91:9 und in exzellenter Ausbeute erhalten wird (Eintrag 5). Der Einsatz von Halogenidabgangsgruppen lieferte unterschiedliche Resultate (Einträge 6–7). Zwar wird mit Bromid auch die Substitution über einen S_N2'-Mechanismus begünstigt, jedoch bleibt die Regiokontrolle mit 72:28 zugunsten des gewünschten, verzweigten Allylsilans γ-**75** gering. Die Chloridabgangsgruppe hingegen erlaubt eine hoch γ-selektive allylische Silylierung mit bester Ausbeute (88%, Eintrag 7). Untersuchungen zur Substratbreite mit weiteren repräsentativen Allylchloriden zeigen, dass neben elektronenreichen und -armen Arylgruppen in γ-Position auch Alkylsubstituenten toleriert werden.

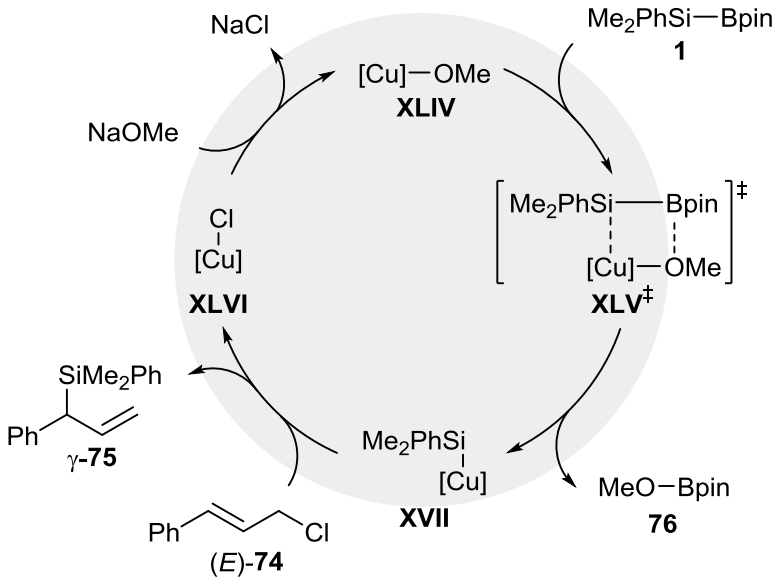
Tabelle 1.1: Kupfer(I)-katalysierte regioselektive allylische Substitution mit einem Siliciumnukleophil nach OESTREICH.



(*E*)-**68**–**74** γ-**75** α-(*E*)-**75**

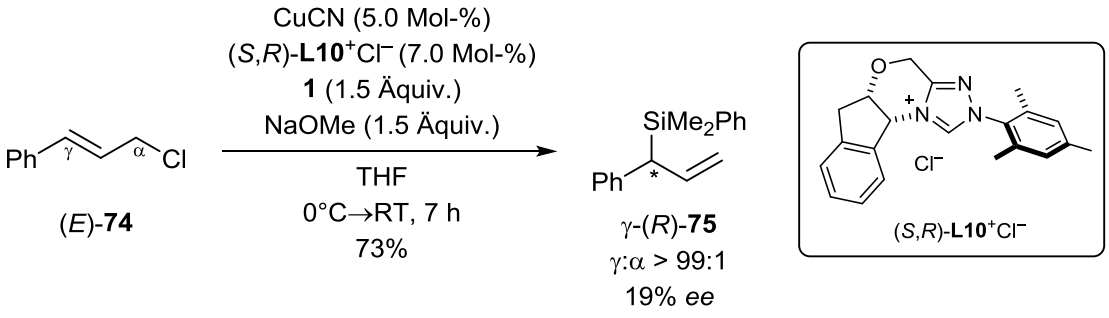
Eintrag	Substrat	Abgangsgruppe	γ:α-Verhältnis	Ausbeute [%]
1	(*E*)-**68**	OC(O)Me	19:81	74
2	(*E*)-**69**	OC(O)Ph	18:82	83
3	(*E*)-**70**	OC(O)OEt	16:84	79
4	(*E*)-**71**	OC(O)NHPh	18:82	70
5	(*E*)-**72**	$OP(O)(OEt)_2$	91:9	85
6	(*E*)-**73**	Br	72:28	89
7	(*E*)-**74**	Cl	98:2	88

Der Reaktionsmechanismus verläuft vermutlich zunächst über eine σ-Bindungsmetathese der Si–B-Bindung von Silylboronsäureester **1** und der Cu(I)–O-Bindung des Katalysators unter Bildung des Kupfer(I)-stabilisierten Silylanions **XVII** und des Nebenprodukts **76** (Schema 1.21). Die Übertragung der Silylgruppe auf Allylchlorid (*E*)-**74** führt zum verzweigten Allylsilan γ-**75** und Kupfer(I)-Komplex **XLVI**. Salzmetathese mit NaOMe regeneriert den Kupfer(I)-Alkoholat-Komplex und schließt den katalytischen Zyklus. Die stöchiometrische Menge an Alkoholat ist zwingend erforderlich für vollen Substratumsatz.



Schema 1.21: Vorgeschlagener Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Darstellung des α-chiralen Allylsilans γ-**75** mittels regioselektiver allylischer Silylierung nach OESTREICH.

Erste orientierende Ergebnisse von DEVENDRA VYAS zur enantioselektiven Reaktionsführung zeigten, dass repräsentative mono- und bidentate chirale Phosphin-Liganden zu keiner Enantioinduktion, sondern lediglich einer Verlangsamung der Reaktion führen.[67] Um vollständigen Substratumsatz bei annehmbaren Reaktionszeiten zu gewährleisten, musste für diese Experimente die Reaktionstemperatur auf 0°C angehoben werden. Der Zusatz von Triazoliumsalz (*S*,*R*)-**L10**$^+$CL$^-$ führte mit perfekter Regioselektivität (γ:α > 99:1) und guter Ausbeute (73%) zu Allylsilan γ-(*R*)-**75** mit 19% *ee* (Gleichung 1.3).



Gleichung 1.3: Orientierendes Experiment zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung nach VYAS und OESTREICH.

[67] D. J. Vyas, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.

Dieses Ergebnis bestätigt die prinzipielle Möglichkeit, die enantiotopen Seiten des Substrats (*E*)-**74** ohne Einbuße der Regioselektivität mit einem chiralen NHC-Liganden am Metallzentrum zu unterscheiden.

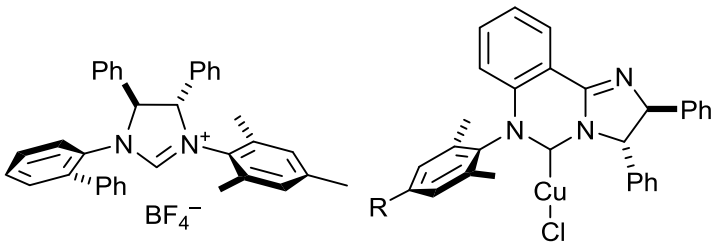
Im Rahmen dieser Dissertation sollte ein geeigneter chiraler NHC-Ligand für die regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Substitution mit Silylboronsäureester **1** als Pronukleophil identifiziert werden. Nach Optimierung der Reaktionbedingungen planten wir, den Einfluss der Abgangsgruppe sowie der Doppelbindungsgeometrie auf die Regio- und Enantioselektivität zu studieren. Der Entwicklung eines geeigneten katalytischen Systems sollten Untersuchungen zur Substratbreite der linearen allylischen Akzeptoren für diese Reaktionsvorschrift folgen, bevor zu höher substituierten Substraten übergegangen werden sollte. Somit wären α-chirale Allylsilane in optisch reiner Form zum ersten Mal ausgehend von einfachen, allylischen Akzeptoren und einem Siliciumnukleophil zugänglich. Die Erschließung der asymmetrischen S_N2'-allylischen Substitution würde die synthetische Siliciumchemie insgesamt um eine grundlegende chemische Umsetzung erweitern und so die Bedeutung des Konzepts der übergangsmetallkatalysierten Transmetallierung von Si–B-Interelementverbindungen zur enantioselektiven Si–C-Bindungsknüpfung unterstreichen.

2 REGIO- UND ENANTIOSELEKTIVE KUPFER(I)-KATALYSIERTE ALLYLISCHE SILYLIERUNG PROCHIRALER AKZEPTOREN

Dieses Kapitel beschreibt die auf orientierenden Studien von DEVENDRA VYAS[67] aufbauende Identifizierung eines Kupfer(I)-basierten Katalysatorsystems zur erstmalig hoch regio- und enantioselektiv geführten allylischen Silylierung prochiraler allylischer Akzeptoren. Neben der Katalysator- und Substratsynthese wird insbesondere auf die Untersuchung des stereochemischen Reaktionsverlaufs und die Substratbreite der entwickelten Methode sowie deren Limitierungen eingegangen. Nach einem Vergleich mit der von SHINTANI und Mitarbeitern parallel entwickelten Lösung des gleichen synthetischen Problems werden abschließend erste Untersuchungen zur Anwendung der Reaktion in einer synthetischen Sequenz vorgestellt.

2.1 Auswahl und Synthese der chiralen N-heterozyklischen Carbenliganden

Im Zuge der explosionsartigen Entwicklung auf dem Forschungsgebiet der N-heterozyklischen Carbene (NHCs) wurden für die asymmetrische Übergangsmetallkatalyse eine sehr große Anzahl auf unterschiedlichen chiralen Untereinheiten basierenden Carbenliganden vorgestellt.[68] Mit Blick auf unsere Möglichkeiten mussten wir uns folglich auf eine Auswahl an Liganden mit vielversprechenden Strukturmotiven festlegen, die wir für die asymmetrische Variante der bereits vorgestellten allylischen Silylierung zu testen gedachten. Die Wahl fiel zum einen auf den Carbenvorläufer (*S*,*S*)-**L11**$^+$$BF_4^-$ aus der zuerst von

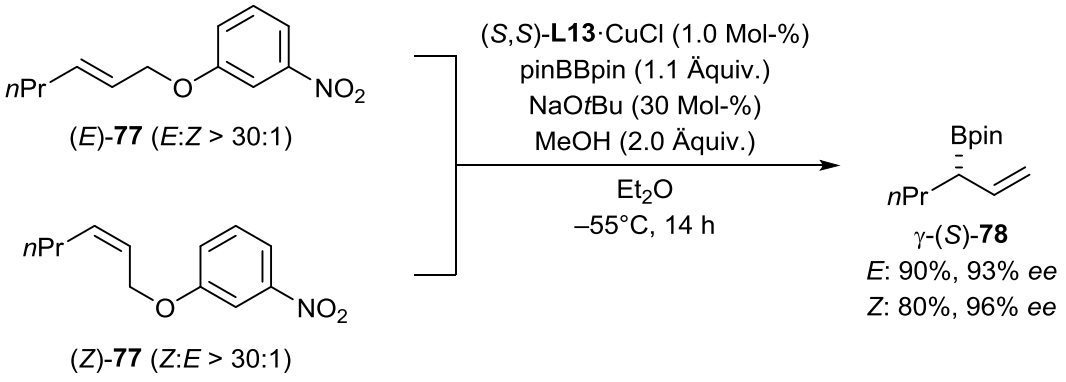


(*S*,*S*)-**L11**$^+$$BF_4^-$ (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (R = Me)
(*S*,*S*)-**L13**·CuCl (R = *t*Bu)

Abbildung 2.1: Auswahl chiraler N-heterozyklischer Carbenliganden.

[68] Für eine Übersicht über das komplette Forschungsfeld der NHCs mit exzellenter Bibliographie siehe: a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; für einen Übersichtsartikel über chirale und achirale NHC–Cu^I-Komplexe für die Katalyse siehe: b) J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 912–926; für einen Übersichtsartikel über chirale NHCs in der (Übergangs)metallkatalyse siehe: c) F. Wang, L.-j. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804–853.

HOVEYDA beschriebenen Familie der C_1-symmetrischen, monodentaten NHCs für die asymmetrische Kupfer(I)-Katalyse (Abbildung 2.1, vgl. Schema 1.11).[69] Von den, im vorherigen Kapitel erläuterten Arbeiten von LEE und HOVEYDA zur Silylierung einer Reihe α,β-ungesättigter Akzeptoren wussten wir, dass der aus dem abgebildeten Carbenvorläufer (*S*,*S*)-**L11**$^+BF_4^-$ und einem Kupfer(I)-Salz in-situ-generierte Übergangsmetallkomplex in Anwesenheit eines Alkoholats in der Lage ist, die Si–B-Bindung des Silylboronsäureesters **1** zu aktivieren und das erzeugte Siliciumnukleophil mit hoher Enantioselektivität auf eine aktivierte Doppelbindung zu übertragen.[35] Zum anderen entschieden wir uns, die auf chiralen sechsgliedrigen NHCs beruhenden Kupfer(I)-Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl in unsere Untersuchungen einzubeziehen.[70] Die von MCQUADE und Mitarbeitern entwickelten Komplexe zeigten, ebenfalls nach Salzmetathese mit einem Alkoholat, eine vorzügliche Reaktivität in der verwandten, regio- und enantioselektiven Borylierung *E*-konfigurierter allylischer Ether mit der Interelementverbindung pinBBpin als Borpronukleophil [z.B. (*E*)-**77**→γ-(*S*)-**78**, Schema 2.1].[71]



Schema 2.1: Stereokonvergente asymmetrische Borylierung allylischer Ether nach MCQUADE.

Z-Konfigurierte Substrate zeigten ebenfalls beste Selektivitäten und Ausbeuten und führten interessanterweise zu Produkten mit identischer Absolutkonfiguration [z.B. (*Z*)-**77**→γ-(*S*)-**78**]. Diesen stereokonvergenten Reaktionsverlauf nutzte die Arbeitsgruppe um MCQUADE, um *E*/*Z*-Mischungen verschiedener, funktionalisierter allylischer Substrate zu Boronaten mit hoher Enantiomerenreinheit umzusetzen. Zusätzlich zu diesen Merkmalen zeichnen sich die

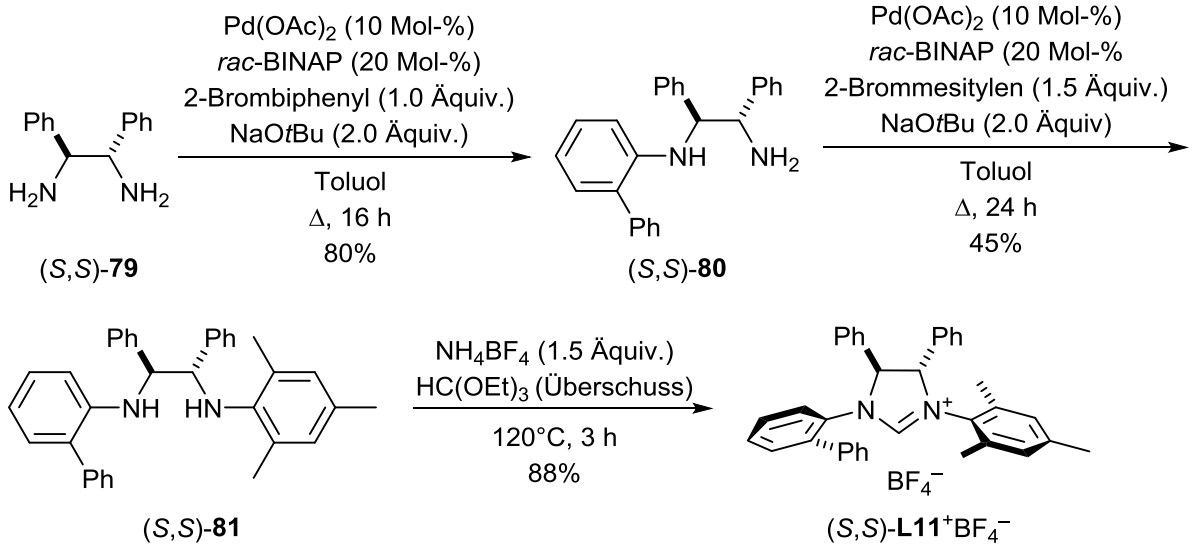
[69] K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4455–4462.

[70] Für Synthese, Charakterisierung und asymmetrische 1,4-Addition eines Bornukleophils an α,β-ungesättigte Ketone siehe: a) J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk, D. T. McQuade, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5008–5011; b) J. K. Park, D. T. McQuade, *Synthesis* **2012**, *44*, 1485–1490.

[71] Für eine Anwendung der Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl in asymmetrischer allylischer Borylierung siehe: a) J. K. Park, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2410–2413; b) J. K. Park, D. T. McQuade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2717–2721.

Katalysatoren (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl durch eine hohe Luftbeständigkeit aus und lassen sich chromatographisch an Kieselgel aufreinigen. Dadurch hofften wir, auf die für chirale NHC–Cu^{I}-Komplexe oft gängige in-situ-Erzeugung verzichten zu können und somit die Hintergrundreaktion durch reaktivere, „ligandenfreie" Kupfer(I)-Ionen auszublenden.

In Anlehnung an die Reaktionsvorschrift von LEE und HOVEYDA begann die Synthese des Carbenverläufers (*S*,*S*)-**L11**$^{+}BF_4^{-}$ mit der Palladium(0)-katalysierten Monoarylierung des chiralen Grundbausteins (*S*,*S*)-**79** mit 2-Brombiphenyl (Schema 2.2).[69] Eine zweite C–N-Kreuzkupplung mit 2-Brommesitylen unter den gleichen Bedingungen führte zu dem unsymmetrisch substituierten Diamin (*S*,*S*)-**81**, welches in einem Überschuss Triethylorthoformiat mit hervorragender Ausbeute von 88% zu dem gewünschten Imidazoliumsalz (*S*,*S*)-**L11**$^{+}BF_4^{-}$ zyklisiert wurde.

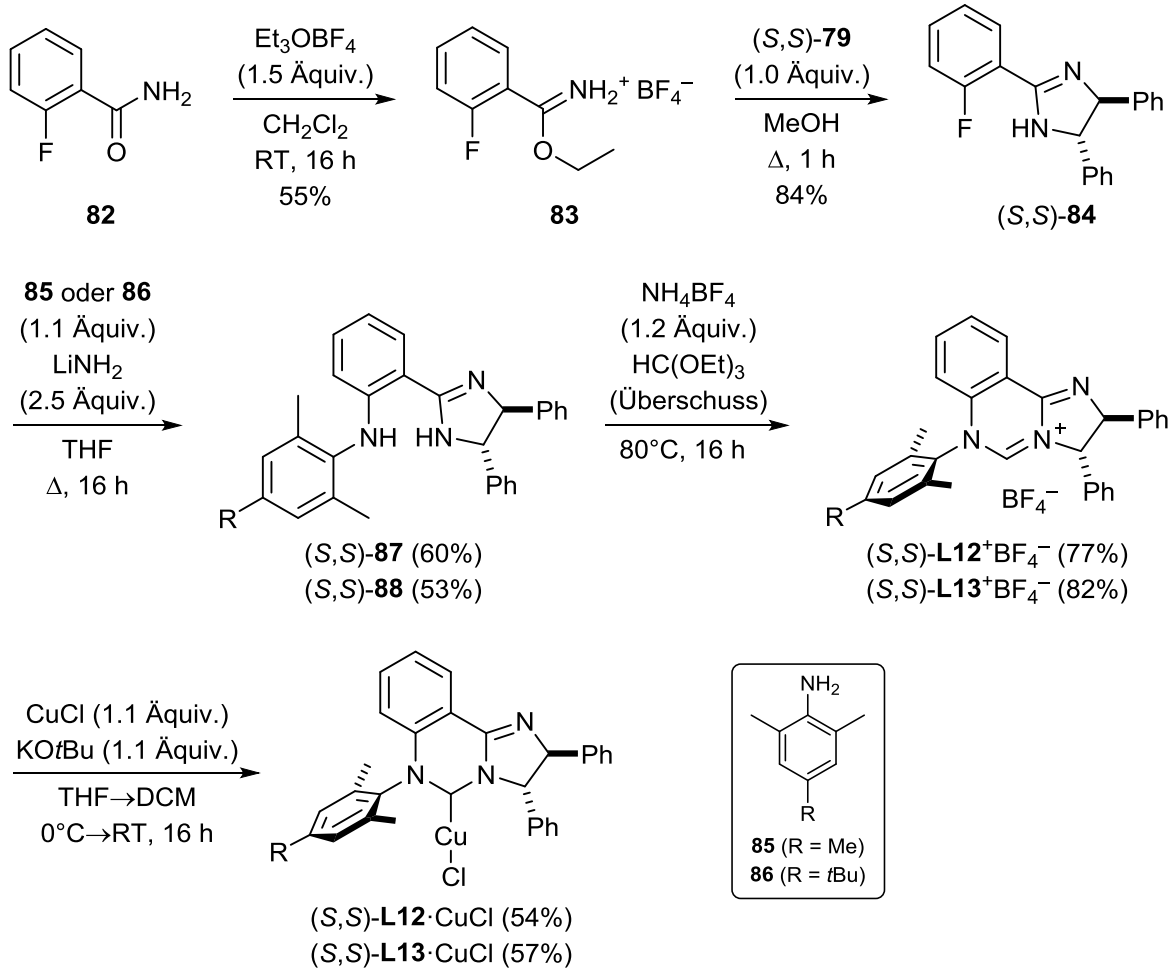


Schema 2.2: Synthese des Carbenvorläufers (*S*,*S*)-**L11**$^{+}BF_4^{-}$.

Die Darstellung der MCQUADE-Katalysatoren (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl bedurfte eines etwas größeren synthetischen Aufwands von fünf Stufen (Schema 2.3). Zunächst wurde 2-Fluorbenzamid (**82**) mit MEERWEIN-Salz durch *O*-Alkylierung in akzeptabler Ausbeute (55%) in Imidat **83** überführt. Dieses wurde im nächsten Schritt mit der chiralen Untereinheit (*S*,*S*)-**79** zu Imidazolin (*S*,*S*)-**84** kondensiert.[72] Der Reaktionsvorschrift von MCQUADE folgend wurde in einer mäßig effizienten nukleophilen aromatischen Substitution der Fluoridsubstituent von (*S*,*S*)-**84** durch entweder Trimethylanilin **85** oder das sperrigere Anilinderivat **86** ersetzt. Nach einigem Experimentieren gelang die Zyklisierung der imidazolinbasierten Diamine (*S*,*S*)-**87**–**88** zu den entsprechenden Carbenvorläufern (*S*,*S*)-

[72] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, Z. Li, M. Liang, D. Reeves, A. Saha, R. Varsolona, S. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 341–344.

L12–**L13**$^{+}BF_4^{-}$ in sehr guten Ausbeuten (77% bzw. 82%). Die gewünschten chiralen Kupfer(I)-Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**13**·CuCl wurden durch Deprotonierung der Chinazoliniumsalze (*S*,*S*)-**L12**–**13**$^{+}BF_4^{-}$ mit einer Lösung von KO*t*Bu (1M in THF) in Anwesenheit von CuCl dargestellt.[70a] Erstaunlicherweise gelang diese Reaktion nicht mit höher konzentrierten Lösungen von KO*t*Bu in THF oder der Base in Reinform. Die in Form gelber Feststoffe erhaltenen Verbindungen (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl waren wie zuvor berichtet stabil gegenüber Chromatographie an Kieselgel und konnten ohne weitere Vorkehrungen auf der Arbeitsplatte gelagert werden.

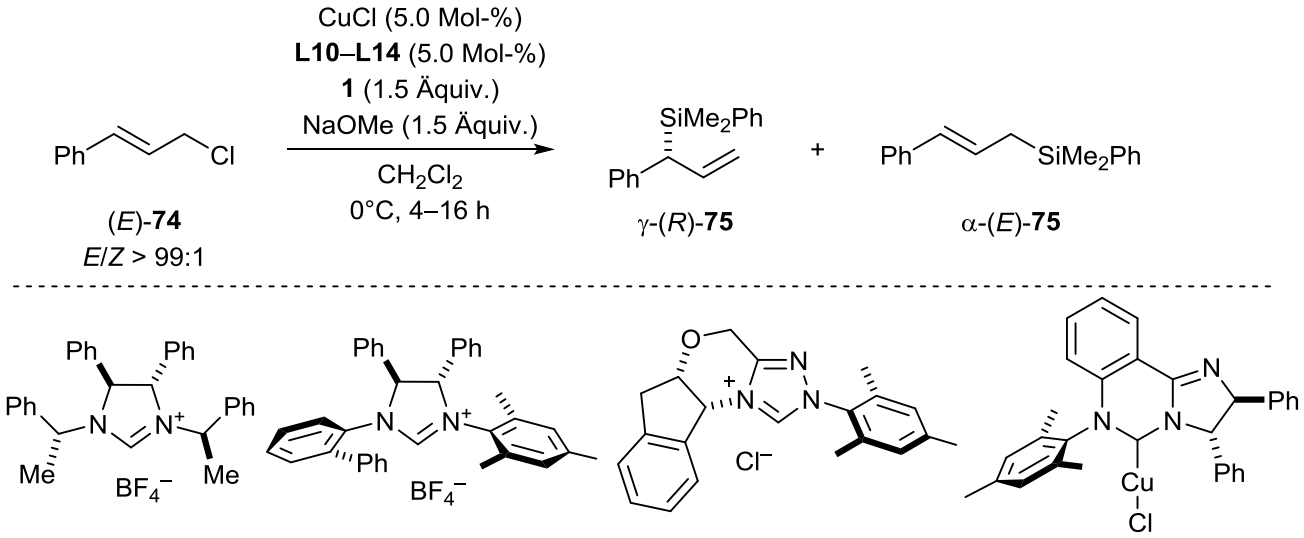


Schema 2.3: Darstellung der Kupfer(I)-Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl mit sechsgliedrigen NHC-Liganden.

2.2 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von linearen Allylphosphaten

2.2.1 Identifizierung eines geeigneten Katalysatorsystems

Zu Beginn der Untersuchungen zur enantioselektiven Reaktionsführung der allylischen Substitution des Standardsubstrats Allylchlorid (*E*)-**74** ergänzten wir die Auswahl an chiralen NHC-Liganden durch den C_2-symmetrischen Carbenvorläufer (*R*,*S*,*S*,*R*)-**L14**$^+BF_4^-$,[73] der bereits Anwendung in Kupfer(I)-katalysierten Substitutionsreaktionen von allylischen Substraten mit Kohlenstoffnukleophilen fand sowie BODEs Triazoliumsalz (*S*,*R*)-**L10**$^+Cl^-$.[74]



Schema 2.4: Variation der chiralen NHC-Liganden in der asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten Silylierung des Allylchlorids (*E*)-**74**.

Triazolinbasierte NHCs als Liganden für die Kupfer(I)-Katalyse sind generell weniger verbreitet[75] und eine eher ungewöhnliche Wahl, jedoch hatte Carbenvorläufer (*S*,*R*)-**L10**$^+Cl^-$

[73] S. Tominaga, Y. Oi, T. Kato, D. K. An, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5585–5588.

[74] J. R. Struble, J. W. Bode, *Org. Synth.* **2010**, *87*, 362–376.

[75] Beispiele chiraler triazolinbasierter NHCs für die asymmetrische Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition eines Bornukleophils: a) L. Zhao, Y. Ma, W. Duan, F. He, J. Chen, C. Song, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5780–5783; b) L. Zhao, Y. Ma, F. He, W. Duan, J. Chen, C. Song, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1677–1681.

, der üblicherweise in der Organokatalyse[76] zum Einsatz kommt, in ersten orientierenden Testreaktionen die vielversprechendsten Ergebnisse gezeigt (vgl. Gleichung 1.3). Die gleichen Testreaktionen hatten bereits angedeutet, dass die Umwandlung in Anwesenheit von Phosphin- oder NHC-Liganden im Vergleich zu „ligandenfreien“ Bedingungen stark verlangsamt abläuft.[57] Eine erhöhte Reaktionstemperatur von 0°C sollte daher eine annehmbare Reaktionszeit und CH_2Cl_2 anstatt THF eine bessere Löslichkeit der Azoliumsalze sicherstellen. Die Kupfer(I)-Komplexe wurden, außer im Falle von (*S*,*S*)-**L12**·CuCl, über Nacht in-situ mit KO*t*Bu (7.5 Mol-%) in Anwesenheit von CuCl (5.0 Mol-%) und dem entsprechenden Carbenvorläufer erzeugt (nicht gezeigt).
Mit (*R*,*S*,*S*,*R*)-**L14** als Ligand verschlechterten sich die Regioselektivitäten (γ:α = 66:34) gegenüber der racemischen Variante deutlich bei nur geringer Enantioinduktion [32% *ee*, (*E*)-**74**→γ-(*R*)-**75**]. Der in HOVEYDAs Studien erfolgreiche Ligand (*S*,*S*)-**L11** stellte zwar die hohe γ-Selektivität wieder her, jedoch blieb der Enantiomerenüberschuss des Allylsilans niedrig (25% *ee*). Unter den oben beschriebenen Bedingungen zeigte Triazolin (*S*,*R*)-**L10** eine erhöhte Enantioselektivität von 65% *ee* gegenüber 19% *ee* in THF unter weiterhin hervorragender Regioselektivität. Der isolierte Komplex (*S*,*S*)-**L12**·CuCl zeigte die beste Enantioselektivität (71% *ee*) mit einer ebenfalls exzellenten γ-Selektivität und sehr guter Ausbeute. Aufgrund der bekannten Literaturdaten von γ-(*R*)-**75** war eine weitere Derivatisierung der Verbindung zur Bestimmung der Absolutkonfiguration nicht notwendig und wir konnten die *R*-Konfiguration über einen Abgleich der Drehwerte zuordnen.

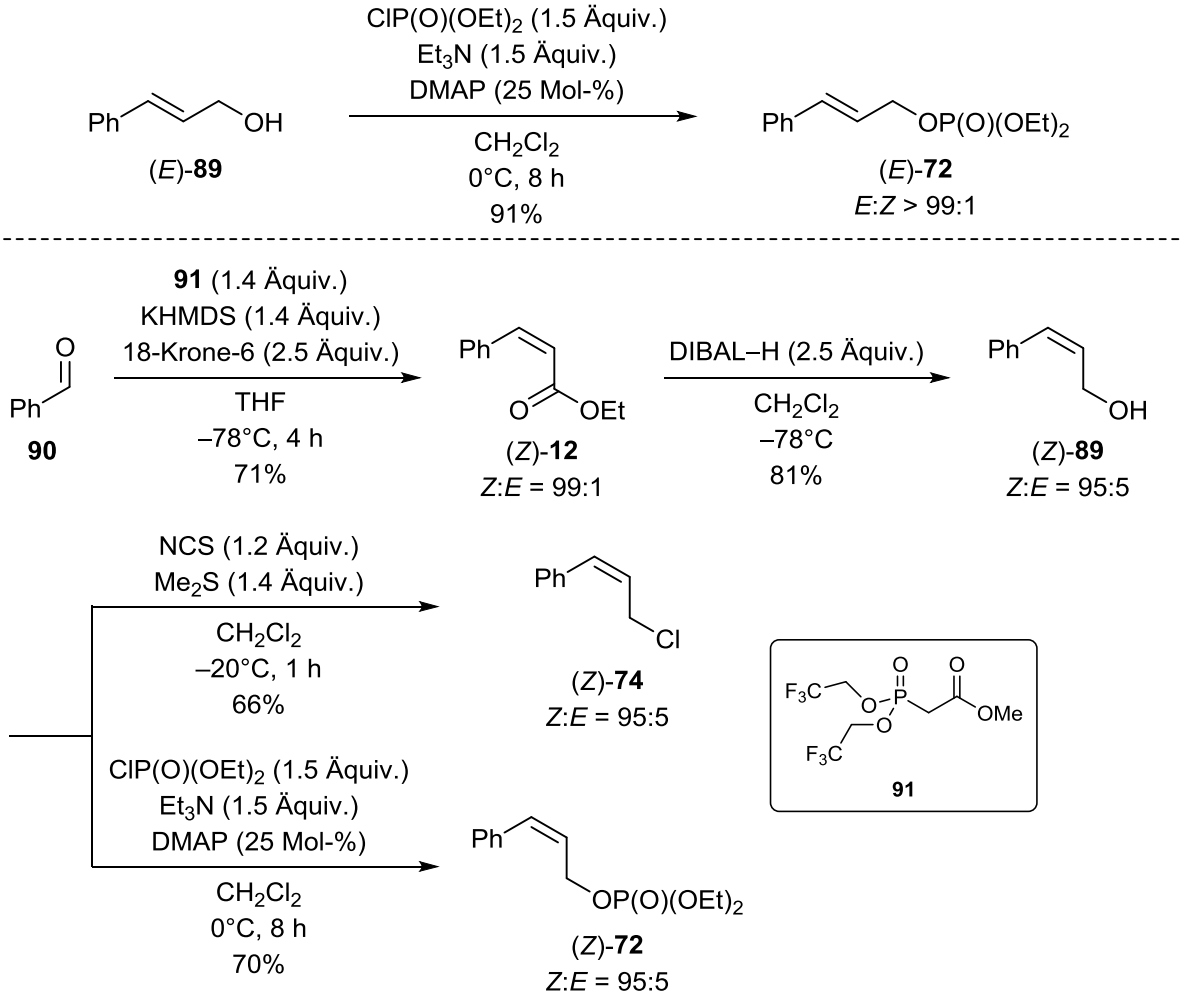
2.2.2 Einfluss der Abgangsgruppe und der Doppelbindungsgeometrie auf die Enantioselektivität und Absolutkonfiguration

Um die Reaktion weiter zu optimieren, konzentrierten wir uns auf die Modifikation der Doppelbindungsgeometrie und der Abgangsgruppe unter Beibehaltung den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen und (*S*,*S*)-**L12**·CuCl als Katalysator. Die Modifikation der Doppelbindungsgeometrie diente zwei Zielen. Zum einen hatte SAWAMURA für die verwandte Kupfer(I)-katalysierte Borylierung an allylischen Carbonaten gezeigt, dass ein Wechsel der Doppelbindungskonfiguration von *E* zu *Z* die Enantioselektivität entscheidend verbessert.[77] Zum anderen sollte der stereochemische Reaktionsverlauf auf eine etwaige Stereokonvergenz überprüft werden. Ein Wechsel zur Phosphatabgangsgruppe hatte unter „ligandenfreien“ Bedingungen ebenfalls gute Regioselektivitäten gezeigt und bot sich

[76] Ein allgemeiner Übersichtsartikel über NHCs in der Organokatalyse: D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.

[77] H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14856–14857.

deshalb als Alternative zum Chlorid an (vgl. Tabelle 1.1). Daher synthetisierten wir das Diastereomer (*Z*)-**74** des bisher verwendeten Allylchlorids (*E*)-**74** sowie die entsprechenden Phosphate (*E*)-**72** und (*Z*)-**72**.



Schema 2.5: Synthese des Allylphosphats (*E*)-**72** (oben) und der *Z*-konfigurierten Substrate (*Z*)-**74** und (*Z*)-**72** (unten).

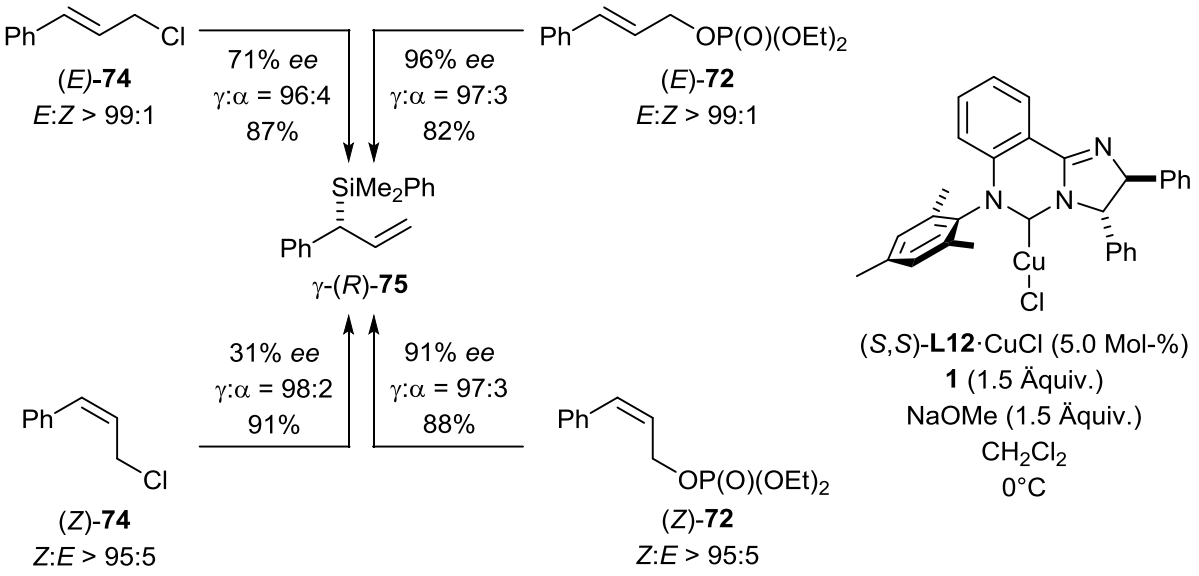
Das Allylphosphat (*E*)-**72** ließ sich in einem Schritt durch Phosphorylierung des kommerziell erhältlichen Zimtalkohols (*E*)-**89** darstellen (Schema 2.4, oben). Die Synthese der *Z*-konfigurierten Substrate (*Z*)-**74** und (*Z*)-**72** begann mit einer hoch *Z*-selektiven Olefinierung von Benzaldehyd unter STILL-GENNARI-Bedingungen [**90**→(*Z*)-**12**, Schema 2.5, unten].[78] Ester (*Z*)-**12** wurde unter leichter Verschlechterung des Diastereomerenverhältnis zu Allylalkohol (*Z*)-**89** reduziert,[79] welcher nach einer abgewandelten Literaturvorschrift von COREY und Mitarbeitern[80] in guter Ausbeute in das Chlorid (*Z*)-**74** überführt wurde. Das Phosphat (*Z*)-**72** wurde analog zu seinem Diastereomer (*E*)-**72** durch Umsetzung mit

[78] W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4405–4408.

[79] D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 568–570.

[80] E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339–4342.

Phosphorsäurediethylesterchlorid in Anwesenheit von Et_3N und DMAP erhalten [(*Z*)-**89**→(*Z*)-**72**]. Die Übertragung der zuvor für (*E*)-**74** entwickelten Reaktionsvorschrift auf das andere Alkenisomer (*Z*)-**74** resultierte in einem deutlich niedrigeren Enantiomerenüberschuss, jedoch bei gleichbleibender Absolutkonfiguration des Silans γ-(*R*)-**75** (Schema 2.6).

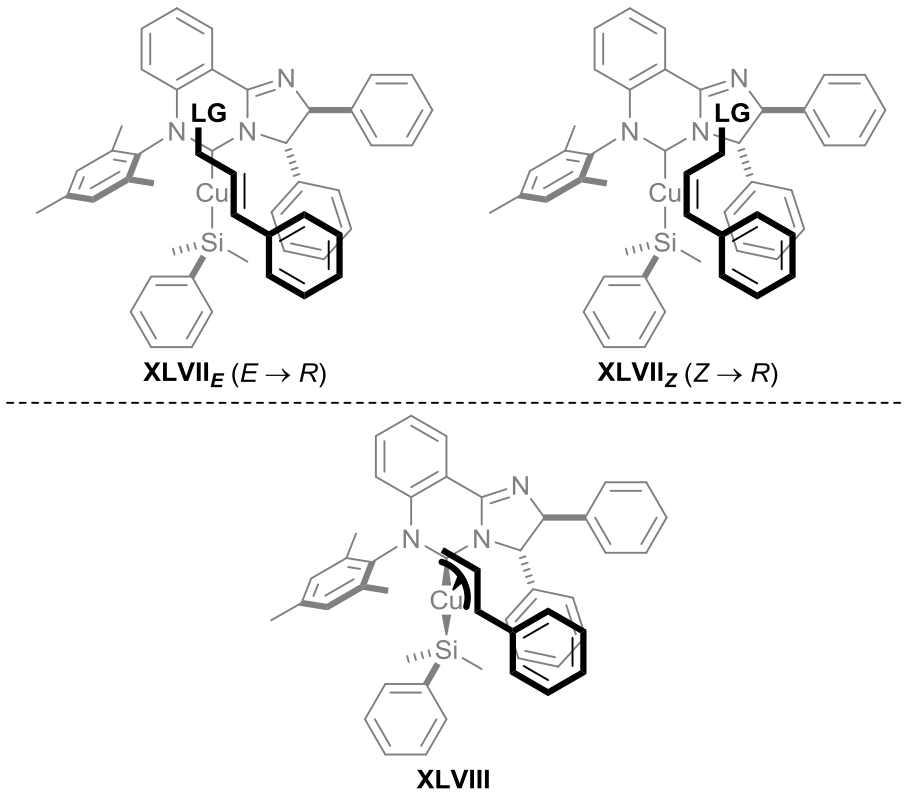


Schema 2.6: Einfluss der Doppelbindungsgeometrie und Abgangsgruppe auf die Enantioselektivität.

Erfreulicherweise führte Phosphat als Abgangsgruppe zu einem exzellenten Grad an Enantiokontrolle mit in beiden Fällen über 90% *ee* [(*E*)-**72** und (*Z*)-**74**→ γ-(*R*)-**75**]. Darüber hinaus wurden beide Alkengeometrien in die *R*-Konfiguration überführt, was McQUADEs Beobachtung der Stereokonvergenz bestätigt.[71a,81] Die stereokonvergente Umwandlung unterschiedlicher allylischer Diastereomere in das gleiche Enantiomer ist keineswegs der Normalfall und eröffnet die Möglichkeit, ein Isomerengemisch ohne weitere Aufreinigungsschritte direkt weiter umzusetzen. Die enantiofaciale Selektivität des Katalysators (*S*,*S*)-**L12**·CuCl steht mit dem von der McQUADE-Arbeitsgruppe entwickelten Modell möglicher Übergangszustände im Einklang.[70a] Übertragen auf unsere Silylierungsreaktion (anstatt

[81] Weitere Arbeiten zur asymmetrischen allylischen Substitution, in denen die Abhängigkeit des stereochemischen Reaktionsverlaufs von der Doppelbindungsgeometrie untersucht wurde: a) C. A. Falciola, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2619–2622 (stereodivergent/stereokonvergent); b) Lit. [77] (stereodivergent); c) A. Guzman-Martinez, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10634–10637 (stereodivergent); d) Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576 (stereokonvergent); e) A. Harada, Y. Makida, T. Sato, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13932–13939 (stereodivergent); f) K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4954–4958 (stereodivergent); g) M. Takeda, K. Takatsu, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2354–2367 (stereokonvergent).

einer Borylierung wie in MCQUADEs Fall) erklärt das Modell die gefundenen Selektivitäten durch einen Transfer der Silylgruppe jeweils von der *Re*-Seite der beiden unterschiedlich konfigurierten Substrate (**XLVII*E*** und **XLVII*Z***, Abbildung 2.2, oben). Dabei ordnet sich in beiden Fällen die Phenylgruppe möglichst weit von dem durch die Mesityleinheit blockierten Halbraum an. Zu diesem Modell sei angemerkt, dass Stereokonvergenz auch ein Indiz für eine gemeinsame Zwischenstufe im Reaktionsverlauf sein kann und eine Addition des Kupfer(I)-Komplexes an entgegengesetzte enantiotope Seiten nicht völlig ausgeschlossen ist. Nach einer anschließenden Stereoisomerisierung würden beide Reaktionspfade zu η^3-Allylkupfer(III)-Komplex **XLVIII** zusammenlaufen (Abbildung 2.2, unten).[82] MCQUADE hält einen η^3-Allylkupfer(III)-Komplex mit Verweis auf die perfekte γ-Selektivität (γ:α > 99:1) seiner Borylierung jedoch für unwahrscheinlich. Eine definitive Aussage über den Mechanismus kann noch nicht getroffen werden.



XLVII*E* (*E* → *R*) **XLVII*Z*** (*Z* → *R*)

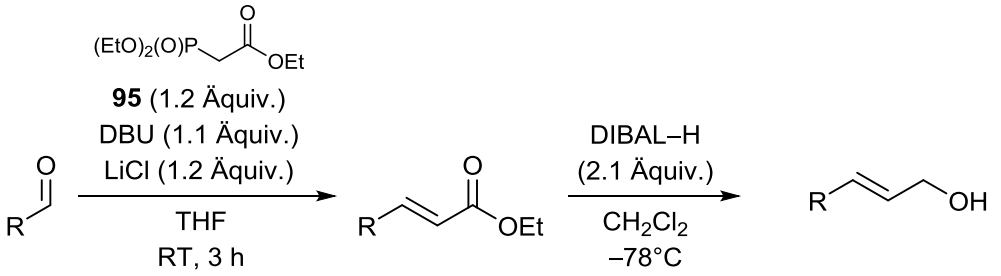
XLVIII

Abbildung 2.2: MCQUADEs Modell (oben) oder η^3-Allylkupfer(III)-Zwischenstufe (unten) als Erklärung der Stereokonvergenz. LG = Abgangsgruppe.

[82] Für eine Zusammenfassung und Übersichtsartikel zu mechanistischen Vorschlägen für die Kupfer(I)-katalysierte (asymmetrische) allylische Substitution siehe: a) P.-F. Larsson, P.-O. Norrby, S. Woodward in *Copper-Catalyzed Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: A. Alexakis, N. Krause, S. Woodward), Wiley, Weinheim, **2014**, 325–352; b) N. Yoshikai, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2339–2372; c) A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796–2823.

2.2.3 Studien zur Substratbreite

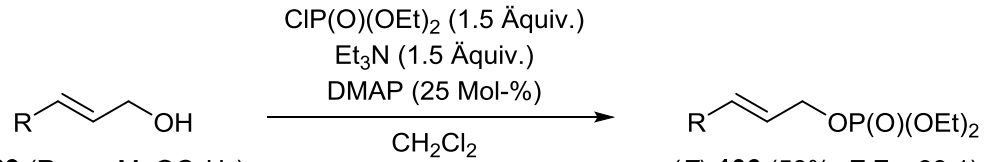
Wir entschieden uns mit einer Auswahl an linearen *E*-konfigurierten Phosphaten die Substratbreite der Reaktion zu studieren. Aus den Aldehyden **92**–**94** wurden durch HORNER-WADSWORTH-EMMONS-Olefinierung die α,β-ungesättigten Ester (*E*)-**96**–**98** hergestellt, gefolgt von der Reduktion zu den entsprechenden Alkoholen (*E*)-**99**–**101** (Schema 2.7).[79,83]



92 (R = *m*-$MeOC_6H_4$) (*E*)-**96** (74%) (*E*)-**99** (73%, *E*:*Z* = 99:1)
93 (R = *p*-$F_3CC_6H_4$) (*E*)-**97** (74%) (*E*)-**100** (57%, *E*:*Z* = 99:1)
94 (R = $PhCH_2CH_2$) (*E*)-**98** (67%) (*E*)-**101** (81%, *E*:*Z* = 99:1)

Schema 2.7: Olefinierungs/Reduktions-Sequenz zur Synthese der allylischen Alkohole (*E*)-**100**–**102** aus den Aldehyden **93**–**95**.

Diese wurden durch die nach der gleichen Reaktionsvorschrift bereits synthetisierten alkylsubstituierten Allylalkohole (*E*)-**102**–**104**[84] sowie dem TBS-monogeschützten Diol (*E*)-**105** ergänzt.[85] Die anschließende Phosphorylierung verlief in moderaten bis sehr guten Ausbeuten [58–94%, (*E*)-**99**–**105**→(*E*)-**106**–**112**, Schema 2.8]. Die Reihe an repräsentativen, *E*-konfigurierten Substraten wies ausnahmslos hohe bis sehr hohe Diastereomerenreinheit auf (≥95:5).



(*E*)-**99** (R = *m*-$MeOC_6H_4$) (*E*)-**106** (58%, *E*:*Z* = 99:1)
(*E*)-**100** (R = *p*-$F_3CC_6H_4$) (*E*)-**107** (63%, *E*:*Z* = 99:1)
(*E*)-**101** (R = $PhCH_2CH_2$) (*E*)-**108** (84%, *E*:*Z* = 99:1)
(*E*)-**102** (R = Cy) (*E*)-**109** (83%, *E*:*Z* > 95:5)
(*E*)-**103** (R = *i*Pr) (*E*)-**110** (77%, *E*:*Z* = 95:5)
(*E*)-**104** (R = *t*Bu) (*E*)-**111** (62%, *E*:*Z* = 99:1)
(*E*)-**105** (R = $TBSOCH_2$) (*E*)-**112** (94%, *E*:*Z* = 99:1)

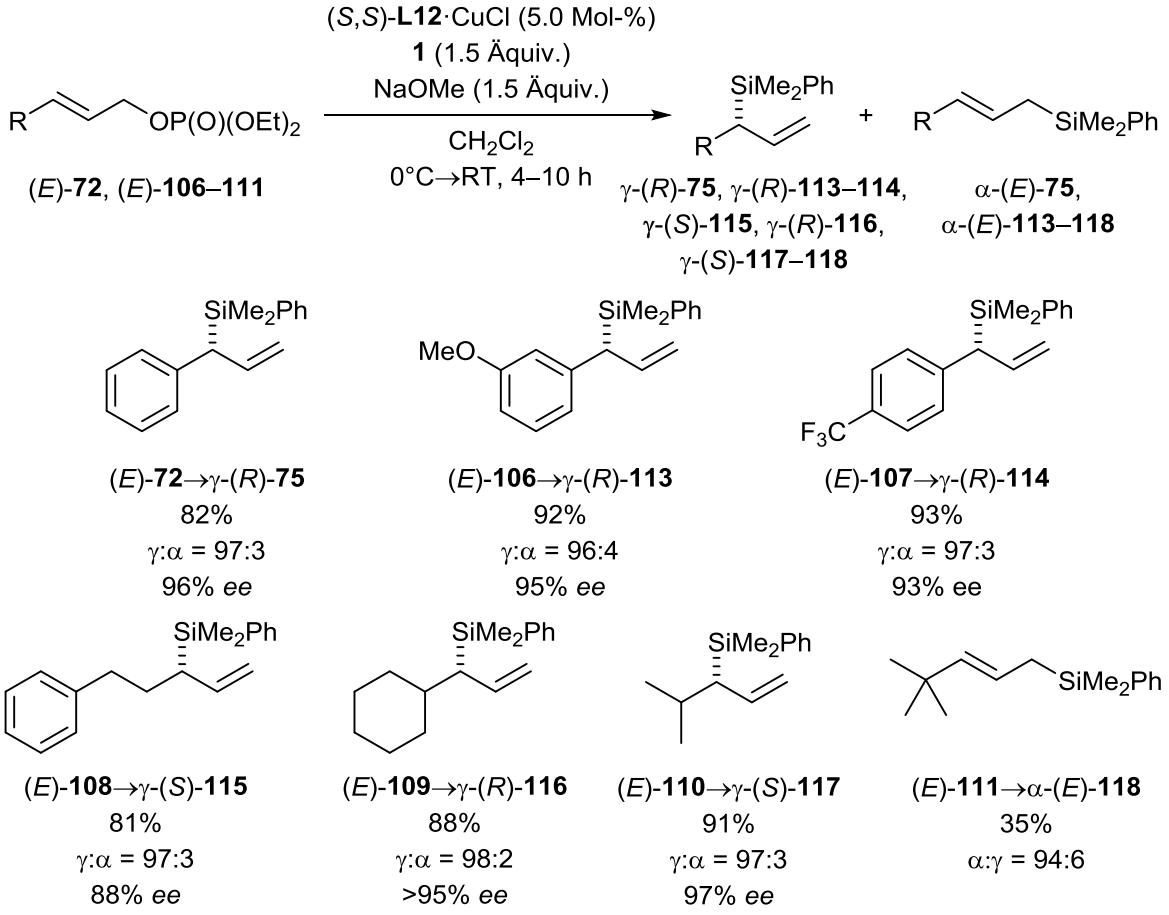
Schema 2.8: Phosphorylierung der allylischen Alkohole (*E*)-**99**–**105**.

[83] Die Alkohole (*E*)-**99** und (*E*)-**100** wurden in Zusammenarbeit mit PHIL PREIKSCHAS hergestellt: P. Preikschas, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2012**.

[84] Hergestellt von DEVENDRA VYAS im Rahmen seiner Dissertation: Lit. [67].

[85] B. Nelson, W. Hiller, A. Pollex, M. Hiersemann, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4438–4441.

Im Fall der arylsubstituierten Beispiele erwiesen sich Reaktivität und Enantioselektivität als unabhängig von der elektronischen Natur des Arylsubstituenten (Schema 2.9). Phosphat (*E*)-**106** mit einem methoxysubstituierten Phenylrest wurde unter den gleichen Bedingungen mit exzellenter Regio- und Enantioselektivität in sehr hoher Ausbeute silyliert (γ:α = 96:4, 95% *ee*, 92%). Phosphat (*E*)-**107** mit einer elektronenarmen Phenyleinheit unterlag ebenfalls sehr guter Enantiodiskriminierung (93% *ee*) und führte in fast quantitativer Ausbeute zu dem gewünschten verzweigten Allylsilan γ-(*R*)-**113**.
Substrat (*E*)-**108** mit einem sekundären Kohlenstoffatom in der δ-Position wies mit 88% *ee* eine etwas niedrigere Enantiomerenreinheit auf, jedoch unter fast unveränderter chemischer Ausbeute und γ-Selektivität.

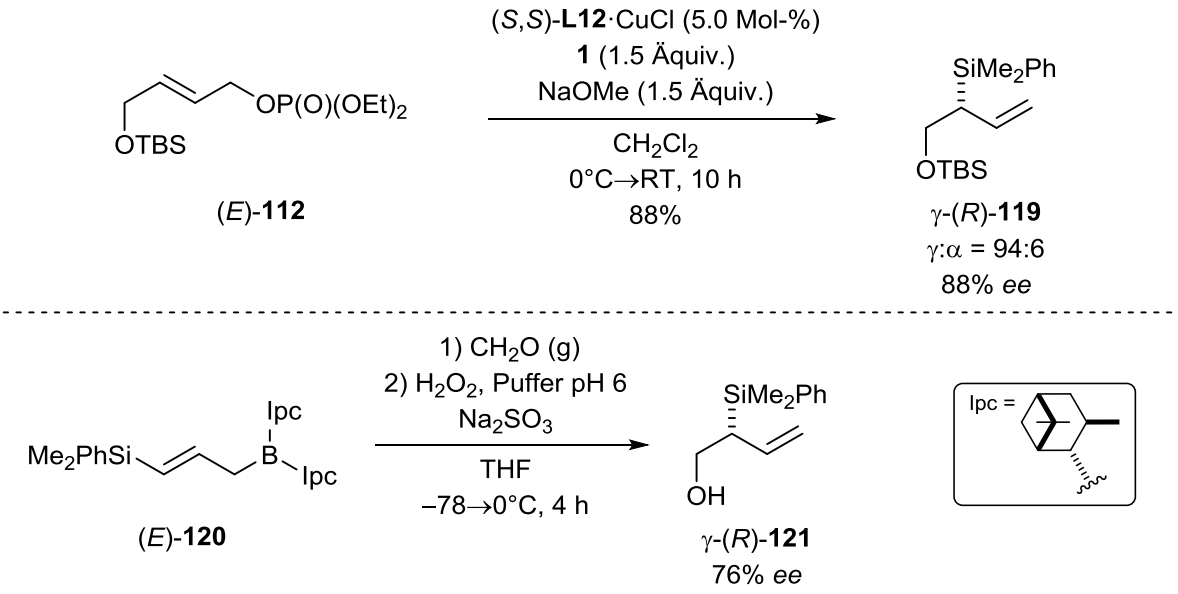


Schema 2.9: Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte S_N2'-allylische Silylierung von Allylphosphaten.

Die sterisch anspruchsvolleren cyclohexyl- und isopropylsubstituierten Allylphosphate (*E*)-**109** und (*E*)-**110** wurden mit hoher Effizienz zu den entsprechenden Silanen γ-(*R*)-**116** und γ-(*S*)-**117** mit hohen Enantiomerenüberschüssen von >95% *ee* und 97% *ee* umgesetzt. Erhöhen des sterischen Anspruchs in dieser Position in Form eines *tert*-Butylsubstituenten

führte zu einer Umkehr der Regioselektivität [α:γ = 94:6, (*E*)-**111**→α-(*E*)-**118**]. Es ist erwähnenswert, dass der Umsatz und die Ausbeute für den *tert*-butylsubstituierten Akzeptor niedrig waren; α-(*E*)-**118** konnte nur in 35% Ausbeute isoliert werden. Dieses Ergebnis stützt die Vorstellung, dass (*S*,*S*)-**L12**·CuCl das γ-Kohlenstoffatom klar bevorzugt und, falls dieses nicht erreichbar ist, der α-Angriff keine konkurrenzfähige Alternative ist. Mit Ausnahme des Allylsilans γ-(*R*)-**113** konnte für jedes Produkt über einen Abgleich des Drehwertes mit Literaturangaben die Absolutkonfiguration abgesichert werden.[86]

Die allylische Substitution des δ-hydroxysubstituierten Allylphosphats (*E*)-**112** ist eine besonders interessante Reaktion, da so erstmalig sehr selektiv das geschützte, in Homoallylposition hydroxylierte α-chirale Allylsilan γ-(*R*)-**119** zugänglich gemacht wird (Schema 2.10, oben). Die Synthese dieses Allylbausteins (in ungeschützter Form) gelang bisher nur mit geringer asymmetrischer Induktion durch substratkontrollierte Allylierung von Formaldehyd mit ROUSHs γ-siliciumsubstituiertem Allylboronat (*E*)-**120**[87] [(*E*)-**120**→γ-(*R*)-**121**, Schema 2.10, unten].[88]



Schema 2.10: Selektive Überführung des δ-hydroxysubstituierten Allylphosphats (*E*)-**113** in das in Homoallylposition hydroxylierte α-chirale Allylsilan γ-(*R*)-**120** durch asymmetrische Silylierung (oben). Synthese des ungeschützten Allylsilans γ-(*R*)-**122** nach SARKAR (unten).

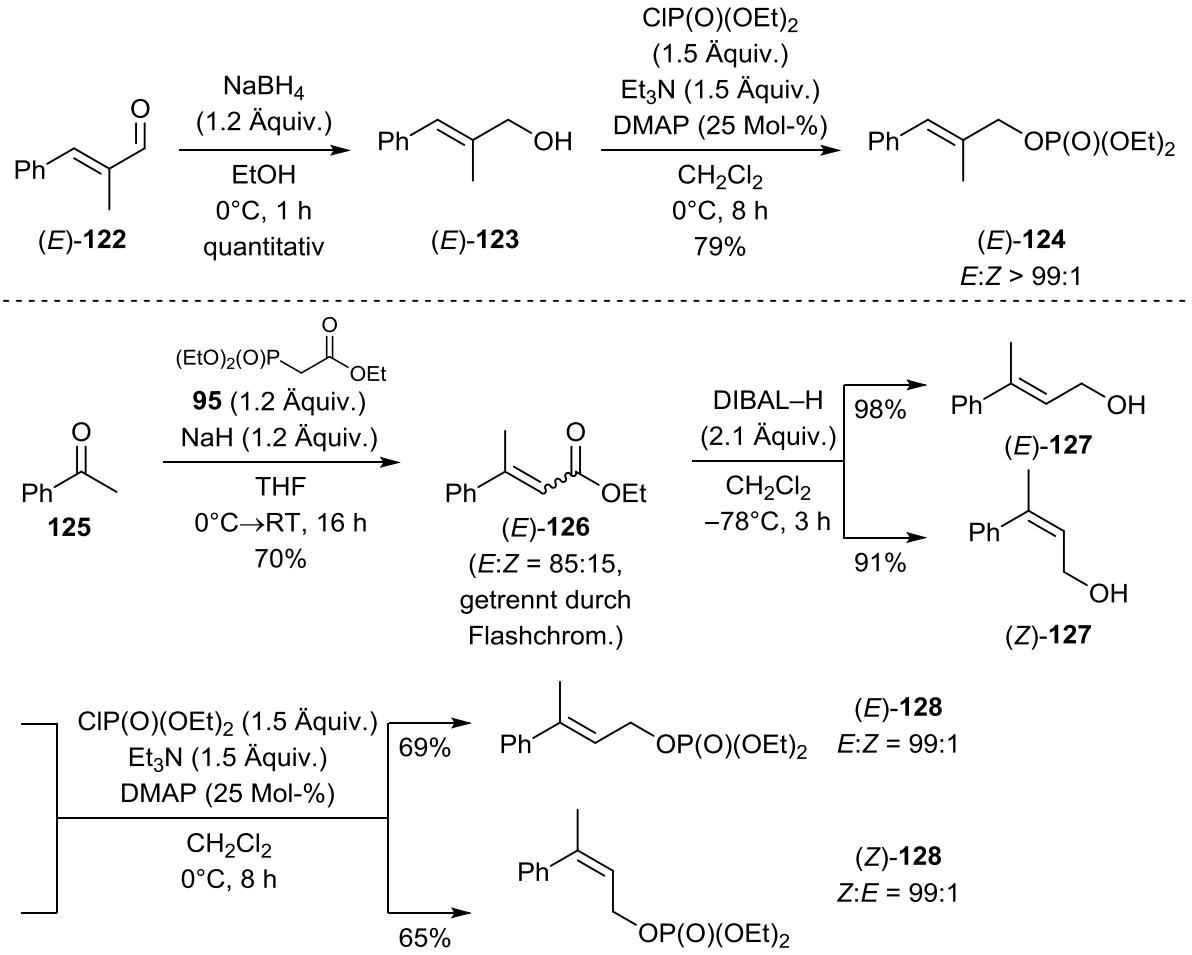
[86] Siehe Experimenteller Teil für die Literaturzitate zu den einzelnen Verbindungen.

[87] W. R. Roush, A. N. Pinchuk, G. C. Micalizio, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9413–9417.

[88] R. T. Dey, S. A. Haque, A. Hazra, S. Basak, T. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6671–6673.

2.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von verzweigten Allylphosphaten

Nach den erfolgreichen Untersuchungen des asymmetrischen Silyltransfers auf lineare Allylphosphate entschieden wir uns dazu, die Kompatibilität der Reaktionsvorschrift mit höher substituierten allylischen Akzeptoren zu testen. Als Modellsubstrate wählten wir für diese Studie das β-methylsubstituierte Phosphat (*E*)-**124** und das γ-disubstituierte Phosphat (*E*)-**128** sowie dessen Doppelbindungsisomer (*Z*)-**128** (Schema 2.11). Ersteres war leicht aus Aldehyd (*E*)-**122** zugänglich (Scheme 2.11, oben). Die Reduktion mit $NaBH_4$ zu Allylalkohol (*E*)-**123** verlief glatt[89] und anschließende Phosphorylierung lieferte das gewünschte Produkt in sehr guter Ausbeute [(*E*)-**123**→(*E*)-**124**].

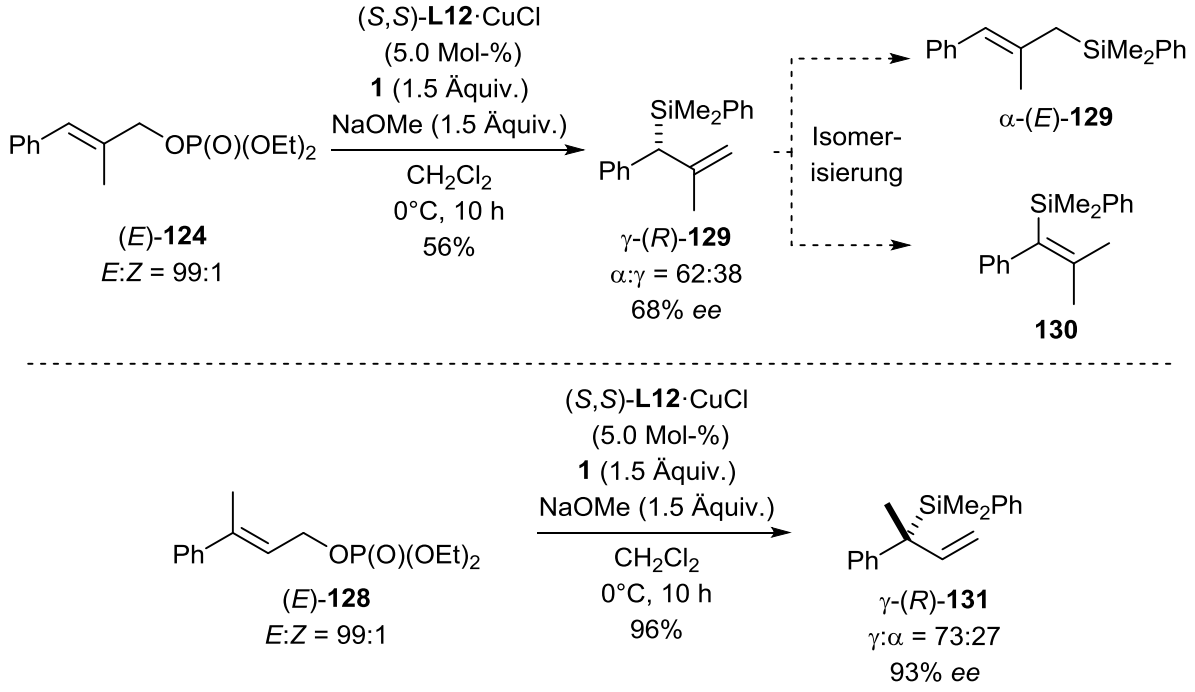


Schema 2.11: Darstellung des β-substituierten Allylphosphats (*E*)-**124** (oben). Synthese der γ-disubstituierten Allylphosphate (*E*)-**128** und (*Z*)-**128** (unten).

[89] A. Kulshrestha, N. S. Marzijarani, K. D. Ashtekar, R. Staples, B. Borhan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3592–3595.

Zur Darstellung der γ-disubstituierten Substrate (*E*)-**128** und (*Z*)-**128** wurde Acetophenon (**125**) im ersten Schritt mit Phosphonat **95** olefiniert, was zu einem chromatographisch trennbaren Diastereomerengemisch von Ester **126** führte (*E*:*Z* = 85:15, Schema 2.11, unten).[90] Die auf diese Weise erhaltenen Ester (*E*)-**126** und (*Z*)-**126** wurden mit exzellenten Ausbeuten durch Reduktion mit DIBAL–H in ihre Alkohole (*E*)-**127** und (*Z*)-**127** überführt.[91] Die Standardreaktionsvorschrift zur Phosphorylierung lieferte schließlich die Zielverbindungen (*E*)-**128** und (*Z*)-**128** als einzelne Diastereomere.

Beide *E*-konfigurierten Elektrophile (*E*)-**124** und (*E*)-**128** wurden unseren Standardreaktionsbedingungen zur Silylierung linearer Allylphosphate unterworfen (Schema 2.12). Die Umwandlung des β-substituierten Substrats (*E*)-**124** erwies sich als vollkommen ineffizient. Die γ:α-Selektivität sowie die asymmetrische Induktion waren schlecht. Zusätzlich erschwert wurde die Darstellung durch die Neigung des Silans γ-(*R*)-**129** während der chromatographischen Aufreinigung oder Lagerung zu seinen Konstitutionsisomeren α-(*E*)-**129** oder dem Vinylsilan **130** zu isomerisieren (Schema 2.12, oben).



Schema 2.12: Asymmetrische Silylierung der trisubstituierten Allylphosphate (*E*)-**124** und (*E*)-**128** unter Standardreaktionsbedingungen.

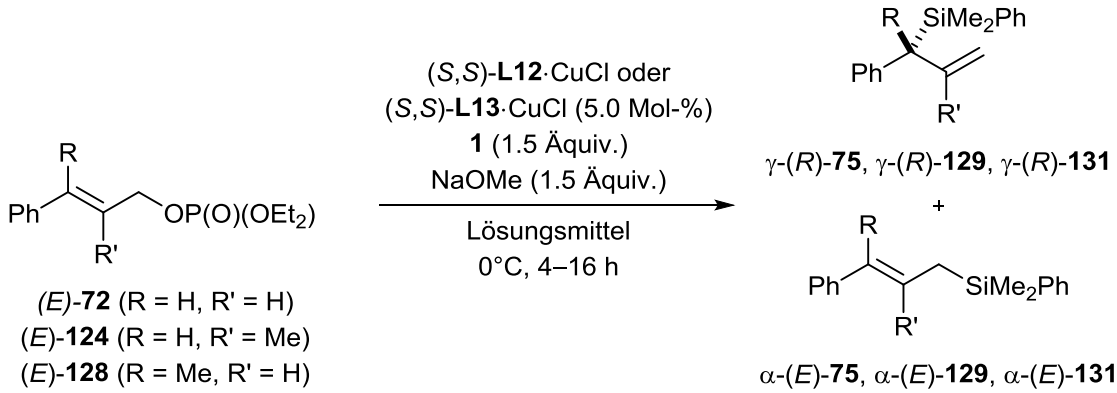
[90] J. Deng, Z.-C. Duan, J.-D. Huang, X.-P. Hu, D.-Y. Wang, S.-B. Yu, X.-F. Xu, Z. Zheng, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4825–4828.

[91] R. Martín, G. Islas, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6367–6374.

Silan γ-(*R*)-**131** mit einem asymmetrisch substituierten quartären Kohlenstoff in α-Position wurde hingegen mit hervorragender Enantioselektivität gebildet, jedoch lediglich mit einer unbefriedigenden Regioselektivität (Schema 2.12, unten).

Um die Substratbreite auf verzweigte Akzeptoren zu erweitern, entschlossen wir uns zu einer systematischen Untersuchung des Lösungsmitteleinflusses auf die Selektivitäten der Reaktion. Ebenso sollte erstmalig der sterisch anspruchsvollere Kupfer(I)-Komplex (*S*,*S*)-**L13**·CuCl, der sich in McQuades Arbeiten zur allylischen Borylierung als leistungsstärker als sein methylsubstituiertes Derivat (*S*,*S*)-**L12**·CuCl erwiesen hatte, einbezogen werden. Dies bestätigte sich auch für diese Transformation. Die Silylierung von (*E*)-**124** katalysiert durch (*S*,*S*)-**L13**·CuCl zeigte mit 90% deutlich höheren Enantiomerenüberschuss, bei leicht verbesserter Regioselektivität (γ:α = 57:43) und Ausbeute (68%, Tabelle 2.1, Eintrag 2). Ein Wechsel von CH_2Cl_2 zu THF als Lösungsmittel zeigte einen unerwartet starken Effekt auf die Regioselektivität und Allylsilan α-(*E*)-**129** wurde unabhängig vom Katalysator mit fast perfekter aber unerwünschter Regioselektivität gebildet (Einträge 3–4). In Diethylether zeigte sich Katalysator (*S*,*S*)-**L13**·CuCl erneut als überlegen und lieferte das Silan γ-(*R*)-**129** in 87% *ee* und einem verbessertem γ:α-Verhältnis von 75:25 (Einträge 5–6). Ähnliche Selektivitäten wurden mit beiden Katalysatoren in Toluol erzielt (Einträge 7–8) und wir entschieden uns folglich, den Einfluss der Temperatur in diesem Lösungsmittel zu studieren. Bei –20°C stieg der Enantiomerenüberschuss weiter an, die Regioselektivität konnte jedoch nicht verbessert werden (γ:α = 79:21, Eintrag 9). Ein weiteres Absenken der Reaktionstemperatur auf –35°C führte zu Bildung des Silans γ-(*R*)-**129** in 93% *ee* und einer Selektivität deutlich zugunsten des γ-Regioisomers in einer akzeptablen Ausbeute von 43% (Eintrag 10). Auch für das γ-disubstituierte Substrat (*E*)-**128** erwies sich der Katalysatorwechsel als vorteilhaft für die Regioselektivität (γ:α = 84:16) bei gleichbleibend hoher Enantioselektivität (93%) und Ausbeute des Allylsilans (97%, Eintrag 12). In THF als Lösungsmittel wurde das α-Regioisomer erneut deutlich bevorzugt (Einträge 13–14), wohingegen sich die Enantiomerenüberschüsse in Diethylether verringerten (Einträge 15–16). Toluol erwies sich erneut als das am besten geeignete Lösungsmittel, so dass schließlich das gewünschte Allylsilan γ-(*R*)-**131** in exzellenter Isomerenreinheit gebildet wurde [91% *ee* und γ:α = 97:3 mit (*S*,*S*)-**L13**·CuCl, Eintrag 18]. Um den kritischen Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion weiter zu verdeutlichen, wird hier hervorgehoben, dass das unverzweigte Standardsubstrat (*E*)-**72** im Vergleich zur Reaktion in CH_2Cl_2 in Toluol mit keinem der Katalysatoren gute Enantioselektivität liefert (Einträge 19–22).

Tabelle 2.1: Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte S_N2'-allylische Substitution verzweigter allylischer Phosphate.

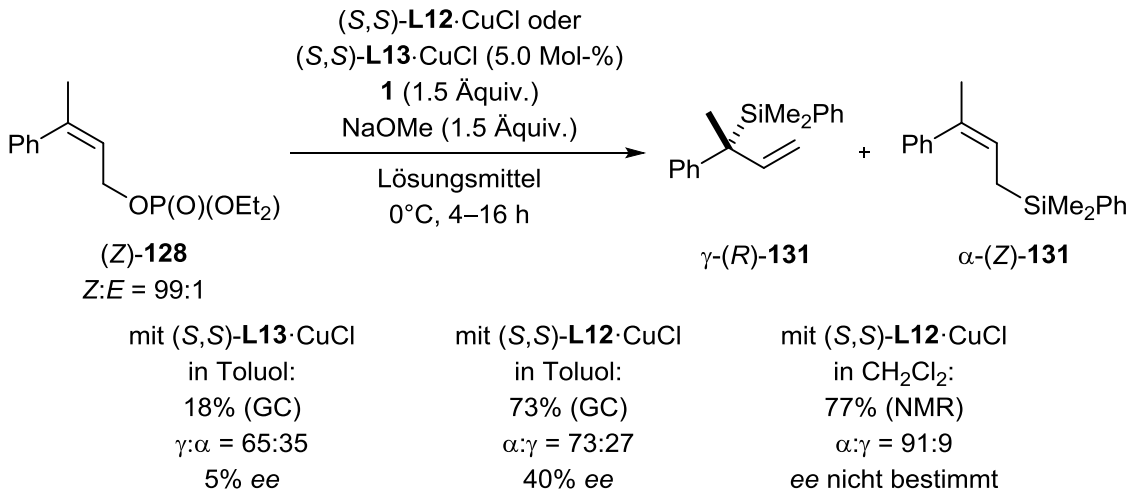


(E)-**72** (R = H, R' = H)
(*E*)-**124** (R = H, R' = Me)
(*E*)-**128** (R = Me, R' = H)

Eintrag	R	R'	Ligand	Lösungsmittel	γ:α Ratio[a]	ee [%][b]	Ausbeute [%][c]
1	H	Me	(*S*,*S*)-**L12**	CH_2Cl_2	38:62	68	56[d]
2	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	CH_2Cl_2	57:43	90	68[d]
3	H	Me	(*S*,*S*)-**L12**	THF	4:96	n.b.	68[e]
4	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	THF	3:97	n.b.	75
5	H	Me	(*S*,*S*)-**L12**	Et_2O	51:49	49	87
6	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	Et_2O	75:25	87	95
7	H	Me	(*S*,*S*)-**L12**	Toluol	70:30	82	92
8	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	73:27	85	95
9	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	79:21	91	79[e,f]
10	H	Me	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	91:9	93	43[g]
11	Me	H	(*S*,*S*)-**L12**	CH_2Cl_2	73:27	93	96
12	Me	H	(*S*,*S*)-**L13**	CH_2Cl_2	84:16	93	97
13	Me	H	(*S*,*S*)-**L12**	THF	8:92	n.b.	96
14	Me	H	(*S*,*S*)-**L13**	THF	11:89	n.b.	97
15	Me	H	(*S*,*S*)-**L12**	Et_2O	68:32	86	97
16	Me	H	(*S*,*S*)-**L13**	Et_2O	70:30	74	89
17	Me	H	(*S*,*S*)-**L12**	Toluol	91:9	86	72[e]
18	Me	H	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	97:3	91	82[e]
19	H	H	(*S*,*S*)-**L12**	CH_2Cl_2	95:5	95	84[e]
20	H	H	(*S*,*S*)-**L13**	CH_2Cl_2	97:3	97	79[e]
21	H	H	(*S*,*S*)-**L12**	Toluol	95:5	50	79[e]
22	H	H	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	96:4	40	63[d]

[a] Bestimmt mittels GC. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase; n.b. = nicht bestimmt. [c] Ausbeute beider Regioisomere bestimmt mittels GC mit Mesitylen als internen Standard. [d] Kein vollständiger Umsatz. [e] Gesamtausbeute beider Regioisomere nach Aufreinigung durch Flashchromatographie an Kieselgel. [f] Reaktionstemperatur: –20°C. [g] Reaktionstemperatur: –35°C.

Im Anschluss an diese Experimente wandten wir uns der Untersuchung des Einflusses der Doppelbindungsgeometrie zu (Schema 2.13). Unter den für das *E*-konfigurierte Substrat idealen Reaktionsbedingungen wurde das Silan γ-(*R*)-**131** ausgehend von Allylphosphat (*Z*)-**128** in einer enttäuschenden Ausbeute von 18% ohne nennenswerte Regio- oder Enantioselektivität erhalten. Der sterisch weniger gehinderte Ligand (*S*,*S*)-**L12** zeigte eine wesentlich höhere Reaktivität, jedoch blieb die Bevorzugung des γ-Produktes schwach ausgeprägt und die Enantiomerenanreicherung gering. Eine HPLC-Analyse zeigte die identische Absolutkonfiguration im Vergleich zum aus Phosphat (*E*)-**128** hervorgegangenen Allylsilan γ-(*R*)-**131** und somit erneut eine, wenn auch weniger ausgeprägte Stereokonvergenz. Abschließend wurde das Allylphosphat (*Z*)-**128** unter den ursprünglichen Standardreaktionsbedingungen umgesetzt. Die Reaktion zeigte eine hohe α-Selektivität bei guter Ausbeute. Auf eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses des Mindermengenregioisomers γ-(*R*)-**131** wurde aufgrund der niedrigen Regioselektivität verzichtet.



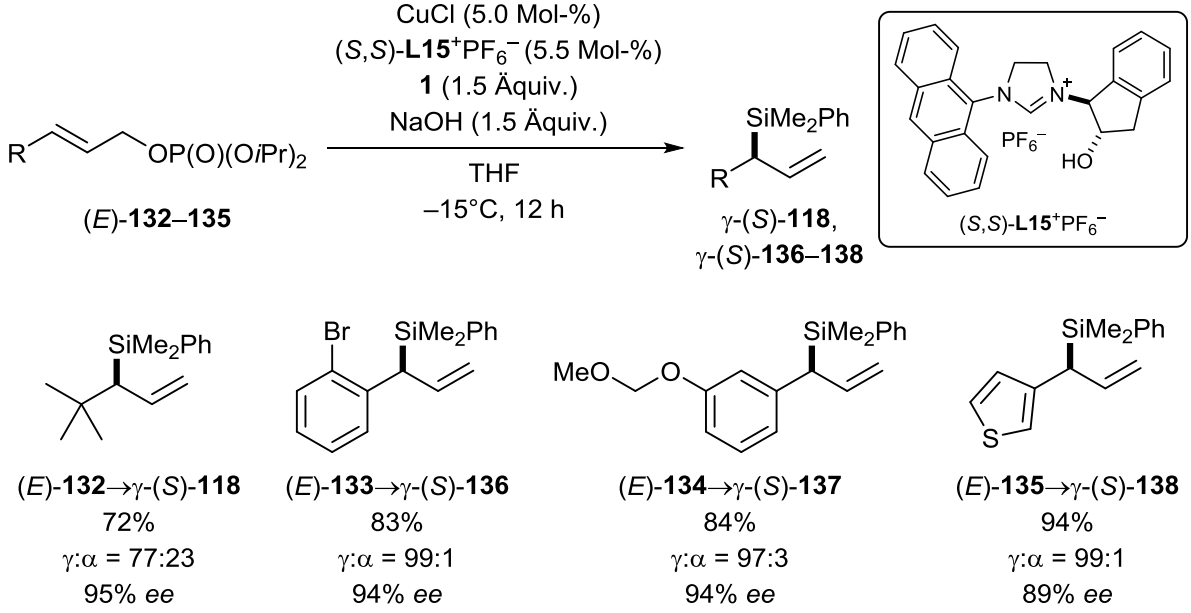
Schema 2.13: Untersuchungen zur asymmetrischen Silylierung von Phosphat (*Z*)-**129**.

2.4 Exkurs: Vergleich mit der parallelerarbeiteten asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung der Arbeitsgruppe um SHINTANI und HAYASHI

Nur kurze Zeit nach der Veröffentlichung des ersten Teils unserer Resultate (ausgehend von linearen Allylphosphaten) erschien eine umfangreiche Arbeit zur asymmetrischen Silylierung ähnlicher di- und trisubstituierter Allylphosphate der Arbeitsgruppe um SHINTANI und HAYASHI (Schema 2.14 und Schema 2.15).[92] Die Reaktion verläuft unter ähnlichen Bedingungen mit

[92] M. Takeda, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5007–5017.

Silylboronsäureester **1** als Quelle des Siliciumnukleophils, katalytischen Mengen eines in-situ generierten NHC–Cu^{I}-Komplexes und einer sauerstoffhaltigen Base, in diesem Fall NaOH anstelle von NaOMe. Die Autoren griffen dabei auf deren etablierten, bidentaten NHC-Liganden (*S*,*S*)-**L15** zurück, der bereits für die S_N2'-allylische Substitution von Allylphosphaten mit Aryl- und Alkenylboronsäureestern eine Unterscheidung der enantiotopen Seiten von Allylphosphaten ermöglicht hatte.[93] Phosphorsäureallyldi*isopropyl*ester zeigten sich in Bezug auf die Enantioselektivität den entsprechenden *Ethyl*derivaten leicht überlegen und führten durchweg zu exzellenten Enantiomerenüberschüssen der Allylsilane, deren Absolutkonfiguration sich jedoch in diesem Fall als abhängig von der Doppelbindungsgeometrie des eingesetzten Allylphosphats zeigte.

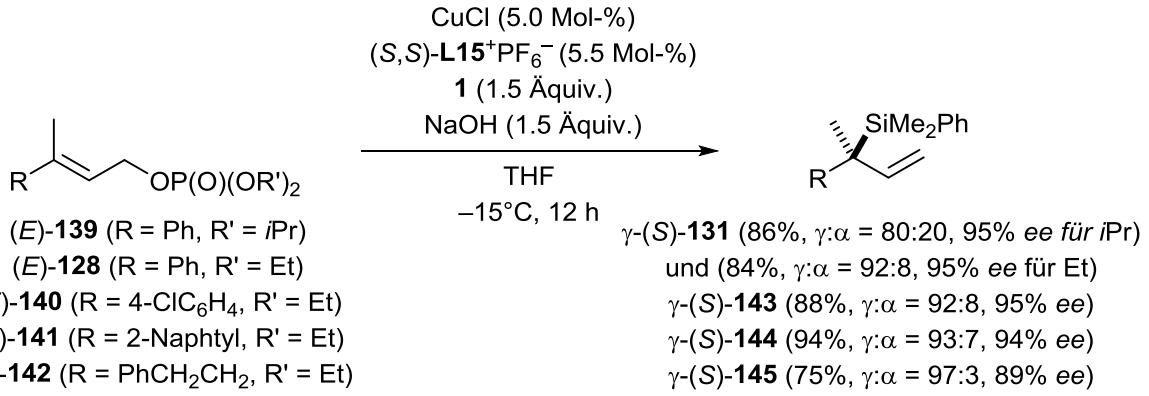


Schema 2.14: Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte Silylierung linearer Allylphosphate nach SHINTANI und HAYASHI.

THF als Lösungsmittel beeinträchtigte die Regioselektivität in keiner Weise und die Reaktionen verliefen durchweg selektiv unter Bildung des γ-Produkts. Bemerkenswert ist, dass ein quartäres Kohlenstoffatom in δ-Position toleriert wurde, was in mäßiger Regioselektivität von 77:23 zu dem hoch enantiomerenangereicherten *tert*-butylsubstituierten Allylsilan γ-(*S*)-**118** führte. Neben weiteren zu unserer Arbeit gleichen und ähnlichen Substitutionsmustern am Allylphosphat berichteten SHANTANI, HAYASHI und Mitarbeiter von einigen zusätzlichen interessanten Beispielen (Schema 2.14). Funktionalisierung des Phenylrests durch ein Bromid in *ortho*-Stellung [(*E*)-**133**→γ-(*S*)-**136**] führte genauso wie eine MOM-geschützte Hydroxygruppe in *meta*-Stellung [(*E*)-**134**→γ-(*S*)-

[93] R. Shintani, K. Takatsu, M. Takeda, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8656–8659.

137] zu keiner Beeinträchtigung der Selektivitäten oder Ausbeuten. Darüber hinaus wurde ein thiophenabgeleiteter Akzeptor (*E*)-**135** erfolgreich in der Reaktion eingesetzt und das entsprechende Produkt γ-(*S*)-**138** mit hohen Enantioselektivitäten erhalten.
Zur Übertragung der Silylgruppe auf trisubstituierte Allylphosphate erwiesen sich hingegen Phosphorsäureallyldi*ethyl*ester als besser geeignet (Schema 2.15). Der Phenylsubstituent konnte ohne signifikante Veränderung der Regio- oder Enantioselektivität mit einer chlorierten Phenylgruppe, einem Naphtyl- oder Alkylrest vertauscht werden. Die gewünschten enantiomerenangereicherten γ-Substitutionsprodukte wurden in hohen Ausbeuten erhalten.



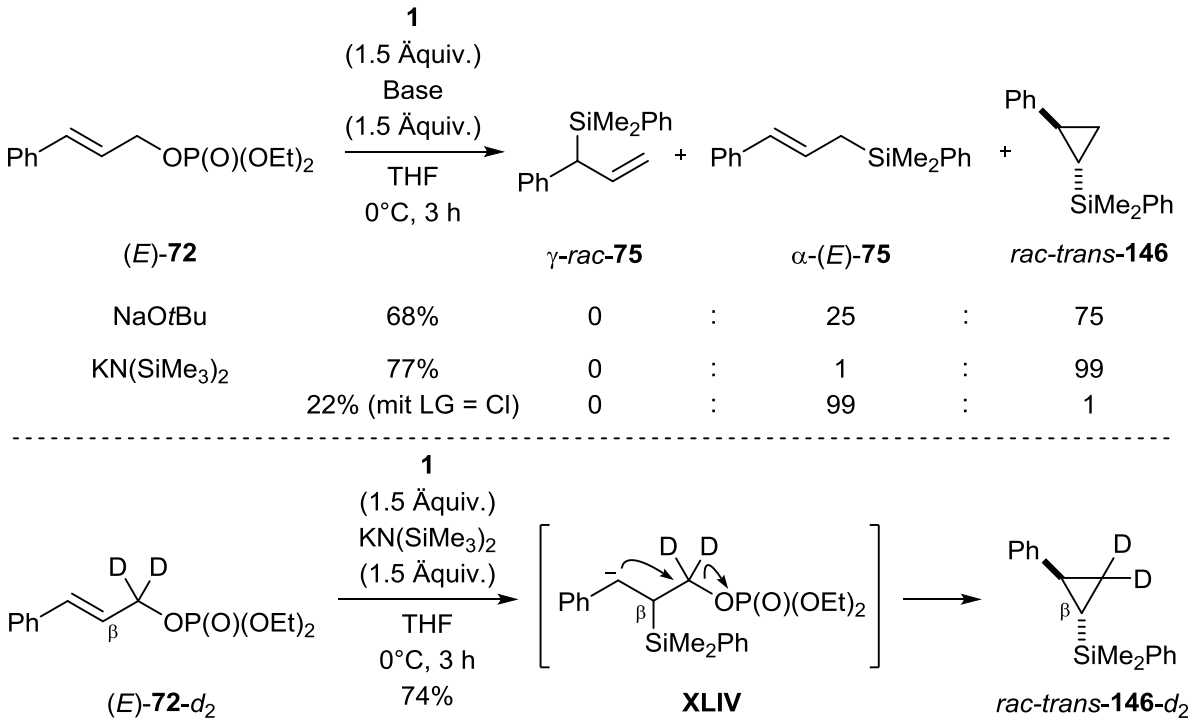
(*E*)-**139** (R = Ph, R' = *i*Pr)
(*E*)-**128** (R = Ph, R' = Et)
(*E*)-**140** (R = 4-ClC_6H_4, R' = Et)
(*E*)-**141** (R = 2-Naphtyl, R' = Et)
(*E*)-**142** (R = $PhCH_2CH_2$, R' = Et)

γ-(*S*)-**131** (86%, γ:α = 80:20, 95% *ee für i*Pr)
und (84%, γ:α = 92:8, 95% *ee* für Et)
γ-(*S*)-**143** (88%, γ:α = 92:8, 95% *ee*)
γ-(*S*)-**144** (94%, γ:α = 93:7, 94% *ee*)
γ-(*S*)-**145** (75%, γ:α = 97:3, 89% *ee*)

Schema 2.15: Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte Silylierung trisubstituierter Allylphosphate nach SHINTANI und HAYASHI.

Eine Testreihe zu verschiedenen Alkoholaten bzw. Hydroxidbasen identifizierte nicht nur NaOH als optimale Base, sondern führte auch zu einer weiteren hochinteressanten Entdeckung. Ohne die Verwendung des Carbenvorläufers (*S*,*S*)-**L15**$^+PF_6^-$ und CuCl stellten die Autoren fest, dass NaO*t*Bu als Base in bereits guter Ausbeute zu einem Gemisch aus dem α-substituierten Allylsilan α-(*E*)-**75** und dem silylierten Cyclopropan *rac-trans*-**146** führte [α-(*E*)-**75**:*rac-trans*-**146** = 25:75, Schema 2.16, oben].[17] SHINTANI gelang es nun in Zusammenarbeit mit NOZAKI unter Verwendung der Sickstoffbase $KN(SiMe_3)_2$, diesen Prozess mit einer Selektivität von 99:1 zugunsten des Cyclopropans *rac-trans*-**146** zu steuern. Eine Reihe weiterer arylsubstituierter Allylphosphate konnte so mit guter Selektivität und Ausbeute in die entsprechenden, silylierten Cyclopropane überführt werden (nicht gezeigt). Die Verwendung eines Chlorids als Abgangsgruppe führte zu einer vollständigen Umkehrung der Selektivität zugunsten des α-Substitutionsprodukts. Experimente mit dem α-deuterierten Allylphosphat (*E*)-**72**-d_2 legen eine Übertragung der Silylgruppe auf das β-

Kohlenstofatom nahe, gefolgt von einem intramolekularen Ringschluss unter Substitution der Phosphatabgangsgruppe [(*E*)-**72**-d_2→*rac*-*anti*-**146**-d_2, Schema 2.16, unten].[94]



Schema 2.16: Silylierende Cyclopropanierung nach SHINTANI und NOZAKI.

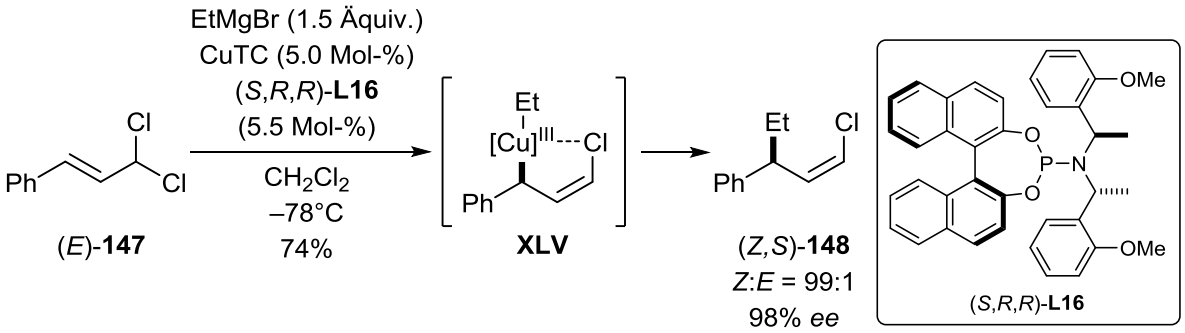
Weder in unserer racemischen allylischen Substitution von Allylchloriden noch unter den Bedingungen der asymmetrischen Variante konnten wir in katalysatorfreien Testreaktionen Spuren des Cyclopropans *rac*-*trans*-**146** finden. Die beschriebene Umwandlung stellt folglich keine allgemeine Nebenreaktion dar.

[94] Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische borylierende Cyclopropanierungen ausgehend von allylischen Carbonaten wurden bereits beschrieben: a) H. Ito, Y. Kosaka, K. Nonoyama, Y. Sasaki, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7424–7427; b) C. Zhong, S. Kunii, Y. Kosaka, M. Sawamura, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11440–11442.

2.5 Allylische Silylierung des geminalen Dichlorids (*E*)-147

2.5.1 Darstellung des α-silylierten Vinylchlorids γ-*rac*-(*Z*)-151 und Untersuchungen zum Einsatz als Allylierungsmittel

In Zuge ihres lang währenden Interesses an regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten Substitutionsreaktionen an allylischen Kohlenstoffgerüsten berichteten FERINGA und Mitarbeiter von einer bemerkenswerten Reaktionssequenz (Schema 2.17).[95] Den Autoren gelang es geminale allylische Dichloride mit GRIGNARD-Reagenzien zu α-chiralen *Z*-konfigurierten Vinylchloriden umzusetzen [z.B. (*E*)-**147**→(*Z*,*S*)-**148**].

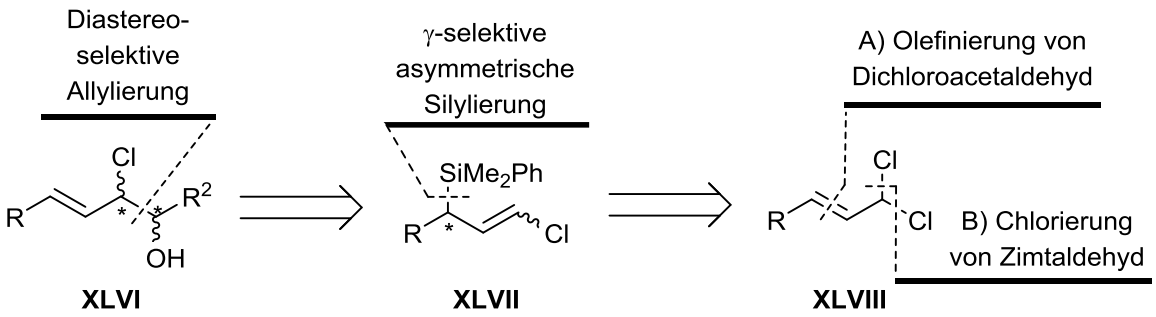


Schema 2.17: *Z*-selektive Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische allylische Alkylierung des geminalen allylischen Dichlorids (*E*)-**147** nach FERINGA.

Dies gelang mit einer Kombination aus dem chiralen Phosporamidit (*S*,*R*,*R*)-**L16** und Kupfer(I)-thiophen-2-carboxylat als Katalysator mit hoher Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität. Als Erklärung der bevorzugten Alkengeometrie wurde eine Koordination des verbliebenen Chloratoms an das Übergangsmetall vorgeschlagen, wodurch die *Z*-Konfiguration im intermediären σ-Allylkupfer(III)-Komplex **XLV** begünstigt wäre. Die erhaltenen Vinylchloride konnten in einem Folgeschritt ohne Verlust der Diastereomeren- und Enantiomerenreinheit mittels SUZUKI-Kreuzkupplung zu einer Reihe von α-stereogenen *Z*-Alkenen umgewandelt werden (nicht gezeigt). Obwohl uns bewusst war, dass Allylmonochloride nicht zu den geeignetsten Substraten in unserer asymmetrischen allylischen Silylierung gehörten (vgl. Abschnitt 2.2.2), inspirierten uns FERINGAs Ergebnisse zu einer möglichen Anwendung unserer Methodologie. Wir spekulierten, dass ausgehend von den durch Olefinierung oder Chlorierung erhaltenen Dichloriden **XLVIII** eine γ-selektive asymmetrische Silylierung zu

[95] a) M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4108–4111; für asymmetrische Kupfer(I)-katalysierte Alkylierung propargylischer Dichloride siehe: b) H. Li, D. Grassi, L. Guénée, T. Bürgi, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16694–16706.

chloridsubstituierten Allylsilanen **XLVII** führen könnte, die als Allylierungsmittel eingesetzt eventuell einen diastereoselektiven Zugang zu enantiomerenangereicherten β-chlorierten Homoallylalkoholen des Typs **XLVI** ermöglichen könnten (Schema 2.18).



Schema 2.18: Retrosynthetische Analyse β-chlorierter Homoallylalkohole **XLVI**.

β-Chlorierte Alkohole und ihre Alkylether sind wichtige Strukturmotive in Naturstoffen,[96] und weitere Möglichkeiten zur raschen, stereoselektiven Synthese zusätzlich funktionalisierter Varianten dieser Bausteine immer noch von Bedeutung.[97]

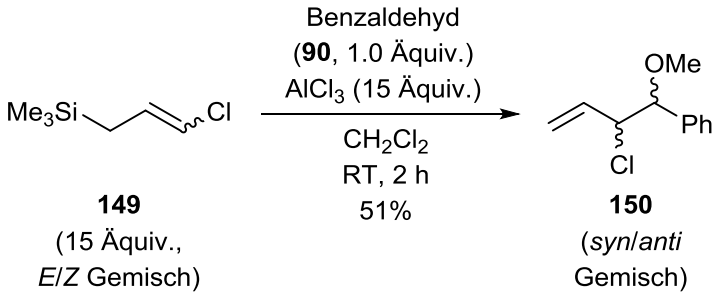
Eine Kurzmitteilung von OCHIAI und FUJITA über eine $AlCl_3$-vermittelte Chloroallylierung von Benzaldehyd (**90**) durch das unverzweigte Allylsilan **149** bei Raumtemperatur in akzeptabeler Ausbeute bekräftigte uns in unseren Plänen (Gleichung 2.1).[98] Die Bildung der Methoxygruppe anstatt der erwarteten Hydroxygruppe wurde von den Autoren jedoch nicht ergeklärt. Wir testeten zunächst die allylische Silylierung des Dichlorids (*E*)-**147** unter „ligandenfreien" Bedingungen [(*E*)-**147**→γ-*rac*-(*Z*)-**151**, Gleichung 2.2]. Die Reaktion verlief in guter Ausbeute von 69% hauptsächlich zum *Z*-konfigurierten chlorierten Allylsilan γ-*rac*-(*Z*)-**151**. Das entsprechende α-Substitutionsprodukt wurde nicht beobachtet.

---

[96] Für eine Auswahl an kürzlich synthetisierten Naturstoffen mit β-Chlorhydrinen als Strukturmotiv siehe: a) S. Barluenga, P. Lopez, E. Moulin, N. Winssinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3467–3470; b) I. Paterson, E. A. Anderson, S. M. Dalby, J. H. Lim, J. Genovino, P. Maltas, C. Moessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3016–3020; c) C. Nilewski, N. R. Deprez, T. C. Fessard, D. B. Li, R. W. Geisser, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7940–7943.

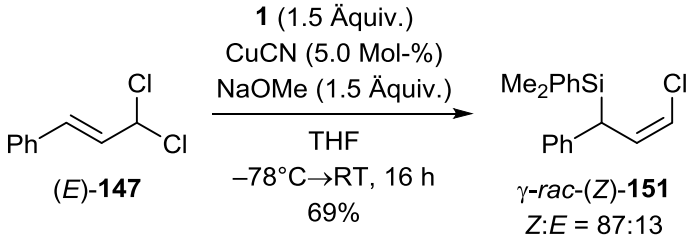
[97] Für die enantioselektive Darstellung β-chlorierter Homoallylalkohole durch Allylierung von Aldehyden mit Allylboranen und -boronaten siehe: a) S. Hu, S. Jayaraman, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7513–7520 (reagenzkontrolliert); b) S. Kobayashi, T. Endo, T. Yoshino, U. Schneider, M. Ueno, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2033–2045 (katalysatorkontrolliert).

[98] a) M. Ochiai, E. Fujita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1118; für die Addition an Säurechloride siehe: b) M. Ochiai, E. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4369–4372; für γ-Haloallylsilane als Reaktionspartner in KUMADA-Kreuzkupplungen siehe: T. Kamachi, A. Kuno, C. Matsuno, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4677–4679.



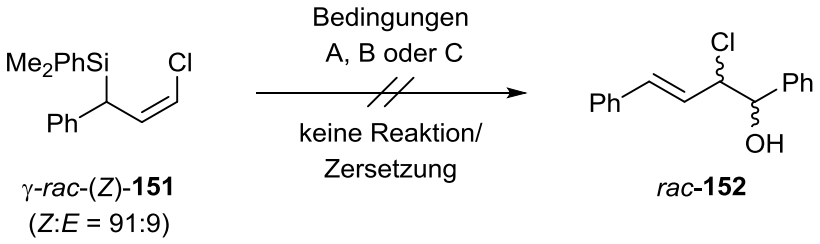
Gleichung 2.1: Chloroallylierung von Benzaldehyd (**90**) nach OCHIAI und FUJITA.

Wir verzichteten auf eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen und begannen direkt mit unseren Untersuchungen zum Einsatz dieses Allylsilans als Allylierungsmittel (Schema 2.19).



Gleichung 2.2: Regio- und diastereoselektive allylische Silylierung des geminalen Dichlorids (*E*)-**147**.

Dafür orientierten wir uns zuerst an einer bekannten Reaktionsvorschrift zur $TiCl_4$-vermittelten Allylierung von Aldehyden mit unchlorierten Me_2PhSi-basierten Allylsilanen (Bedingungen A).[92] Unglücklicherweise zeigte das Reagenz γ-*rac*-(*Z*)-**151** in Anwesenheit stöchiometrischer Mengen der LEWIS-Säure keinerlei Reaktivität bei –78°C und zersetzte sich bei Erhöhung der Reaktionstemperatur.



A	B	C
γ-*rac*-(*Z*)-**151** (1.0 Äquiv.)	γ-*rac*-(*Z*)-**151** (1.0 Äquiv.)	γ-*rac*-(*Z*)-**151** (3.0 Äquiv.)
Benzaldehyd (**90**, 1.5 Äquiv.)	Benzaldehyd (**90**, 1.5 Äquiv.)	Benzaldehyd (**90**, 1.0 Äquiv.)
$TiCl_4$ (2.0 Äquiv.)	$BF_3{\cdot}Et_2O$ (2.0 Äquiv.)	$AlCl_3$ (3.0 Äquiv.)
CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2
–78°C oder –78°C→RT	–78°C	RT

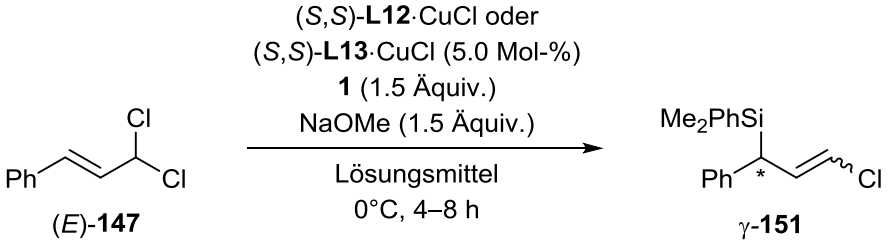
Schema 2.19: Versuche zur diastereoselektiven Chloroallylierung von Benzaldehyd (**90**) mit Allylsilan γ-*rac*-(*Z*)-**151**.

Ein Wechsel der LEWIS-Säure zu $BF_3 \cdot Et_2O$ hatte keine Auswirkung (Bedingungen B). Modifizierte Bedingungen (C) von OCHIAI und FUJITA führten ebenfalls lediglich zur Zersetzung des Startmaterials.

2.5.2 Untersuchungen zur asymmetrischen allylischen Silylierung

Parallel zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Arbeiten untersuchten wir die S_N2'-allylische Substitution von (*E*)-**147** auf einen möglichen asymmetrischen Reaktionsverlauf mit MCQUADEs Katalysatoren (*S*;*S*)-**L12**–**L13**·CuCl (Tabelle 2.2). Unter den Standardreaktionsbedingungen bei 0°C in CH_2Cl_2 wurde mit beiden Katalysatoren in guter Ausbeute unselektiv ein Gemisch aus *E*- und *Z*-konfigurierten Allylsilan γ-**151** gebildet (Einträge 1–2). Die asymmetrische Induktion belief sich für beide Experimente pro Diastereomer auf identische 33% *ee*. Ein Wechsel zu THF führte zu einem racemischen bzw. sehr gering enantiomerenangereicherten Substitutionsprodukt unter Bevorzugung des *Z*-Isomers (Eintrag 3–4). In Diethylether verlief die Si–C-Bindungsknüpfung hingegen unter Bildung des Produkts γ-(*E*)-**151** als Hauptmengendiastereomer (*E*:*Z* = 65:35 und 66:34), welches in beiden Fällen einen vielversprechenden Enantiomerenüberschuss von 68% *ee* aufwies (Einträge 5–6).

Tabelle 2.2: Enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung des Dichlorids (*E*)-**147**.



(*E*)-**147** γ-**151**

Eintrag	Ligand	Lösungsmittel	*E*:*Z* Ratio[a]	*ee* (*E*) [%][b]	ee (*Z*) [%][b]	Ausbeute[c]
1	(*S*,*S*)-**L12**	CH_2Cl_2	51:49	33(–)	33(–)	73
2	(*S*,*S*)-**L13**	CH_2Cl_2	48:52	33(–)	33(–)	70
3	(*S*,*S*)-**L12**	THF	23:77	*rac*	*rac*	75
4	(*S*,*S*)-**L13**	THF	25:77	*rac*	15(+)	77
5	(*S*,*S*)-**L12**	Et_2O	65:35	68(+)	14(+)	56
6	(*S*,*S*)-**L13**	Et_2O	66:34	68(+)	20(+)	54
7	(*S*,*S*)-**L13**	Toluol	63:37	68(+)	20(+)	59

[a] Bestimmt mittels GC oder ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohprodukts. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase. [c] Gesamtausbeute der Diastereomere nach Flashchromatographie an Kieselgel.

Das Mindermengendiastereomer γ-(*Z*)-**151** wurde interessanterweise in nur 14% bzw. 20% *ee* gebildet. Außerdem ist bemerkenswert, dass in Diethylether im Vergleich zu CH_2Cl_2 die gegensätzliche Absolutkonfiguration der beiden Substitutionsprodukte erhalten wurde, wie die entgegengesetzten Vorzeichen der Drehwerte und die HPLC-Spektren zeigten. In Toluol wurden ähnliche Ergebnisse wie in Diethylether erhalten (Eintrag 7). Zusammenfassend könnten die Ergebnisse darauf hinweisen, dass je nach Lösungsmittel unterschiedliche Reaktionsmechanismen die Diastereo- und Enantioselektivität bestimmen.

2.6 Fazit

Im vorangegangenen Kapitel wurde eine Lösung der langjährigen Herausforderung vorgestellt, α-chirale Allylsilane ausgehend von linearen Akzeptoren durch regio- und enantioselektive allylische Substitution mit einem Siliciumnukleophil zugänglich zu machen. Dieses Ziel wurde unter Verwendung von McQuades NHC-Kupfer(I)-Komplexen (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl als Katalysatoren erreicht, die in Anwesenheit des Alkoholats NaOMe in der Lage sind, die Si–B-Bindung des Silylboronsäureesters **1** zu aktivieren und den Kupfer(I)-gebundenen Silylliganden unter ausgezeichneter Diskriminerung der enantiopen Seiten auf das γ-Kohlenstoffatom verschiedener Allylphosphate zu übertragen. Verzweigte Allylphosphate als Elektrophile bedurften einer erneuten Optimierung der Reaktionsbedingungen, konnten aber schließlich auch mit besten Selektivitäten umgesetzt werden. Eine erste Anwendung der Methodologie zur Darstellung von enantiomerenangereicherten chlorierten Allylsilanen als Allylierungsmittel ist jedoch unausgereift geblieben. Neben Hayashis früher wegweisender Arbeit zur Palladium(0)-katalysierten Silylierung allylischer Systeme (vgl. Schema 1.20) bietet die vorgestellte Methode zusammen mit Shintanis und Hayashis kurz danach erschienener Publikation nun endlich einen verlässlichen Weg zur direkten Synthese α-chiraler Allylsilane in hohen Enantiomerenüberschüssen aus einfachen, von Allylalkoholen abgeleiteten Akzeptoren. Es sei angemerkt, dass die auf McQuade-Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl und Silylboronsäureester **1** basierende Reaktionsvorschrift mittlerweile auf die enantioselektive 1,2-Addition des Siliciumnukleophils an geschützte Aldimine übertragen wurde.[99]

[99] a) A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4964–4967; b) Alexander Hensel, geplante Dissertation, Technische Universität, **2016**; für kurz darauf veröffentlichte Arbeiten zur asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten Silylierung von Aldiminen, welche ebenfalls auf der Aktivierung der Si–B-Bindung des Silylboronsäureesters **1** basieren, siehe: c) T. Mita, M. Sugawara, K. Saito, Y. Sato, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3028–3031; d) C. Zhao, C. Jiang, J. Wang, C. Wu, Q.-W. Zhang, W. He, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 851–855.

3 REGIO- UND ENANTIOSELEKTIVE KUPFER(I)-KATALYSIERTE ALLYLISCHE UND PROPARGYLISCHE SILYLIERUNG RACEMISCHER AKZEPTOREN

Dieses Kapitel beschreibt erste Anwendungen des Kupfer(I)-katalysierten asymmetrischen Silyltransfers auf racemische, allylische und propargylische Substrate. Nach einer kurzen Einführung zur stereochemischen Klassifizierung von Deracemisierungsprozessen wird zunächst eine fast quantitativ und dabei enantioselektiv verlaufende Umwandlung eines racemischen, zyklischen Allylphosphats zu dem entsprechenden Allylsilan vorgestellt. Anhand mechanistischer Untersuchungen wird der stereochemische Reaktionsverlauf dieser Umsetzung diskutiert und der Ursprung des Enantiomerenüberschusses erklärt. Desweiteren wird die Transformation durch erste Experimente zur Substrattiefe in einen breiteren synthetischen Kontext gestellt. Das Kapitel schließt mit orientierenden Studien zur enantioselektiven Silylierung linearer, racemischer Allyl- und Propargylphosphate ab.

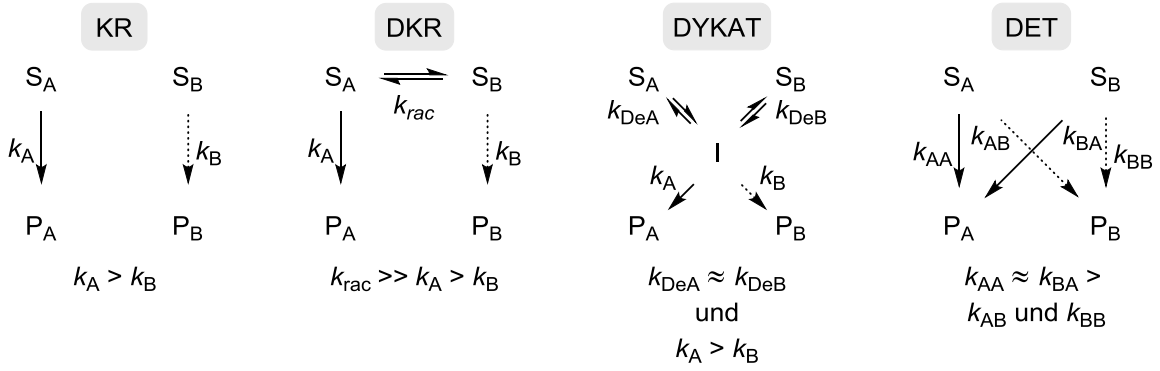
Die Synthese chiraler Verbindungen in enantiomerenreiner Form ausgehend von racemischen Startmaterialien ist eine der Herausforderungen an die organische Chemie, zu der die katalytische, kinetische Racematspaltung (KR) maßgeblich beigetragen hat.[100] Dieses Verfahren beruht auf der idealerweise stark unterschiedlichen Reaktivität (k_A>k_B) der Enantiomere S_A und S_B gegenüber einem chiralen Katalysator (Schema 3.1). Dadurch wird die gewünschte Verbindung P_A als einziges Produktenantiomer erhalten, während Ausgangsenantiomer S_B aufgrund der geringeren Reaktivität angereichert wird. Diese Methode der enantioselektiven Synthese besitzt große praktische Relevanz, ist jedoch intrinsisch auf eine chemische Ausbeute von 50% beschränkt.[101] Aus diesem Grund wurden besonders im Forschungsfeld der Übergangsmetallkatalyse enorme Anstrengungen unternommen neue Strategien zu entwickeln, die eine Umwandlung *beider* Substratenantiomere in ein enantiomerenreines Zielmolekül ermöglichen.[102] Im Prozess der dynamischen kinetischen Racematspaltung (DKR) gelingt dies durch einen Co-Katalysator (oder geschickte Wahl der Reaktionsbedingungen), so dass die beiden Startenantiomere S_A und

[100] Für einen kürzlich erschienenen Übersichtsartikel zu nicht-enzymatischer katalytischer kinetischer Racematspaltung siehe: H. Pellissier, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1613–1666 und darin zitierte Literatur.

[101] Eine Übersicht praktischer Aspekte in der kinetischen Racematspaltung bietet: J. M. Keith, J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 5–26.

[102] Ein allgemeiner Übersichtsartikel zu erhöhter Effizienz in Deracemisierungsprozessen: E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3974–4001.

S_B ineinander überführt werden.[103] Verläuft diese Racemisierung deutlich schneller als die eigentliche Reaktion des katalysatorbevorzugter Enantiomers zum gewünschten Produkt (k_{rac}>>k_A>k_B), lassen sich Ausbeuten von P_A über 50% mit gleichbleibend hohen Enantiomerenüberschüssen erzielen.



Schema 3.1: Schematische Darstellung wichtiger Deracemisierungsprozesse. KR = Kinetische Racematspaltung, DKR = Dynamische kinetische Racematspaltung, DYKAT = Dynamische kinetische asymmetrische Transformation, DET = Direktenantiokonvergente transformation; S = Substratenantiomer, P = Produktenantiomer, I = Prochirales Intermediat, *k* = Geschwindigkeitskonstante.

In einer Abwandlung dieser Methode, der dynamischen kinetischen asymmetrischen Transformation (DYKAT), werden im Reaktionsverlauf durch den Katalysator zunächst beide Substratenantiomere in ein gemeinsames prochirales oder *meso*-konfiguriertes Intermediat I umgewandelt, bevor anschließend aus dieser Reaktionszwischenstufe (erneut katalysatorkontrolliert) enantioselektiv das gewünschte Produktenantiomer gebildet wird.[104] Kürzlich wurde von ITO, SAWAMURA und Mitarbeitern mit der direkten enantiokonvergenten Transformation (DET) ein fundamental neuartiges Konzept zur übergangsmetallkatalysierten Umwandlung racemischer Mischungen zu einzelnen Enantiomeren vorgestellt.[105] In diesem Szenario werden beide Substratenantiomere S_A und S_B mittels eines Katalyators durch zwei unterschiedliche Reaktionsmechanismen in dasselbe Produktenantiomer P_A überführt, ohne

[103] Für aktuelle Übersichtsartikel zur dynamischen kinetischen Racematspaltung siehe: a) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3769–3802; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1563–1601 und dort zitierte Literatur; für einen Übersichtsartikel zu Mechanismen und Begrifflichkeiten im Bereich der dynamischen kinetischen Racematspaltung siehe: c) K. Faber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5004–5010.

[104] Für Übersichtsartikel zu Palladium(0)-katalysierten dynamischen kinetischen asymmetrische Transformationen siehe: a) B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Aldrichchim. Acta* **2007**, 40, 73–90; b) B. M. Trost, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 1–14; für einen Übersichtsartikel zu Mechanismen und Begrifflichkeiten im Bereich der dynamischen kinetischen asymmetrischen Transformation siehe: c) J. Steinreiber, K. Faber, H. Griengl, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8060–8072.

[105] H. Ito, S. Kunii, M. Sawamura, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 972–976.

ein gemeinsames nicht-stereogenes Reaktionsintermediat zu durchlaufen.[106] Die Geschwindigkeitskonstanten k_{AA} und k_{AB} der mechanistisch unterschiedlichen Reaktionen müssen dabei ähnlich sein, um eine konventionelle kinetische Racematspaltung zu verhindern, und logischerweise deutlich höher als die Konstanten k_{BA} und k_{BB} der Reaktionspfade zum entgegengesetzten Enantiomer, um eine Enantiomerenanreicherung zu gewährleisten. Dadurch war es den Autoren möglich, Substrate für Deracemisierungen zu erschließen, die aufgrund von robusten chiralen Zentren nicht ohne Weiteres ineinander oder in ein gemeinsames prochirales oder *meso*-konfigurierte Intermediat umzuwandeln sind.

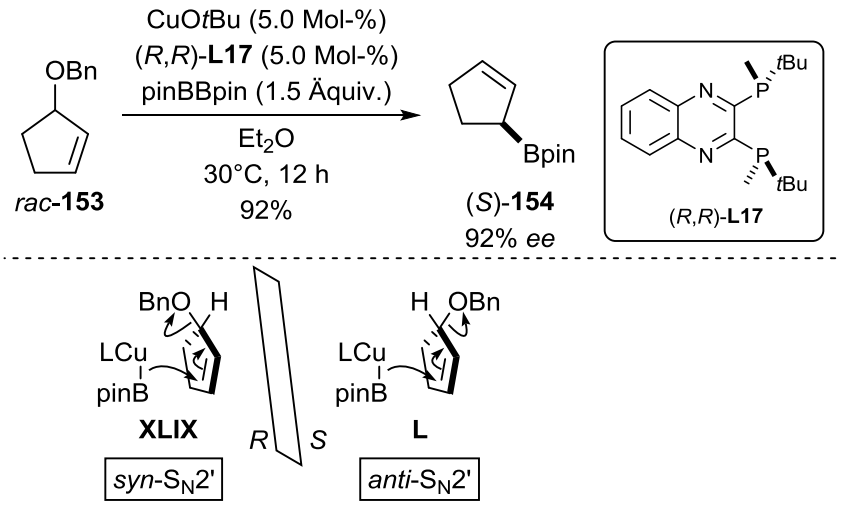
3.1 Direkte enantiokonvergente Silylierung des racemischen zyklischen Phosphats *rac*-162

3.1.1 Einleitung – Direkte enantiokonvergente Kupfer(I)-katalysierte allylische Substitution

Als ein erstes erfolgreiches Beispiel ihres neuentwickelten Konzepts der direkten enantiokonvergenten Transformation berichtete die Arbeitsgruppe um SAWAMURA von einer Kupfer(I)-katalysierten allylischen Substitution zyklischer Allylether mit einem Bornukleophil mit exzellenter Enantioselektivität und in hoher Ausbeute [z.B.: *rac*-**153**→(*S*)-**154**, Schema 3.2, oben].[107] Detaillierte mechanistische Untersuchungen offenbarten, dass der Kupfer(I)-Katalysator mit Diphosphin (*R*,*R*)-**L17** als chiralem Liganden das Bornukleophil entweder *syn*-S_N2'- oder *anti*-S_N2'-artig überträgt, und zwar in Abhängigkeit von der Absolutkonfiguration des reagierenden allylischen Akzeptors (**XLIX** und **L**, Schema 3.2, unten). Als Konsequenz bildet sich in beiden Fällen Allylboronat **154** mit *S*-Konfiguration.

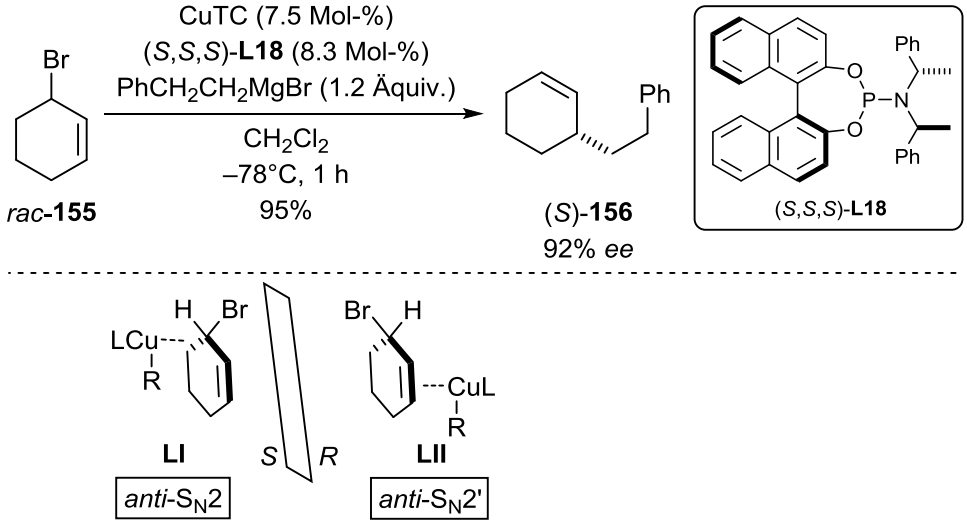
[106] Verwandte Methoden, in denen beide Enantiomere eines Ausgangstoffes durch einen einzelnen chiralen Katalysator enantioselektiv zu zwei nicht-enantiomeren Produkten umgewandelt werden, wurden bereits beschrieben und kürzlich unter dem Begriff „divergente Reaktionen mit racemischen Mischungen" zusammengefasst, siehe: L. C. Miller, R. Sarpong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4550–4562.

[107] Für enantioselektive Varianten mit prochiralen allylischen Substraten siehe: a) Lit. [77]; b) Lit. [94a]; c) H. Ito, T. Okura, K. Matsuura, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 560–563.



Schema 3.2: Direkte enantiokonvergente Kupfer(I)-katalysierte Synthese von Allylboronat (*S*)-**154** nach SAWAMURA (oben) mit stereochemischem Reaktionsverlauf (unten).

Vor dieser grundlegenden Arbeit veröffentlichten ALEXAKIS und Mitarbeiter die asymmetrische allylische Substitution racemischer, zyklischer Allylbromide mit einer Reihe von GRIGNARD-Reagenzien in Anwesenheit eines Kupfer(I)-Salzes und Phosphoramidit (*S*,*S*,*S*)-**L18** [z.B.: *rac*-**155**→(*S*)-**156**, Schema 3.3, oben].[108] Die Produkte wurden in fast quantitativen Ausbeuten und mit hoher Enantiomerenanreicherung gewonnen, jedoch war der Reaktionsmechanismus zu diesem Zeitpunkt nicht verstanden.



Schema 3.3: Direkte enantiokonvergente Kupfer(I)-katalysierte allylische Alkylierung nach ALEXAKIS (oben) mit stereochemischem Reaktionsverlauf (unten). R = $PhCH_2CH_2$.

[108] a) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Chem. Commun.* **2009**, 3868–3870; b) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 447–457.

ITOs und SAWAMURAs Mitteilung veranlasste die Arbeitsgruppe um ALEXAKIS ihre asymmetrische Alkylierung erneut zu untersuchen.[109] Deuterierungsexperimente in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen zeigten, dass auch in diesem Fall die Enantiomerenüberschüsse ihren Ursprung darin haben, dass für beide Enantiomere des Allylbromids **155** unterschiedliche Reaktionspfade durchlaufen werden (**LI** und **LII**, Schema 3.3, unten). Oxidative Addition von (*S*)-**155** an den chiralen Kupfer(I)-Komplex verläuft nach *anti*-S_N2-Mechanismus, wohingegen ein *anti*-S_N2'-Mechanismus für das *R*-Enantiomer vorausgesagt wurde. Beide Reaktionswege laufen in einem Kupfer(III)-Intermediat (nicht gezeigt) zusammen und produzieren so die gleiche Absolutkonfiguration. Obwohl sich diese Reaktion von der von SAWAMURA und ITO beschriebenen unterscheidet, erfüllt die Umwandlung die Kriterien einer direkten enantiokonvergenten Transformation.[110]

3.1.2 Einfluss der Abgangsgruppe und des Substratsumsatzes auf die Enantioselektivität

Inspiriert durch diese fundamentalen Beobachtungen entschieden wir, unsere entwickelte Methodik zur asymmetrischen allylischen Silylierung ebenfalls an zyklischen, allylischen Elektrophilen zu studieren. Dafür begannen wir Untersuchungen zum Einfluss der Abgangsgruppe auf Substratumsatz, Enantioselektivität und Ausbeute der Silylierungsreaktion der cyclohexenabgeleiteten Akzeptoren *rac*-**157**–**162** (Tabelle 3.1).[111] Wir griffen zunächst auf die Standardreaktionsbedingungen mit 5.0 Mol-% (*S*,*S*)-**L12**·CuCl als Katalysator, 1.5 Äquivalenten Silylboronsäureester **1** und NaOMe bei 0°C Reaktionstemperatur zurück, jedoch mit Diethylether anstatt CH_2Cl_2 als Lösungsmittel. Die allylischen Substrate **157**–**160** mit einer Carbamat-, Carbonat- bzw- Carboxylatabgangsgruppe zeigten geringen oder gar keinen Umsatz zu Allylsilan **163** (Einträge 1–4). Ein Anstieg der Reaktivität wurde mit Allylchlorid *rac*-**161** verzeichnet, das in einer Ausbeute von 35% das um 30% enantiomerenangereicherte Allylsilan lieferte (*S*)-**163** (Eintrag 5). Dieses Ergebnis kontrastiert mit der vorzüglichen Reaktivität des verwandten linearen Allylchlorids (*E*)-**74** unter fast identischen Bedingungen (vgl. Abschnitte 1.3.3 und 2.2.2).[66a] Das zyklische

---

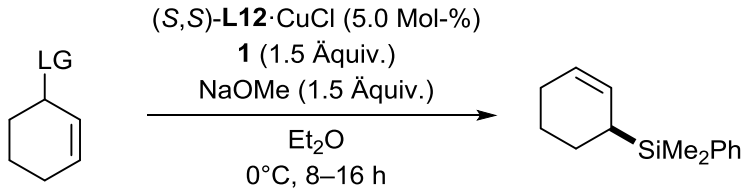
[109] J.-B. Langlois, D. Emery, J. Mareda, A. Alexakis, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1062–1069.

[110] Während des Verfassens dieser Dissertation gelang es der Arbeitsgruppe um FLETCHER erstmalig eine dynamische kinetische Alkylierung von Allylchlorid *rac*-**161** mit Organozirconium-Reagenzien unter asymmetrischer Kupfer(I)-Katalyse durchzuführen: a) H. You, E. Rideau, M. Sidera, S. P. Fletcher, *Nature* **2015**, *517*, 351–355; b) M. Sidera, S. P. Fletcher, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5044–5047.

[111] Die Darstellungen der Substrate *rac*-**157**–**162** erfolgte mittels Standardverfahren, siehe Experimenteller Teil für Literaturzitate der einzelnen Verbindungen. Die Synthese von *rac*-**162** wurde analog zu der von *rac*-**162**-d_1 durchgeführt (vgl. Schema 3.5).

Allylphosphat *rac*-**162** zeigte unter den gewählten Bedingungen ebenfalls unvollständigen Umsatz (59%), jedoch wurde das Allylsilan (*S*)-**163** mit gutem *ee* (83%) erhalten (Eintrag 6). Ein Wechsel zu dem sterisch anspruchsvolleren Kupfer(I)-Katalysator (*S*,*S*)-**L13**·CuCl verbesserte das Ergebnis nicht (Eintrag 7). Die Verwendung geringerer Mengen an Pronukleophil **1** und Base (0.75 Äquiv.) verschlechterten nicht nur den Umsatz und die Ausbeute der Reaktion, sondern interessanterweise auch den Enantiomerenüberschuss (Eintrag 8).

Tabelle 3.1: Variation der Abgangsgruppe.



rac-**157**–**162** (*S*)-**163**

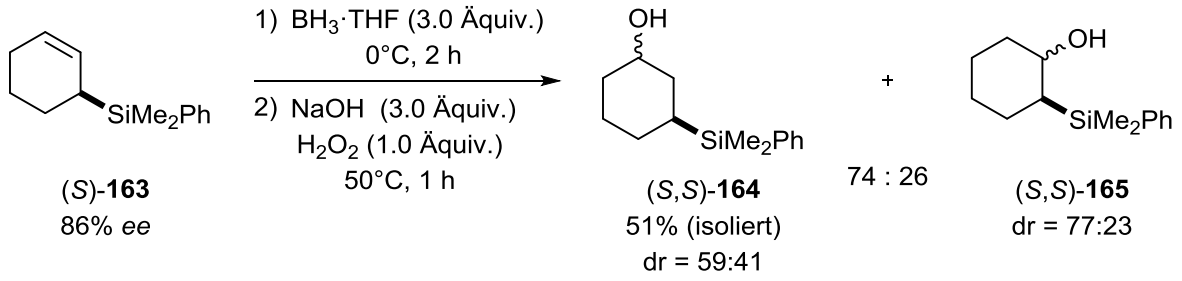
Eintrag	Substrat	Abgangsgruppe	Umsatz [%][a]	*ee* [%][b]	Ausbeute [%][a]
1	*rac*-**157**	OC(O)NHPh	-	-	-
2	*rac*-**158**	OC(O)OMe	8	-	<5
3	*rac*-**159**	OC(O)Me	8	-	<5
4	*rac*-**160**	OC(O)Ph	<5	-	-
5	*rac*-**161**	Cl	n.b.	30	35
6	*rac*-**162**	$OP(O)(OEt)_2$	59	82	53
7	*rac*-**162**	$OP(O)(OEt)_2$	47	71	47[c]
8	*rac*-**162**	$OP(O)(OEt)_2$	50	78	38[d]
9	*rac*-**162**	$OP(O)(OEt)_2$	99	50	92[e]

[a] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit Durol als internen Standard. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase. [c] Die Reaktion wurde mit (*S*,*S*)-**L13**·CuCl (5.0 Mol-%) durchgeführt. [d] Die Reaktion wurde mit 0.75 Äquiv. an **1** und NaOMe durchgeführt. [e] Die Reaktion wurde mit 3.0 Äquiv. an **1** und NaOMe durchgeführt.

Diese Beobachtung ist bemerkenswert, da ein Reaktionsverlauf nach konventioneller kinetischer Racematspaltung bei niedrigerem Substratumsatz und Ausbeute einen höheren Enantiomerenüberschuss des Produkts zur Folge hätte.[101] Mit einem höheren Überschuss der **1**/NaOMe Kombination (3.0 Äquiv.) verlief die Reaktion bis zur Vollständigkeit in einer NMR-Ausbeute des Allylsilans (*S*)-**163** von 92% und einer Enantioselektivität von 50% *ee* (Eintrag 9). Dieser Reaktionsausgang zeigt, dass die Enantiomere des Allylphosphats **162** durch Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl zum Teil in Allylsilan **163** mit identischer Absolutkonfiguration überführt wurden.

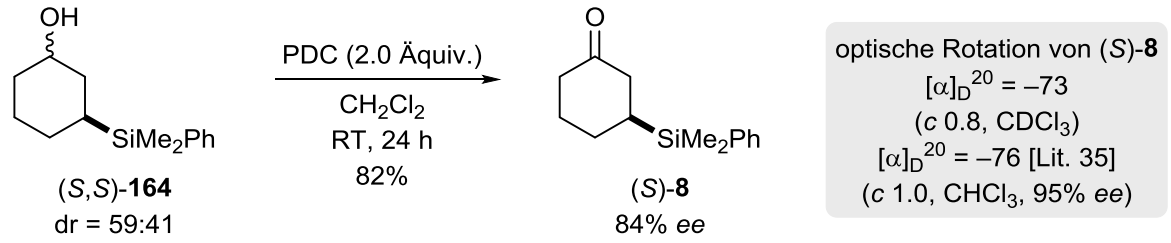
3.1.3 Bestimmung der Absolutkonfiguration des Allylsilans (*S*)-163 durch chemische Korrelation

Da es keine Literaturangabe zum spezifischen Drehwert eines der Enantiomere von **163** zur Absicherung der Absolutkonfiguration gab, entschieden wir uns, die Absolutkonfiguration von (*S*)-**163** durch chemische Korrelation zu bestimmen.[112] Dafür ließen wir gemäß einer Reaktionsvorschrift von FLEMING eine 86% enantiomerenangereicherte Probe von (*S*)-**163** mit BH_3 reagieren und bauten das intermediär gebildete Boran oxidativ ab [(*S*)-**163**→(*S*,*S*)-**164** und (*S*,*S*)-**165**, Schema 3.4].[113] Die Alkohole (*S*,*S*)-**164** (dr = 59:41) und (*S*,*S*)-**165** (dr = 77:23) wurden durch die wenig regio- und diastereoselektive Reaktionssequenz in einem Verhältnis von 74:26 erhalten.



Schema 3.4: Hydroborierung des Allylsilans (*S*)-**163** mit anschließender oxidativer Aufarbeitung.

Das Regioisomerengemisch wurde mittels Flashchromatographie an Silicagel getrennt und die beiden Diastereomere des Alkohols **164** im Folgeschritt mit PDC zu dem β-silylierten Keton (*S*)-**8** oxidiert (Gleichung 3.1).[114] Verbindung (*S*)-**8** ist in der Literatur bereits vollständig charakterisiert und ermöglichte durch Abgleich des Drehwertes mit Literaturangaben eine eindeutige Zuordnung der Absolutkonfiguration.[31,35]



Gleichung 3.1: PDC-Oxidation des Alkohols (*S*,*S*)-**164** zum β-silylierten Keton (*S*)-**8**.

[112] Während dem Verfassen dieser Dissertation wurden übereinstimmende Daten zum Drehwert der Verbindung (*S*)-**163** veröffentlicht: K. Zhao, T.-P. Loh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16764–16772.

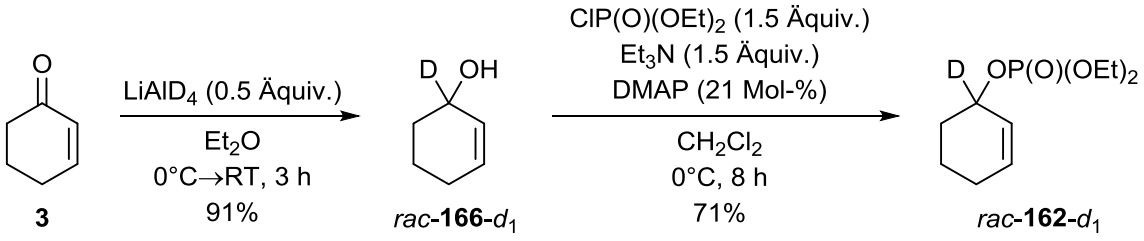
[113] I. Fleming, N. J. Lawrence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3309–3326.

[114] G. Sarakinos, E. J. Corey, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 811–814.

3.1.4 Mechanistische Untersuchungen zum Ursprung des Enantiomeren-überschusses

3.1.4.1 Deuterierungsexperimente zur Bestimmung der Regioselektivität

Nachdem wir die Absolutkonfiguration von (*S*)-**163** abgesichert hatten, wandten wir uns der mechanistischen Untersuchung zu. Die Regioselektivität der Reaktion ist dabei von entscheidender Bedeutung für die Enantioselektivität, da eine Substitution durch das Siliciumnukleophil an der α-Position des Akzeptors zum selben Produkt führen kann wie die Übertragung der Silylgruppe auf das γ-Kohlenstoffatom (im Falle einer Substitution über die gleiche diastereotope Substratseite). Um für eine Analyse der Regioselektivität die beiden Kohlenstoffatome differenzieren zu können, wurde die α-Position mit einem Deuteriumatom markiert (Schema 3.5). Die Synthesestrategie für *rac*-**162**-d_1 verlief analog der Darstellung des undeuterierten Substrats *rac*-**162**. Durch 1,2-Reduktion von Cyclohexanon (**3**) mit $LiAlD_4$ konnte das Deuteriumatom selektiv eingefügt werden[115] und Phosphorylierung des erhaltenen Allylalkohols *rac*-**166**-d_1 lieferte das gewünschte Phophat *rac*-**162**-d_1 in guter Ausbeute.



3 *rac*-**166**-d_1 *rac*-**162**-d_1

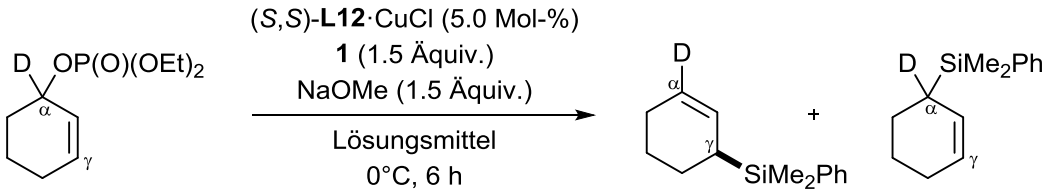
Schema 3.5: Darstellung des deuterierten Allylphosphats *rac*-**162**-d_1.

Das deuteriummarkierte Substrat wurde anschließend unter Standardreaktionsbedingungen zur asymmetrischen Silylierung in verschiedenen Lösungsmitteln zur Reaktion gebracht (Tabelle 3.2). In THF wurden ausgehend von Phosphat *rac*-**162**-d_1 die Silane γ-(*S*)-**163**-d_1 und α-**163**-d_1 mit 44% Ausbeute bei geringer Enantioinduktion (10% *ee*) und Kontrolle der Regioselektivität (γ:α = 68:32) erhalten (Eintrag 1). In Toluol zeigte die Umwandlung eine stärkere Bevorzugung der γ-Substitution (γ:α = 88:12) bei ebenfalls höherem Enantiomeren-überschuss (Eintrag 2). Die Verwendung von CH_2Cl_2 führte zu einer guten Regioselektivität (γ:α = 96:4), jedoch blieb der Enantiomerenüberschuss niedrig (Eintrag 3). Ein Wechsel des Lösungsmittels von CH_2Cl_2 zu Diethylether führte zu einer Verbesserung des Isotopomeren-verhältnisses zu γ:α > 95:5 bei 77% *ee* und ähnlichem Substratumsatz sowie einer Ausbeute

[115] T. Hayashi, K. Yamasaki, M. Mimura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3036–3037.

in der gleichen Größenordnung (Eintrag 4). Um sicher zu stellen, dass beide Enantiomere von *rac*-**162**-d_1 eine γ-Substitution bevorzugen und die exzellente Regioselektivität nicht nur Ausdruck einer kinetischen Präferenz des Katalysators gegenüber einem der beiden Substratenantiomere bei unvollständigem Umsatz (≤60%) ist, erhöhten wir erneut den Überschuss der Interelementverbindung **1** und NaOMe auf 3.0 Äquivalente.

Tabelle 3.2: Lösungsmittelabhängigkeit der Regioselektivität.[a]



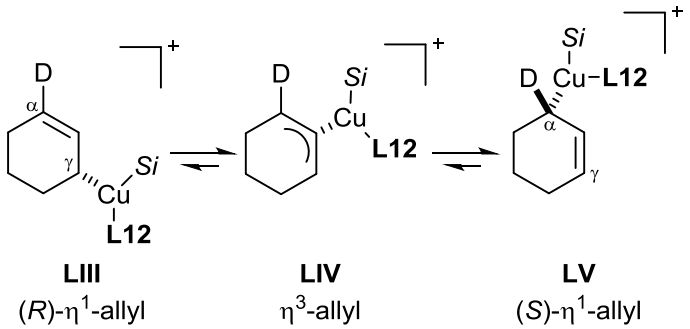
rac-**162**-d_1 γ-(*S*)-**163**-d_1 α-**163**-d_1

Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz [%][b]	γ:α Ratio[c]	ee [%][d,e]	Ausbeute [%][b]
1	THF	60	68:32	10	44
2	Toluol	65	88:12	50	49
3	CH_2Cl_2	57	94:6	40	42
4	Et_2O	67	> 95:5	77	54
5	Et_2O	92	94:6	51	91[f]
6	Et_2O	94	> 95:5	70	93[f,g]

[a] Die Absolutkonfiguration von α-**163**-d_1 wurde nicht bestimmt. [b] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit Durol als internen Standard. [c] Bestimmt mittels ^{2}H-NMR-Spektren der Rohprodukte. [d] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase. [e] Vereinigter Enantiomerenüberschuss der Isotopomere γ-(*S*)-**163**-d_1 und α-**163**-d_1. [f] Die Reaktion wurde mit 3.0 Äquiv. an **1** und NaOMe durchgeführt. [g] Die Reaktionstemperatur betrug –15°C bei einer Reaktionszeit von 16h.

Bei 91% Ausbeute verringerte sich der Enantiomerenüberschuss auf 51% und das ^{2}H-Spektrum des Rohprodukts zeigte in der Tat eine leichte Veränderung des γ:α-Verhältnisses (Eintrag 5), jedoch konnte die vorzügliche Regioselektivität (γ:α > 95:5) der Silylierung bei einer Reaktionstemperatur von –15°C wiederhergestellt werden (Eintrag 6). Der Enantiomerenüberschuss von 70% bei 93%iger Ausbeute an γ-(*S*)-**163**-d_1 bei höchster Regioselektivität erlaubte nicht nur die Feststellung, dass im Gegensatz zu ALEXAKIS Arbeit[109] eine direkte α-Substitution nicht verantwortlich für die Enantiomerenanreicherung sein kann, sondern auch, dass kein DYKAT-artiges Szenario vorherrscht (Schema 3.6). Hierbei würde ein mögliches (*R*)-η^1-Allylkupfer(III)-Intermediat **LIII** nach σ-π-σ-Isomerisierung über ein (im nicht-deuterierten Fall) gemeinsames η^3-Allylkupfer(III)-Intermediat in das dann zwangsläufig energetisch günstigere Intermediat **LV** überführt und

so nach reduktiver Eliminierung des Katalysators zur Anreicherung des *S*-konfigurierten Allylsilans führen (nicht gezeigt).[116]



Schema 3.6: Schematische Darstellung einer nicht beobachteten σ-π-σ-Isomerisierung in der Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung von *rac*-**162**-d_1. *Si* = $SiMe_2Ph$.

3.1.3.2 Untersuchung der diastereofacialen Präferenz des Katalysators

Nachdem wir für unser Fallbeispiel die selektive γ-Substitution durch Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl nachgewiesen hatten, gingen wir dazu über, die diastereofaciale Präferenz, d.h. eine Substitution *syn* oder *anti* zur Abgangsgruppe, zu überprüfen. Dafür planten wir eine Methylgruppe in *cis*- und *trans*-Konfiguration zur Abgangsgruppe in C5-Position zu installieren, um den stereochemischen Reaktionsvorlauf der Si–C-Bindungknüpfung nachzuvollziehen.

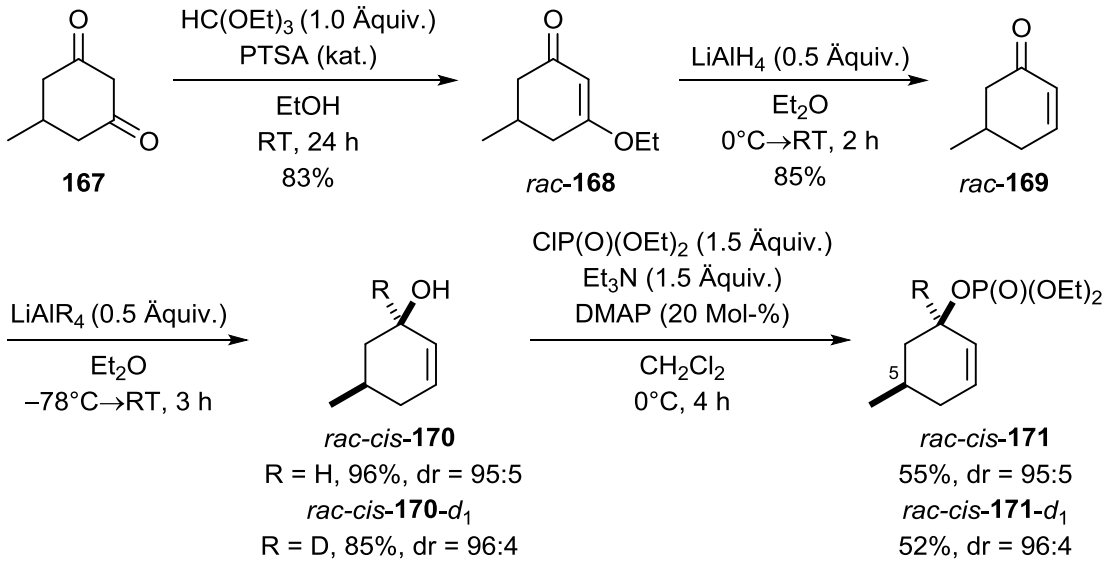
Die Synthese des *cis*-substituierten Allylphosphats *rac*-*cis*-**171** sowie des deuterierten Derivats *rac*-*cis*-**171**-d_1 begann mit der Überführung des 1,3-Dicarbonyls **167** in den vinylogen Ester *rac*-**168**, gefolgt von der Reduktion mit $LiAlH_4$ zum α,β-ungesättigten Keton *rac*-**169** (Schema 3.7). Die folgende regio- und diastereoselektive Reduktion lieferte effizient die gewünschten Allylalkohole *rac*-*cis*-**170** und *rac*-*cis*-**170**-d_1, und anschließende Phosphorylierung unter Standardreaktionsbedingungen erzeugte die Allylsilanvorläufer *rac*-*cis*-**171**[117] und *rac*-*cis*-**171**-d_1 in einer Ausbeute von 55% bzw. 52%. Die Darstellung des Diastereomers *rac*-*trans*-**171** ging ebenfalls von Allylalkohol *rac*-*cis*-**170** aus (Schema 3.8). Eine mäßig diastereoselektive MITSUNOBU-Inversion[118] (dr = 84:16) der Hydroxygruppe

[116] Für eine Studie zum Verlust von chiraler Information in Kupfer(I)-katalysierten allylischen Alkylierungen aufgrund von σ-π-σ-Isomerisierung potentieller Kupfer(III)-Intermediate siehe: J. Norinder, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4094–4102.

[117] Die Darstellung von *rac*-*cis*-**170** aus **167** ist in der Literatur beschrieben: a) D. Liotta, G. Zima, M. Saindane, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1258–1267; b) G. Auer, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2006**.

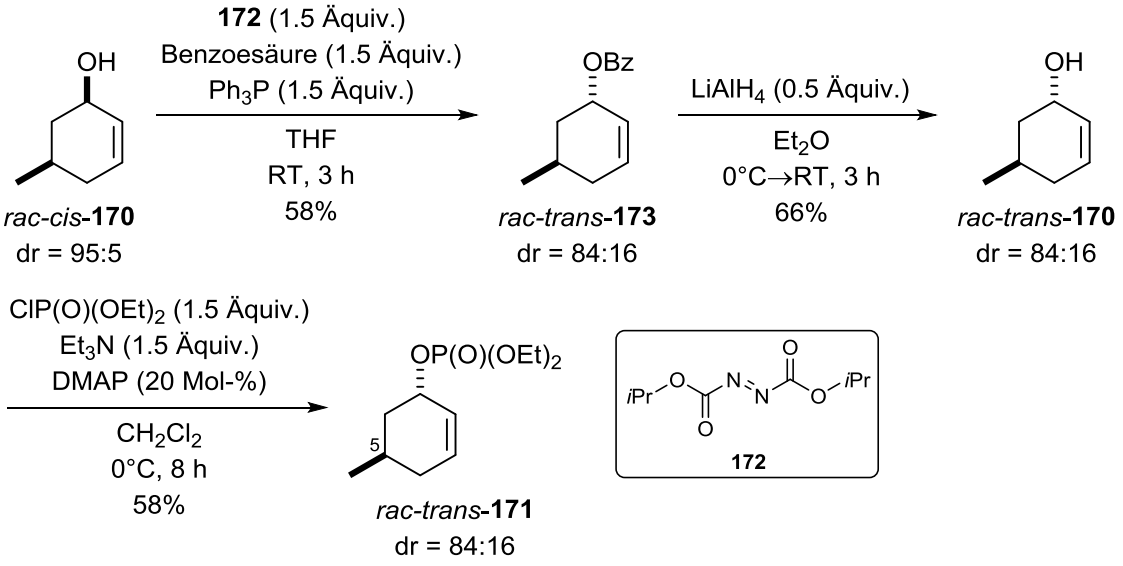
[118] Für eine Studie über MITSUNOBU-Inversion von Allylalkoholen siehe: B. K. Shull, T. Sakai, J. B. Nichols, M. Koreeda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8294–8303.

erzeugte Benzoat *rac-trans*-**173**, das ohne weitere Verringerung des Diastereomerenverhältnisses erst zu Alkohol *rac-trans*-**170**[117b] und im Anschluss daran zu Allylphosphat *rac-trans*-**171** umgesetzt wurde.



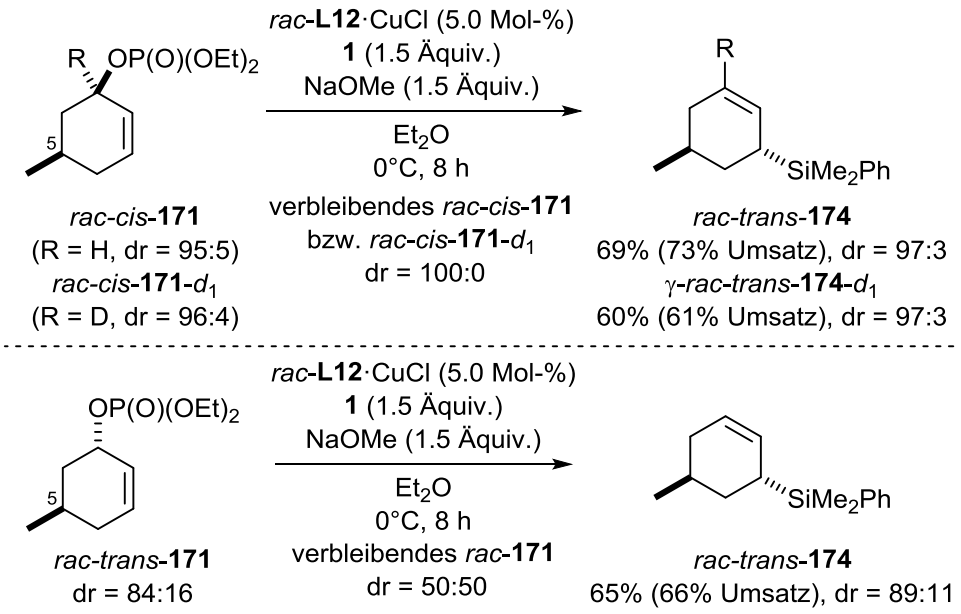
Schema 3.7: Diastereoselektive Darstellung der Allylphosphate *rac-cis*-**171** und *rac-cis*-**171**-d_1 mit einer Methylgruppe als stereochemischer Sonde in C5-Position.

Um eine bevorzugte Reaktion des enantiomerenreinen Katalysators (*S*,*S*)-**L12**·CuCl mit einem der beiden Enantiomeren des jeweiligen Phosphats zu erkennen, synthetisierten wir Kupfer(I)-Komplex **L12**·CuCl in racemischer Form. Dadurch erhofften wir uns, Aufschluss über die intrinsische diastereofaciale Selektivität des Katalysators zu erlangen, ohne die Studie durch eine mismatched Substrat/Katalysator-Kombination zu verkomplizieren.



Schema 3.8: Diastereoselektive Darstellung des Allylphosphats *rac-trans*-**171**.

Das *cis*-konfigurierte Allylphosphat *rac*-*cis*-**171** wurde nach der Standardreaktionsvorschrift diastereoselekiv (dr = 97:3) in einer *anti*-Substitution zu Allylsilan *rac*-*trans*-**174** umgesetzt (Schema 3.9, oben). Wir bestätigten den S_N2'-Mechanismus über das deuterierte Derivat des Substrats (*rac*-*cis*-**171**-d_1→γ-*rac*-*trans*-**174**-d_1). Um sicher zu stellen, dass die *anti*-selektive Übertragung der Silylgruppe nicht durch das bereits vorhandene Stereozentrum am C5-Kohlenstoffatom bestimmt wird, führten wir das gleiche Experiment mit dem Diastereomer *rac*-*trans*-**171** durch (Schema 3.9, unten). Tatsächlich wurde aber erneut das *trans*-konfigurierte Allylsilan *rac*-*trans*-**174** erhalten, das diesmal einer *syn*-Substitution entstammen musste. Substrat *rac*-*trans*-**171** ist gegenüber dem *cis*-Diastereomer kinetisch bevorzugt, wie das Diastereomerenverhältnis von 50:50 des verbliebenen *rac*-**171** zeigt. Da die Reaktivität durch die Konfiguration der stereochemischen Sonde bestimmt ist, blieb die Aussagekraft dieser Experimente beschränkt. Für sich genommen ist jedoch interessant, dass je nach stereochemischer Beschaffenheit des allylischen Akzeptors unterschiedliche Reaktionsmechanismen durchlaufen werden.



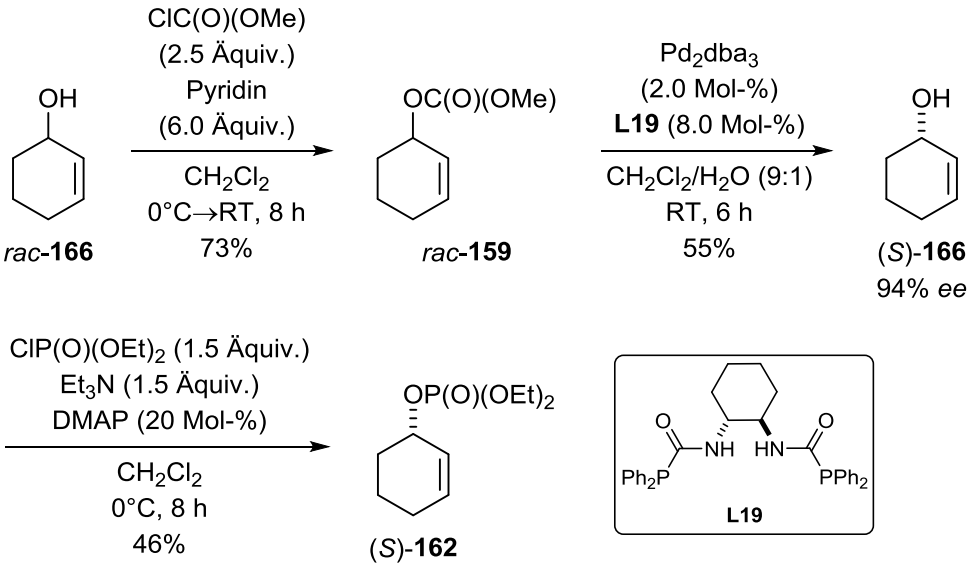
Schema 3.9: Diastereoselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung der zyklischen allylischen Phosphate *rac*-*cis*-**171**, *rac*-*cis*-**171**-d_1 (oben) und *rac*-*trans*-**171** (unten) mit stereogenem C5-Kohlenstoffatom als stereochemischer Sonde.

3.1.4.3 Matched/Mismatched-Experimente mit enantiomerenangereichertem Allylphosphat (*S*)-**162**

Um den stereochemischen Reaktionsverlauf der einzelnen Enantiomere des Allylphosphats **162** isoliert zu betrachten, entwarfen wir ein matched/mismatched-Experiment, das auf der

Reaktion zwischen dem hoch enantiomerenangereicherten Allylphosphat (*S*)-**162** und dem MCQUADE-Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl sowie dessen (*R*,*R*)-konfiguriertem Enantiomer beruhte. Den enantiomerenangereicherten Allylalkohol (*S*)-**166** stellten wir nach einer Reaktionsvorschrift von LÜSSEM und GAIS in zwei Schritten aus dem entsprechenden Racemat her (Schema 3.10).[119] Cyclohex-2-en-1-ol (*rac*-**166**) wurde dafür zunächst in das Carbonat *rac*-**159** überführt, welches in Anwesenheit von Palladium(0) und TROST-Diphosphin **L19** enantioselektiv mit einer Hydroxygruppe substituiert wurde [*rac*-**159**→(*S*)-**166**]. Der Alkohol (*S*)-**166** wurde gemäß unserer Reaktionsvorschrift zur Phosphorylierung in das Phosphat (*S*)-**162** überführt.

Vor der Verwendung des enantiomerenangereicherten Phosphats in mechanistischen Testexperimenten wurde sichergestellt, dass die Verbindung unter den Reaktionsbedingungen nicht racemisiert. Der Drehwert der wiedergewonnen Reinsubstanz war nach vierstündigem Rühren in Diethylether bei 0°C und Anwesenheit von 1.5 Äquivalenten des Alkoholats NaOMe unverändert.[120]



Schema 3.10: Darstellung des Allylphosphats (*S*)-**162**.

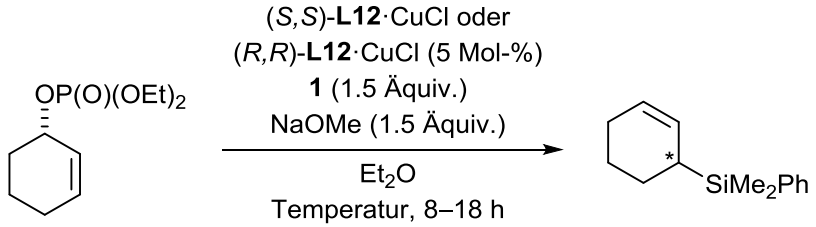
Durch die Verfügbarkeit von (*S*)-**162** und den Katalysatoren (*S*,*S*)- und (*R*,*R*)-**L12**·CuCl war es nun möglich, die diastereotopen Reaktionsverläufe der beiden möglichen Kombinationen aus Substratenantiomer und Katalysatorenantiomer einzeln nachzustellen und die erhaltenen Enantiomerenüberschüsse sowie die Absolutkonfiguration des gebildeten Allyl-

[119] B. J. Lüssem, H.-J. Gais, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6066–6067.

[120] Phosphat **162** konnte nicht über UV/Vis-Spektroskopie der HPLC detektiert werden. Eine Quantifizierung des Enantiomerenüberschusses und der etwaigen Veränderung unter Reaktionsbedingungen war daher nicht möglich.

silans zu vergleichen (Tabelle 3.3). Zusätzlich wollten wir deren Temperaturabhängigkeit erforschen. Wir starteten unsere Analyse mit (*R*,*R*)-**L12**·CuCl (Einträge 1–3). Bei –15°C wurde Allylphosphat (*S*)-**162** zu Allylsilan (*R*)-**163** mit einem *ee* von 91% umgesetzt. Wir entnahmen daraus, dass (unter Annahme der γ-Selektivität) die Silylierung hoch enantioselektiv einem *syn*-S_N2'-Reaktionspfad gehorcht. Allylsilan (*R*)-**163** wurde bei 0°C mit verbesserter Ausbeute (43%) und gleichbleibend hoher Enantiomerenanreicherung (89% *ee*) erhalten. Eine Reaktion bei Raumtemperatur zeigte weit niedrigere Selektivitäten (10% *ee*). Anschließend führten wir die gleiche Testreihe mit dem Enantiomer (*S*,*S*)-**L12**·CuCl durch (Einträge 4–6). Bei –15°C wurde Allylsilan **163** mit höherer Ausbeute [54% vs. 25% für (*R*,*R*)-Konfiguration] und entgegengesetzter Absolutkonfiguration *S* erhalten, was auf einen *anti*-S_N2'-Mechanismus hinweist. Mit einem *ee* von 54% zeigte sich diese Umwandlung jedoch weit weniger stereoselektiv und gilt unter stereochemischen Aspekten als der mismatched Fall.

Tabelle 3.3: Matched/Mismatched-Experimente bei unterschiedlichen Temperaturen.



(*S*)-**162**
94% *ee*

163

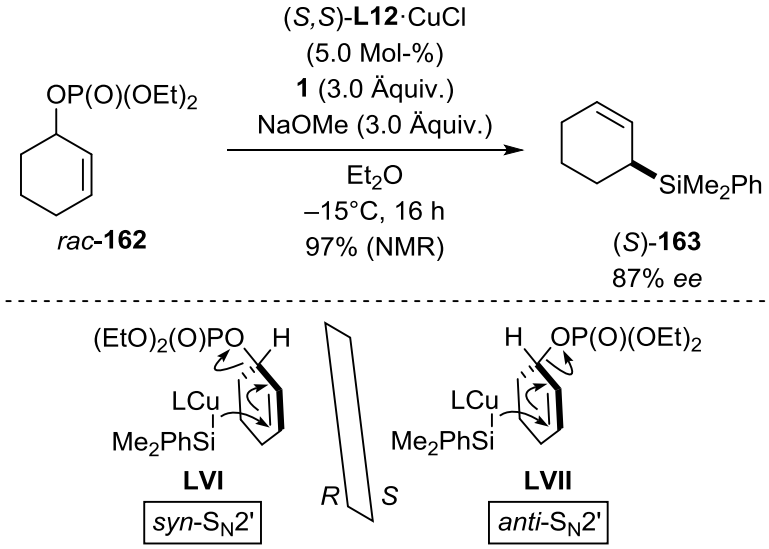
Eintrag	Katalysator	Temp. [°C]	Umsatz [%][a]	ee [%][b]	Ausbeute [%][a]
1	(*R*,*R*)	–15	38	91 (*R*)	25
2	(*R*,*R*)	0	57	89 (*R*)	43
3	(*R*,*R*)	RT	71	10 (*R*)	50
4	(*S*,*S*)	–15	66	54 (*S*)	54
5	(*S*,*S*)	0	71	4 (*S*)	50
6	(*S*,*S*)	RT	64	36 (*R*)	57

[a] Bestimmt mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie mit Durol als internen Standard. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase.

Erneut führte eine Temperaturerhöhung zu einem Verlust der Enantiokontrolle [4% *ee* an (*S*)-**163** bei 0°C] und bei Raumtemperatur sogar zur Umkehr der Absolutkonfiguration des Allylsilans **163** von *S* zu *R* (36% *ee*). Dieser Wechsel in Stereoinduktion könnte auf eine α-Substitution oder (wahrscheinlicher) eine konkurrierende *syn*-S_N2'-Addition zurückzuführen sein.

3.1.5 Enantioselektive Silylierung unter optimierten Bedingungen und Substratwechsel

Aus den mechanistischen Experimenten folgerten wir, dass bei tiefen Temperaturen mit Diethylether als Lösungsmittel und (*S*,*S*)-**L12**·CuCl als Katalysator das *R*-Enantiomer von Allylphosphat *rac*-**162** wahrscheinlich enantiospezifisch in einer *syn*-S_N2'-Addition zu Allylsilan (*S*)-**163** reagiert. Im Gegenzug würde das *S*-Enantiomer durch eine S_N2'-Übertragung der Silylgruppe *anti* zur Phosphatabgangsgruppe ebenfalls hauptsächlich zu Allylsilan (*S*)-**163** umgesetzt (Schema 3.11, unten).[121,122]



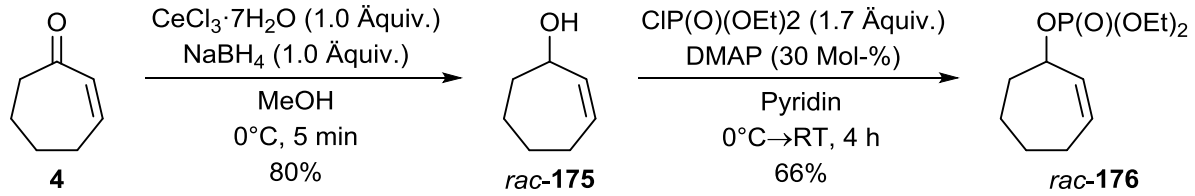
Schema 3.11: Direkte enantiokonvergente Silylierung des racemischen zyklischen Allylphosphats *rac*-**162** (oben) und Vorschlag für den Ursprung der Enantioselektivität (unten).

Dieses Szenario wurde bereits für ITOs und SAWAMURAs Borylierung beschrieben (vgl. Schema 3.2).[105] Zur Überprüfung unserer Vermutung ließen wir Allylphosphat *rac*-**162** bei –15°C in Diethylether und Anwesenheit von Kupfer(I)-Komplex (*S*,*S*)-**L12**·CuCl und NaOMe mit einem Überschuss an Silylboronsäureester **1** reagieren (Schema 3.11, oben). Wir erhielten Allylsilan (*S*)-**163** in fast quantitativer Ausbeute von 97% mit einem Enantiomerenüberschuss, der mit 87% noch höher als nach Analyse der mechanistischen Experimente erwartet, ausfiel. Folgerichtig sollte die Reaktionsvorschrift auf andere zyklische Allylphosphate übertragen werden. Eine Anwendung auf das fünfgliedrige cyclopentenolabgeleitete Allylphosphat scheiterte jedoch an dessen Instabilität gegenüber

[121] Ein analytisch reines Produkt lässt sich nur ohne Zugabe von internen Standard isolieren. Wir wiederholten die Reaktion ohne Durol mit (*R*,*R*)-**L12**·CuCl: (*R*)-**163**, 86% (isoliert), 91% *ee*.

[122] Für Beispiele zu einem basenvermittelten Wechsel zwischen *syn*- und *anti*-Substitution in der enantiospezifischen Kuper(I)-katalysierten Borylierung von sekundären Allylphosphaten siehe: K. Nagao, U. Yokobori, Y. Makida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8982–8987.

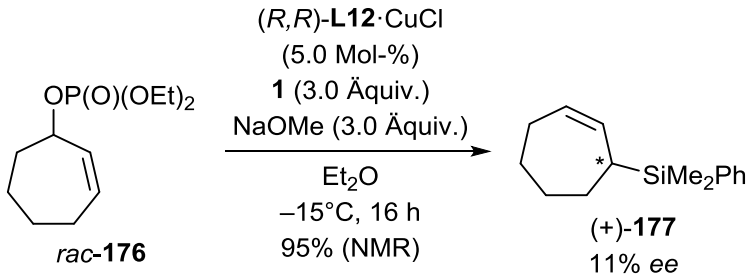
jeglicher Aufreinigungsmethode (nicht gezeigt). Das siebengliedrige Allylphosphat *rac*-**17** ließ sich hingegen trotz hoher Instabilität gegenüber Flashchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid rein in zwei Schritten, aus dem α,β-ungesättigten Keton **4** synthetisieren (Schema 3.12).



4 *rac*-**175** *rac*-**176**

Schema 3.12: Darstellung des siebengliedrigen Allylphosphats *rac*-**176**.

Zur Darstellung des allylischen Ausgangsstoffes *rac*-**175** erwies sich eine einfache Reduktion mit $LiAlH_4$ aufgrund mangelnder Regioselektivität als ungeeignet und wir sahen uns dazu gezwungen, auf eine 1,2-selektive Reduktion nach LUCHE zurückzugreifen.[123] Zur Veresterung des Allylalkohols *rac*-**175** mit Phosphorsäurediethylesterchlorid folgten wir einer Reaktionsvorschrift von OHMIYA und Mitarbeitern zur Synthese von sekundären Allylphosphaten.[124] Wir unterwarfen das Substrat *rac*-**176** unseren optimierten Reaktionsbedingungen und erhielten das gewünschte Allylsilan (+)-**177** in bester Ausbeute (95%), jedoch lediglich mit einem Enantiomerenüberschuss von 11% (Gleichung 3.2). Aufgrund des niedrigen *ee* verzichteten wir auf eine Bestimmung der Absolutkonfiguration von (+)-**177** und somit auf eine mechanistische Interpretation des Ergebnisses.



rac-**176** (+)-**177** 11% *ee*

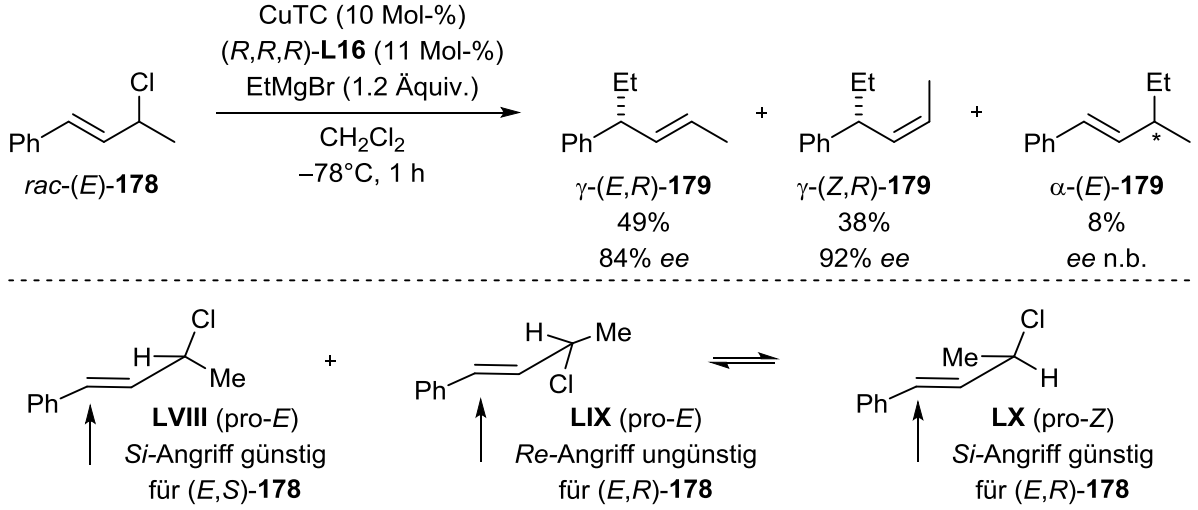
Gleichung 3.2: Kupfer(I)-katalysierte Silylierung des Allylphoshats *rac*-**176**.

[123] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226–2227.

[124] H. Ohmiya, N. Yokokawa, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2438–2440.

3.2 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären Allylphosphats *rac*-(*E*)-183

Parallel zu der Verwendung zyklischer Substrate arbeiteten wir ebenfalls an der enantioselektiven Silylierung linearer sekundärer Allylphosphate.[125] Nach unserem Wissen beschränken sich Beispiele Kupfer(I)-katalysierter Deracemisierungen linearer allylischer Substrate mittels enantioselektiver allylischer Substitution auf eine Mitteilung der Arbeitsgruppe um ALEXAKIS, in der von einer stereodivergenten Alkylierung sekundärer Allylchloride berichtet wird (Schema 3.13, oben).[126] Unter anderem gelang den Autoren, das Allylchlorid *rac*-(*E*)-**178** in Anwesenheit eines Kupfer(I)-Salzes, dem chiralen Phosphoramiditliganden (*R*,*R*,*R*)-**L16** und einem GRIGNARD-Reagenz enantioselektiv in die Doppelbindungsisomere γ-(*E*,*R*)-**179** und γ-(*Z*,*R*)-**179** zu überführen.[127]



Schema 3.13: Stereodivergente asymmetrische allylische Alkylierung nach ALEXAKIS (oben) mit mechanistischem Vorschlag zur Erklärung der Diastereo- und Enantioselektivität (unten).

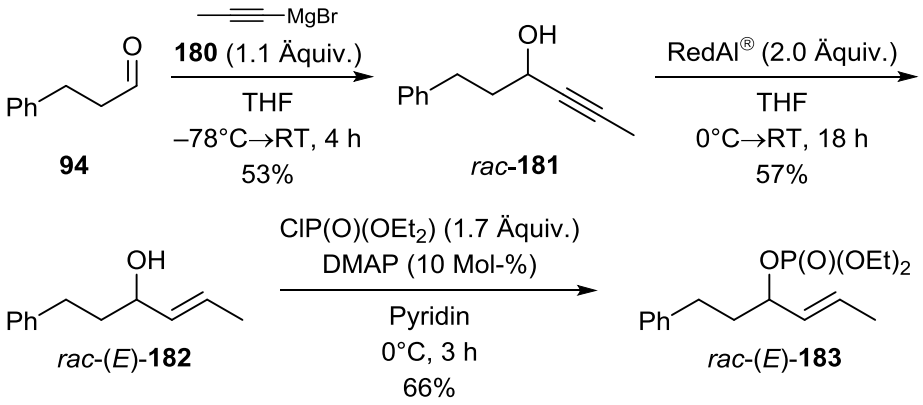
[125] Die in diesem Kapitel beschriebenen Resultate wurden in Zusammenarbeit mit ADRIEN STOUSE im Rahmen seines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe OESTREICH erhalten.

[126] a) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1877–1881; für Übersichtsartikel zur Kupfer(I)-katalysierten Deracemisierung von Vinyloxiranen mittels enantioselektiver allylischer Addition siehe: b) M. Pineschi, V. Di Bussolo, P. Crotti, *Chirality* **2011**, *23*, 703–710; c) M. Pineschi, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 657–665.

[127] Die Desymmetrisierung von *meso*-konfigurierten allylischen Bisphosphaten mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Substitution ist bekannt: a) U. Piarulli, P. Daubos, C. Claverie, M. Roux, C. Gennari, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 234–236; b) U. Piarulli, C. Claverie, P. Daubos, C. Gennari, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4493–4496; c) U. Piarulli, P. Daubos, C. Claverie, C. Monti, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 895–906; d) Lit. [107c].

Die Selektivität in der Bildung der Doppelbindungsisomere mit gleicher Absolutkonfiguration erklärten die Autoren über Vorzugskonformationen der beiden Enantiomere (*E*,*S*)-**178** und (*E*,*R*)-**178** im *anti*-selektiven Kupfer(I)-katalysierten Alkyltransfer (Schema 3.13, unten).[128] Nimmt man eine Bevorzugung des *Si*-Angriffs durch die chirale Organokupfer(I)-Spezies an, so führt laut Autoren die C–C-Bindungsknüpfung im Fall des Enantiomers (*E*,*S*)-**178** über die energetisch günstigste Konformation **LVIII** zu dem *E*-konfigurierten Alken γ-(*E*,*R*)-**179**, wobei der Grad der Enantiomerenanreicherung die Unterscheidung der diastereotopen *Si*- und *Re*-Seite durch den Katalysator reflektiert. Enantiomer (*E*,*R*)-**178** kann aufgrund der *Si*/*Re*-Diskriminerung durch den Katalysator nicht in der energetisch günstigsten Konformation **LIX** reagieren. Ein *Si*-Angriff *anti* zur Abgangsgruppe ist nur in der energetisch ungünstigeren Konformation **LX** möglich, die zum *Z*-Doppelbindungsisomer γ-(*Z*,*R*)-**179** führt. Eine kinetische Präferenz des Katalysators für eines der beiden Enantiomere und somit die Möglichkeit einer kinetischen Racematspaltung wurde nicht untersucht.

Nun sollte untersucht werden, ob ähnliche Effekte oder solche, wie im Falle des zyklischen Allylphosphats *rac*-**162** auch unter den Bedingungen einer asymmetrischen Silylierung mit dem linearen sekundären Allylphosphat *rac*-(*E*)-**183** als Testsubstrat zu beobachten sind.[129] Eine dreistufige Synthese machte *rac*-(*E*)-**183** ausgehend von Hydrozimtaldehyd **94** mittels Alkinylierung, Reduktion und Phosphorylierung zugänglich (Schema 3.14).[130]



Schema 3.14: Darstellung des Allylphosphats *rac*-(*E*)-**183** nach OHMIYA.

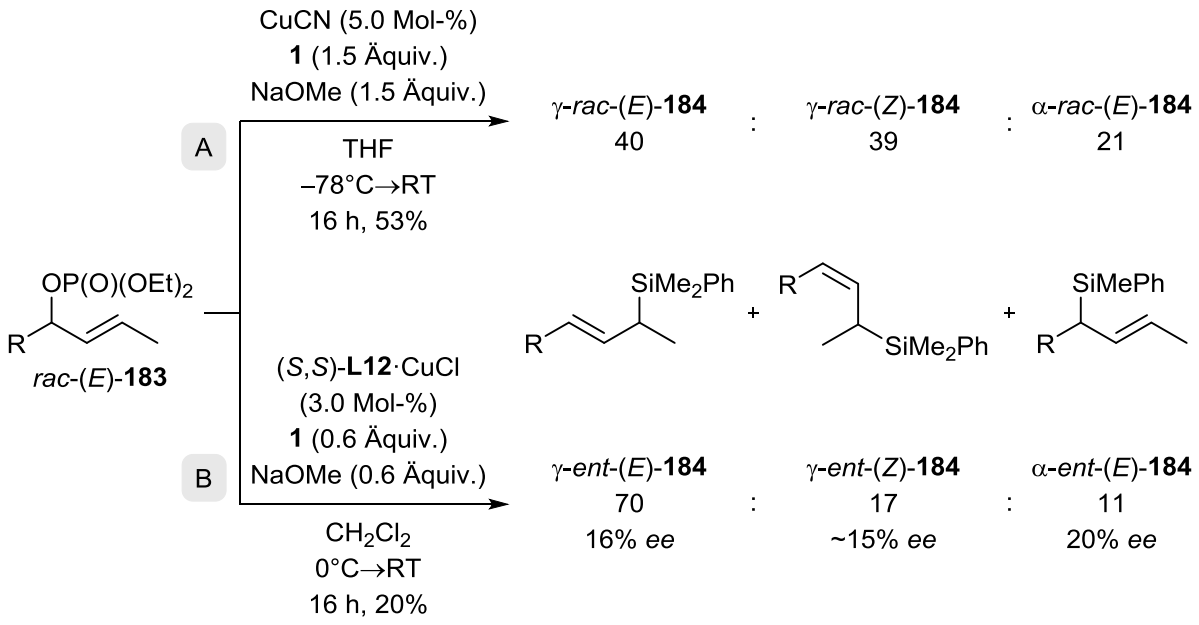
Um racemische Referenzproben zur Analyse mittels HPLC an chiraler stationärer Phase zu erhalten, wurde Elektrophil *rac*-(*E*)-**183** zunächst unter den Reaktionsbedingungen A mit

[128] Für weiterführende Literatur zu Vorzugskonformationen allylischer Systeme und allylischer 1,3-Spannung siehe: R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860.

[129] Die Wahl zimtalkoholabgeleiteter sekundärer Allylphosphate als Testsubstrate scheiterte an der Instabilität dieser literaturunbekannten Verbindungen gegenüber chromatographischer Aufreinigung.

[130] H. Ohmiya, U. Yokobori, Y. Makida, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2895–2897.

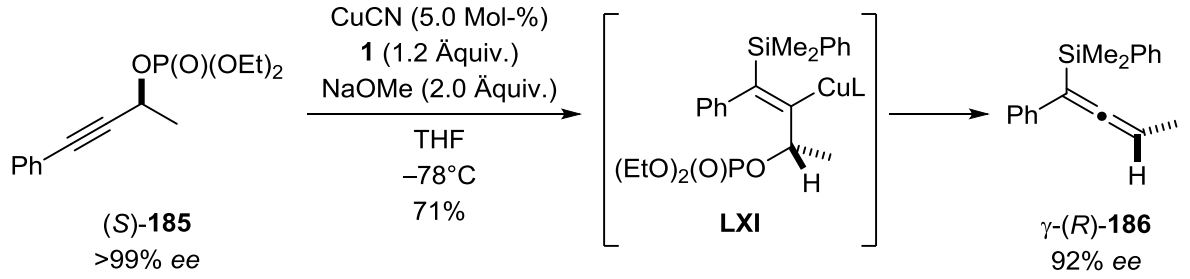
CuCN als Katalysator umgesetzt (Schema 3.15, Bedingungen A). Die Reaktion führte bei moderater Gesamtausbeute von 53% zu einem 40:39:21 Gemisch aus dem γ-substituierten Allylsilan γ-*rac*-(*E*)-**184**, dem Diastereomer mit *Z*-Doppelbindungsgeometrie γ-*rac*-(*Z*)-**184** und dem α-substituierten Silan α-*rac*-(*E*)-**184**, deren chromatographische Trennung nur an $AgNO_3$-imprägniertem Kieselgel gelang. Wir führten die (*S*,*S*)-**L12**·CuCl vermittelte Substitution von *rac*-(*E*)-**183** mit einer substöchiometrischen Menge an Pronukleophil **1** (0.6 Äquiv.) und NaOMe (0.6 Äquiv.) durch, um auf eine kinetische Präferenz eines Produkts zu testen (Schema 3.15, Bedingungen B). Wir erhielten eine komplexe Produktmischung aller drei Allylsilane mit schwach ausgeprägter Bevorzugung für γ-*rac*-(*E*)-**184**. Die Enantiomerenüberschüsse der Silane stellten sich als durchweg sehr gering heraus, außerdem war es aufgrund der Instabilität gegenüber jeglicher Form der Chromatographie nicht möglich, den Ausgangsstoff (*E*)-**183** zu reisolieren, so dass dieser nicht auf eine etwaige Enantiomerenanreicherung untersucht werden konnte.



Schema 3.15: Racemische (Bedingungen A) und enantioselektive (Bedingungen B) Synthese der sekundären Allylsilane γ-*rac*-(*E*)-**184**, γ-*rac*-(*Z*)-**184** und α-*rac*-(*E*)-**184** mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Substitution mit einem Siliciumnukleophil. R = CH_2CH_2Ph.

3.3 Studien zur enantioselektiven Silylierung des sekundären propargylischen Phosphats *rac*-185

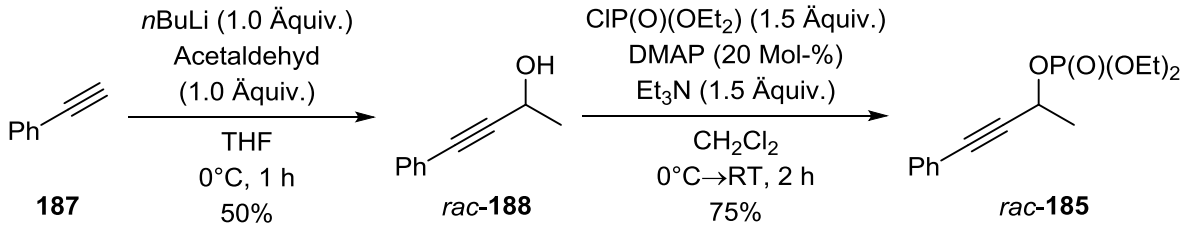
Um die relativ hohe Komplexität unseres Testsystems zu verringern, sollte das Propargylphosphat *rac*-**185**, in dessen Fall die Doppelbindungsisomerie ausgeschlossen ist, als weiteres Testsubstrat für eine enantioselektive Silylierung verwendet werden.



Schema 3.16: Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte Silylierung von Propargylphosphat (*S*)-**185** nach OESTREICH mit Vorschlag des Reaktionsintermediats **LXI** zur Erklärung des stereochemischen Reaktionsverlaufs. L = Ligand.

Die enantiomerenreine Verbindung (*S*)-**185** wurde bereits in früheren Studien mit CuCN als Katalysator enantioselektiv in Allenylsilan γ-(*R*)-**186** überführt (Schema 3.16).[131] Der stereochemische Reaktionsverlauf wurde dabei über das durch *syn*-Silacuprierung erhaltene Intermediat **LXI** erklärt, welches nach *anti*-β-Eliminierung zu dem Allenylsilan γ-(*R*)-**186** in hoher Enantiomerenreinheit (92% *ee*) führt.

Die Darstellung von *rac*-**185** gelang in zwei Schritten ausgehend von Phenylacetylen (**187**) durch Addition des entsprechenden Lithiumacetylids an Acetaldehyd[132] und anschließende Phosphorylierung (Schema 3.17).



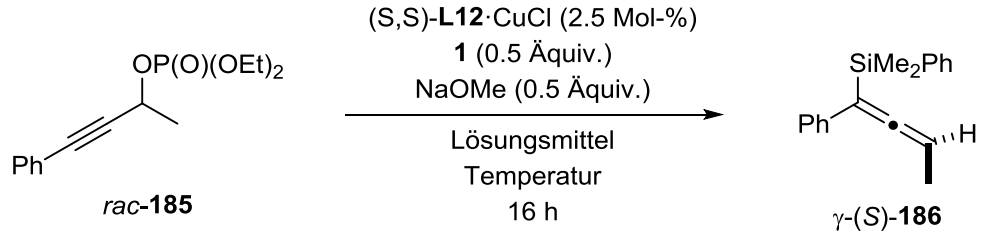
Schema 3.17: Darstellung des racemischen Propargylphosphats *rac*-**185**.

[131] a) D. J. Vyas, C. K. Hazra, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4462–4465; für die Rhodium(I)-katalysierte Variante und nähere Erklärungen zum Vorschlag des stereochemischen Reaktionsverlaufs siehe: b) H. Ohmiya, H. Ito, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5618–5620.

[132] C. K. Hazra, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2013**.

Anschließend wurde die enantioselektive Silylierung von *rac*-**185** bei unterschiedlichen Temperaturen und in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht (Tabelle 3.4). Zur Interpretation der Ergebnisse berechneten wir aus den Enantiomerenüberschüssen des reisolierten Phosphats (*S*)-**185** den Selektivitätsfaktor *s* gemäß KAGAN,[133] der die Effizienz einer kinetische Racematspaltung widergibt (>20 für einen synthetisch nützlichen Prozess[134]). Wir begannen unter Verwendung von CH_2Cl_2 als Lösungsmittel bei verschiedenen Reaktionstemperaturen mit 2.5 Mol-% (*S*,*S*)-**L12**·CuCl und jeweils 0.5 Äquivalenten an **1** und Base (Einträge 1–6). Tiefe Temperaturen führten entweder zum Ausbleiben jeglicher Reaktion oder zum racemischen Allenylsilan γ-*rac*-**186**.

Tabelle 3.4: Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der enantioselektiven Silylierung von Propargylphosphat *rac*-**185**.



Eintrag	Temp. [°C]	Lösungs-mittel	Umsatz/ Ausbeute [%][a]	*ee* [(*S*)-**185**] [%][b]	*ee* [γ-(S)-**186**] [%][b]	*s*[c]
1	–30	CH_2Cl_2	<5	n.b.	n.b.	n.b.
2	–15	CH_2Cl_2	25	*rac*	*rac*	-
3	0	CH_2Cl_2	35	10	20	1.59
4	0	CH_2Cl_2	19[d]	7	37	1.98
5	0	CH_2Cl_2	30[e]	10	21	1.76
6	RT	CH_2Cl_2	31	8	11	1.56
7	0	Et_2O	36	3	3	1.14
8	0	Me_2O	27	*rac*	*rac*	-
9	0	THF	25	3	6	1.23
10	0	Toluol	26	3	5	1.22

[a] In einer Annäherung wurde Substratumsatz und Produktausbeute gleichgesetzt. Beides wurde über das Verhältnis Substrat:Produkt mittels GC bestimmt. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase. [c] Selektivitätsfaktor gemäß KAGAN unter Annahme eines Geschwindigkeitsgesetzes (pseudo)erster Ordnung. [d] Silylboronsäureester **1** wurde gelöst in CH_2Cl_2 und mittels Spritzenpumpe über 45 min zugetropft. [e] Die Reaktion wurde mit 2.5 Mol-% (*S*,*S*)-**L13**·CuCl durchgeführt. n.b. = nicht bestimmt.

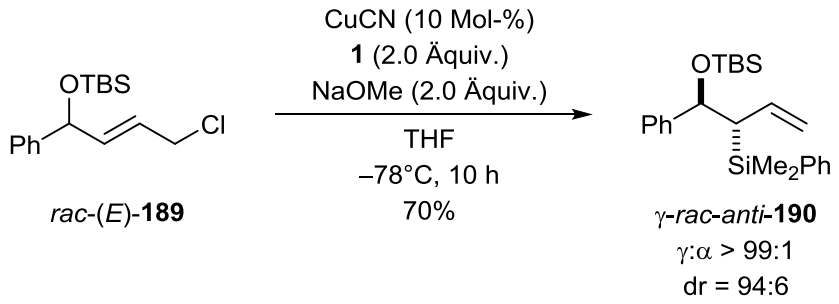
[133] H. B. Kagan, J. C. Fiaud in *Topics in Stereochemistry, Vol. 18* (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1988**, 249–330.

[134] Ist das Produkt der kinetischen Racematspaltung von Interesse, müsste der Selektivitätsfaktor höher liegen (>30).

Bei 0°C wurde Silan γ-(*S*)-**186** mit 20% *ee* bei einer Aubeute von 35% erhalten, durch langsame Zugabe des Silylboronsäureester **1** oder unter Verwendung von (*S*,*S*)-**L13**·CuCl konnten die Enantiomerenüberschüsse auf 37% bzw. 21% leicht erhöht werden, jedoch blieb der Selektivitätsfaktor *s* mit <2 weit entfernt von einem synthetisch wertvollen Wert. Eine weitere Erhöhung der Reaktionstemperatur verschlecherte die Ergebnisse. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu einer Auswahl an Ethern oder Toluol führte durchweg zu kaum messbarer oder gar keiner Enantioinduktion (Einträge 7–10). Abschließend bleibt anzumerken, dass eine Anreicherung von Allylphosphat (*S*)-**185** bei gleichzeitigem Enantiomerenüberschuss von Silan γ-(*S*)-**186**, also der bevorzugten Umwandlung von (*R*)-**185** zu γ-(*S*)-**186**, mit dem stereochemischen Reaktionsverlauf der oben beschriebenen enantioselektiven Silylierung von (*S*)-**185** im Einklang steht (vgl. Schema 3.16).

3.4 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des δ-chiralen Allylphosphats *rac*-(*E*)-194

Wir hatten über eine perfekt γ-selektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung geschützter δ-Hydroxyallylchloride berichtet, die einen Zugang zu β-hydroxylierten α-chiralen Allylsilanen mit relativer *anti*-Konfiguration ermöglicht [z.B. *rac*-(*E*)-**189**→γ-*rac*-*anti*-**190**, Gleichung 3.3].[135] Über eine (*S*,*S*)-**L12**·CuCl-vermittelte kinetische Racematspaltung des entsprechenden racemischen Allylphosphats *rac*-(*E*)-**192** planten wir nun, den Baustein der β-hydroxylierten α-chiralen Allylsilane enantioselektiv darzustellen.



rac-(*E*)-**189**

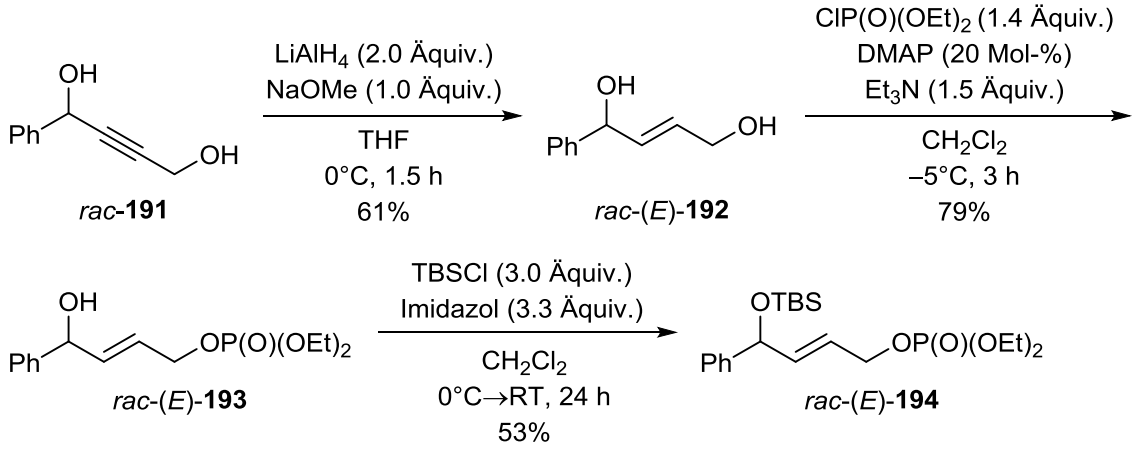
γ-*rac*-*anti*-**190**
γ:α > 99:1
dr = 94:6

Gleichung 3.3: Diastereoselektive Kupfer(I)-katalysierte Silylierung des δ-stereogenen Allylchlorids *rac*-(*E*)-**189** nach OESTREICH.

Zur Synthese des Testsubstrats wurde das in zwei Schritten aus Propargylalkohol erhaltene Diol *rac*-**191** zunächst mit $LiAlH_4$ zu *rac*-(*E*)-**192** reduziert,[135] bevor es in guter Ausbeute

[135] a) C. K. Hazra, E. Irran, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4903–4908; b) Lit. [132].

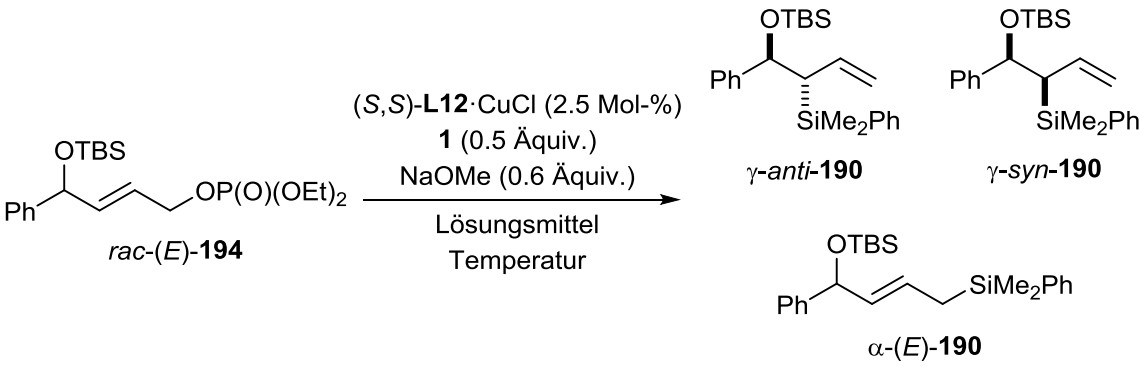
regioselektiv zu Phosphat *rac*-(*E*)-**193** umgesetzt wurde (Schema 3.18). Eine mäßig effiziente TBS-Schützung der Hydroxygruppe in δ-Position lieferte Allylphosphat *rac*-(*E*)-**194**.



Schema 3.18: Darstellung des Allylphosphats *rac*-(*E*)-**194**.

Nachdem wir uns über eine racemische Testreaktion unter Standardreaktionsbedingungen der guten Reaktivität des Substrats *rac*-(*E*)-**194** vergewissert hatten (100% Umsatz bei –78°C mit γ-*anti*:γ-*syn*:α-(*E*) = 90:8:2, nicht gezeigt), unterwarfen wir die Verbindung verschiedenen Reaktionsvorschriften zur enantioselektiven Umwandlung (Tabelle 3.5).
Bei 0°C mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel wurde weder unter Einsatz von (*S*,*S*)-**L12**·CuCl noch (*S*,*S*)-**L13**·CuCl eine Reaktion des Allylphosphats *rac*-(*E*)-**194** beobachtet (Einträge 1–2). Ein Anheben der Reaktionstemperatur und Wechsel zu Diethylether bzw. Toluol führte bei wenig Umsatz des Substrats zu einer Mischung der möglichen Regio- und Diastereoisomere γ-*anti*-**190**, γ-*syn*-**190** und α-(*E*)-**190** (Einträge 3–4). In beiden Fällen lag das zurückgewonne Substrat *rac*-(*E*)-**194** in racemischer Form vor.

Tabelle 3.5: Orientierende Experimente zur kinetischen Racematspaltung von Allylphosphat *rac*-(*E*)-**194** mittels enantioselektiver Silylierung.



Eintrag	Lösungsmittel	Temp. [°C]	Umsatz[a]	*ee* [(*E*)-**190**] [%][b]	γ-*anti*:γ-*syn*:α-(*E*)-Ratio[c]
1	CH_2Cl_2	0	<5	-	-
2	CH_2Cl_2	0	<5[d]	-	-
3	Et_2O	RT	27	*rac*	86:11:3
4	Toluol	RT	17	*rac*	63:8:29

[a] Basierend auf reisoliertem Startmaterial. [b] Bestimmt mittels HPLC an chiraler stationärer Phase (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptane:iPrOH = 98:2, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 210 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 12.2 min [(*E,ent)*-**188**], t_R = 13.3 min [(*E,ent*)-**188**]. [c] Bestimmt mittels GC-MS-Analyse und ^{1}H-NMR-Spektroskopie. [d] Die Reaktion wurde mit 2.5 Mol-% (*S*,*S*)-**L13**·CuCl durchgeführt.

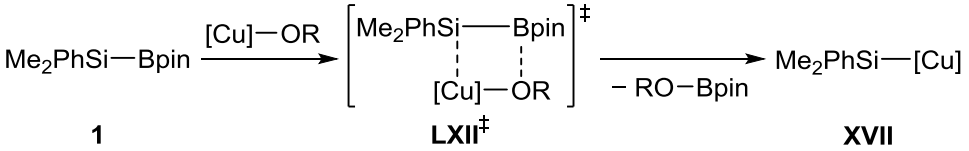
3.5 Fazit

Dieses Kapitel widmete sich der enantioselektiven Silylierung racemischer Allylphosphate durch alkoholatunterstützter Kupfer(I)-katalysierter Si–B-Bindungsaktivierung mit anschließender Übertragung der Silylgruppe. Der überwiegende Teil der Resultate beschrieb die Umsetzung eines racemischen, zyklischen Allylphosphats *rac*-**161** zu dem hoch enantiomerenangereicherten Allylsilan (*S*)-**162** unter vollständigem Substratumsatz und fast quantitativer Ausbeute. Deuteriummarkierung des allylischen Akzeptors zeigte, dass die Substitution der Phosphatabgangsgruppe durch den Silylrest hoch γ-selekiv verläuft. Dadurch ließ sich ausschließen, dass die Enantiomerenüberschüsse des erhaltenen Silans durch eine direkte Austauschreaktion in α-Position oder einer Umwandlung eines η^1-Allylkupfer(III)-Intermediats zu seinem enantiomeren Gegenstück über eine gemeinsame η^3-Allyl-Spezies entstehen. Anhand von matched/mismatched-Kombinationen von Substrat- und Katalysatorenantiomer konnte abgeleitet werden, dass je nach Absolutkonfiguration des Allylphosphats die diastereofaciale Selektiviät der Reaktion zwischen einer *syn*- und *anti*-Substitution wechselt. Zwei mechanistisch unterschiedliche Reaktionspfade führen somit zur gleichen Absolutkonfiguration des Produkts und

qualifizieren diesen Prozess nach SAWAMURAs Definition als eine direkte enantiokonvergente Transformation (DET). An dieser Stelle sei angemerkt, dass dieses Phänomen interessanterweise bisher nur für zyklische allylische Elektrophile beschrieben ist und diese Arbeit zur Silicium–Kohlenstoff-Bindungsknüpfung fügt sich in den Trend ein. Eine Erweiterung der Substratbreit durch ein Übertragen der Reaktionsvorschrift auf einen siebengliedrigen Akzeptor war nicht erfolgreich. Erste orientierende Studien zur enantioselektiven Silylierung racemischer linearer Allylphosphate oder eines Propargylphosphats verliefen unselektiv und deuten insgesamt an, dass eine auf MCQUADEs Katalysatoren basierende Reaktionsvorschrift ungeeignet für dieses Problem ist.

4 ZUSAMMENFASSUNG

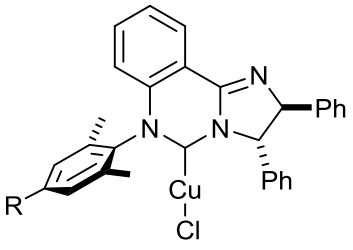
Die Transmetallierung der Silyluntereinheit von SUGINOMEs Silylboronsäureester **1** mittels σ-Bindungsmetathese (**LXII**‡) an Kupfer(I)-Alkoholat-Komplexen ermöglicht die katalytische Erzeugung Kupfer(I)-gebundener Siliciumnukleophile **XVII**, die unter Silicium–Kohlenstoff-Bindungsknüpfung auf ausgewählte Elektrophile übertragen werden können (Schema 4.1).[9a]



Schema 4.1: Transmetallierung der Silyluntereinheit von SUGINOMEs Silylboronsäureester **1** mittels σ-Bindungsmetathese an Kupfer(I)-Alkoholat-Komplexen.

Unsere Arbeitsgruppe war maßgeblich an der Entwicklung dieser Methode beteiligt, die sich als Routineumsetzung in der organischen Siliciumchemie etabliert hat.[21] In einer der ersten Anwendungen gelang unserer Arbeitsgruppe die regioselektive Darstellung racemischer α-chiraler Allylsilane mittels Kupfer(I)-katalysierter S_N2'-selektiver allylischer Silylierung.[66a] Wie im Falle weiterer Anwendungsmöglichkeiten dieser Synthesemethode blieb das Problem einer enantioselektiven Reaktionsführung zunächst jedoch ungelöst. Das Ziel dieser Dissertation war die Identifizierung eines geeigneten chiralen Kupfer(I)-Komplexes als Katalysator für die asymmetrische Variante dieser Umsetzung. Auf diese Weise planten wir, α-chirale Allylsilane erstmalig ausgehend von leicht verfügbaren allylischen Akzeptoren und einem Siliciumnukleophil in enantiomerenreiner Form zugänglich zu machen. Außerdem erhofften wir und richtungweisende Aufschlüsse für die asymmetrische Silylierung weiterer Substratklassen, um so das Konzept der übergangsmetallvermittelten Transmetallierung von Si–B-Interelementverbindung auf den Bereich der asymmetrischen Katalyse zu erweitern.

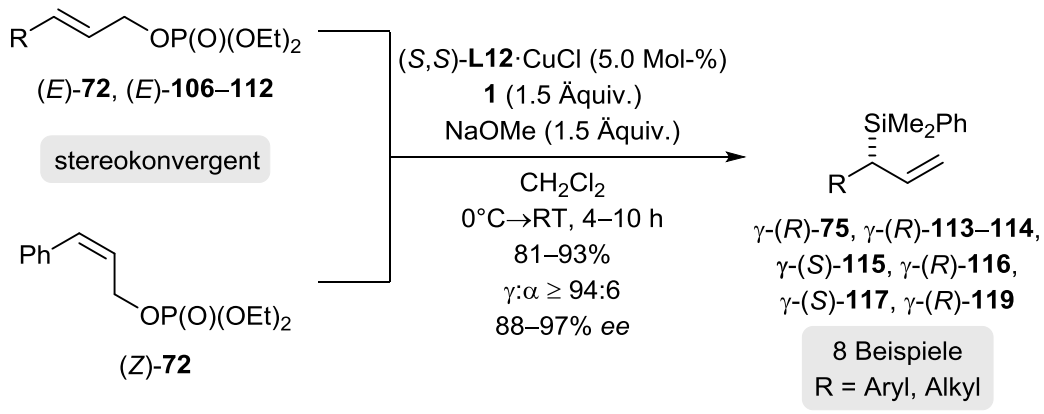
Die Schlüsselerkenntnis dieser Dissertation ist, dass die von der Arbeitsgruppe um MCQUADE[70a] entwickelten Kupfer(I)-Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl mit chiralen sechsgliedrigen NHC-Liganden in Anwesenheit von Methanolat in der Lage sind, die Si–B-Interlementbindung des Silylboronsäuresters **1** zu aktivieren und die Silylgruppe unter



(*S*,*S*)-**L12**·CuCl (R = Me)
(*S*,*S*)-**L13**·CuCl (R = *t*Bu)

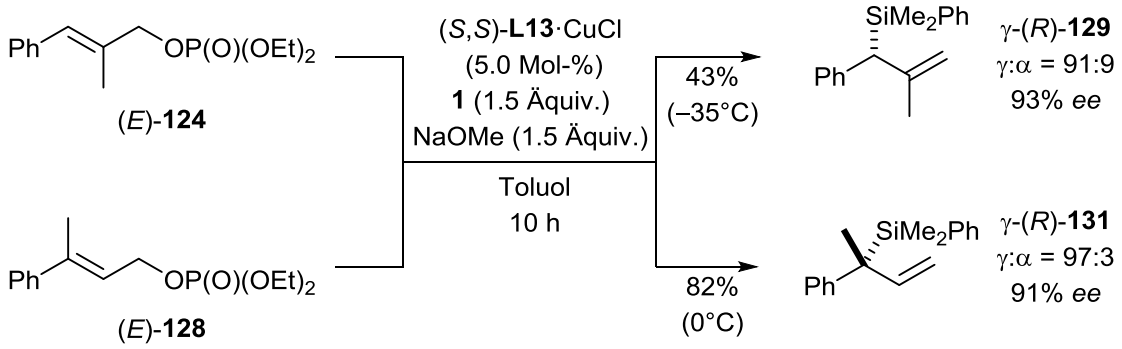
Abbildung 4.1: MCQUADEs chirale NHC–Cu^{I}-Komplexe.

Differenzierung der enantiotopen Seiten auf allylische Akzeptoren zu übertragen. Dies gelingt besonders effizient unter Einsatz des Katalysators (*S*,*S*)-**L12**·CuCl und der Verwendung *E*-konfigurierter Allylphosphate als elektrophile Reaktionspartner. Im Rahmen dieser Arbeit wurden so aryl- und alkylsubstituierten Allylphosphate bei milden Reaktionsbedingungen mit hoher Regio- und Enantioselektivität sowie in sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden α-chiralen Allylsilane überführt (Schema 4.2).



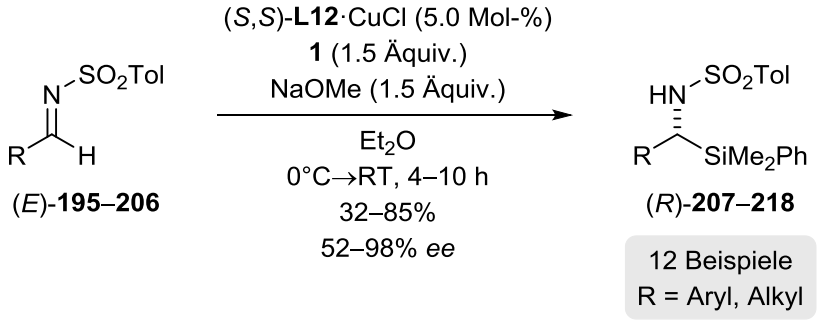
Schema 4.2: Regio- und enantioselektive Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels stereokonvergenter Kupfer(I)-katalysierter allylischer Silylierung linearer Allylphosphate.

Das *Z*-konfigurierte Substrat (*Z*)-**72** wurde ohne signifikante Einbuße an Regio- oder Enantioselektivität zum Allylsilan γ-(*R*)-**75** mit identischer Absolutkonfiguration umgesetzt. Dieser stereokonvergente Reaktionsverlauf, der bereits von MCQUADE und Mitarbeiter für die verwandte allylische Borylierung nachgewiesen wurde,[71a] erlaubt es theoretisch, Diastereomerengemische ohne weitere Aufreinigung für die asymmetrische Silylierung einzusetzen. Für die enantioselektive Übertragung des Siliciumnukleophils auf die verzweigten Allylphosphate (*E*)-**124** und (*E*)-**128** stellte sich der sterisch anspruchsvollere Katalysator (*S*;*S*)-**L13**·CuCl als leistungsfähiger heraus (Schema 4.3).



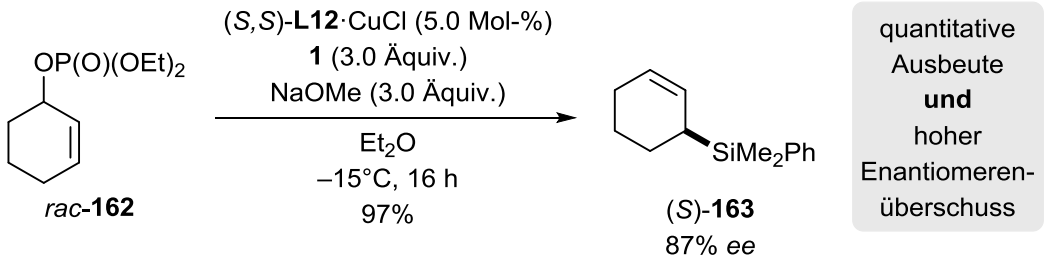
Schema 4.3: Regio- und enantioselektive Darstellung α-chiraler Allylsilane mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Silylierung verzweigter Allylphosphate.

Das ausgearbeitete katalytische System mit McQuadEs chiralem NHC–Cu^{I}-Komplex als zentralem Element ermöglichte ebenfalls die erste asymmetrische katalysatorkontrollierte 1,2-Addition eines Siliciumnukleophils an Aldimine (Schema 4.3).[99b] Unter fast identischen Reaktionsbedingungen wurden auf diese Weise die aryl- und alkylsubstituierten Tosyl-geschützten Aldimine (*E*)-**195**–**206** mit hauptsächlich sehr guter Enantioselektivität in die α-chiralen Silylamine (*R*)-**207**–**218** umgewandelt. Der erfolgreiche Einsatz der Kombination aus Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl, Siliciumpronukleophil **1** und NaOMe in einer fundamental unterschiedlichen chemischen Umsetzung verleiht dieser Methode zusätzliche Bedeutung für die moderne Siliciumchemie.



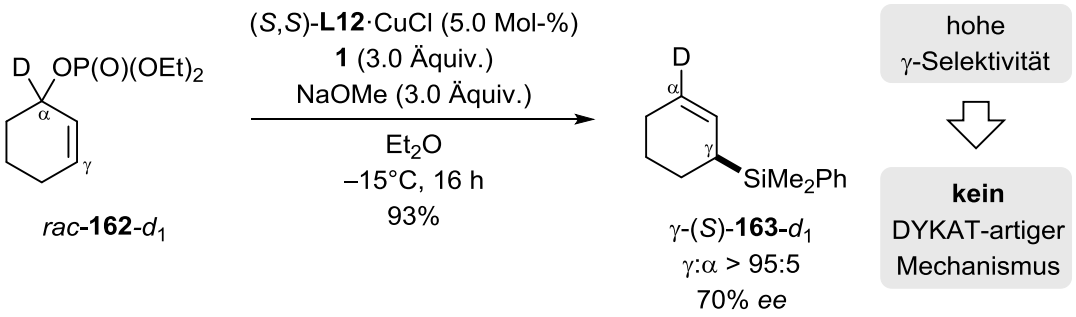
Schema 4.3: Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive 1,2-Addition eines Siliciumnukleophils an aryl- und alkylsubstituierte Aldimine.

Der zweite Teil dieser Arbeit behandelt die Anwendung der beschriebenen Silyltransferreaktion auf racemische allylische Substrate, um so den Zugang zu α-Allylsilanen mit interner Doppelbindung zu eröffnen. Dabei gelang es, vornehmlich das zyklische Allylphosphat *rac*-**162** bei vollständigem Substratumsatz und fast quantitativer Produktausbeute hochenantioselektiv in das entsprechende Allylsilan (*S*)-**163** umzuwandeln (Schema 4.4).



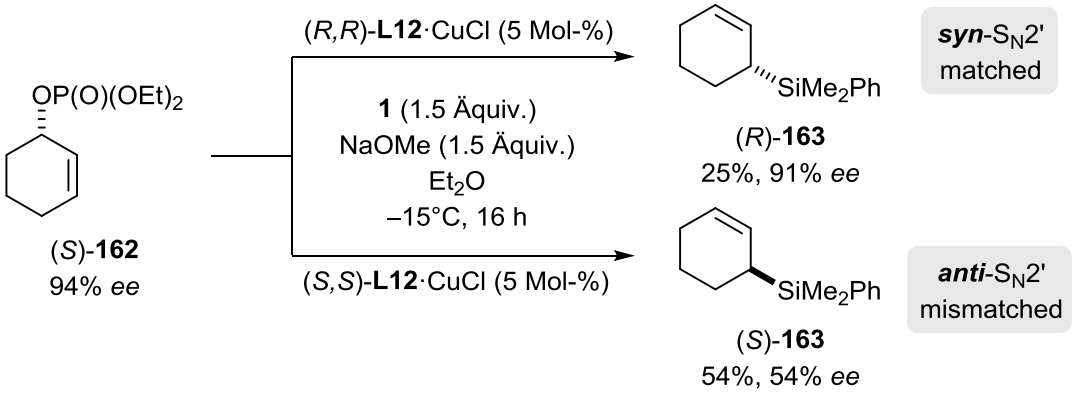
Schema 4.4: Quantitative enantioselektive Silylierung des zyklischen Allylphosphats *rac*-**162** mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Substitution mit einem Siliciumnukleophil.

Um Aufschluss darüber zu erhalten, wie beide Substratenantiomere in das identische Produktenantiomer überführt werden, und so die Reaktion in die entsprechende Kategorie der bekannten Deracemisierungsmechanismen einordnen zu können,[105] wurde zunächst über Deuterierungsexperimente die γ-selektive Natur der Silylierung nachgewiesen (Schema 4.5). Die hohe Selektivität mit der das Allylsilan γ-(*S*)-**163**-d_1 gebildet wird, schließt einen DYKAT-artigen Mechanismus, sprich die Umwandlung einer *R*-konfigurierten Allylkupfer(III)-Zwischenstufe in das *S*-konfigurierte Gegenstück mittels σ-π-σ-Isomerisierung, aus.



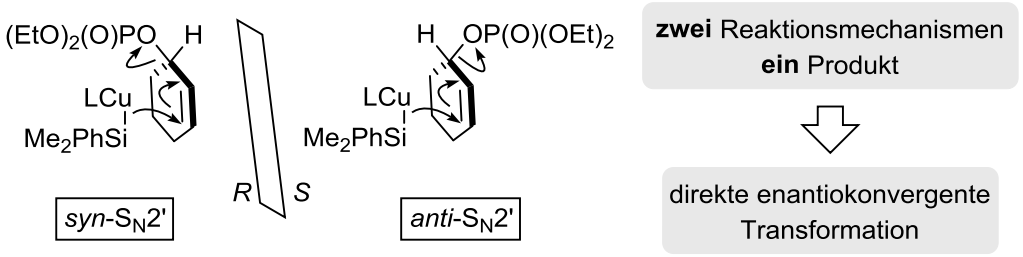
Schema 4.5: Nachweis der γ-Selektivität des Silyltransfers mittels Deuteriummarkierung des Ausgangsstoffs.

Mit dem hoch enantiomerenangereicherten Allylphosphat (*S*)-**162** und beiden Enantiomeren des Kupfer(I)-Katalysators **L12**·CuCl untersuchten wir die beiden möglichen diastereoselektiven Reaktionsverläufe unabhängig voneinander (Schema 4.6). Die Reaktion mit (*R*,*R*)-**L12**·CuCl verlief ohne Verlust der stereochemischen Information über einen *syn*-S_N2'-Mechanismus zu Allylsilan (*R*)-**163**, wohingegen Katalysator (*S*,*S*)-**L12**·CuCl weniger selektiv einen *anti*-S_N2'-Reaktionsverlauf bevorzugt.



Schema 4.6: Matched/mismatched-Experimente mit dem enantiomerenangereicherten Allylphosphat (*S*)-**162** und dem (*R*,*R*)- bzw. (*S*,*S*)-Enantiomer des Kupfer(I)-Katalysators.

Übertragen auf die asymmetrische Silylierung des racemischen Allylphosphats zogen wir den Schluss, dass je nach Absolutkonfiguration des Allylphosphatenantiomers die S_N2'-Substitution bezogen auf die Abgangsgruppe *syn*- oder *anti*-selektiv verläuft (Schema 4.7). Zwei unterschiedliche Reaktionspfade überführen folglich jeweils eines der beiden Enantiomere des Substrats in dasselbe Produktenantiomer. Solche seltenen Prozesse werden gemäß der Klassifizierung von ITO und SAWAMURA unter dem Begriff der direkten enantiokonvergenten Transformation zusammengefasst und sind erst seit Kurzem verstanden. Diese Dissertation beinhaltet das erste Beispiel einer Silicium–Kohlenstoff-Bindungsknüpfung in dieser Reaktionsklasse.



Schema 4.7: Mechanistische Erklärung der Deracemisierung des Allylphosphats *rac*-**162** durch eine direkte enantiokonvergente Transformation.

EXPERIMENTELLER TEIL

1 ALLGEMEINE ARBEITSWEISE

Alle Reaktionen wurden in zuvor im Ölpumpenvakuum ausgeheizten Glasapparaturen unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff, getrocknet mit KC-Trockenperlen® Orange) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden zur Reinigung über Nacht in ein *i*PrOH/KOH-Bad eingelegt, anschließend mit deionisiertem Wasser gespült und bei 120°C getrocknet. Nach Reaktionen mit Übergangsmetallverbindungen wurden die Glasgeräte zuvor mit Königswasser (konzentrierte wässrige HCl-Lösung und konzentrierte wässrige HNO_3-Lösung im Verhältnis 3:1) gespült. Für die Zugabe von Reagenzien und Lösungsmitteln durch Septen wurden mehrfach mit Schutzgas gespülte Einwegspritzen und -kanülen bzw. bei 120°C gelagerte Glasspritzen und Edelstahlkanülen verwendet. Feststoffe wurden im Schutzgasgegenstrom oder in Lösung zugegeben. Alle Reaktionsmischungen wurden über die gesamte Reaktionszeit mit einem Magnetrührer MR Hei-Standard der Fa. *Heidolph* durch einen Magnetrührstab gerührt. Der Magnetrührer, ausgestattet mit einem Kontaktthermometer EKT Hei-con ebenfalls der Fa. *Heidolph*, wurde auch zur Erwärmung mittels eines Silikonölbads benutzt. Tieftemperaturreaktionen wurden entweder mit einer Kältemaschine TC100E der Fa. *huber* oder in einem Aceton- bzw. Ethanol-Trockeneisbad durchgeführt. Vakuum bis zu 5 mbar wurde mit einem Vakuumsystem MZ 2C NT und bis zu 1×10^{-3} mbar mit einer Drehschieberpumpe RZ6, beide der Fa. *Vacuubrand*, erzeugt. Lösungsmittel wurden routinemäßig über einen Rotationsverdampfer Laborota 4000 der Fa. *Heidolph* entfernt.

Lösungsmittel

Diethylether (Et_2O) und Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 am Rückfluss erhitzt und abdestilliert. Tetrahydrofuran (THF) wurde über KOH abdestilliert, anschließend unter Stickstoffatmosphäre über Kalium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. *n*-Hexan wurde unter Stickstoffatmosphäre über Kalium erhitzt und abdestilliert. Toluol wurde unter Stickstoffatmosphäre über Natrium mit Benzophenon als Indikator am Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung des Indikators abdestilliert. Das für Katalysen verwendete CH_2Cl_2 wurde einem Solventsystem des Typs MB-SPS-800 der Fa. *MBraun* entnommen. Die zur Extraktion und Flashchromatographie verwendeten technischen Lösungsmittel *tert*-Butylmethylether, Cyclohexan, CH_2Cl_2, *n*-Pentan, Triethylamin (Et_3N) und Ethylacetat wurden zuvor unter vermindertem Druck destilliert. Für die Hochleistungs-flüssigchromatographie (HPLC) wurden Lösungsmittel entsprechenden Reinheitsgrades

verwendet: *n*-Heptan (Fa. *Roth*, Fa. *Aldrich*), Isopropanol (*i*PrOH, Fa. *Roth*, Fa. *Aldrich*), Acetonitril (MeCN, Fa. *Roth*, Fa. *Aldrich*) sowie doppelt deionisiertes Wasser (Fa. *Aldrich*).

Physikalische Daten

Siedepunkte wurden am Destillationskopf gemessen und sind nicht korrigiert. Bei Angabe eines Drucks wurde dieser direkt über das angeschlossene Manometer bzw. durch vorherige Druckmessung mit einem VAP5 Pirani-Manometer der Fa. *Vacuubrand* bestimmt.
Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der FA. *Stuart* bestimmt und sind nicht korrigiert.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** wurde auf Glasplatten beschichtet mit Kieselgel 60 F254 der Fa. *Merck KGaA* durchgeführt. Die Indikation der Analyten erfolgte nach verschiedenen Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht (λ = 254 nm) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (100 g), $Ce(SO_4)_2$ (4.00 g) und konzentrierte H_2SO_4 (100 mL) in H_2O (900 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $KMnO_4$ (3 g), K_2CO_3 (20 g) und KOH (0.3 g) in deionisiertem H_2O (300 mL) und anschließendes Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

$AgNO_3$-imprägniertes Kieselgel auf Glasplatten wurde wie folgt hergestellt:

Eine mit Kieselgel beschichtete Glasplatte wurde in eine lichtgeschützte, mit $AgNO_3$-Lösung (0.6M in MeCN) gefüllte DC-Entwicklungskammer gestellt und für 20 min darin belassen. Die Platte wurde in einem Trockenofen bei 120°C für 30 min getrocknet und anschließend lichtgeschützt gelagert.[136]

Als stationäre Phase für die **Flashchromatographie** wurde Kieselgel 60 der Fa. *Grace GmbH* mit einer Korngröße von 40–63 µm, 230–400 mesh, ASTM verwendet. Die Angaben im experimentellen Teil sind in der Form „(d×h, A:B = a:b, C, #n–m)“ angegeben, wobei d der Säulendurchmesser und h die Füllhöhe an stationärer Phase sind. A und B geben die

[136] Für Hintergrundinformationen zu Trennungen von Mischungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe an $AgNO_3$-imprägniertem Kieselgel siehe: C. B. Barret, M. S. J. Dallas, F. B. Padley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 580–584.

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.

$AgNO_3$-imprägniertes Kieselgel wurde wie folgt hergestellt:

Eine lichtgeschützte Suspension aus Kieselgel (50 g) und $AgNO_3$ (9.3 g) in MeCN (240 mL) wurde 30 min gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das $AgNO_3$-imprägnierte Kieselgel lichtgeschützt gelagert.

Analytische **Gaschromatographie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen wurde mit einem Gaschromatographen des Typs 7820A GC der Fa. *Agilent* ausgestattet mit einer Quarzkapillarsäule des Typs 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 wurden folgende Methoden verwendet: Trägergas: N_2, Injektortemperatur: 250°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 1.7 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.
Analytische Trennungen mittels **Hochleistungsflüssigkeitschromatographie** (HPLC) wurden an den Geräten Infinity 1200 und Infinity 1290 der Fa. *Agilent Technologies* durchgeführt. Als chirale stationäre Phase wurde die Säulen Daicel Chiralcel OJ-RH, OD-RH und AD-RH (Reversed Phase) sowie OJ-H, OD-H und AD-H (Normal Phase) eingesetzt.

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 $CDCl_3$ (Fa. *Eurisotop*), DMSO-d_6 (Fa. *Eurisotop*) und CD_2Cl_2 (Fa. *Sigma-Aldrich*). Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^{1}H-NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im $CDCl_3$ enthaltenen $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm), des im DMSO-d_6 enthaltenen DMSO-d_5 (δ = 2.50 ppm) und des im CD_2Cl_2 enthaltenen $CDHCl_2$ (δ = 5.32 ppm) kalibriert. Die ^{13}C-NMR-Spektren sind auf die Resonanz des $CDCl_3$ (δ = 77.16 ppm), DMSO-d_6 (δ = 39.52 ppm) und CD_2Cl_2 (δ = 53.84 ppm) kalibriert.[137] Alle anderen Kerne wurden relativ zur Resonanzlinie von Tetramethylsilan im ^{1}H-NMR-Spektrum mit Hilfe der normierten Skala für chemische Verschiebungen (unified chemical shift scale)

[137] 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.

geräteintern referenziert. Dieses Verfahren entspricht der IUPAC-Empfehlung von 2001.[138] ^{29}Si-DEPT-Messungen wurden auf folgende Kopplungskonstante optimiert: $^{2}J_{Si,H}$ bzw. $^{3}J_{Si,H}$ = 7.0 Hz. Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett) und m_c (zentrosymmetrisches Multiplett), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Steht ein „br“ vor einer dieser Bezeichnungen, handelt es sich um ein breites Signal. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Zuweisung der Signale bezieht sich auf die Bezifferung der Strukturen in den Abbildungen und wurde durch Korrelationsspektren wie ^{1}H,^{1}H-COSY, ^{1}H,^{1}H-NOESY, ^{1}H,^{13}C-HMQC (oder auch ^{1}H,^{13}C-HSQC), ^{1}H,^{13}C-HMBC und ^{1}H,^{29}Si-HMQC unterstützt. Alle NMR-Experimente (außer ^{1}H-NMR) wurden Wasserstoff-entkoppelt durchgeführt. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit einem Stern (*) gekennzeichnet und können untereinander vertauscht werden. Diastereotope Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome wurden mit „A“ und „B“ bezeichnet, wobei „A“ für das hochfeldverschobene und „B“ für das tieffeldverschobene Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatom steht. Die Bezeichnungen „*E*“ und „*Z*“ bei Kopplungskonstanten für diastereotope Wasserstoffatome an einfachsubstituierten Doppelbindungen beziehen sich auf die Geometrie relativ zum Kopplungspartner. Die Signale einfach bzw. symmetrisch substituierter aromatischer Wasserstoffatome wurden, falls möglich, als Signale erster Ordnung ohne die Beachtung von Effekten höherer Ordnung ausgewertet. Die Bezeichnung „Ar“ bezieht sich auf nicht näher zugeordnete Wasserstoffatome 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. Zur Bestimmung des Substratumsatzes und/oder chemischen Ausbeuten mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie wurde die Relaxationszeit auf 32 s erhöht und eine bekannte Menge Durol als interner Standard verwendet.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Analysen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie*, *Technische 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* gemessen. Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist bei der Beschreibung

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

der Experimente angegeben. GC-MS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs 5975C der Fa. *Agilent Technologies* mit Elektronenstoßionisation (EI) durchgeführt. Die GC-Einheit ist mit einer Quarzkapillarsäule des Typs HP-5MS der Fa. *Agilent Technologies* (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0.25 mm; Filmdicke der kovalent gebundenen stationären Phase: 0.25 µm) ausgestattet. Zur Analyse wurde folgende Methode verwendet: Trägergas: He, Injektortemperatur: 300°C, Detektortemperatur: 300°C, Fließrate: 0.8 mL/min, Starttemperatur: 40°C, Heizrate: 10°C/min, Endtemperatur: 280°C für 10 min.

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 charakteristischen Banden der entsprechenden Verbindung in Wellenzahlen [cm^{-1}], wobei für die Angabe der Bandenintensität die Abkürzungen w (schwach), m (mittel) und s (stark) verwendet wurden. Steht ein „br“ vor einer dieser Bezeichnungen, handelt es sich um ein breites Signal.

Drehwerte

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

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

Hier ist λ die Wellenlänge in [nm], ϑ die Messtemperatur in [°C], [α] der am Polarimeter ermittelte Drehwert, c die Konzentration in [g/100 mL] und d die Länge der Messküvette in [dm]. Die Verwendung der Natrium-D-Linie (λ = 589 nm) als Lichtquelle ist mit „$_D$“ gekennzeichnet.

Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen, Diastereomerenverhältnissen und Abschätzung des Deuterierungsgrades

Enantiomerenüberschüsse (*ee*) wurden mittels HPLC an chiraler stationärer Phase bestimmt. Die Diasteromerenverhältnisse (dr) wurden durch Integration geeigneter, basisliniengetrennter Signale in den ^{1}H-NMR-Spektren oder gaschromatographisch an achiraler stationärer Phase ermittelt. Die jeweilige Methode ist im experimentellen Teil genannt. Der Deuterierungsgrad von Deuterium-haltigen Verbindungen wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie abgeschätzt und war immer >95%.

Software

Die Aufnahme und Auswertung von GC-Daten erfolgte mit dem Programm EZChrom Elite Compact der Fa. *Agilent*. NMR-Daten wurden mit Topspin 3.1 der Fa. *Bruker* ausgewertet. Für die Erstellung und Analyse der GC-MS-Daten diente Enhanced ChemStation 02.02.1431 der Fa. *Agilent Technologies*. Für die Erstellung und Analyse der HPLC-Daten diente Chemstation for LC 3D Systems B.04.03 der Fa. *Agilent Technologies*. Das Programm Mass++ 2.4.0 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 Microlab und Agilent Resolutions Pro 5.2.0 der Fa. *Agilent Technologies* verwendet. Die Erstellung von Schemata für die vorliegende Dissertation erfolgte mit dem Programm ChemBioDraw 14.0.0.117 der Fa. *CambridgeSoft*.

Reagenzien

Acetylchlorid	eigene Abfüllung
Aluminium(III)-chlorid	Fa. *Fluka*
Ammoniumtetrafluoroborat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Benzaldehyd	Fa. *Sigma-Aldrich*
2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtalen (*rac*-BINAP)	Fa. *Alfa Aesar*
BODE Katalysator 2	Fa. *Sigma-Aldrich*
Boran·THF Komplex (1.0M in THF)	Fa. *Sigma-Aldrich*
Bortrifluoriddiethyletherat	Fa. *Alfa Aesar*
2-Brombiphenyl	Fa. *Sigma-Aldrich*
2-Brommesitylen	Fa. *Alfa Aesar*
4-*tert*-Butyl-2,6-dimethylanilin	Fa. *Maybridge*
Cer(III)-chloridheptahydrat	Fa. *Acros Organics*
Chlor-*tert*-butyldimethylsilan	Fa. *ABCR*
Chlordimethylphenylsilan	Fa. *ABCR*
N-Chlorsuccinimid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Chlortrimethylsilan	Fa. *Sigma-Aldrich*
(*E*)-Cinnamylchlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Cyclohept-2-en-1-on	Fa. *Sigma-Aldrich*
Diisobutylaluminiumhydrid (in *n*-Hexan)	eigene Abfüllung

4-Dimethylaminopyridin	eigene Abfüllung
N,*N*-Dimethylformamid	Fa. *ABCR*
Dimethylsulfid	Fa. *Sigma-Aldrich*
(*R*,*R*)-1,2-Diphenylethylendiamin (>98% *ee*)	Fa. *ABCR*
(*S*,*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin (>99% *ee*)	Fa. *ABCR*
Durol	Fa. *Sigma-Aldrich*
Ethyldiisopropylamin	Fa. *Sigma-Aldrich*
2-**F**luorbenzamid	Fa. *ABCR*
Hydrozimtaldehyd	Fa. *Sigma-Aldrich*
Imidazol	Fa. *Acros Organics*
Kalium-*tert*-butanolat	eigene Herstellung
Kalium-*tert*-butanolat (1.0M in THF)	Fa. *Sigma-Aldrich*
Kupfer(I)-chlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Kupfer(I)-cyanid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Lithiumamid	eigene Abfüllung
Lithiumaluminiumdeuterid	Fa. *ABCR*
Lithiumaluminiumhydrid	eigene Abfüllung
Lithiumdraht (1 Gew.-% Na)	Fa. *Sigma-Aldrich*
Mesitylen	Fa. *Sigma-Aldrich*
Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid (60 Gew.-% in Toluol)	Fa. *Sigma-Aldrich*
Natrium-*tert*-butanolat	eigene Herstellung
Natriumhydroxid	eigene Abfüllung
Natriummethanolat	eigene Herstellung
Palladium(II)-acetat	Fa. *Fluka*
Phosphorsäurediethylesterchlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
1-Propinylmagnesiumbromid (0.5M in THF)	Fa. *Sigma-Aldrich*

Pyridin	Fa. *Fluka*
Pyridiniumdichromat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Silber(I)-nitrat	Fa. *ABCR*
4,4,5,5-**T**etramethyl-1,3,2-dioxaborolan	Fa. *Sigma-Aldrich*
Thionylchlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Titan(IV)-chlorid	Fa. *Sigma-Aldrich*
Triethylamin	Fa. *Sigma-Aldrich*
2,4,6-Trimethylanilin	Fa. *Sigma-Aldrich*
Triethylorthoformiat	Fa. *Sigma-Aldrich*
Triethyloxoniumtetrafluoroborat (1.0M in CH_2Cl_2)	Fa. *Alfa Aesar*
Wasserstoffperoxid (30 Gew.-% in H_2O)	eigene Abfüllung
(*E*)-**Z**imtaldehyd	Fa. *ABCR*
(*E*)-Zimtalkohol	Fa. *Sigma-Aldrich*

Literaturbekannte Synthesevorschriften und Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt:

(4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-1,3-bis((*R*)-1-phenylethyl)-4,5-dihydro-*1H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat [(S,S)-**L14**$^+$$BF_4^-$; hergestellt von F. TAPPE),[139] *rac*-Diphenylethylendiamin (*rac*-**79**),[140] (*Z*)-3-Phenylprop-2-en-1-ol [(*Z*)-**89**],[79] (*E*)-3-(3-Methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol [(*E*)-**99**],[79] (*E*)-3-[4-(Trifluormethyl)phenyl]prop-2-en-1-ol [(*E*)-**100**],[79] (*E*)-5-Phenylpent-2-en-1-ol [(*E*)-**101**],[141] (*E*)-3-Cyclohexylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**102**; hergestellt von D. VYAS],[142] (*E*)-4-Methylpent-2-en-1-ol [(*E*)-**103**; hergestellt von D. VYAS],[141] (*E*)-4,4-Dimethylpent-2-en-1-ol [(*E*)-**104**; hergestellt von D. VYAS],[142] (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**123**],[89] (*E*)-4-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]but-2-en-1-ol [(*E*)-**105**],[85] (*E*)-3-Phenylbut-2-en-1-ol [(*E*)-

[139] A. Alexakis, C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 345–348.

[140] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 22–27.

[141] Für eine Synthesevorschrift siehe: a) Lit. [79]; volle spektroskopische Charakterisierung: b) A. B. Charette, C. Molinaro, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12168–12175.

[142] Für eine Synthesevorschrift siehe: a) Lit. [79]; volle spektroskopische Charakterisierung: b) P. Tosatti, J. Horn, A. J. Campbell, D. House, A. Nelson, S. P. Marsden, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3153–3157.

127],[143] *rac*-Cyclohex-2-en-1-ol (*rac*-**166**),[115] (*S*)-Cyclohex-2-en-1-ol [(*S*)-**166**],[119] *rac*-1-Deuterocyclohex-2-en-1-ol (*rac*-**166**-d_1),[115] *rac*-Cyclohex-2-en-1-ylmethylcarbonat (*rac*-**159**),[144] *rac*-Cyclohex-2-en-1-ylacetat (*rac*-**158**),[145] *rac*-Cyclohex-2-en-1-ylchlorid (*rac*-**161**),[146] *rac*-*cis*-5-Methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac*-*cis*-**170**),[117b] *rac*-*trans*-5-Methylcyclohex-2-en-1-yl-benzoat (*rac*-*trans*-**173**),[117b] *rac*-4-Phenylbut-3-in-2-ol (*rac*-**188**),[132] *rac*-(*E*)-1-Phenylbut-2-en-1,4-diol [(*E*)-**190**].[132]

Racemische Referenzproben aller allylischen und allenylischen Silane für die HPLC wurden aus den entsprechenden Allyl- und Propargylphosphaten nach Vorschriften dieses Labors hergestellt.[67,132] Die analytischen Daten dieser Proben wurden zum Teil zur Zuordnung der NMR-Signale herangezogen.

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 zwangsläufig der Nummerierung in der Nomenklatur.

[143] HORNER-WADSWORTH-EMMONS Olefinierung: a) Lit. [90]; DIBAL–H Reduktion: b) Lit. [91].

[144] T. R. Ramadhar, J.-i. Kawakami, A. J. Lough, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4446–4449.

[145] X. Qian, A. Auffrant, A. Felouat, C. Gosmini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10402–10405.

[146] P. Renaud, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3745–3752.

2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN

Die Substrat- und Lösungsmittelmengen für die Durchführung der Reaktionen sind den einzelnen Reaktionsvorschriften zu entnehmen. In Ausnahmefällen wurde von den allgemeinen Arbeitsvorschriften geringfügig abgewichen.

2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Darstellung der chiralen sechsgliedrigen N-heterozyklischen Carben–Kupfer(I)-chlorid-Komplexe

2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen Aminoimidazoline (AAV 1.1)

Nach einer Vorschrift von MCQUADE und Mitarbeitern[70a] werden das entsprechende Anilinderivat (1.1 Äquiv.) sowie das fluorbenzamidabgeleitete Imidazolin (1.0 Äquiv.) vorgelegt und in THF (20 mL) gelöst. $LiNH_2$ (2.5 Äquiv.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich die Lösung braun verfärbt und Ammoniakgas entweicht. Die Lösung wird für 16 h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt. Die nun rot gefärbte organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Aufreinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel liefert die entsprechenden Zyklisierungsvorläufer in Form eines Schaums.

2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen Carbenvorläufer unter Verwendung von Triethylorthoformiat (AAV 1.2)

In Anlehnung an eine Vorschrift von MCQUADE und Mitarbeitern[70a] wird der imidazolinbasierte Zyklisierungsvorläufer (1.0 Äquiv.) in einen unverschlossenen Rundkolben vorgelegt und in Triethylorthoformiat gelöst. NH_4BF_4 (1.2 Äquiv.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich alle Feststoffe lösen. Die Lösung wird für 16 h bei gleichbleibender Temperatur gerührt, wobei ein voluminöser Feststoff ausfällt. Die Suspension wird nach Erkalten mit Et_2O (4 mL) versetzt. Der Feststoff wird abfiltriert und mit Et_2O gewaschen. Um weiteres Rohprodukt zu erhalten, wird die

Mutterlauge am Rotationsverdampfer eingeengt und erneut für 18 h auf 80°C erhitzt, wobei erneut Feststoff ausfällt. Der Feststoff wird aus Ethylacetat umkristallisiert, abfiltriert und mit Et_2O gewaschen.

2.1.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der chiralen N-heterozyklischen Kupfer(I)chlorid-Komplexe unter Verwendung von KO*t*Bu (AAV 1.3)

Nach einer Vorschrift von MCQUADE und Mitarbeitern[70a] werden in einem ausgeheizten Schlenkkolben der entsprechende Carbenvorläufer (1.0 Äquiv.) und CuCl (1.1 Äquiv.) vorgelegt und der Schlenkkolben für 1 h evakuiert. Die Feststoffe werden in THF (1 mL) suspendiert und das Gemisch auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird KO*t*Bu (1M in THF, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft, wobei sich die Mischung bei jedem Tropfen kurzzeitig blau verfärbt. Nach vollständiger Zugabe der Base hält die Blaufärbung für ca. 10 Sekunden an, bevor sich das Reaktionsgemisch braun verfärbt. Das Gemisch wird 15 min bei 0°C gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel aufgereinigt und das Produkt als gelber Feststoff isoliert.

2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Allylphosphaten (AAV 2)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird ein Gemisch aus dem entsprechenden Allylalkohol (1.0 Äquiv.), Et_3N (1.5 Äquiv.) und DMAP (0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (0.1–0.2M) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildet sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wird die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 ×) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt. Das entsprechende Allylphosphat wird als farbloses Öl erhalten.

2.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung

2.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur regio- und enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung prochiraler Allylphosphate (AAV 3.1)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird der angegebene MCQUADE-Katalysator (5 Mol-%) vorgelegt und im entsprechenden Lösungsmittel (0.05–0.1M) gelöst. Die Lösung wird auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und nacheinander mit NaOMe (1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 1.5 Äquiv.) und dem angegebenen Allylphosphat (1.0 Äquiv.) versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wird bei der angegebenen Temperatur gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots). Die Reaktionslösung wird mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wird mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden möglichen Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel gereinigt. Das angegebene Produkt wird als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wird mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

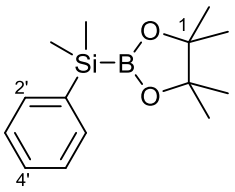
2.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur enantioselektiven Kupfer(I)-katalysierten allylischen Silylierung racemischer zyklischer Allylphosphate (AAV 3.2)

In einem ausgeheizten Schlenkkolben wird der angegebene MCQUADE-Katalysator (5 Mol-%) vorgelegt, Durol als interner Standard hinzugefügt und beide Feststoffe in dem entsprechenden Lösungsmittel gelöst. Die Lösung wird auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht und nacheinander mit den angegebenen Mengen an NaOMe, Allylphosphat und $Me_2PhSiBpin$ versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wird bei der angegebenen Reaktionstemperatur gerührt bis kein weiterer Reaktionsfortschritt beobachtet wird (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots). Die Reaktionsmischung wird mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel werden unter vermindertem Druck entfernt. Der Substratumsatz, die Produktausbeute und etwaige Isotopomeren- und Diastereoisomeren-verhältnisse werden mittels ^{1}H- bzw. ^{2}H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Lösungsmittel wird erneut entfernt. Nach Filtration des Rückstandes über Kieselgel mit Cyclohexan wird der Enantiomerenüberschuss mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

3 BESCHREIBUNG DER EXPERIMENTE

3.1 Darstellung von Reagenzien und Substratvorläufern

3.1.1 Darstellung des Silylboronsäureesters 1



1
$C_{14}H_{23}BO_2Si$
M = 262.23 g/mol

Nach einer abgewandelten Vorschrift von SUGINOME und Mitarbeitern[10b] wurde Lithiumdraht (1.0 Gew.-% Na, 1.5 g, 21 mmol, 6.0 Äquiv.) in einen mit *n*-Pentan (20 mL) gefüllten Schlenkkolben geschnitten (ca. 4 mm lange Stücke) und mit *n*-Pentan (20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgenommen und das Lithium in THF (20 mL) aufgenommen. Chlorotrimethylsilan (0.54 mL, 4.2 mmol, 0.20 Äquiv.) wurde zugetropft und die Mischung für 10 min in einem Ultraschallbad belassen. Das Lösungsmittel wurde abgenommen und das aktivierte Lithium mit THF (2 × 15 mL) gewaschen, bevor es für die Reaktion erneut in THF (20 mL) aufgenommen wurde. Anschließend wurde das Gemisch auf –12°C gekühlt, mit Chlorodimethylphenylsilan (5.9 mL, 33 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt und für 16 h bei dieser Temperatur in einem Ultraschallbad belassen. Die tiefrote Lösung wurde abgenommen und über 30 min mittels Tropftrichter zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (9.6 mL, 66 mmol, 2.0 Äquiv.) in *n*-Hexan (20 mL) getropft. Die rötliche Suspension wurde für weitere 18 h gerührt, wobei sie sich weitgehend entfärbte. Die Lösungsmittel wurden bei 50°C unter vermindertem Druck (300→150 mbar) in einen mit einem Trockeneisbad gekühlten Schlenkkolben kondensiert. Der Rückstand wurde bei ca. 200°C (Heißluftpistole) im Vakuum (ca. 1 mbar) über eine Kondensationsbrücke in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben umkondensiert und anschließend im Hochvakuum destilliert. Die Titelverbindung **1** (6.0 g, 69%) wurde als farbloses Öl erhalten.

Sdp.: 85°C (5.9×10^{-1} mbar); Lit.:[10a] 82–85°C (1.0×10^{-1} mbar).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.34 (s, 6H, SiCH_3), 1.26 (s, 12H, H-2), 7.31–7.39 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.57–7.63 (m, 2H, H-3').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.0 (SiCH$_3$), 25.1 (C-2), 83.5 (C-1), 127.8 (C-2'), 128.7 (C-4'), 134.3 (C-3'), 139.3 (C-1').

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 34.8.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.2.

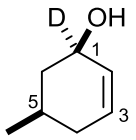
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 661 (m), 696 (s), 729 (s), 765 (m), 783 (m), 959 (m), 1106 (s), 1135 (s), 1240 (s), 1274 (m), 1371 (m), 1427 (w), 2977 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{23}BNaO_2Si$ $[M+Na]^+$:	ber.	285.1453
	gef.	285.1449

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[10a]

3.1.2 Darstellung der Allylalkohole *rac*-*cis*-170-d_1, *rac*-*trans*-170, *rac*-175, *rac*-(*E*)-182 und *rac*-(*E*)-191

3.1.2.1 *rac*-*cis*-1-Deutero-5-methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac*-*cis*-**170**-d_1)



rac-*cis*-**170**-d_1
$C_7H_{11}DO$
M = 113.18 g/mol

$LiAlD_4$ (0.17 g, 4.1 mmol, 0.50 Äquiv.) wurde in Et_2O (20 mL) suspendiert und das Gemisch anschließend auf –78°C gekühlt. *rac*-5-Methylcyclohex-2-en-1-on (*rac*-**169**, 0.90 g, 8.2 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde tropfenweise hinzugefügt und die Reaktionsmischung für 1 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (dünnschichtchromatographische Bestimmung) wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt, mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (15 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase anschließend mit Et_2O (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die

Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelverbindung *rac*-*cis*-**170**-d_1 (0.72 g, 78%, dr = 96:4) bedurfte keiner weiteren Aufreinigung und wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.31 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 65:35).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.97 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 6.7 Hz, 3H, CH_3), 1.09–1.15 (m, 1H, H-6A), 1.58–1.66 (m, 2H, O*H*, H-4A), 1.68–1.78 (m, 1H, H-5), 1.99–2.06 (m, 2H, H-4B, H-6B), 5.61–5.66 (m, 1H, H-2), 5.73 (ddd, $^3J_{3,2}$ = 10.4 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 5.0 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 2.0 Hz, 1H, H-3).

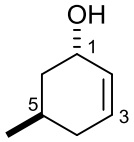
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 22.1 (*C*H_3), 28.3 (C-5), 33.9 (C-4), 41.5 (C-6), 67.8 (t, $^1J_{1,D}$ = 22.6 Hz, C-1), 129.0 (C-3), 131.1 (C-2).

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 667 (m), 720 (m), 880 (m), 942 (m), 1043 (s), 1084 (m), 1107 (m), 1279 (w), 1374 (w), 1454 (w), 2114 (w), 2829 (w), 2873 (w), 2906 (w), 2950 (w), 3025 (w), 3312 (br w).

APCI-MS für $C_7H_{12}DO$ $[M+H]^+$:	ber.	114.1029
	gef.	114.1024

3.1.2.2 *rac*-*trans*-5-Methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac*-*trans*-**170**)



rac-*trans*-**170**
$C_7H_{12}O$
M = 112.17 g/mol

$LiAlH_4$ (31 mg, 0.83 mmol, 0.50 Äquiv.) wurde in Et_2O (10 mL) suspendiert und das Gemisch anschließend auf 0°C gekühlt. *rac*-*trans*-5-Methylcyclohex-2-enyl-benzoat (*rac*-*trans*-**175**, 360 mg, 1.66 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zugesetzt und das Gemisch für 3 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (dünnschichtchromatographische Analyse) wurde die Mischung mit

gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde eine chromatographisch nicht trennbare Mischung aus Benzylalkohol und der Titelverbindung *rac-trans*-**170** erhalten. Um eine chromatographische Trennung zu erleichern wurde in Anlehnung an eine Vorschrift der Arbeitsgruppe um YAMAMOTO[147] der Alkohol zum entsprechenden Acetat umgesetzt. Dafür wurden zwei Drittel der erhaltenen Mischung (227 mg, 1.15 mmol Benzylalkohol, 941 µmol *rac-trans*-**170**) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst, mit $Et(iPr)_2N$ (0.40 mL, 2.3 mmol) versetzt und bei –78°C Acetylchlorid (86 µL, 1.2 mmol) zugetropft. Nach vollständigem Umsatz des Benzylalkohols (Bestimmung mittels Gaschromatographie) wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und wässrige HCl-Lösung (2M, 4 mL) zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (2 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Aufreinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 10 cm, *n*-Pentan:Et_2O = 70:30, 10 mL, #19–27) lieferte die Titelverbindung *rac-trans*-**170** [82 mg, 66% (bezogen auf zwei Drittel der Stoffmenge des Benzoats *rac-trans*-**173**)] als farblose Flüssigkeit.

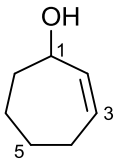
R_f = 0.25 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.98 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 6.6 Hz, 3H, CH_3), 1.36–1.43 (m, 1H, H-6A), 1.53 (br s, 1H O*H*), 1.55–1.63 (m, 1H, H-4A), 1.77–1.82 (m, 1H, H-6B), 1.82–1.92 (m, 1H, H-5), 2.09–2.16 (m, 1H, H-4B), 4.16–4.20 (m, 1H, H-1), 5.78–5.83 (m, 1H, H-2), 5.87 (ddd, $^3J_{3,2}$ = 9.9 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 5.2 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 2.4 Hz, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 21.7 (*C*H_3), 23.6 (C-5), 34.0 (C-4), 39.8 (C-6), 64.7 (C-1), 128.3 (C-2), 132.0 (C-3).

[147] K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3791–3793.

3.1.2.3 *rac*-Cyclohept-2-en-1-ol (*rac*-**175**)



rac-**175**
$C_7H_{12}O$
M = 112.17 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von LUCHE[123] wurde $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ (1.69 g, 4.54 mmol, 1.00 Äquiv.) in MeOH (12 mL) gelöst und anschließend mit Cyclohept-2-en-1-on (**4**, 0.51 mL, 4.5 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt, $NaBH_4$ (175 mg, 4.54 mmol, 1.00 Äquiv.) portionsweise hinzugegeben (sehr starke Gasentwicklung!) und für 5 min gerührt. Nach vollständigem Umsatz (dünnschichtchromatographische Analyse) wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (20 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 15 cm, *n*-Pentan:Et_2O = 2:1, 15 mL, #12–18) aufgereinigt. Die Titelverbindung *rac*-**175** (405 mg, 80%) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.26 (*n*-Pentan:Et_2O = 2:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.32–1.40 (m, 1H, H-5A), 1.53 (br s, 1H, O*H*), 1.55–1.72 (m, 3H, H-5B, H-6A, H-7A), 1.83–1.88 (m, 1H, H-6B)*, 1.89–1.96 (m, 1H, H-7B)*, 1.99–2.07 (m, 1H, H-4A), 2.14–2.17 (m, 1H, H-4B), 4.35–4.44 (m, 1H, H-1), 5.70–5.78 (m, 2H, H-2, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 26.9 (C-5), 26.9 (C-6)*, 28.8 (C-4), 36.9 (C-7)*, 72.3 (C-1), 130.3 (C-2)**, 138.0 (C-3)**.

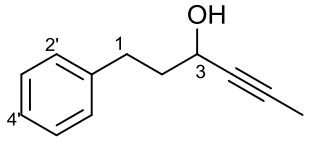
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 745 (s), 785 (m), 824 (m), 1025 (s), 1265 (w), 1443 (m), 1650 (w), 2850 (m), 2919 (s), 3022 (w), 3321 (br m).

EI-MS für $C_7H_{12}O$ $[M]^+$:	ber.	112.0883
	gef.	112.0880

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[148]

3.1.2.4 Synthese des Allylalkohols *rac*-(*E*)-**182**

3.1.2.4.1 *rac*-1-Phenylhex-4-in-3-ol (*rac*-**181**)



rac-**181**
$C_{12}H_{14}O$
M = 174.24 g/mol

Nach einer abgewandelten Synthesevorschrift von PACHECO und GOUVERNEUR[149] wurde Hydrozimtaldehyd (**94**, 90% Reinheitsgrad, 1.96 mL, 14.9 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (15 mL) gelöst und auf –78°C gekühlt. 1-Propinylmagnesiumbromid (0.5M in THF, 32.8 mL, 16.4 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde über 30 min mittels Spritzenpumpe zugetropft und anschließend 1 h bei –78°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2.5 h gerührt. Es wurde Wasser (40 mL) und wässrige HCl-Lösung (2M, 20 mL) zugesetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (2 × 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger HCl-Lösung (2M, 20 mL), gesättigter wässriger $NaHCO_3$-Lösung (20 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 85:15→50:50, 50 mL, #24–35) aufgereinigt.[150] Die Titelverbindung *rac*-**181** (1.41 g, 53%) wurde als gelbes Öl erhalten.

R_f = 0.29 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.74 (br s, 1H, O*H*), 1.87 (d, $^5J_{6,3}$ = 2.1 Hz, 3H, H-6), 1.99 (m, 2H, H-2), 2.79 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, H-1), 4.34 (tq, $^3J_{3,2}$ = 6.5 Hz, $^5J_{3,6}$ = 2.1 Hz, 1H, H-3), 7.17–7.24 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.25–7.32 (m, 2H, H-3').

---

[148] N. Becker, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3857–3858.

[149] M. C. Pacheco, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1267–1270.

[150] Die Verunreinigungen des kommerziell erhältlichen Hydrozimtaldehyds erschwerten die chromatographische Aufreinigung des Propargylalkohols *rac*-**181** erheblich.

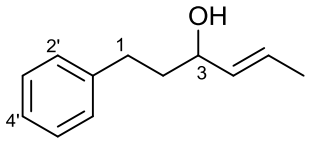
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 3.7 (C-6), 31.6 (C-1), 39.7 (C-2), 62.2 (C-3), 80.3 (C-4), 81.6 (C-5), 126.1 (C-4'), 128.5 (C-2')*, 128.6 (C-3')*, 141.6 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 748 (m), 913 (w), 1010 (m), 1452 (m), 1494 (m), 1602 (w), 2857 (w), 2918 (w), 3025 (w), 3325 (br w).

EI-MS für $C_{12}H_{14}O$ $[M]^+$:	ber.	174.1039
	gef.	174.1042

Die analytischen Daten stimmen mt den Literaturangaben überein.[149]

3.1.2.4.2 *rac*-(*E)*-1-Phenylhex-4-en-3-ol [*rac*-(*E*)-**182**]



rac-(*E*)-**182**
$C_{12}H_{16}O$
M = 176.26 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von JONES und DENMARK[151] wurde eine Lösung von Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid (60 Gew.-% in Toluol, 8.7 mL, 27 mmol, 2.0 Äquiv.) in THF (10 mL) auf 0°C gekühlt und tropfenweise mit einer Lösung aus *rac*-1-Phenylhex-4-in-3-ol (*rac*-**181**, 2.30 g, 13.4 mmol, 1.00 Äquiv.) in THF (10 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0°C und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Wässrige H_2SO_4-Lösung (1M, 10 mL) wurde zugegeben (starke Gasentwicklung) und die ausgefallenen Salze über einen BÜCHNER-Trichter abfiltriert. Nach der Trennung der Phasen wurde die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 × 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (20 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen. Die Lösung wurde über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vemindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (9.0 × 9.0 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 85:15, 20 mL, #20–55) aufgereinigt und die Titelverbindung *rac*-(*E*)-**182** (1.35 g, 57%) in Form eines gelben Öls erhalten.

[151] S. E. Denmark, T. K. Jones, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4595–4597.

R_f = 0.20 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 17:3).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.49 (br s, 1H, O*H*), 1.71 (dd, $^3J_{6,5}$ = 6.6 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.4 Hz, 3H, H-6), 1.75–1.92 (m, 2H, H-2), 2.62–2.76 (m, 2H, H-1), 4.07 (dt, $^3J_{3,4}$ = 6.7 Hz, $^3J_{3,2}$ = 6.7 Hz, 1H, H-3), 5.52 (ddq, $^3J_{4,5}$ = 15.3 Hz, $^3J_{4,3}$ = 7.1 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.5 Hz, 1H, H-4), 5.68 (dq, $^3J_{5,4}$ = 15.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.4 Hz, 1H, H-5), 7.15–7.22 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.25–7.31 (m, 2H, H-3').

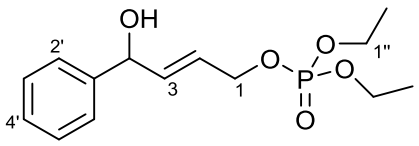
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.8 (C-6), 31.9 (C-1), 38.9 (C-2), 72.6 (C-3), 125.9 (C-4'), 127.4 (C-4), 128.5 (C-2')*, 128.6 (C-3')*, 134.2 (C-5), 142.2 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 744 (m), 963 (s), 1051 (m), 1451 (m), 1494 (m), 1602 (w), 2856 (w), 2916 (w), 3025 (w), 3325 (br w).

EI-MS für $C_{12}H_{16}O$ $[M]^+$:	ber.	176.1196
	gef.	176.1194

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[152]

3.1.2.5 *rac*-(*E)*-Diethyl(4-hydroxy-4-phenylbut-2-en-1-yl)phosphat [*rac*-(*E*)-**193**]



rac-(*E*)-**193**
$C_{14}H_{21}O_5P$
M = 300.29 g/mol

CH_2Cl_2 (7 mL) wurde nacheinander mit Diol *rac*-(*E*)-**192** (750 mg, 4.56 mmol, 1.00 Äquiv.), Et_3N (960 µL, 6.84 mmol, 1.50 Äquiv.) und DMAP (0.11 g, 0.91 mmol, 0.20 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde auf –5°C (NaCl/Eisbad) gekühlt und über 1 h tropfenweise mittels Spritzenpumpe mit einer Lösung aus Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.93 mL, 6.4 mmol, 1.4 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (6 mL) versetzt. Die Mischung wurde für 2 h gerührt und anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (10 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten

[152] M. Takahashi, M. McLaughlin, G. C. Micalizio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3648–3652.

organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das erhaltene Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (8.0 × 15 cm, CH_2Cl_2:MeOH = 49:1, 50 mL, #10-18) aufgereinigt. Die Titelverbindung *rac*-(*E*)-**193** (1.08 g, 79%) wurde in Form eines farblosen Öls isoliert.

R_f = 0.27 (CH_2Cl_2:MeOH = 49:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.31 (t, $^3J_{2'',1''}$ = 7.1 Hz, 6H, H-2''), 2.14 (br s, 1H, O*H*), 4.04–4.12 (m, 4H, H-1''), 4.35–4.57 (m, 2H, H-1), 5.25 (d, $^3J_{4,3}$ = 5.8 Hz, 1H, H-4), 5.91 (dt, $^3J_{2,3}$ = 15.7 Hz, $^3J_{2,1}$ = 5.8 Hz, 1H, H-2), 6.01 (dd, $^3J_{3,2}$ = 15.7 Hz, $^3J_{3,4}$ = 6.0 Hz, 1H, H-3), 7.27–7.32 (m, 1H, H-4'), 7.33–7.40 (m, 4H, H-2', H-3').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2'',P}$ = 7.0 Hz, C-2''), 63.9 (d, $^2J_{1'',P}$ = 6.4 Hz, C-1''), 67.1 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.4 Hz, C-1), 74.2 (C-4), 125.4 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.5 Hz, C-2), 126.5 (C-2'), 128.0 (C-4'), 128.8 (C-3'), 136.3 (C-3), 142.9 (C-1').

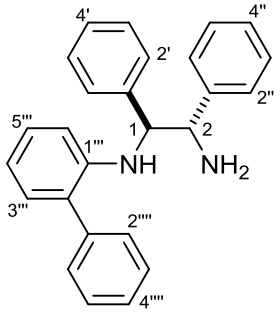
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 699 (m), 750 (m), 800 (m), 842 (m), 966 (s), 1005 (s), 1165 (w), 1245 (m), 1392 (w), 1451 (w), 2983 (w), 3379 (br w).

ESI-MS für $C_{14}H_{21}NaO_5P$ $[M+Na]^+$:	ber.	323.1019
	gef.	323.1022

3.2 Darstellung der Liganden und Katalysatoren

3.2.1 Darstellung des chiralen fünfgliedrigen Carbenvorläufers (*S*,*S*)-L11$^+$BF$_4^-$

3.2.1.1 (1*S*,2*S*)-*N*1-[(1,1'-Biphenyl)-2-yl]-1,2-diphenylethan-1,2-diamin [(*S*,*S*)-**80**)]



(*S*,*S*)-**80**
$C_{26}H_{24}N_2$
M = 364.49 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von LEE und HOVEYDA[69] wurde entgastes Toluol (30 mL) mit 2-Brombiphenyl (270 µL, 1.57 mmol, 1.00 Äquiv.), (*S*,*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin [(S,S)-**79**, 500 mg, 2.36 mmol, 1.50 Äquiv.], *rac*-BINAP (195 mg, 314 µmol, 20.0 Mol-%), $Pd(OAc)_2$ (35 mg, 0.18 mmol, 10 Mol-%) und NaO*t*Bu (300 mg, 2.14 mmol, 2.00 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde für 16 h am Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Lösung wurde über Celite® filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (8.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Toluol = 90:9:1, 20 mL, #41–85, 300 mL Vorfraktion) aufgereinigt und die Titelverbindung (*S*,*S*)-**80** (460 mg, 80%) als gelber Schaum erhalten.

Smp.: 54°C.

R_f = 0.11 (Cyclohexan:Ethylacetat = 9:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.20 (br s, 2H, N*H*$_2$), 4.30 (d, $^3J_{2,1}$ = 3.7 Hz, 1H, H-2), 4.47–4.50 (m, 1H, H-1), 5.32–5.39 (m, 1H, N*H*), 6.23 (d, $^3J_{6''',5'''}$ = 8.2 Hz, 1H, H-6'''), 6.61–6.66 (m, 1H, H-4'''), 6.95–7.01 (m, 1H, H-5'''), 7.03–7.07 (m, 1H, H-3'''), 7.17–7.20 (m, 2H, H-2''), 7.22–7.29 (m, 4H, H-3'*, H-4'*, H-4''*), 7.33–7.36 (m, 4H, H-2', H-3''*), 7.39–7.47 (m, 3H, H-2'''', H-4''''), 7.52–7.56 (m, 2H, H-3'''').

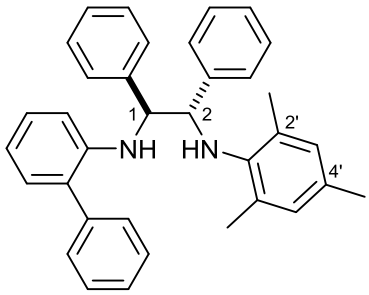
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 61.0 (C-2), 63.8 (C-1), 111.5 (C-3'''), 116.4 (C-5'''), 126.8 (C-2')*, 127.0 (C-2'')*, 127.3 (C-4''''), 127.4 (C-4')**, 127.4 (C-4'')** 127.9 (C-1'''), 128.3 (C-3')*, 128.5 (C-4'''), 128.7 (C-3'')*, 128.9 (C-2''''), 129.8 (C-3'''')*, 130.0 (C-6'''), 139.7 (C-1''''), 141.5 (C-1')***, 142.8 (C-1'')***, 144.2 (C-2''').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 735 (m), 841 (w), 904 (w), 1027 (w), 1068 (w), 1158 (w), 1285 (m), 1310 (m), 1435 (m), 1505 (m), 1577 (m), 2852 (w), 2921 (w), 3023 (w), 3382 (w).

ESI-MS für $C_{26}H_{25}N_2$ $[M+H]^+$:	ber.	365.2012
	gef.	365.2004

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[153]

3.2.1.2 (1*S*,2*S*)-*N*1-[(1,1'-Biphenyl)-2-yl]-*N*2-mesityl-1,2-diphenylethan-1,2-diamin [(*S*,*S*)-**81**]



(*S*,*S*)-**81**
$C_{35}H_{34}N_2$
M = 482.67 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von LEE und HOVEYDA[69] wurde entgastes Toluol (10 mL) mit Diamin (*S*,*S*)-**80** (320 mg, 878 µmol, 1.00 Äquiv.), 2-Brommesitylen (150 µL, 965 µmol, 1.50 Äquiv.), *rac*-BINAP (108 mg, 174 µmol, 20.0 Mol-%), $Pd(OAc)_2$ (20 mg, 87 µmol, 10 Mol-%) und NaO*t*Bu (160 mg, 1.74 mmol, 2.00 Äquiv.) versetzt. Das Gemisch wurde für 24 h am Rückfluss erhitzt. Nach Erkalten der Lösung wurde über Celite® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 12 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1→30:1, 20 mL, #41–80) aufgereinigt und die Titelverbindung (*S*,*S*)-**81** (190 mg, 45%) als gelber Feststoff erhalten.

[153] D. Grassi, C. Dolka, O. Jackowski, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1466–1475.

Smp.: 62°C.

R_f = 0.28 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1).

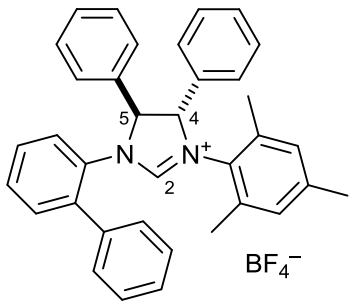
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.87 (s, 6H, 2'-CH_3), 2.11 (s, 3H, 4'-CH_3), 3.38 (br s, 1H 2-N*H*), 4.29 (d, $^3J_{2,1}$ = 7.6 Hz, 1H, H-2), 4.76 (dd, $^3J_{1,2}$ = 7.7 Hz, $^3J_{1,2\text{-NH}}$ = 3.6 Hz, 1H, H-1), 5.60 (br s, 1H 1-N*H*), 6.45–6.49 (m, 1H, H-Ar), 6.59 (s, 2H, H-3'), 6.72–6.76 (m, 1H, H-Ar), 6.81–6.86 (m, 2H, H-Ar), 7.02–7.22 (m, 10H, H-Ar), 7.31–7.36 (m, 1H, H-Ar), 7.39–7.44 (m, 2H, H-Ar), 7.47–7.52 (m, 2H, H-Ar).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 19.1 (2'-*C*H_3), 20.5 (4'-*C*H_3), 60.3 (C-1), 67.1 (C-2), 112.1 (C-Ar), 117.4 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.1 (C_{quart}), 128.1 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.0 (C-Ar), 129.6 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 130.8 (C_{quart}), 139.7 (C_{quart}), 140.5 (C_{quart}), 141.0 (C_{quart}), 141.1 (C_{quart}), 144.5 (C_{quart}).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 746 (m), 852 (w), 1027 (w), 1068 (w), 1155 (w), 1313 (w), 1449 (m), 1481 (m), 1597 (w), 2851 (w), 2918 (w), 3025 (w).

ESI-MS für $C_{35}H_{35}N_2$ $[M+H]^+$:	ber.	483.2795
	gef.	483.2786

3.2.1.3 (4*S*,5*S*)-1-[(1,1'-Biphenyl)-2-yl]-3-mesityl-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat [(*S*,*S*)-**L11**$^+$$BF_4^-$]



(*S*,*S*)-**L11**$^+$$BF_4^-$
$C_{36}H_{33}BF_4N_2$
M = 580.48 g/mol

In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von LEE und HOVEYDA[69] wurde Diamin (*S*,*S*)-**81** (150 mg, 0.310 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (49 mg, 0.56 mmol, 1.5 Äquiv.) in

Triethylorthoformiat (4.0 mL) suspendiert. Das Gemisch wurde für 3 h auf 120°C erhitzt, wobei sich eine Emulsion bildete. Das überschüssige Triethylorthoformiat wurde am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 12 cm, CH_2Cl_2:MeOH = 39:1, 20 mL, #13–26) aufgereinigt. Der Carbenvorläufer (*S*,*S*)-**L11**$^+BF_4^-$ (158 mg, 88%) wurde als farbloser Schaum erhalten.

Smp.: 126°C.

R_f = 0.12 (CH_2Cl_2:MeOH = 40:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.82 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.19 (s, 3H, C*H*$_3$), 2.54 (s, 3H, C*H*$_3$), 5.26 (d, $^3J_{4,5}$ = 9.9 Hz, 1H, H-4), 5.42 (d, $^3J_{5,4}$ = 9.8 Hz, 1H, H-5), 6.57–6.0 (m, 2H, H-Ar), 6.67 (s, 1H, H-Ar), 6.91 (s, 1H, H-Ar), 7.13–7.17 (m, 2H, H-Ar), 7.23–7.41 (m, 9H, H-Ar), 7.65–7.70 (m, 2H, H-Ar), 7.47–7.52 (m, 3H, H-Ar), 7.79–7.84 (m, 1H, H-Ar), 8.80 (s, 1H, H-2).

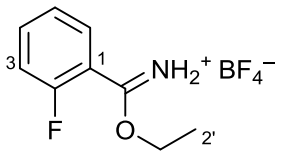
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.1 (*C*H$_3$), 18.9 (*C*H$_3$), 21.0 (*C*H$_3$), 72.7 (C-4), 75.2 (C-5), 128.0 (C-Ar), 128.5 (C_{quart}), 128.8 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 129.1 (C-Ar), 129.3 (C-Ar), 129.7 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 130.2 (C-Ar), 130.3 (C-Ar), 130.5 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 131.2 (C-Ar), 131.6 (C_{quart}), 131.9 (C_{quart}), 134.6 (C_{quart}), 135.1 (C_{quart}), 135.4 (C_{quart}), 138.0 (C_{quart}), 138.8 (C_{quart}), 140.3 (C_{quart}), 157.8 (C-2).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 698 (s), 754 (m), 1027 (s), 1050 (s), 1217 (m), 1263 (m), 1452 (m), 1616 (s), 3058 (w).

ESI-MS für $C_{36}H_{33}N_2$ $[M–BF_4^-]^+$:	ber.	493.2638
	gef.	493.2622

3.2.2 Darstellung der chiralen sechsgliedrigen N-heterozyklischen Carben–Kupfer(I)-chlorid-Komplexe (*S*,*S*)-L12·CuCl und (*S*,*S*)-L13·CuCl

3.2.2.1 Ethyl-2-fluorbenzimidattetrafluoroborat (**83**)



83
$C_9H_{11}BF_5NO$
M = 255.00 g/mol

Nach einer Vorschrift von BUSACCA und Mitarbeitern[72] wurde 2-Fluorbenzamid (**82**, 2.5 g, 18 mmol, 1.0 Äquiv.) in einen Schlenkkolben vorgelegt und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von MEERWEIN-Salz Et_3OBF_4 (1.0M in CH_2Cl_2, 22 mL, 22 mmol, 1.0 Äquiv.) versetzt. Nach 1 h Reaktionszeit bildete sich eine Suspension, die für weitere 16 h gerührt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus wenig Ethylacetat umkristallisiert. Die Titelverbindung **83** (2.5 g, 55%) wurde in Form eines weißen Feststoffes erhalten.

Smp.: 137°C; Lit[154]: 130–131°C.

^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 1.46 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.0 Hz, 3H, H-2'), 4.60 (q, $^3J_{1',2'}$ = 6.9 Hz, 2H, H-1'), 7.46–7.56 (m, 2H, H-3, H-5), 7.81–7.89 (m, 2H, H-4, H-6), 11.49 (br s, 2H NH_2^+).[155]

^{13}C-NMR (101 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = 13.4 (C-2'), 69.9 (C-1'), 115.6 (d, $^2J_{1,F}$ = 10.7 Hz, C-1), 117.1 (d, $^2J_{3,F}$ = 20.9 Hz, C-3), 125.3 (d, $^4J_{5,F}$ = 3.5 Hz, C-5), 131.2 (C-4), 136.9 (d, $^3J_{6,F}$ = 9.1 Hz, C-6), 159.7 (d, $^1J_{2,F}$ = 255.8 Hz, C-2), 169.1 (*C*=NH_2^+).

^{11}B-NMR (160 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = –1.3.

^{19}F-NMR (471 MHz, DMSO-d_6): δ/ppm = –148.3 (BF_4^-), –111.4.

---

[154] A. Franzke, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4131–4144.

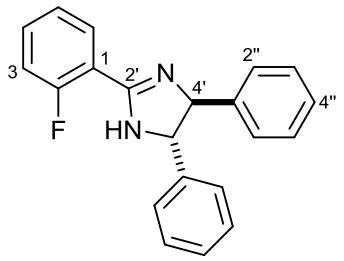
[155] In manchen Produktchargen wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal bei 7.07 (t, $^1J_{H,N}$ = 50.8 Hz) ppm detektiert, das auf eine Verunreinigung mit einem Ammoniumsalz hindeutet. Auswirkungen auf Folgereaktionen wurden nicht beobachtet.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 748 (s), 827 (m), 862 (m), 1008 (s), 1223 (m), 1361 (m), 1385 (m), 1445 (m), 1504 (m), 1593 (m), 1619 (m), 1688 (m), 3209 (w), 3354 (w).

ESI-MS für $C_9H_{11}FNO$ $[M–BF_4^-]^+$:	ber.	168.0819
	gef.	168.0816

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[154]

3.2.2.2 (4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-2-(2-fluorphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol [(*S*,*S*)-**84**]



(*S*,*S*)-**84**
$C_{21}H_{17}FN_2$
M = 316.38 g/mol

Nach einer abgewandelten Vorschrift von BUSACCA und Mitarbeitern[72] wurden Imidat **83** (3.60 g, 14.1 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*S*,*S*)-1,2-Diphenylethylendiamin [(*S*,*S*)-**79**, 2.99 g, 14.1 mmol, 1.00 Äquiv.) in MeOH (20 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde für 1 h am Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeengt, worauf sich eine Suspension bildete. Ethylacetat (20 mL) und wässrige NaOH-Lösung (2M, 8 mL) wurde zugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 mL) gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand wurde aus einer Mischung aus *n*-Hexan und wenigen Tropfen Ethylacetat umkristallisiert. Die Titelverbindung (*S*,*S*)-**84** (3.74 g, 84%) wurde in Form farbloser Nadeln erhalten.

Smp.: 125°C; Lit[154]: 120.5–121.5°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = –56 (*c* = 0.11, CH_2Cl_2); Lit[154]: 50 [*c* = 1.00. CH_2Cl_2, (*R*,*R*)-**84**].

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.92 (s, 2H, H-4'), 5.99 (br s, 1H, N*H*), 7.17 (dd, $^3J_{3,F}$ = 12.2 Hz, $^3J_{3,4}$ = 8.4 Hz, 1H, H-3), 7.24–7.39 (m, 11H, H-5, H-2'', H-3'', H-4''), 7.49 (m_c, 1H, H-4), 8.30 (m_c, 1H, H-6).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 74.7 (C-4'), 116.3 (d, $^2J_{3,F}$ = 23.8 Hz, C-3), 117.8 (d, $^2J_{1,F}$ = 10.4 Hz, C-1), 124.8 (d, $^4J_{5,F}$ = 3.3 Hz, C-5), 126.7 (C-2''), 127.7 (C-4''), 128.8 (C-3''), 131.6 (d, $^3J_{6,F}$ = 2.8 Hz, C-6), 132.7 (d, $^3J_{4,F}$ = 8.9 Hz, C-4), 143.5 (C-1''), 159.5 (d, $^3J_{2',F}$ = 2.5 Hz, C-2'), 161.2 (d, $^1J_{2,F}$ = 249.2 Hz, C-2).[156]

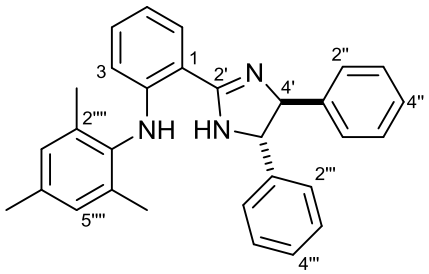
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –113.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 687 (s), 751 (s), 817 (m), 1008 (m), 1092 (m), 1226 (m), 1266 (m), 1331 (m), 1446 (m), 1488 (m), 1505 (m), 1598 (m), 2914 (w), 3020 (w).

ESI-MS für $C_{21}H_{18}FN_2$ $[M+H]^+$:	ber.	317.1449
	gef.	317.1445

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[154]

3.2.2.3 *N*-{2-[(4*S*,5*S*)-4,5-Diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl]phenyl}-2,4,6-trimethylanilin [(*S*,*S*)-**87**]



(*S*,*S*)-**87**
$C_{30}H_{29}N_3$
M = 431.58 g/mol

Nach **AAV 1.1** wurden 2,4,6-Trimethylanilin (540 µL, 3.83 mmol, 1.10 Äquiv.) sowie das fluorbenzamidabgeleitete Imidazolin (*S*,*S*)-**84** (1.10 g, 3.48 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt und in THF (20 mL) gelöst. $LiNH_2$ (200 mg, 8.70 mmol, 2.50 Äquiv.) wurde zugegeben und die

[156] Das Signal der Kohlenstoffatome C-4' bei 74.7 ppm ist sehr breit und war bei einigen NMR-Messungen nicht detektierbar.

Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich die Lösung braun verfärbte und Ammoniakgas entwich. Die Lösung wurde für 16 h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt. Die nun rot gefärbte organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Aufreinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5.0 × 12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 40:1) lieferte den Zyklisierungsvorläufer (*S*,*S*)-**87** (910 mg, 60%) in Form eines weißen Schaums.

Smp.: 195°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = 83 (*c* = 0.20, $CHCl_3$); Lit[70a]: 64 (*c* = 0.20, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 2.24 (s, 6H, 2''''-C*H*$_3$, 6''''-C*H*$_3$), 2.34 (s, 3H, 4''''-C*H*$_3$), 4.65 (d, $^3J_{4',5'}$ = 9.4 Hz, 1H, H-4')*, 5.24 (d, $^3J_{5',4'}$ = 8.5 Hz, 1H, H-5')*, 5.40 (br s, 1H, N*H*-1'), 6.34 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.5 Hz, 1H, H-3), 6.68 (dd, $^3J_{5,4}$ = 7.2 Hz, $^3J_{5,6}$ = 7.2 Hz, 1H, H-5), 6.98 (s, 2H, H-3'''', H-5''''), 7.19 (dd, $^3J_{4,3}$ = 7.9 Hz, $^3J_{4,5}$ = 7.9 Hz, 1H, H-4), 7.28–7.45 (m, 10H, H-2'', H-3'', H-4'' H-2''', H-3''', H-4'''), 7.52 (d, $^3J_{6,5}$ = 7.9 Hz, 1H, H-6), 10.52 (s, 1H, N*H*).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.5 (2''''-*C*H$_3$)*, 18.5 (6''''-*C*H$_3$)*, 21.1 (4''''-*C*H$_3$), 68.8 (C-4')**, 80.7 (C-5')**, 110.4 (C-1), 112.5 (C-3), 114.9 (C-5), 126.7 (C-2'')***, 126.8 (C-2''')***, 127.3 (C-3'')***, 127.9 (C-3''')***, 128.0 (C-6), 128.6 (C-4'')***, 128.9 (C-4''')***, 129.1 (C-3'''', C-5''''), 131.9 (C-4), 135.6 (C-1'''')****, 135.7 (C-2'''')****, 136.5 (C-4'''')*****, 136.9 (C-6'''')*****, 143.4 (C-1'')******, 144.0 (C-1''')******, 148.6 (C-2), 164.3 (C-2').[157]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 669 (s), 742 (s), 857 (m), 1014 (m), 1070 (m), 1162 (m), 1269 (m), 1328 (m), 1405 (m), 1450 (m), 1512 (m), 1584 (m), 1614 (m), 2906 (w), 3025 (w), 3067 (w), 3400 (w).

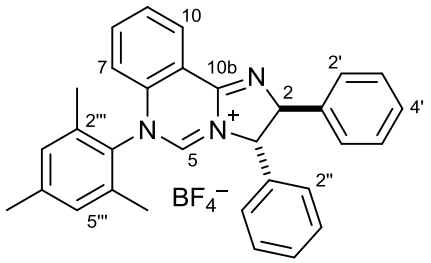
ESI-MS für $C_{30}H_{30}N_3$ $[M+H]^+$: ber. 432.2434
gef. 432.2432

[157] Die Ergebnisse der spekroskopischen Charakterisierung verschiedener Produktchargen von (*S*,*S*)-**87** variierten erheblich. Die Signale des Diphenylethylendiaminbausteins der Imidazolineinheit waren im ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-Spektrum zum Teil sehr breit bzw. nicht detektierbar. Der Grund für diese Beobachtung ist ungeklärt. Ein Unterschied in der Reaktivität unterschiedlicher Produktchargen in Folgereaktionen wurde nicht festgestellt.

Das Enantiomer (*R*,*R*)-**87** wurde nach derselben Vorschrift synthetisiert.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[70a]

3.2.2.4 (2*S*,3*S*)-2,3-Diphenyl-6-mesityl-3,6-dihydro-2*H*-imidazo[1,2-c]chinazolin-4-iumtetrafluoroborat [(*S*,*S*)-**L12**$^+BF_4^-$]



(*S*,*S*)-**L12**$^+BF_4^-$
$C_{31}H_{28}BF_4N_3$
M = 529.39 g/mol

Nach **AAV 1.2** wurde der imidazolinbasierte Zyklisierungsvorläufer (*S*,*S*)-**87** (500 mg, 1.16 mmol, 1.00 Äquiv.) in einem unverschlossenen Rundkolben vorgelegt und in Triethylorthoformiat (10 mL) gelöst. NH_4BF_4 (135 mg, 1.28 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich alle Feststofe lösten. Die Lösung wurde für 16 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei ein voluminöser Feststoff ausfiel.[158] Die Suspension wurde nach Erkalten mit Et_2O (4 mL) versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Et_2O (4 mL) gewaschen. Um weiteres Rohprodukt zu erhalten, wurde die Mutterlauge am Rotationsverdampfer eingeengt und erneut für 18 h auf 80°C erhitzt, wobei erneut Feststoff ausfiel. Der isolierte Feststoff wurde aus Ethylacetat umkristallisiert, abfiltriert und mit Et_2O gewaschen. Die Titelverbindung (*S*,*S*)-**L12**$^+BF_4^-$ (470 mg, 77%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

Smp.: 168°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = –177 (*c* = 0.28, $CHCl_3$); Lit[70a]: –178 (*c* = 1.00, $CHCl_3$).

[158] In einigen Experimenten wurde statt des Niederschlags eine ölige Emulsion beobachtet. In diesen Fällen wurde unter kräftigem Rühren zusätzliches Triethylorthoformiat zugegeben, was in der Regel zur Bildung eines Feststoffes führte.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.86 (s, 3H, 2'''-CH_3)*, 2.26 (s, 3H, 4'''-CH_3)*, 2.32 (s, 3H, 6'''-CH_3)*, 5.55 (d, $^3J_{2,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-2), 6.08 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.3 Hz, 1H, H-3), 6.77 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz, 1H, H-7), 6.96 (s, 1H, C-3''')**, 7.07 (s, 1H, C-5''')**, 7.32–7.50 (m, 10H, H-2', H-3', H-4', H-2'', H-3'', H-4''), 7.68 (m_c, 2H, H-8, H-9), 8.27 (s, 1H, H-5), 8.40–8.43 (m, 1H, H-10).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.3 (2'''-CH$_3$)*, 17.4 (4'''-CH$_3$)*, 21.2 (6'''-CH$_3$)*, 71.5 (C-3), 80.9 (C-2), 116.4 (C-10a), 118.1 (C-7), 127.4 (C-2'), 127.9 (C-2''), 128.1 (C-10), 128.8 (C-4')**, 129.3 (C-3')***, 130.1 (C-3'')***, 130.2 (C-8)****, 130.3 (C-4'')**, 130.7 (C-3''')****, 131.1 (C-5''')****, 131.2 (C-1''')*****, 134.1 (C-2''')*****, 135.7 (C-9)****, 135.8 (C-6a), 137.2 (C-4''')*****, 137.8 (C-1'), 138.8 (C-1''), 142.2 (C-6''')*****, 146.8 (C-10b), 149.3 (C-5).

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.1.

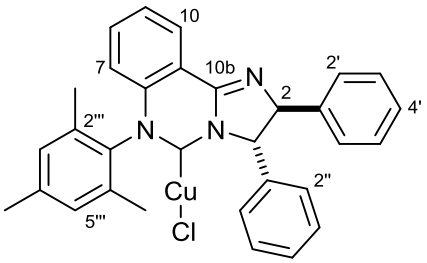
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 752 (s), 852 (m), 1017 (s), 1223 (w), 1275 (m), 1351 (m), 1470 (m), 1572 (m), 1624 (m), 1673 (s), 3031 (w), 3063 (w).

ESI-MS für $C_{31}H_{28}N_3$ $[M–BF_4^-]^+$:	ber.	442.2278
	gef.	442.2271

Das Enantiomer (*R*,*R*)-**L12**$^+BF_4^-$ wurde nach derselben Vorschrift synthetisiert.
$[\alpha]_D^{20}$ = 167 (*c* = 0.19, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[70a]

3.2.2.5 [(2*S*,3*S*)-2,3-Diphenyl-6-mesityl-2,6-dihydroimidazo[1,2-c]chinazolin-5(3*H*)-yliden]kupfer(I)-chlorid [(*S*,*S*)-**L12**·CuCl]



(*S*,*S*)-**L12**·CuCl
$C_{31}H_{27}ClCuN_3$
M = 540.57 g/mol

Nach **AAV 1.3** wurde der Carbenvorläufer (*S*,*S*)-**L12**$^{+}BF_4^{-}$ (100 mg, 0.189 mmol, 1.00 Äquiv.) und CuCl (21.0 mg, 0.212 mmol, 1.10 Äquiv.) vorgelegt und der Schlenkkolben für 1 h evakuiert. Die Feststoffe wurden in THF (1 mL) suspendiert und das Gemisch auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde KO*t*Bu[159] (1M in THF, 0.21 mL, 0.21 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft, wobei sich die Mischung bei jedem Tropfen kurzzeitig blau verfärbte. Nach vollständiger Zugabe der Base hielt die Blaufärbung für ca. 10 Sekunden an, bevor sich das Reaktionsgemisch braun verfärbte. Das Gemisch wurde 15 min bei 0°C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 15 cm, CH_2Cl_2:Ethylacetat = 40:1, 10 mL, #10–22) aufgereinigt und die Titelverbindung (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (55 mg, 54%) als gelber Feststoff isoliert.[160]

R_f = 0.51 (CH_2Cl_2:Ethylacetat = 25:1).

$[\alpha]_D^{20}$ = –102 (*c* = 0.20, $CHCl_3$); Lit[70a]: –119 (*c* = 1.00, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.92 (s, 3H, 2'''-C*H*$_3$)*, 2.10 (s, 3H, 6'''-C*H*$_3$)*, 2.38 (s, 3H, 4'''-C*H*$_3$), 5.42 (d, $^3J_{2,3}$ = 5.8 Hz, 1H, H-2), 5.54 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.2 Hz, 1H, H-3), 6.70 (d, $^3J_{7,8}$ = 7.8 Hz, 1H, H-7), 7.06 (s, 1H, H-3''')**, 7.10 (s, 1H, H-5''')**, 7.35–7.49 (m, 10H, H-2', H-3', H-4' H-2'', H-3'', H-4''), 7.57–7.62 (m, 1H, H-9), 7.64–7.69 (m, 1H, H-8), 8.90 (d, $^3J_{10,9}$ = 6.8 Hz, 1H, H-10).

^{13}C-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 17.9 (2'''-*C*H$_3$), 17.9 (6'''-*C*H$_3$), 21.3 (4'''-*C*H$_3$), 75.2 (C-3), 77.7 (C-2), 114.6 (C-10a), 117.8 (C-7), 127.1 (C-2'), 127.9 (C-10), 128.1 (C-2''), 128.5 (C-8), 129.2 (C-4')**, 129.7 (C-3')***, 129.9 (C-4'')**, 130.2 (C-3'')***, 130.6 (C-3''', C-5'''), 135.2 (C-2''')****, 135.4 (C-6''')****, 136.3 (C-9), 137.4 (C-1'''), 137.8 (C-6a), 140.1 (C-1'), 140.7 (C-1''), 140.9 (C-4'''), 151.4 (C-10b), 196.4 (C-5).[161]

---

[159] Verwendung höher konzentrierter Lösungen von KO*t*Bu in THF oder Zugabe des ungelösten Salzes führte zu sehr geringer oder gar keiner Ausbeute. Optimale Ergebnisse lieferte KO*t*Bu (1M in THF) der Fa. *Sigma-Aldrich*.

[160] Der Übergangsmetallkomplex ist nicht luftempfindlich und bedarf keiner speziellen Lagerung. Nach 3-4 Wochen zeigte ein ^{1}H-NMR-Spektrum geringe Zersetzung der Verbindung an, die jedoch in der Regel weder zu Reaktivitäts- noch Selektivitätseinbußen führte.

[161] Die Signale der Kohlenstoffatome C-10b bei 151.4 ppm und C-5 bei 196.4 ppm sind sehr breit und nur in sehr konzentrierten Proben detektierbar.

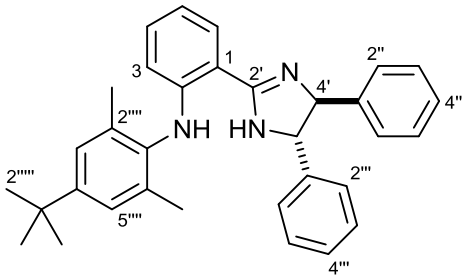
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 752 (m), 853 (w), 1028 (m), 1161 (w), 1269 (m), 1374 (m), 1468 (m), 1606 (m), 1699 (w), 2916 (w), 3027 (w).

ESI-MS für $C_{31}H_{28}ClCuN_3$ $[M+H]^+$:	ber.	541.1262
	gef.	541.1263

Das Enantiomer (*R*,*R*)-**L12**·CuCl wurde nach derselben Vorschrift synthetisiert.
$[\alpha]_D^{20}$ = 119 (*c* = 0.24, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[70a]

3.2.2.6 4-(*tert*-Butyl)-*N*-{2-[(4*S*,5*S*)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-2-yl]phenyl}-2,6-dimethylanilin [(*S*,*S*)-**88**]



(S,S)-**88**
$C_{33}H_{35}N_3$
M = 473.66 g/mol

Nach **AAV 1.1** wurde 4-(*tert*-Butyl)-2,6-dimethylanilin (620 mg, 3.50 mmol, 1.11 Äquiv.) sowie das fluorbenzamidabgeleitete Imidazolin (*S*,*S*)-**84** (1.00 g, 3.16 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt und in THF (20 mL) gelöst. $LiNH_2$ (181 mg, 7.90 mmol, 2.50 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich die Lösung braun verfärbte und Ammoniakgas entwich. Die Lösung wurde für 16 h am Rückfluss erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt. Die nun rot gefärbte organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Eine Aufreinigung des Rohprodukts mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5.0 × 20 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 20:1, 20 mL, #15–22) lieferte den Zyklisierungsvorläufer (*S*,*S*)-**88** (800 mg, 53%) in Form eines orangenen Schaums.

Smp.: 196°C.

R_f = 0.30 (Cyclohexan:Ethylacetat = 20:1).

$[\alpha]_D^{20}$ = 64 (*c* = 0.30, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.32 (s, 9H, H-2''''), 2.23 (s, 6H, 2''''-CH_3, 6''''-CH_3), 4.63 (dd, $^3J_{5',4'}$ = 8.6 Hz, $^3J_{5',NH\text{-}1'}$ = 3.1 Hz, 1H, H-5'), 5.18 (d, $^3J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, 1H, H-4'), 5.38 (d, $^3J_{NH\text{-}1',5'}$ = 2.4 Hz, 1H, N*H*-1'), 6.23 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.9 Hz, 1H, H-7), 6.63–6.68 (m, 1H, H-9), 7.12 (s, 2H, H-3'''', H-5''''), 7.14–7.20 (m, 1H, H-8), 7.24–7.42 (m, 10H, H-2'', H-3'', H-4'', H-2''', H-3''', H-4'''), 7.50 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.3 Hz, 1H, H-10).

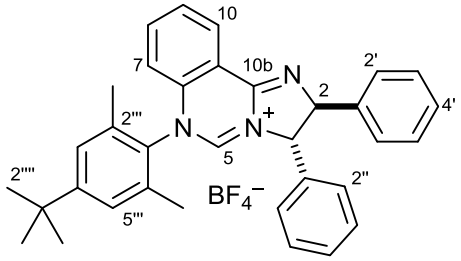
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 18.9 (2''''-*C*H_3), 18.9 (6''''-*C*H_3), 31.6 (C-2''''), 34.4 (C-1''''), 68.9 (C-5'), 80.7 (C-4'), 110.0 (C_{quart}), 112.6 (C-Ar), 114.9 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 125.4 (C-Ar), 126.8 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.8 (C-Ar), 128.0 (C-Ar), 128.6 (C-Ar), 128.9 (C-Ar), 131.9 (C-Ar), 135.7 (C_{quart}), 136.0 (C_{quart}), 136.5 (C_{quart}), 143.4 (C_{quart}), 143.9 (C_{quart}), 148.6 (C_{quart}), 148.9 (C_{quart}), 164.2 (C_{quart}).[162]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 742 (s), 870 (m), 994 (w), 1028 (m), 1068 (m), 1205 (m), 1268 (m), 1323 (m), 1359 (m), 1410 (m), 1449 (m), 1510 (m), 1587 (m), 1615 (m), 2952 (m), 3026 (w).

ESI-MS für $C_{33}H_{36}N_3$ $[M+H]^+$:	ber.	474.2904
	gef.	474.2894

[162] Die Ergebnisse der spekroskopischen Charakterisierung verschiedener Produktchargen von (*S*,*S*)-**88** variierten erheblich. Die Signale des Diphenylethylendiaminbausteins der Imidazolineinheit waren im ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-Spektrum zum Teil sehr breit bzw. nicht detektierbar. Der Grund für diese Beobachtung blieb ungeklärt. Ein Unterschied in der Reaktivität unterschiedlicher Produktchargen in Folgereaktionen wurde nicht festgestellt.

3.2.2.7 (2*S*,3*S*)-6-[4-(*tert*-Butyl)-2,6-dimethylphenyl]-2,3-diphenyl-3,6-dihydro-2*H*-imidazo[1,2-c]chinazolin-4-iumtetrafluoroborat [(*S*,*S*)-**L13**$^{+}BF_4^{-}$]



(*S*,*S*)-**L13**$^{+}BF_4^{-}$
$C_{34}H_{34}BF_4N_3$
M = 571.47 g/mol

Nach **AAV 1.2** wurde der imidazolinbasierte Zyklisierungsvorläufer (*S*,*S*)-**88** (545 mg, 1.15 mmol, 1.00 Äquiv.) in einem unverschlossenen Rundkolben vorgelegt und in Triethylorthoformiat (12 mL) gelöst. NH_4BF_4 (145 mg, 1.38 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung auf 80°C erhitzt, worauf sich alle Feststoffe lösten. Die Lösung wurde für 16 h bei dieser Temperatur gerührt, wobei ein voluminöser Feststoff ausfiel.[158] Die Suspension wurde nach Erkalten mit Et_2O (4 mL) versetzt. Der Feststoff wurde abfiltriert und mit Et_2O (4 mL) gewaschen. Um weiteres Rohprodukt zu erhalten wurde die Mutterlauge am Rotationsverdampfer eingeengt und erneut für 18 h auf 80°C erhitzt, wobei erneut Feststoff ausfiel. Der isolierte Feststoff wurde aus Ethylacetat umkristallisiert, abfiltriert und mit Et_2O (10 mL) gewaschen. Die Titelverbindung (*S*,*S*)-**L13**$^{+}BF_4^{-}$ (540 mg, 82%) wurde als hellgelb-grüner Feststoff erhalten.

Smp.: 255°C.

$[\alpha]_D^{20}$ = –193 (*c* = 0.21, $CHCl_3$).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.31 (s, 9H, H-2''''), 1.90 (s, 3H, 2'''-CH_3)*, 2.32 (s, 3H, 6'''-CH_3)*, 5.55 (d, $^3J_{2,3}$ = 7.5 Hz, 1H, H-2), 6.15 (d, $^3J_{3,2}$ = 7.1 Hz, 1H, H-3), 6.79 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz, 1H, H-7), 7.14 (s, 1H, H-3''')**, 7.27 (s, 1H, H-5''')**, 7.32–7.52 (m, 10H, H-2', H-3', H-4', H-2'', H-3'', H-4''), 7.69 (m_c, 2H, H-8, H-9), 8.25 (s, 1H, H-5), 8.46 (d, $^3J_{10,9}$ = 8.0 Hz, 1H, H-10).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 17.7 (2'''-CH$_3$), 17.8 (6'''-CH$_3$), 31.2 (C-2''''), 35.0 (C-1''''), 71.6 (C-3), 80.7 (C-2), 116.3 (C-10a), 118.2 (C-7), 126.8 (C-3''')**, 127.5 (C-2'), 127.7

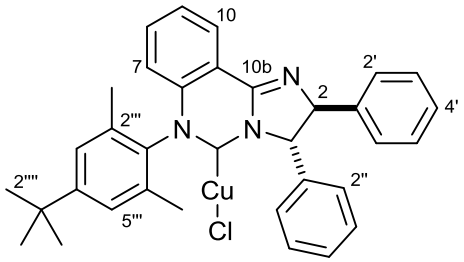
(C-5''')**, 128.0 (C-2''), 128.3 (C-10), 129.0 (C-4')***, 129.3 (C-3')****, 130.1 (C-3'')****, 130.2 (C-4'')***, 130.7 (C-9), 131.2 (C-1'''), 133.8 (C-2''')*****, 135.8 (C-8), 136.0 (C-6a), 137.0 (C-6''')*****, 137.4 (C-1'), 138.3 (C-1''), 147.2 (C-10b), 149.3 (C-5), 155.2 (C-4''').

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 669 (m), 700 (s), 767 (m), 872 (m), 952 (m), 1018 (s), 1092 (m), 1219 (w), 1354 (m), 1471 (m), 1572 (m), 1618 (m), 1669 (s), 2959 (w).

ESI-MS für $C_{34}H_{34}N_3$ $[M–BF_4^–]^+$:	ber.	484.2747
	gef.	484.2742

3.2.2.8 {(2*S*,3*S*)-6-[4-(*tert*-Butyl)-2,6-dimethylphenyl]-2,3-diphenyl-2,6-dihydroimidazo[1,2-c]chinazolin-5(3*H*)-yliden}kupfer(I)chlorid [(*S*,*S*)-**L13**·CuCl]



(*S*,*S*)-**L13**·CuCl
$C_{34}H_{33}ClCuN_3$
M = 582.66 g/mol

Nach **AAV 1.3** wurde der Carbenvorläufer (*S*,*S*)-L**13**$^+BF_4^–$ (173 mg, 303 µmol, 1.00 Äquiv.) und CuCl (33.0 mg, 333 µmol, 1.10 Äquiv.) vorgelegt und der Schlenkkolben für 1 h evakuiert. Die Feststoffe wurden in THF (1 mL) suspendiert und das Gemisch auf 0°C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde KO*t*Bu (1M in THF, 0.33 mL, 0.33 mmol, 1.1 Äquiv.) langsam zugetropft, wobei sich die Mischung bei jedem Tropfen kurzzeitig blau verfärbte. Nach vollständiger Zugabe der Base hielt die Blaufärbung für ca. 10 Sekunden an, bevor sich das Reaktiongemisch braun verfärbte. Das Gemisch wurde 15 min bei 0°C gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (2 mL) aufgenommen und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 17 cm, CH_2Cl_2:Ethylacetat = 29:1, 10 mL, #5–11)

aufgereinigt und die Titelverbindung (*S*,*S*)-**L13**·CuCl (100 mg, 57%) als gelber Feststoff isoliert.[160]

R_f = 0.45 (CH_2Cl_2:Ethylacetat = 33:1).

$[\alpha]_D^{20}$ = –123 (*c* = 0.20, $CHCl_3$); Lit[71a]: –87 (*c* = 0.40, CH_2Cl_2).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 1.35 (s, 9H, H-2''''), 1.96 (s, 3H, 2'''-C*H*$_3$)*, 2.15 (s, 3H, 6'''-C*H*$_3$)*, 5.40 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.6 Hz, 1H, H-2), 5.51 (d, $^3J_{3,2}$ = 6.6 Hz, 1H, H-3), 6.68 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.8 Hz, 1H, H-7), 7.24 (s, 1H, H-3''')**, 7.28 (s, 1H, C-5''')**, 7.36–7.49 (m, 10H, H-2', H-3', H-4', H-2'', H-3'', H-4''), 7.55–7.60 (m, 1H, H-9), 7.63–7.68 (m, 1H, H-8), 8.79 (d, $^3J_{10,9}$ = 7.9 Hz, 1H, H-10).

^{13}C-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ/ppm = 18.2 (2'''-*C*H$_3$)*, 18.3 (6'''-*C*H$_3$)*, 31.4 (C-2''''), 35.0 (C-1''''), 75.3 (C-3), 77.9 (C-2), 115.0 (C-10a), 117.8 (C-7), 127.0 (C-3''', C-5'''), 127.1 (C-2'), 127.8 (C-10), 128.0 (C-2''), 128.4 (C-9), 129.1 (C-4')**, 129.6 (C-3')***, 129.8 (C-4'')**, 130.1 (C-3'')***, 134.8 (C-2''')****, 135.0 (C-6''')****, 136.0 (C-8), 137.4 (C-1'''), 137.7 (C-6a), 140.5 (C-1'), 141.1 (C-1''), 151.2 (C-10b), 153.9 (C-4'''), 195.6 (C-5).[163]

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (m), 753 (m), 870 (w), 1028 (w), 1226 (m), 1271 (m), 1315 (m), 1360 (m), 1387 (m), 1469 (m), 1606 (m), 1701 (w), 2863 (w), 2961 (w).

ESI-MS für $C_{34}H_{34}ClCuN_3$ $[M+H]^+$:	ber.	582.1732
	gef.	582.1731

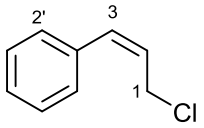
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[71a]

[163] Die Signale der Kohlenstoffatome C-10b bei 151.2 ppm und C-5 bei 195.6 ppm sind sehr breit und nur in sehr konzentrierten Proben detektierbar.

3.3 Regio- und enantioselektive Kupfer(I)-katalysierte allylische Silylierung prochiraler Allylphosphate und Allylchloride

3.3.1 Darstellung prochiraler Allylphosphate und Allylchloride

3.3.1.1 (*Z*)-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)benzol [(*Z*)-**74**]



(*Z*)-**74**
C_9H_9Cl
M = 152.62 g/mol

N-Chlorsuccinimid (86 mg, 0.72 mmol, 1.2 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. Me_2S (61 µL, 0.84 mmol, 1.4 Äquiv.) wurde zugegeben, worauf sich eine gelbe Suspension bildete. Die Suspension wurde auf –20°C gekühlt und mit einer Lösung aus (*Z*)-3-Phenylprop-2-en-1-ol (80 mg, 0.60 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) versetzt. Das gelbe Gemisch wurde 2 h bei –20°C und anschließend 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz des Alkohols (dünnschichtchromatographische Analyse) wurde die Mischung auf Eiswasser gegossen (10 mL). Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 × 5 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Der Rückstand wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 10 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #8–16) aufgereinigt und die Titelverbindung (*Z*)-**74** (60 mg, 66%, *Z*:*E* > 95:5) wurde als farbloses Öl gewonnen.

R_f = 0.35 (*n*-Pentan).

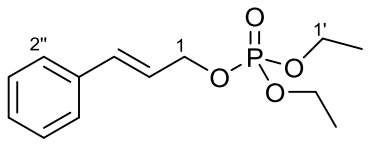
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.28 (dd, $^3J_{1,2}$ = 8.1 Hz, $^4J_{1,3}$ = 1.0 Hz, 2H, H-1), 5.92 (dt, $^3J_{2,3}$ = 11.3 Hz, $^3J_{2,1}$ = 8.0 Hz, 1H, H-2), 6.68 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.3 Hz, 1H, H-3), 7.28–7.35 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.36–7.42 (m, 2H, H-3').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 40.9 (C-1), 127.1 (C-2), 127.8 (C-4'), 128.6 (C-2'), 128.9 (C-3'), 133.6 (C-3), 135.8 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 750 (m), 772 (s), 809 (m), 926 (w), 1031 (w), 1077 (w), 1160 (w), 1256 (m), 1399 (w), 1446 (w), 1493 (w), 1575 (w), 1599 (w), 1638 (w), 2853 (w), 2926 (w), 2962 (w), 3026 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[164]

3.3.1.2 (*E*)-Diethyl(3-phenylallyl)phosphat [(*E*)-**72**]



(*E*)-**72**
$C_{13}H_{19}O_4P$
M = 270.26 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus Zimtalkohol [(*E*)-**89**, 0.27 g. 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.42 mL, 3.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (61 mg, 0.50 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (20 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.43 mL, 3.0 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 × 12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 6:4, 20 mL, #8–23) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**72** (0.49 g, 91%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.31 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.35 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 0.9 Hz, 6H, H-2'), 4.13 (m_c, 4H, H-1'), 4.91 (m_c, 2H, H-1), 6.30 (dt, $^3J_{2,3}$ = 15.8 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.3 Hz, 1H, H-2), 6.67 (d, $^3J_{3,2}$ = 15.8 Hz, 1H, H-3), 7.23–7.28 (m, 1H, H-4''), 7.29–7.34 (m, 2H, H-3''), 7.36–7.40 (m, 2H, H-2'').

[164] Y.-B. Yu, S. Fan, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14643–14648.

^{13}C-NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.4 Hz, C-2'), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.8 Hz, C-1'), 68.0 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.9 Hz, C-1), 123.7 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.3 Hz, C-2), 126.8 (C-2''), 128.3 (C-4''), 128.7 (C-3''), 134.0 (C-3), 136.1 (C-1'').

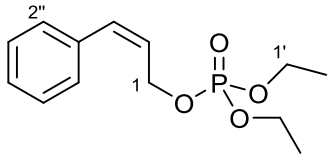
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 692 (m), 735 (m), 800 (m), 818 (m), 882 (m), 961 (s), 1009 (s), 1100 (w), 1166 (w), 1261 (m), 1392 (w), 1450 (w), 1496 (w), 1578 (w), 2126 (w), 2909 (w), 2935 (w), 2935 (w), 2984 (w).

ESI-MS für $C_{13}H_{19}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	293.0913
	gef.	293.0911

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[165]

3.3.1.3 (*Z*)-Diethyl(3-phenylallyl)phosphat [(*Z*)-**72**]



(*Z*)-**72**
$C_{13}H_{19}O_4P$
M = 270.26 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*Z*)-3-Phenylprop-2-en-1ol [(*Z*)-**89**, 40 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (65 µL, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (10 mg, 0.075 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (65 µL, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.5 ×

[165] S.-i. Murahashi, Y. Taniguchi, Y. Imada, Y. Tanigawa, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3292–3308.

12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1→3:1, 20 mL, #20–28) gereinigt. Das Allylphosphat (*Z*)-**72** (57 mg, 70%, *Z*:*E* > 95:5) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.32 (dd, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 0.9 Hz, 6H, H-2'), 4.11 (m_c, 4H, H-1'), 4.81 (m_c, 2H, H-1), 5.87 (dt, $^3J_{2,3}$ = 11.7 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.5 Hz, 1H, H-2), 6.67 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.7 Hz, 1H, H-3), 7.18–7.22 (m, 2H, H-2''), 7.25–7.20 (m, 1H, H-4''), 7.33–7.39 (m, 2H, H-3'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.1 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.9 Hz, C-2'), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.4 Hz, C-1')*, 64.2 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.7 Hz, C-1)*, 126.6 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.8 Hz, C-2), 127.7 (C-4''), 128.5 (C-2'')**, 128.8 (C-3'')**, 133.1 (C-3), 135.9 (C-1'').

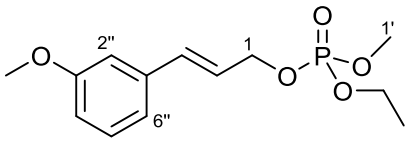
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 699 (m), 772 (m), 799 (m), 876 (m), 974 (s), 1007 (s), 1100 (w), 1166 (w), 1261 (m), 1369 (w), 1393 (w), 1447 (w), 1479 (w), 1495 (w), 2910 (w), 2982 (w), 3028 (w).

ESI-MS für $C_{13}H_{20}O_4P$ $[M+H]^+$:	ber.	271.1094
	gef.	271.1088

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[165]

3.3.1.3 (*E*)-Diethyl[3-(3-methoxyphenyl)allyl]phosphat [(*E*)-**106**]



(*E*)-**106**
$C_{14}H_{21}O_5P$
M = 300.29 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-3-(3-Methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol [(*E*)-**99**, 0.15 g, 0.92 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.20 mL, 1.4 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (42 mg, 0.35 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (10 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid

(0.20 mL, 1.4 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 5:1→1:1, 20 mL, #38–56) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**106** (0.16 g, 58%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.34 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 4.14 (m_c, 4H, H-1'), 4.69 (m_c, 2H, H-1), 6.30 (dt, $^3J_{2,3}$ = 15.9 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.2 Hz, 1H, H-2), 6.65 (d, $^3J_{3,2}$ = 15.9 Hz, 1H, H-3), 6.82 (dd, $^3J_{6'',5''}$ = 8.2 Hz, $^3J_{6'',2''}$ = 2.6 Hz, 1H, H-6'')*, 6.91–6.94 (m, 1H, H-2''), 6.99 (d, $^3J_{4'',5''}$ = 7.8 Hz, 1H, H-4'')*, 7.24 (dd, $^3J_{5'',6''}$ = 7.8 Hz, $^3J_{5'',4''}$ = 7.8 Hz, 1H, H-5'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.7 Hz, C-2'), 55.4 (OCH_3), 64.0 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.7 Hz, C-1'), 68.0 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.5 Hz, C-1), 112.1 (C-2''), 114.0 (C-6'')*, 119.5 (C-4'')*, 124.1 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.6 Hz, C-2), 129.8 (C-5''), 133.9 (C-3), 137.6 (C-1'')**, 160.0 (C-3'')**.

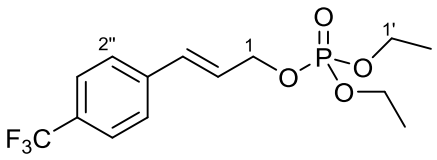
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 688 (m), 773 (m), 800 (m), 865 (m), 962 (s), 1010 (s), 1102 (w), 1157 (m), 1259 (s), 1392 (w), 1435 (w), 1455 (w), 1489 (w), 1580 (m), 1599 (w), 2838 (w), 2983 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{21}NaO_5P$ $[M+Na]^+$:	ber.	323.1019
	gef.	323.1016

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[17]

3.3.1.4 (*E*)-Diethyl[3-(4-trifluoromethylphenyl)allyl]phosphat [(*E*)-**107**]



(*E*)-**107**
$C_{14}H_{18}F_3O_4P$
M = 338.26 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-3-(4-Trifluormethylphenyl)prop-2-en-1-ol [(*E*)-**100**, 0.15 g, 0.73 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.16 mL, 1.1 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (22 mg, 0.18 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (7 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.16 mL, 1.1 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 5:1→3:1, 20 mL, #35–53) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**107** (0.21 g, 63%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.24 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.34 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 4.13 (m_c, 4H, H-1'), 4.72 (ddd, $^3J_{1,P}$ = 8.7 Hz, $^3J_{1,2}$ = 6.0 Hz, $^4J_{1,3}$ = 1.5 Hz, 2H, H-1), 6.39 (dt, $^3J_{2,3}$ = 15.9 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.0 Hz, 1H, H-2), 6.71 (d, $^3J_{3,2}$ = 16.0 Hz, 1H, H-3), 7.48 (d, $^3J_{2'',3''}$ = 8.2 Hz, 2H, H-2''), 7.58 (d, $^3J_{3'',2''}$ = 8.2 Hz, 2H, H-3'').

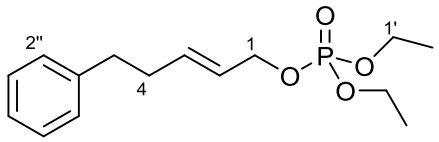
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.8 Hz, C-2'), 64.0 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.1 Hz, C-1'), 67.4 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.4 Hz, C-1), 124.2 (q, $^1J_{CF_3,F}$ = 271.4 Hz, *C*F_3), 125.7 (q, $^3J_{3'',F}$ = 3.7 Hz, C-3''), 126.5 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.0 Hz, C-2), 126.9 (C-2''), 130.0 (q, $^2J_{4',F}$ = 32.8 Hz, C-4''), 132.0 (C-3), 139.7 (C-1'').

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 747 (m), 799 (m), 852 (m), 965 (s), 1011 (s), 1067 (m), 1118 (m), 1164 (m), 1269 (m), 1324 (s), 1416 (w), 1445 (w), 1616 (w), 2826 (w), 2984 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{18}F_3NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	361.0787
	gef.	361.0785

3.3.1.5 (*E*)-Diethyl(5-phenylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**108**]



(*E*)-**108**
$C_{15}H_{23}O_4P$
M = 298.32 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-5-Phenylpent-2-en-1-ol [(*E*)-**101**, 0.52 g, 3.2 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.67 mL, 4.8 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (0.10 g, 0.80 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (30 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.67 mL, 4.8 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (15 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 2:1→1:1, 20 mL, #23–45) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**108** (0.77 g, 84%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.36 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.33 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 2.35–2.43 (m, 2H, H-4), 2.68–2.73 (m, 2H, H-5), 4.10 (m_c, 4H, H-1'), 4.45–4.50 (m, 2H, H-1), 5.64 (dtt, $^3J_{2,3}$ = 15.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.3 Hz, $^4J_{2,4}$ = 1.4 Hz, 1H, H-2), 5.84 (dtt, $^3J_{3,2}$ = 15.3 Hz, $^3J_{3,4}$ = 6.7 Hz, $^4J_{3,1}$ = 1.1 Hz, 1H, H-3), 7.15–7.21 (m, 3H, H-2"*, H-4"), 7.25–7.30 (m, 2H, H-3")*.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2'',P}$ = 7.2 Hz, C-2'), 34.0 (C-4), 35.3 (C-5), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.2 Hz, C-1'), 68.0 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.9 Hz, C-1), 125.2 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.6 Hz, C-2), 126.0 (C-4''), 128.4 (C-2'')*, 128.5 (C-3'')*, 135.3 (C-3), 141.5 (C-1'').

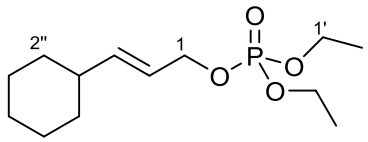
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 699 (m), 744 (m), 799 (m), 965 (s), 1165 (w), 1261 (m), 1391 (w), 1453 (w), 1602 (w), 2931 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{15}H_{23}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	321.1226
	gef.	321.1226

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[166]

3.3.1.6 (*E*)-(3-Cyclohexylallyl)diethylphosphat [(*E*)-**109**]



(*E*)-**109**
$C_{13}H_{25}O_4P$
M = 276.31 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-3-Cyclohexylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**102**, 0.10 g, 0.71 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.15 mL, 1.1 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (21 mg, 0.18 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (7 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.15 mL, 1.1 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 16 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1→2:1, 20 mL, #26–34) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**109** (0.16 g, 83%, *E*:*Z* > 95:5) wurde als farbloses Öl erhalten.

[166] M. Hojo, R. Sakuragi, S. Okabe, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **2001**, 357–358.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.00–1.28 (m, 5H, H-2''A, H-3''A, H-4''A)*, 1.32 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.1 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 1.61–1.76 (m, 5H, H-2''B, H-3''B, H-4''B)*, 1.91–2.02 (m, 1H, H-1''), 4.09 (m_c, 4H, H-1'), 4.43–4.48 (m, 2H, H-1), 5.53 (dtd, $^3J_{2,3}$ = 15.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.2 Hz, $^4J_{2,1''}$ = 1.4 Hz, 1H, H-2), 5.72 (dd, $^3J_{3,2}$ = 15.4 Hz, $^3J_{3,1''}$ = 6.4 Hz, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.7 Hz, C-2'), 26.0 (C-3'')*, 26.2 (C-4'')*, 32.6 (C-2''), 40.4 (C-1''), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.0 Hz, C-1'), 68.5 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.7 Hz, C-1), 122.1 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.7 Hz, C-2), 142.2 (C-3).

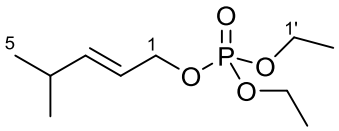
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 746 (m), 799 (m), 817 (m), 840 (m), 864 (m), 892 (m), 966 (s), 1008 (s), 1166 (m), 1262 (m), 1369 (w), 1393 (w), 1448 (w), 2852 (w), 2924 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{13}H_{25}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	299.1383
	gef.	299.1380

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

3.3.1.7 (*E*)-Diethyl(4-methylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**110**]



(*E*)-**110**
$C_{10}H_{21}O_4P$
M = 236.25 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-4-Methylpent-2-en-1-ol [(*E*)-**103**, 0.10 g, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.21 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (31 mg, 0.25 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (10 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.21 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie)

wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1→3:1, 20 mL, #23–34) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**110** (0.18 g, 77%, *E*:*Z* = 95:5) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.00 (d, $^3J_{5,4}$ = 6.8 Hz, 6H, H-5), 1.33 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 2.25–2.39 (m, 1H, H-4), 4.11 (m_c, 4H, H-1'), 4.45–4.50 (m, 2H, H-1), 5.55 (dtd, $^3J_{2,3}$ = 15.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.4 Hz, $^4J_{2,4}$ = 1.3 Hz, 1H, H-2), 5.76 (ddt, $^3J_{3,2}$ = 15.4 Hz, $^3J_{3,4}$ = 6.4 Hz, $^4J_{3,1}$ = 1.2 Hz, 1H, H-3).

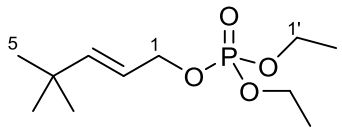
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 7.0 Hz, C-2'), 22.0 (C-5), 30.8 (C-4), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.9 Hz, C-1'), 68.4 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.5 Hz, C-1), 121.7 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.5 Hz, C-2), 143.3 (C-3).

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 730 (m), 800 (m), 817 (m), 874 (w), 967 (s), 1017 (s), 1166 (w), 1261 (m), 1389 (w), 1445 (w), 1466 (w), 1671 (w), 2240 (w), 2874 (w), 2932 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{10}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	259.1070
	gef.	259.1068

3.3.1.8 (*E*)-Diethyl(4,4-dimethylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**111**]



(*E*)-**111**
$C_{11}H_{23}O_4P$
M = 250.27 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-4,4-Dimethyl-pent-2-en-1-ol [(*E*)-**104**, 0.17 g, 1.5 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.32 mL, 2.3 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (46 mg, 0.38 mmol,

0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (15 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.32 mL, 2.3 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 3:1→2:1, 20 mL, #15–23) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**111** (0.23 g, 62%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.32 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.01 (d, $^4J_{5,3}$ = 1.2 Hz, 9H, H-5), 1.30–1.35 (m, 6H, H-2'), 4.06–4.15 (m, 4H, H-1'), 4.48 (m_c, 2H, H-1), 5.50 (dtd, $^3J_{2,3}$ = 15.8 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.4 Hz, $^4J_{2,P}$ = 1.1 Hz, 1H, H-2), 5.79 (dq, $^3J_{3,2}$ = 15.7 Hz, $^4J_{3,5}$ = 1.2 Hz, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.7 Hz, C-2'), 29.3 (C-5), 33.1 (C-4), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.8 Hz, C-1'), 68.6 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.7 Hz, C-1), 119.6 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.1 Hz, C-2), 147.0 (C-3).

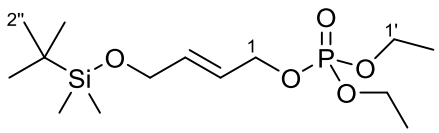
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 745 (w), 801 (m), 849 (w), 969 (s), 1012 (s), 1026 (s), 1102 (w), 1167 (w), 1262 (m), 1364 (w), 1393 (w), 1463 (w), 1478 (w), 2869 (w), 2907 (w), 2958 (w).

ESI-MS für $C_{11}H_{23}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	273.1226
	gef.	273.1224

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

3.3.1.9 (*E*)-4-[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)but-2-en-1-yl]diethylphosphat [(*E*)-**112**]



(*E*)-**112**
$C_{14}H_{31}O_5PSi$
M = 338.45 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-4-[(*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy]but-2-en-1-ol [(*E*)-**105**, 0.18 g, 0.69 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (0.14 mL, 1.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (21 mg, 0.17 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (7 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.15 mL, 1.0 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 4:1→3:2, 20 mL, #23–32) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**112** (0.22 g, 94%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.34 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.06 (s, 6H, SiCH_3), 0.90 (s, 9H, H-2''), 1.33 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 4.11 (m_c, 4H, H-1'), 4.17–4.20 (m, 2H, H-4), 4.51–4.56 (m, 2H, H-1), 5.79–5.92 (m, 2H, H-2, H-3).

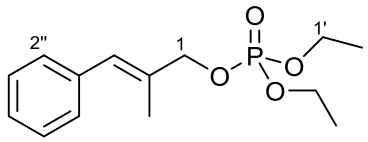
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.2 (SiCH_3), 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 7.1 Hz, C-2'), 18.5 (C-1''), 26.0 (C-2''), 62.8 (C-4), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.9 Hz, C-1'), 67.5 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.5 Hz, C-1), 124.1 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.0 Hz, C-2), 134.1 (C-3).

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 673 (m), 775 (s), 833 (s), 967 (s), 1005 (s), 1026 (s), 1101 (m), 1134 (m), 1166 (w), 1256 (m), 1371 (w), 1390 (w), 1463 (w), 1473 (w), 2857 (w), 2930 (w), 2955 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{31}NaO_5PSi$ $[M+Na]^+$:	ber.	361.1571
	gef.	361.1568

3.3.1.10 (*E*)-Diethyl(2-methyl-3-phenylallyl)phosphat [(*E*)-**124**]



(*E*)-**124**
$C_{14}H_{21}O_4P$
M = 284.29 g/mol

Nach **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-2-Methyl-3-phenylprop-2-en-1-ol [(*E*)-**123**, 1.0 g, 6.8 mmol, 1.0 Äquiv.], Et_3N (1.4 mL, 10 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (0.21 g, 1.7 mmol, 0.25 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (14 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (1.4 mL, 10 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (15 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 3:2, 20 mL, #10–22) gereinigt. Das Allylphosphat (*E*)-**124** (1.4 g, 79%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.37 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.35 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.1 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.1 Hz, 6H, H-2'), 1.93 (d, $^4J_{CH_3,3}$ = 1.5 Hz, 3H, 2-CH_3), 4.15 (m_c, 4H, H-1'), 4.58 (dd, $^3J_{1,P}$ = 7.4 Hz, $^4J_{1,\,CH_3}$ = 1.0 Hz, 2H, H-1), 6.58 (s, 1H, H-3), 7.22–7.30 (m, 3H, H-2'', H-4''), 7.32–7.37 (m, 2H, H-3'').

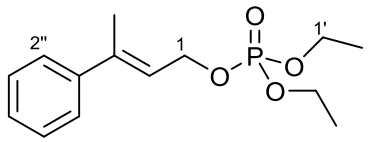
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 15.3 (2-*C*H$_3$), 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.6 Hz, C-2'), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.9 Hz, C-1'), 73.2 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.5 Hz, C-1), 127.0 (C-4''), 128.3 (C-3''), 128.4 (C-3), 129.0 (C-2''), 133.1 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.2 Hz, C-2), 137.0 (C-1'').

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 698 (m), 744 (m), 816 (m), 875 (m), 970 (s), 996 (s), 1165 (w), 1261 (m), 1392 (w), 1443 (w), 1599 (w), 2981 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	307.1070
	gef.	307.1070

3.3.1.11 (*E*)-Diethyl(3-phenylbut-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**128**]



(*E*)-**128**
$C_{14}H_{21}O_4P$
M = 284.29 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*E*)-3-Phenylbut-2-en-1-ol [(*E*)-**127**, 0.20 g, 1.4 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (0.29 mL, 2.1 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (33 mg, 0.28 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (5 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.29 mL, 2.1 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Aluminiumoxid (neutral, 3.0 × 4.0 cm, Ethylacetat) filtriert. Das Allylphosphat (*E*)-**128** (0.24 g, 69%, *E*:*Z* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.36 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1, Kieselgel).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.34 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.1 Hz, 6H, H-2'), 2.10–2.12 (m, 3H, 3-CH_3), 4.13 (m_c, 4H, H-1'), 4.74–4.79 (m, 2H, H-1), 5.95 (tq, $^3J_{2,1}$ = 7.0 Hz, $^4J_{2,CH_3}$ = 2.1 Hz, 1H, H-2), 7.27–7.36 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.39–7.43 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (3-CH$_3$), 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 4.9 Hz, C-2'), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.7 Hz, C-1'), 64.5 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.7 Hz, C-1), 122.0 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.7 Hz, C-2), 126.0 (C-2''), 127.8 (C-4''), 128.5 (C-3''), 140.5 (C-3), 142.6 (C-1'').

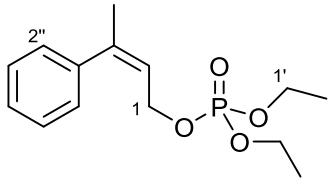
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 695 (m), 756 (m), 819 (m), 879 (m), 967 (s), 1003 (s), 1164 (w), 1260 (m), 1380 (w), 1443 (w), 2907 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	307.1070
	gef.	307.1062

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

3.3.1.12 (*Z*)-Diethyl(3-phenylbut-2-en-1-yl)phosphat [(*Z*)-**128**]



(*Z*)-**128**
$C_{14}H_{21}O_4P$
M = 284.29 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurde ein Gemisch aus (*Z*)-3-Phenylbut-2-en-1-ol [(*Z*)-**127**, 0.13 g, 0.89 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (0.19 mL, 1.4 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (21 mg, 0.17 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (5 mL) bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.19 mL, 1.4 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter

vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (4.0 × 8.0 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1, 20 mL, #6–12) gereinigt. Das Allylphosphat (*Z*)-**128** (0.17 g, 65%, *Z*:*E* = 99:1) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.29 (td, $^3J_{2',1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2',P}$ = 1.0 Hz, 6H, H-2'), 2.09–2.11 (m, 3H, 3-CH_3), 4.07 (m_c, 4H, H-1'), 4.43–4.49 (m, 2H, H-1), 5.68–5.74 (m, 1H, H-2), 7.15–7.19 (m, 2H, H-2''), 7.26–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 7.1 Hz, C-2'), 25.5 (3-CH$_3$), 63.8 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.0 Hz, C-1'), 65.2 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.8 Hz, C-1), 121.8 (d, $^3J_{2,P}$ = 7.2 Hz, C-2), 127.6 (C-4''), 127.8 (C-2''), 128.4 (C-3''), 140.2 (C-1''), 143.0 (C-3).

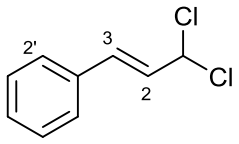
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 701 (m), 764 (m), 815 (m), 867 (m), 973 (s), 1165 (w), 1260 (m), 1391 (w), 1441 (w), 2980 (w).

ESI-MS für $C_{14}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	307.1070
	gef.	307.1063

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

3.3.1.13 (*E*)-(3,3-Dichloroprop-1-en-1-yl)benzol [(*E*)-**147**]



(*E*)-**147**
$C_9H_8Cl_2$
M = 187.06 g/mol

$SOCl_2$ (16 mL, 0.22 mol, 9.0 Äquiv.) wurde bei ca. –8°C (NaCl/Eisbad) mit Dimethylformamid (0.50 mL, 6.2 mmol, 0.25 Äquiv.) versetzt. Zimtaldehyd (3.2 mL, 25 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde zugetropft und die Reaktionslösung für 5 h unter ständiger Kühlung gerührt. Das überschüssige $SOCl_2$ wurde unter vermindertem Druck und schwacher

Wärmezufuhr (40°C) abkondensiert (200→80 mbar). Der Rückstand wurde in Et_2O (30 mL) aufgenommen, wobei sich ein voluminöser Feststoff bildete. Die Mischung wurde über einen BÜCHNER-Trichter filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan (2 ×) umkristallisiert. Die Titelverbindung (*E*)-**147** (2.8 g, 60%) wurde als weißer Feststoff erhalten und in einem trockenen Präparateglas unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 6.35 (dd, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, $^4J_{1,3}$ = 0.5 Hz, 1H, H-1), 6.47 (dd, $^3J_{2,3}$ = 15.5 Hz, $^3J_{2,1}$ = 7.8 Hz, 1H, H-2), 6.73 (d, $^3J_{3,2}$ = 15.5 Hz, 1H, H-3), 7.30–7.39 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.41–7.44 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 71.4 (C-1), 127.4 (C-2'), 128.0 (C-2), 128.9 (C-3'), 132.3 (C-4'), 132.8 (C-3), 134.5 (C-1').

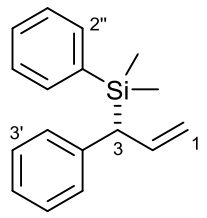
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 684 (s), 720 (m), 759 (s), 854 (m), 966 (m), 1100 (m), 1205 (m), 1346 (w), 1448 (w), 1487 (w), 1573 (w), 1642 (w).

EI-MS für $C_9H_8Cl_2$ $[M]^+$:	ber.	186.0001
	gef.	185.9998

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[95a]

3.3.2 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von linearen allylischen Akzeptoren

3.3.2.1 (*R*)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylallyl)silan [γ-(*R*)-**75**]



γ-(*R*)-**75**
$C_{17}H_{20}Si$
M = 252.43 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(3-phenylallyl)phosphat [(*E*)-**72,** 41 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 15 cm, Cyclohexan, 15 mL, #8–12) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**75** (31 mg, 82%, γ:α = 97:3, 96% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 49.2 min [γ-(*R*)-**75**], t_R = 55.1 min [γ-(*S*)-**75**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –7, $[\alpha]_{577}^{20}$ = –7, $[\alpha]_{546}^{20}$ = –7, $[\alpha]_{435}^{20}$ = –17, $[\alpha]_{365}^{20}$ = –42 (*c* = 0.77, $CHCl_3$, 96% *ee*); Lit. [55]:$[\alpha]_D^{20}$ = –11 (*c* = 0.93, $CHCl_3$, 90% *ee*).

R_f = 0.26 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 2.28 (s, 3H, SiCH_3), 3.15 (d, $^3J_{3,2}$ = 9.7 Hz, 1H, H-3), 4.88–4.98 (m, 2H, H-1), 6.11 (ddd, $^3J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 9.6 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9.6 Hz, 1H, H-2), 6.91–6.95 (m, 2H, H-2'), 7.06–7.11 (m, 1H, H-4'), 7.16–7.22 (m, 2H, H-3'), 7.28–7.40 (m, 5H, H-2'', H-3'', H-4'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (SiCH_3), –4.1 (SiCH_3), 44.4 (C-3), 113.2 (C-1), 124.9 (C-4'), 127.6 (C-2'), 127.6 (C-2''), 128.3 (C-3'), 129.3 (C-4''), 134.5 (C-3''), 136.9 (C-1''), 137.9 (C-2), 141.8 (C-1').

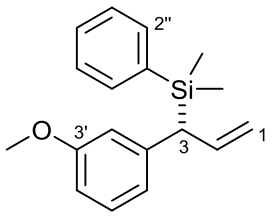
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 734 (m), 777 (m), 808 (m), 899 (m), 946 (w), 991 (w), 1083 (m), 1113 (m), 1188 (w), 1248 (m), 1303 (w), 1420 (w), 1450 (w), 1488 (w), 1598 (w), 1625 (w) 2958 (w), 3025 (w), 3070 (w).

ESI-MS für $C_{17}H_{21}Si$ $[M+H]^+$:	ber.	253.1407
	gef.	253.1407

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*R*)-**75** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[55]

3.3.2.2 (*R*)-Dimethyl[1-(3-methoxyphenyl)allyl](phenyl)silan [γ-(*R*)-**113**]



γ-(*R*)-**113**
$C_{18}H_{22}OSi$
M = 282.46 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl[3-(3-methoxyphenyl)allyl]phosphat [(*E*)-**106,** 45 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 100:0→98:2, 20 mL, #21–23) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**113** (39 mg, 92%, γ:α = 96:4, 95% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 25.2 min [γ-(*R*)-**113**], t_R = 29.0 min [γ-(*S*)-**113**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –8, $[\alpha]_{577}^{20}$ = –5, $[\alpha]_{546}^{20}$ = –8, $[\alpha]_{435}^{20}$ = –16, $[\alpha]_{365}^{20}$ = –50 (*c* = 0.40, $CHCl_3$, 95% *ee*).

R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 98:2).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 0.28 (s, 3H, SiCH_3), 3.13 (d, $^3J_{3,2}$ = 10.0 Hz, 1H, H-3), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 4.89–4.98 (m, 2H, H-1), 6.09 (ddd, $^3J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 10.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9.9 Hz, 1H, H-2), 6.41–6.43 (m, 1H, H-2'), 6.53–6.57 (m, 1H, H-6'), 6.64 (ddd, $^3J_{4',5'}$ = 8.3 Hz, $^4J_{4',6'}$ = 2.6 Hz, $^4J_{4',2'}$ = 0.9 Hz, 1H, H-4'), 7.11 (dd, $^3J_{5',4'}$ = 7.9 Hz, $^3J_{5',6'}$ = 7.9 Hz, 1H, H-5'), 7.29–7.40 (m, 5H, H-2'', H-3'', H-4'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (Si*C*H_3), –4.2 (Si*C*H_3), 44.6 (C-3), 55.1 (O*C*H_3), 110.6 (C-4'), 113.1 (C-1)*, 113.2 (C-2')*, 120.1 (C-6'), 127.6 (C-2''), 129.2 (C-5')**, 129.3 (C-4'')**, 134.5 (C-3''), 136.9 (C-1''), 137.8 (C-2), 143.4 (C-1'), 159.5 (C-3').

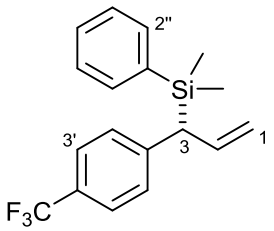
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 734 (m), 777 (m), 813 (m), 899 (m), 962 (w), 993 (w), 1043 (m), 1080 (w), 1113 (m), 1150 (m), 1248 (m), 1307 (w), 1427 (m), 1466 (m), 1488 (m), 1597 (m), 2834 (w), 2956 (w), 3001 (w).

ESI-MS für $C_{18}H_{22}OSiNa$ $[M+Na]^+$:	ber.	305.1332
	gef.	305.1328

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[66a] Die Absolutkonfiguration wurde in Analogie zu γ-(*R*)-**75** zugeordnet.

3.3.2.3 (*R*)-Dimethyl[1-(4-trifluoromethylphenyl)allyl](phenyl)silan [γ-(*R*)-**114**]



γ-(*R*)-**114**
$C_{18}H_{19}F_3Si$
M = 320.43 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl[3-(4-trifluoromethylphenyl)allyl]phosphat [(*E*)-**107,** 51 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 15 cm, Cyclohexan, 10 mL, #5–8) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**114** (43 mg, 93%, γ:α = 97:3, 93% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H_2O = 55:45, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 273 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 56.8 min [γ-(*R*)-**114**], t_R = 60.2 min [γ-(*S*)-**114**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –13, $[\alpha]_{577}^{20}$ = –13, $[\alpha]_{546}^{20}$ = –14, $[\alpha]_{435}^{20}$ = –30, $[\alpha]_{365}^{20}$ = –67 (*c* = 0.55, $CHCl_3$, 93% *ee*); Lit. [55]:$[\alpha]_D^{20}$ = –7 (*c* = 1.31, $CHCl_3$, 57% *ee*).

R_f = 0.29 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.25–0.30 (m, 6H, SiCH_3), 3.22 (d, $^3J_{3,2}$ = 9.7 Hz, 1H, H-3), 4.90–5.03 (m, 2H, H-1), 6.03–6.14 (m, 1H, H-2), 6.99 (d, $^3J_{2',3'}$ = 8.1 Hz, 2H, H-2'), 7.29–7.40 (m, 5H, H-2'', H-3'', H-4''), 7.42 (d, $^3J_{3',2'}$ = 8.1 Hz, 2H, H-3').

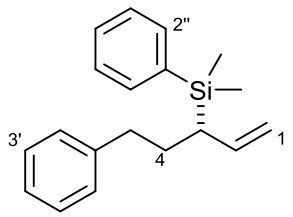
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (Si*C*H$_3$), –4.4 (Si*C*H$_3$), 44.8 (C-3), 114.0 (C-1), 124.6 (q, $^1J_{C,F}$ = 271.2 Hz, C-4'), 125.2 (q, $^3J_{3',F}$ = 3.9 Hz, C-3'), 127.1 (q, $^2J_{4',F}$ = 32.3 Hz, C-4'), 127.7 (C-2')*, 127.8 (C-2'')*, 129.6 (C-4''), 134.4 (C-3'')*, 136.0 (C-1''), 136.8 (C-2), 146.3 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 733 (m), 780 (m), 808 (m), 830 (m), 855 (m), 903 (m), 944 (w), 990 (w), 1016 (m), 1068 (s), 1112 (s), 1162 (m), 1250 (m), 1324 (s), 1409 (w), 1427 (w), 1615 (m), 2959 (w).

EI-MS für $C_{18}H_{19}F_3Si$ $[M]^+$:	ber.	320.1202
	gef.	320.1216

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*R*)-**114** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[55]

3.3.2.5 (*S*)-Dimethyl(phenyl)(5-phenylpent-1-en-3-yl)silan [γ-(*S*)-**115**]



γ-(*S*)-**115**
$C_{19}H_{24}Si$
M = 280.49 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(5-phenylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**108,** 45 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden

Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 15 cm, Cyclohexan, 15 mL, #8–16) gereinigt. Das Silan γ-(*S*)-**115** (34 mg, 81%, γ:α = 97:3, 88% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 71.1 min [γ-(*R*)-**115**], t_R = 83.1 min [γ-(*S*)-**115**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 10, $[\alpha]_{577}^{20}$ = 13, $[\alpha]_{546}^{20}$ = 16, $[\alpha]_{435}^{20}$ = 26, $[\alpha]_{365}^{20}$ = 45 (*c* = 0.57, $CHCl_3$, 88% *ee*); Lit.[15b]:$[\alpha]_D^{20}$ = 12 (*c* = 0.5, $CHCl_3$, 94% *ee*).

R_f = 0.29 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 1.58–1.70 (m, 1H, H-4A), 1.71–1.83 (m, 2H, H-3, H-4B), 2.36–2.47 (m, 1H, H-5A), 2.69–2.78 (m, 1H, H-5B), 4.88 (m_c, 1H, H-1*E*), 4.98 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.4 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 1.9 Hz, 1H, H-1*Z*), 5.65 (ddd, $^3J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9.6 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 9.6 Hz, 1H, H-2), 7.07–7.13 (m, 2H, H-2'), 7.14–7.21 (m, 1H, H-4'), 7.22–7.28 (m, 2H, H-3'), 7.30–7.40 (m, 3H, H-2''*,H-4''), 7.43–7.49 (m, 2H, H-3''*).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.1 (Si*C*H_3), –4.3 (Si*C*H_3), 30.6 (C-4), 34.1 (C-3), 35.5 (C-5), 113.3 (C-1), 125.7 (C-4'), 127.8 (C-2'')*, 128.4 (C-3'), 128.7 (C-2'), 129.1 (C-4''), 134.2 (C-3'')*, 137.6 (C-1''), 139.6 (C-2), 142.7 (C-1').

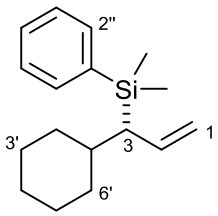
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.2.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 695 (s), 729 (m), 780 (m), 809 (m), 894 (m), 997 (w), 1112 (m), 1192 (w), 1247 (m), 1494 (w), 2341 (w), 2852 (w), 2917 (w), 2956 (w), 3025 (w), 3067 (w).

EI-MS für $C_{19}H_{24}Si$ $[M]^+$:	ber.	280.1642
	gef.	280.1649

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*S*)-**115** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[15b]

3.3.2.6 (*R*)-(1-Cyclohexylallyl)dimethyl(phenyl)silan [γ-(*R*)-**116**]:



γ-(*R*)-**116**
$C_{17}H_{26}Si$
M = 258.48 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-(3-Cyclohexylallyl)diethylphosphat [(*E*)-**109,** 42 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 15 cm, Cyclohexan, 15 mL, #4–7) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**116** (34 mg, 88%, γ:α = 98:2, > 95% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 58:42, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 63.4 min [γ-(*S*)-**116**], t_R = 65.4 min [γ-(*R*)-**116**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 3, $[\alpha]_{577}^{20}$ = 4, $[\alpha]_{546}^{20}$ = 5, $[\alpha]_{435}^{20}$ = 10, $[\alpha]_{365}^{20}$ = 20 (*c* = 0.75, $CHCl_3$, > 95% *ee*); Lit. [92]:$[\alpha]_D^{20}$ = –2 (*c* = 1.07, $CHCl_3$, 91% *ee,* γ-(*S*)-**116**).

.

R_f = 0.45 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.28 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.93–1.21 (m, 5H, H-1'*, H-2'*, H-3'*), 1.42–1.51 (m, 2H, H-4')*, 1.53–1.73 (m, 5H, H-3*, H-5'*, H-6'*), 4.78 (ddd, $^3J_{1E,2}$ = 16.9 Hz, $^2J_{1E,1Z}$ = 2.3 Hz, $^4J_{1E,3}$ = 0.8 Hz, 1H, H-1*E*), 4.90 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.8 Hz,

$^{2}J_{1E,1Z}$ = 2.3 Hz, 1H, H-1Z), 5.71 (ddd, $^{3}J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, $^{3}J_{2,1Z}$ = 10.8 Hz, $^{3}J_{2,3}$ = 10.3 Hz, 1H, H-2), 7.32–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.48–7.54 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.3 (Si*C*H$_3$), –2.7 (Si*C*H$_3$), 26.4 (C-2')*, 26.9 (C-6')*, 31.5 (C-4')*, 34.3 (C-3', C-5')*, 38.6 (C-1'), 42.4 (C-3), 113.8 (C-1), 127.7 (C-3''), 128.8 (C-4''), 134.1 (C-2''), 138.0 (C-2), 139.1 (C-1'').

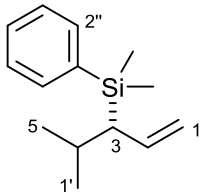
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 728 (m), 787 (m), 812 (m), 893 (m), 926 (w), 998 (w), 1051 (w), 1112 (m), 1247 (m), 1428 (w), 1448 (w), 1622 (w), 2850 (w), 2920 (w), 3070 (w).

EI-MS für $C_{17}H_{26}Si$ $[M]^+$:	ber.	258.1798
	gef.	258.1799

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*R*)-**116** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben bestätigt.[92]

3.3.2.7 (*S*)-Dimethyl(4-methylpent-1-en-3-yl)(phenyl)silan [γ-(*S*)-**117**]



γ-(*S*)-**117**
$C_{14}H_{22}Si$
M = 218.42 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(4-methylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**110,** 36 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel

unter vermindertem Druck wurde mittels GC-MS das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 15 cm, Cyclohexan, 15 mL, #5–7) gereinigt. Das Silan γ-(*S*)-**117** (30 mg, 91%, γ:α = 97:3, 97% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 58:42, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 30.8 min [γ-(*R*)-**117**], t_R = 41.1 min [γ-(*S*)-**117**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 13, $[\alpha]_{577}^{20}$ = 14, $[\alpha]_{546}^{20}$ = 16, $[\alpha]_{435}^{20}$ = 29, $[\alpha]_{365}^{20}$ = 55 (*c* = 0.49, $CHCl_3$, 97% *ee*); Lit.[15b]:$[\alpha]_D^{20}$ = 14 (*c* = 1.00, $CHCl_3$, 92% *ee*).

R_f = 0.45 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.28 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.85 (d, $^3J_{5/1',4}$ = 7.0 Hz, 6H, H-5, H-1'), 1.68 (dd, $^3J_{3,2}$ = 10.6 Hz, $^3J_{3,4}$ = 5.1 Hz, 1H, H-3), 1.80–1.89 (m, 1H, H-4), 4.79–4.85 (m, 1H, H-1E), 4.94 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.1 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 2.3 Hz, 1H, H-1Z), 5.72 (ddd, $^3J_{2,1E}$ = 16.9 Hz, $^3J_{2,3}$ = 10.6, $^3J_{2,1Z}$ = 9.7 Hz, 1H, H-2) 7.31–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.49–7.53 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.5 (SiCH_3), –2.8 (SiCH_3), 20.8 (C-1')*, 24.0 (C-5)*, 28.3 (C-4), 42.9 (C-3), 114.3 (C-1), 127.7 (C-3''), 128.9 (C-4''), 134.2 (C-2''), 137.2 (C-2), 139.0 (C-1'').

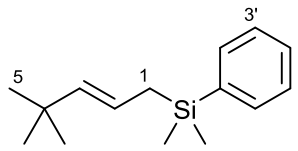
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 732 (m), 772 (m), 810 (s), 896 (m), 999 (m), 1077 (w), 1111 (m), 1146 (w), 1248 (m), 1366 (w), 1384 (w), 1428 (w), 1463 (w), 1624 (w), 2835 (w), 2872 (w), 2956 (m), 3071 (w).

EI-MS für $C_{14}H_{22}Si$ $[M]^+$:	ber.	218.1485
	gef.	218.1478

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*S*)-**117** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[15b]

3.3.2.8 (*E*)-(4,4-Dimethylpent-2-en-1-yl)dimethyl(phenyl)silan [α-(*E*)-**118**]



α-(*E*)-**118**
$C_{15}H_{24}Si$
M = 232.44 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(4,4-dimethylpent-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**111,** 38 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 25 cm, Cyclohexan, 15 mL, #8–12) gereinigt. Das Silan α-(*E*)-**118** (12 mg, 35%, α:γ = 94:6) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Eine analytisch reine Probe der Titelverbindung wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie erhalten.

R_f = 0.37 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.26 (s, 6H, SiCH_3), 0.96 (s, 9H, H-5), 1.59–1.65 (m, 2H, H-1), 5.23–5.34 (m, 2H, H-2, H-3), 7.31–7.38 (m, 3H, H-2'*, H-4'), 7.47–7.63 (m, 2H, H-3')*.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.3 (SiCH$_3$), 21.7 (C-1), 30.1 (C-5), 33.1 (C-4), 120.0 (C-2)*, 127.8 (C-2')**, 129.0 (C-4'), 133.8 (C-3')**, 139.2 (C-1'), 141.1 (C-3)*.

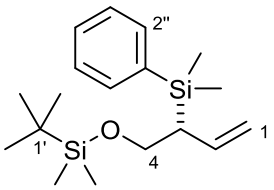
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 729 (m), 766 (m), 811 (s), 831 (s), 920 (w), 969 (m), 1014 (w), 1036 (w), 1113 (m), 1153 (m), 1248 (m), 1361 (m), 1403 (w), 1427 (m), 1463 (w), 2864 (w), 2902 (w), 2956 (m), 3022 (w), 3070 (w).

EI-MS für $C_{15}H_{24}Si$ $[M]^+$:	ber.	232.1642
	gef.	232.1648

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[66a]

3.3.2.9 (*R*)-*tert*-Butyl{[2-(dimethyl(phenyl)silyl)but-3-en-1-yl]oxy}dimethylsilan [γ-(*R*)-**119**]



γ-(*R*)-**119**
$C_{18}H_{32}OSi_2$
M = 320.62 g/mol

Nach **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 7 µmol, 5 Mol-%) in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 59 mg, 0.22 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-4-[(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)but-2-en-1-yl]diethylphosphat [(*E*)-**112,** 51 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] versetzt. Das nun bräunliche Gemisch wurde gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse), wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Nach Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck wurde mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie das Verhältnis der beiden Regioisomere bestimmt und anschließend das Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 25 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 98:2, 15 mL, #9–12) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**119** (35 mg, 73%, γ:α = 94:6, 88% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt. Eine analytisch reine Probe der Titelverbindung wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie erhalten.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate 0.5 mL/min, λ = 214 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 33.7 min [γ-(*S*)-**119**], t_R = 53.2 min [γ-(*R*)-**119**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –7, $[\alpha]_{577}^{20}$ = –6, $[\alpha]_{546}^{20}$ = –7, $[\alpha]_{435}^{20}$ = –14, $[\alpha]_{365}^{20}$ = –24 (*c* = 0.81, $CHCl_3$, 88% *ee*).

R_f = 0.40 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 98:2).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.02 (s, 3H, OSiCH_3), –0.01 (s, 3H, OSiCH_3), 0.31 (s, 3H, SiCH_3), 0.32 (s, 3H, SiCH_3), 0.86 (s, 9H, H-2'), 1.99–2.05 (m, 1H, H-3), 3.71–3.75 (m, 2H, H-4), 4.85 (ddd, $^3J_{1E,2}$ = 17.1 Hz, $^2J_{1E,1Z}$ = 2.0 Hz, $^4J_{1E,3}$ = 1.1 Hz, 1H, H-1*E*), 4.92 (ddd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.4 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 2.1 Hz, $^4J_{1Z,3}$ = 0.8 Hz, 1H, H-1*Z*), 5.76 (ddd, $^3J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 10.4 Hz, $^3J_{2,3}$ = 9.4 Hz, 1H, H-2), 7.32–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.48–7.53 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.3 (OSi*C*H_3), –5.2 (OSi*C*H_3), –4.0 (Si*C*H_3), –3.7 (Si*C*H_3), 18.5 (C-1'), 26.1 (C-2'), 38.8 (C-3), 63.9 (C-4), 113.4 (C-1), 127.7 (C-3''), 129.1 (C-4''), 134.2 (C-2''), 138.0 (C-2)*, 138.0 (C-1'')*.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.8 (*Si*Me_2Ph), 18.5 (*Si*Me_2*t*Bu).

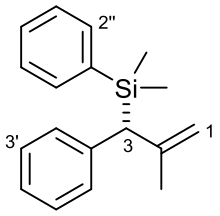
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 730 (m), 773 (s), 810 (s), 831 (s), 897 (w), 981 (w), 1006 (w), 1083 (m), 1251 (m), 1311 (w), 1378 (w), 1427 (w), 1472 (w), 1628 (w), 2857 (m), 2887 (w), 2930 (w), 3006 (w).

ESI-MS für $C_{18}H_{32}NaOSi_2$ $[M+Na]^+$:	ber.	343.1884
	gef.	343.1880

Die Absolutkonfiguration wurde in Analogie zu γ-(*R*)-**75** zugeordnet.

3.3.3 Asymmetrische Synthese α-chiraler Allylsilane ausgehend von verzweigten allylischen Akzeptoren

3.3.3.1 (*R*)-Dimethyl(2-methyl-1-phenylallyl)(phenyl)silan [γ-(*R*)-**129**]



γ-(*R*)-**129**
$C_{18}H_{22}Si$
M = 266.46 g/mol

In Anlehnung an **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L13**·CuCl (3 mg, 5 µmol, 5 Mol-%) in Toluol (1 mL) gelöst und die Lösung auf –20°C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NaOMe (8.1 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt und die Wand des Schlenkrohrs mit Toluol (1 mL) gespült. $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 40 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-4-Diethyl(2-methyl-3-phenylallyl)phosphat [(*E*)-**124,** 28 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.] wurden zugegeben und das nun bräunliche Gemisch bei –20°C gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots). Das Verhältnis der Regioisomere wurde mittels Gaschromatographie eines Aliquots der Reaktionslösung bestimmt. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 25 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #5–8) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**129** (21 mg, 79%, γ:α = 79:21, 91% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Eine Probe für die HPLC wurde mittels Flashchromatographie an Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe 1, *n*-Pentan) erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt. Die Titelverbindung neigt bei Lagerung oder Chromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid zur Isomerisierung zu den Verbindungen α-(*E*)-**129** und **130**.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 65:35, Fließrate 0.6 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 30.9 min [γ-(*S*)-**129**], t_R = 43.4 min [γ-(*R*)-**129**].

$[\alpha]_D^{20}$ = 31 (*c* = 0.26, $CHCl_3$, 91% *ee*).

R_f = 0.38 (Cyclohexan, Kieselgel); 0.64 (*n*-Pentan, Aluminiumoxid).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.27 (s, 3H, SiCH_3), 0.34 (s, 3H, SiCH_3), 1.65 (s, 3H, 2-CH_3), 3.05 (s, 1H, H-3), 4.78 (s, 1H, H-1A), 4.85 (s, 1H, H-1B), 7.03–7.16 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.17–7.24 (m, 2H, H-3'), 7.27–7.43 (m, 5H, H-2'', H-3'', H-4'').

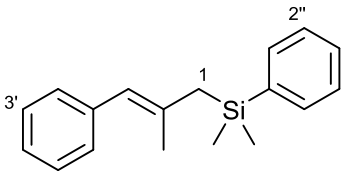
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.3 (Si*C*H_3), –2.7 (Si*C*H_3), 25.5 (2-*C*H_3), 46.9 (C-3), 112.1 (C-1), 125.2 (C-4'), 127.7 (H-2'')*, 128.1 (C-3'), 129.0 (C-2'), 129.1 (C-4''), 134.3 (C-3'')*, 138.3 (C-1''), 141.5 (C-1'), 146.0 (C-1).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 733 (m), 786 (m), 828 (m), 1073 (w), 1111 (m), 1248 (m), 1426 (w), 1487 (w), 1595 (w), 1636 (w), 2959 (w), 3021 (w), 3067 (w).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[167] Die Absolutkonfiguration wurde in Analogie zu γ-(*R*)-**75** bestimmt.

Spektroskopische Daten für (*E*)-Dimethyl(2-methyl-3-phenylallyl)(phenyl)silan [α-(*E*)-**129**]:



α-(*E*)-**129**
$C_{18}H_{22}Si$
M = 266.46 g/mol

R_f = 0.38 (Cyclohexan, Silicagel); 0.57 (*n*-Pentan, Aluminiumoxid).

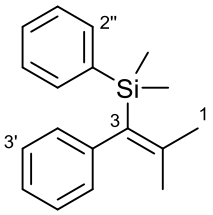
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.37 (s, 6H, SiCH_3), 1.75 (s, 3H, 2-CH_3), 1.92 (s, 2H, H-1), 6.08 (s, 1H, H-3), 7.13–7.17 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.27–7.31 (m, 2H, H-3'), 7.35–7.39 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.54–7.57 (m, 2H, H-2'').

[167] I. Fleming, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1809–1813.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.6 (Si*C*H_3), 20.7 (2-*C*H_3), 30.6 (C-1), 123.9 (C-3), 125.4 (C-4'), 127.9 (C-3')*, 128.1 (C-3'')*, 128.8 (C-2'), 129.2 (C-4''), 133.8 (C-2''), 137.0 (C-2), 139.1 (C-1'), 139.2 (C-1'').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.2.

Spektroskopische Daten für Dimethyl(2-methyl-1-phenylprop-1-en-1-yl)(phenyl)silan (**130**):



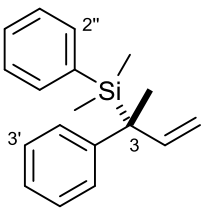
130
$C_{18}H_{22}Si$
M = 266.46 g/mol

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.19 (s, 6H, SiC*H*$_3$), 1.57 (s, 3H, H-1)*, 1.79 (s, 3H, 2-C*H*$_3$)*, 6.92–6.95 (m, 2H, H-2'), 7.11–7.16 (m, 1H, H-4'), 7.23–7.29 (m, 2H, H-3'), 7.34–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.58–7.62 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.4 (Si*C*H_3), 23.4 (C-1)*, 25.2 (2-*C*H_3)*, 125.0 (C-4'), 127.9 (C-3')*, 128.1 (C-3'')*, 128.5 (C-2'), 128.7 (C-4''), 133.9 (C-2''), 135.8 (C-3), 140.4 (C-1''), 145.8 (C-1'), 147.1 (C-2).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –12.3.

3.3.3.2 (*R*)-Dimethyl(phenyl)(2-phenylbut-3-en-2-yl)silan [γ-(*R*)-**131**]



γ-(*R*)-**131**
$C_{18}H_{22}Si$
M = 266.46 g/mol

In Anlehnung an **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L13**·CuCl (3 mg, 5 µmol, 5 Mol-%) in Toluol (1 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NaOMe (8.1 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt und die Wand des Schlenkrohrs mit Toluol (1 mL) gespült. $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 40 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(3-phenylbut-2-en-1-yl)phosphat [(*E*)-**128,** 28 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.] wurden zugegeben und das nun bräunliche Gemisch bei 0°C gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots). Das Verhältnis der Regioisomere wurde mittels Gaschromatographie eines Aliquots der Reaktionslösung bestimmt. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 25 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #5–8) gereinigt. Das Silan γ-(*R*)-**131** (22 mg, 82%, γ:α = 96:4, 91% *ee*) wurde als Mischung seiner Regioisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 80:20, Fließrate 0.6 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 17.7 min [γ-(*S*)-**131**], t_R = 30.8 min [γ-(*R*)-**131**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –17 (*c* = 0.26, $CHCl_3$, 91% *ee*); Lit[55]: –17 (*c* = 0.51, $CHCl_3$, 85% ee).

R_f = 0.24 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.23 (s, 3H, SiCH_3), 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 1.47 (s, 3H, 3-CH_3), 4.95 (dd, $^3J_{1E,2}$ = 17.2 Hz, $^2J_{1E,1Z}$ = 1.3 Hz, 1H, H-1*E*), 5.09 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.8 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 1.3 Hz, 1H, H-1*Z*), 6.47 (dd, $^3J_{2,1E}$ = 17.2 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 10.8 Hz, 1H, H-2), 7.05–7.13 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.18–7.23 (m, 2H, H-3'), 7.24–7.30 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.33–7.38 (m, 1H, H-4'').

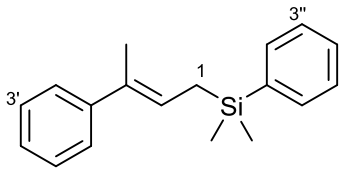
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.1 (SiCH_3), –5.1 (SiCH_3), 19.0 (3-CH_3), 37.7 (C-3), 111.4 (C-1), 124.7 (C-4'), 126.7 (H-2'), 127.4 (C-2'')*, 127.9 (C-3'), 129.2 (C-4''), 135.0 (C-3'')*, 136.6 (C-1''), 143.1 (C-2), 145.5 (C-1').

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 734 (m), 771 (m), 814 (m), 875 (m), 900 (m), 998 (w), 1110 (m), 1160 (w), 1248 (m), 1462 (w), 1489 (w), 1596 (w), 1620 (w), 2869 (w), 2923 (w), 2957 (w), 3051 (w).

EI-MS für $C_{18}H_{22}Si$ $[M]^+$:	ber.	266.1485
	gef.	266.1475

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von γ-(*R*)-**131** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[55]

Spektroskopische Daten für (*E*)-Dimethyl(phenyl)(3-phenylbut-2-en-1-yl)silan [α-(*E*)-**131**]**:**



α-(*E*)-**131**
$C_{18}H_{22}Si$
M = 266.46 g/mol

R_f = 0.17 (Cyclohexan).

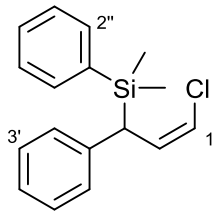
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.33 (s, 6H, SiCH_3), 1.88–1.91 (m, 5H, H-1, 3-CH_3), 5.83–5.88 (m, 1H, H-2), 7.17–7.21 (m, 1H, H-4')*, 7.27–7.38 (m, 7H, H-2'*, H-3'*, H-3''*, H-4''*), 7.53–7.56 (m, 2H, H-2'')*.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.9 (Si*C*H_3), 15.8 (C-1), 19.7 (3-*C*H_3), 124.3 (C-2), 125.6 (C-2')*, 126.2 (C-4')**, 127.9 (C-3')*, 128.3 (C-2'')*, 129.2 (C-4'')**, 132.9 (C-1')***, 133.7 (C-3'')*, 139.0 (C-1''), 144.5 (C-3)***.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.5.

3.3.4 Untersuchungen zur asymmetrischen allylischen Silylierung des geminalen Dichlorids (*E*)-147

3.3.4.1 *rac*-(*Z*)-(3-Chloro-1-phenylallyl)dimethyl(phenyl)silan [γ-*rac*-(*Z*)-**148**]



γ-*rac*-(*Z*)-**148**
$C_{17}H_{19}ClSi$
M = 286.87 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von VYAS und OESTREICH[66a] wurde CuCN (1.0 mg, 10 µmol, 10 Mol-%), in THF (2 mL) suspendiert und mit NaOMe (8.1 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) sowie $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 40 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde auf –78°C gekühlt und eine Lösung des geminalen Dichlorids (*E*)-**147** (19 mg, 0.10 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (2 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 16 h gerührt. Das Verhältnis der Diastereoisomere wurde mittels Gaschromatographie eines Aliquots der Reaktionslösung bestimmt. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.0 × 30 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #7–10) gereinigt. Das Silan γ-*rac*-(*Z*)-**148** (20 mg, 69%, *Z*:*E* = 87:13) wurde als Mischung seiner Diastereoisomere in Form eines farblosen Öls erhalten.

R_f = 0.45 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 0.33 (s, 3H, SiCH_3), 3.82 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.2 Hz, 1H, H-3), 6.04 (dd, $^3J_{1,2}$ = 7.1 Hz, $^4J_{1,3}$ = 0.5 Hz, 1H, H-1), 5.95 (dd, $^3J_{2,3}$ = 11.2 Hz, $^3J_{2,1}$ = 7.2 Hz, 1H, H-2), 6.87–6.91 (m, 2H, H-2'), 7.07–7.11 (m, 1H, H-4'), 7.16–7.20 (m, 2H, H-3'), 7.29–7.35 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.35–7.39 (m, 1H, H-4'').

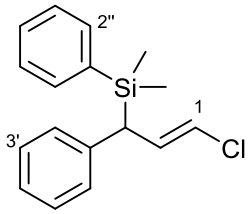
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.4 (SiCH_3), –4.3 (SiCH_3), 38.0 (C-3), 115.5 (C-1), 125.1 (C-4'), 127.5 (C-2')*, 127.7 (C-2'')*, 128.4 (C-3'), 129.5 (C-4''), 131.2 (C-2), 134.5 (C-3'')*, 136.2 (C-1''), 140.4 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 694 (s), 768 (m), 829 (m), 1034 (w), 1112 (m), 1210 (w), 1249 (m), 1321 (w), 1346 (w), 1426 (w), 1490 (w), 1596 (w), 2957 (w), 3023 (w).

EI-MS für $C_{17}H_{19}ClSi$ $[M]^+$:	ber.	286.0933
	gef.	286.0939

Analytische Daten für (*E*)-(3-Chloro-1-phenylallyl)dimethyl(phenyl)silan [γ-*rac*-(*E*)-**148**]:



γ-*rac*-(*E*)-**148**
$C_{17}H_{19}ClSi$
M = 286.87 g/mol

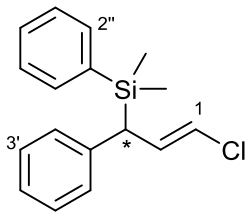
R_f = 0.43 (*n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 3.14 (d, $^3J_{3,2}$ = 10.6 Hz, 1H, H-3), 5.80 (dd, $^3J_{1,2}$ = 13.2 Hz, $^4J_{1,3}$ = 0.9 Hz, 1H, H-1), 6.22 (dd, $^3J_{2,1}$ = 13.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 10.4 Hz, 1H, H-2), 6.88–6.91 (m, 2H, H-2'), 7.09–7.13 (m, 1H, H-4'), 7.18–7.22 (m, 2H, H-3'), 7.30–7.36 (m, 4H, H-2'', H-3''), 7.37–7.40 (m, 1H, H-4'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (Si*C*H_3), –4.2 (Si*C*H_3), 41.3 (C-3), 115.5 (C-1), 125.5 (C-4'), 127.5 (C-2')*, 127.8 (C-2'')*, 128.5 (C-3'), 129.6 (C-4'), 133.2 (C-2), 134.4 (C-3'')*, 136.1 (C-1''), 140.5 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.2.

3.3.4.2 (+)-(*E*)-(3-Chloro-1-phenylallyl)dimethyl(phenyl)silan [γ-(+)-(*E*)-**148**]



γ-(+)-(*E*)-**148**
$C_{17}H_{19}ClSi$
M = 286.87 g/mol

In Anlehnung an **AAV 3.1** wurde (*S*,*S*)-**L13**·CuCl (3 mg, 5 µmol, 5 Mol-%) in Toluol (1 mL) gelöst und die Lösung auf 0°C gekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde mit NaOMe (8.1 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt und die Wand des Schlenkrohrs mit Toluol gespült (1 mL). $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 40 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) und (*E*)-(3,3-Dichloroprop-1-en-1-yl)benzol [(*E*)-**147,** 19 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.] wurden zugegeben und das Gemisch bei 0°C gerührt bis zum vollständigen Umsatz des Substrats (Bestimmung mittels gaschromatographischer Analyse eines Aliquots). Das Verhältnis der Diastereoisomere wurde mittels Gaschromatographie eines Aliquots der Reaktionslösung bestimmt. Die Reaktionslösung wurde mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 25 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #9–17) gereinigt. Das Silan γ-(+)-(*E*)-**148** [17 mg, 59%, *E*:*Z* = 63:37, 68% *ee (E),* 20% *ee (Z)*] wurde als Mischung seiner Diastereoisomere in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 60:40, Fließrate 0.44 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{R,Haupt}$ = 45.4 min [γ-(+)-(E)-**148**], $t_{R,Minder}$ = 51.3 min [γ-(-)-(*E*)-**148**], $t_{R,Haupt}$ = 56.1 [γ-(+)-(*Z*)-**148**], $t_{R,Minder}$ = 61.4 [γ-(-)-(*Z*)-**148**].

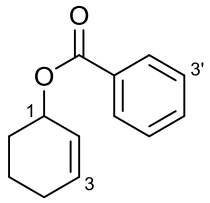
$[\alpha]_D^{20}$ = 12 (*c* = 0.58, $CHCl_3$, 68% *ee, E*:*Z* = 91:9).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der racemischen Proben überein.

3.4 Regio- und Enantioselektive Silylierung racemischer Phosphate durch Kupfer(I)-katalysierte allylische oder propargylische Substitution

3.4.1 Darstellung racemischer Substrate

3.4.1.1 *rac*-Cyclohex-2-en-1-ylbenzoat (*rac*-**160**)



rac-**160**
$C_{13}H_{14}O_2$
M = 202.25 g/mol

rac-Cyclohex-2-en-1-ol (0.20 g, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst und nacheinander mit Et_3N (0.32 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.) und DMAP (50 mg, 0.41 mmol, 0.20 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und Benzoesäureanhydrid (0.51 g, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.) portionsweise hinzugefügt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 5 h gerührt. Nach vollständigem Substratumsatz (dünnschichtchromatographische Bestimmung) wurde die Lösung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Flashchromatographie an Kieselgel (3.0 × 25 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1, 20 mL, #9–15) aufgereinigt. Die Titelverbindung *rac*-**160** (0.30 g, 73%) wurde als farbloses Öl erhalten.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*PrOH = 99:1, Fließrate 0.8 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 7.9 min [(*R*)-**160**], t_R = 30.8 min [(*S*)-**160**].

R_f = 0.27 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 40:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.66–1.76 (m, 1H, H-5A), 1.79–1.93 (m, 2H, H-4A, H-5B), 1.94–2.09 (m, 2H, H-4B, H-6A), 2.10–2.20 (m, 1H, H-6B), 5.49–5.54 (m, 1H, H-1), 5.84

(dddd, $^3J_{2,3}$ = 10.4 Hz, $^3J_{2,1}$ = 3.5 Hz, $^4J_{2,4A}$ = 2.3 Hz, $^4J_{2,4B}$ = 2.3 Hz,1H, H-2), 6.00 (dddd, $^3J_{3,2}$ = 10.4 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 3.9 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 3.9 Hz, $^4J_{3,1}$ = 1.1 Hz, 1H, H-3), 7.40–7.46 (m, 2H, H-3'), 7.52–7.57 (m, 1H, H-4'), 8.04–8.08 (m, 2H, H-2').

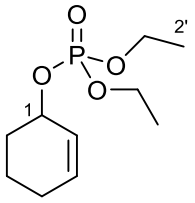
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 19.1 (C-5), 25.1 (C-4), 28.6 (C-6), 68.4 (C-1), 125.9 (C-2), 128.4 (C-3'), 129.7 (C-2'), 131.0 (C-1'), 132.9 (C-3)*, 133.0 (C-4')*, 166.4 (*C*=O).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 706 (s), 914 (s), 1006 (m), 1067 (m), 1108 (s), 1174 (m), 1264 (s), 1313 (m), 1450 (m), 1708 (s), 2935 (w), 3032 (w).

EI-MS für $C_{13}H_{14}O$ $[M]^+$:	ber.	202.0988
	gef.	202.0991

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[168]

3.4.1.2 *rac*-Cyclohex-2-en-1-yldiethylphosphat (*rac*-**162**)



rac-**162**
$C_{10}H_{19}O_4P$
M = 234.23 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurden *rac*-Cyclohex-2-en-1-ol (*rac*-**166**, 1.5 g, 15 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (3.3 mL, 23 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (0.37 g, 3.3 mmol, 0.21 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (30 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (3.3 mL, 23 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (7.0 ×

[168] V. D. M. Hoang, P. A. N. Reddy, T.-J. Kim, *Organometallics* **2008**, *27*, 1026–1027.

15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Et_3N = 65:33:2, 40 mL, #10–27) gereinigt. Das Allylphosphat *rac*-**166** (2.8 g, 79%) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.29–1.33 (m, 6H, H-2'), 1.53–1.63 (m, 1H, H-4A)*, 1.70–1.80 (m, 1H, H-4B)*, 1.83–2.00 (m, 3H, H-5, H-6A)*, 2.01–2.10 (m, 1H, H-6B)*, 4.08 (m_c, 4H, H-1'), 4.80–4.88 (m, 1H, H-1), 5.76 (ddd, $^3J_{2,3}$ = 10.3 Hz, $^3J_{2,1}$ = 3.4 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.5 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.5 Hz, 1H, H-2), 5.92 (ddd, $^3J_{3,2}$ = 10.1 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.7 Hz, $^3J_{3,4}$ = 3.7 Hz, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.9 Hz, C-2'), 18.6 (C-4)*, 24.9 (C-5)*, 30.0 (d, $^3J_{6,P}$ = 4.7 Hz, C-6), 63.6 (d, $^2J_{1'A,P}$ = 6.0 Hz, C-1'A), 63.6 (d, $^2J_{1'B,P}$ = 6.0 Hz, C-1'B), 72.2 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.8 Hz, C-1), 126.4 (d, $^3J_{2,P}$ = 5.5 Hz, C-2), 132.8 (C-3).

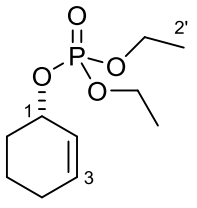
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 754 (m), 806 (m), 892 (m), 967 (s), 1258 (m), 1394 (w), 2935 (w).

ESI-MS für $C_{10}H_{19}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	257.0913
	gef.	257.0906

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[169]

3.4.1.3 (*S*)-Cyclohex-2-en-1-yldiethylphosphat [(*S*)-**162**]



(*S*)-**162**
$C_{10}H_{19}O_4P$
M = 234.23 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurden (*S*)-Cyclohex-2-en-1-ol [(*S*)-**166**, 0.23 mg, 2.3 mmol, 1.0 Äquiv., 94% *ee*],[170] Et_3N (0.48 mL, 3.5 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (56 mg, 0.46 mmol,

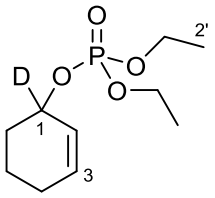
[169] H. Ohmiya, N. Yokokawa, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2438–2440.

0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.50 mL, 3.5 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 6 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (3.0 × 12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50, 20 mL, #8–15) gereinigt. Das Allylphosphat (*S*)-**162** (0.25 g, 46%)[171] wurde als farbloses Öl erhalten.

$[\alpha]_D^{20}$ = –86 (*c* = 1.00, $CHCl_3$).

Die analytischen Daten stimmen mit denen der racemischen Probe überein.

3.4.1.4 *rac*-1-Deuterocyclohex-2-en-1-yldiethylphosphat (*rac*-**162**-d_1)



rac-**162**-d_1
$C_{10}H_{18}DO_4P$
M = 235.24 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurden *rac*-1-Deuterocyclohex-2-en-1-ol (*rac*-**166**-d_1, 0.31 g, 3.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (0.65 mL, 4.7 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (77 mg, 0.63 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (8 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäure-diethylesterchlorid (0.68 mL, 4.7 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (8 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten

[170] Zur Bestimmung des *ee* mittels HPLC an chiraler stationärer Phase wurde der Allylalkohol (*S*)-**166** in Benzoat (*S*)-**160** überführt (vgl. Abschnitt 3.4.1.1).

[171] Mit 2% Et_3N im Eluentgemisch fällt die Ausbeute deutlich höher als 48% aus (vgl. 3.4.1.2).

organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5.0 × 12 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Et_3N = 49:49:2, 20 mL, #13–19) gereinigt. Das Allylphosphat *rac*-**162**-d_1 (0.54 g, 71%) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.21 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.30–1.35 (m, 6H, H-2'), 1.54–1.65 (m, 1H, H-4A)*, 1.70–1.81 (m, 1H, H-4B)*, 1.82–2.00 (m, 3H, H-5, H-6A)*, 2.02–2.12 (m, 1H, H-6B)*, 4.09 (dq, $^3J_{1',P}$ = 7.2 Hz, $^3J_{1',2'}$ = 7.2 Hz, 4H, H-1'), 5.75–5.80 (m, 1H, H-2), 5.90–5.96 (m, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 7.1 Hz, C-2'), 18.6 (C-4)*, 24.9 (C-5)*, 29.9 (d, $^3J_{6,P}$ = 4.7 Hz, C-6), 63.6 (d, $^2J_{1'A,P}$ = 5.9 Hz, C-1'A), 63.6 (d, $^2J_{1'B,P}$ = 5.9 Hz, C-1'B), 71.9 (td, $^1J_{1,D}$ = 24.5 Hz, $^2J_{1,P}$ = 5.9 Hz, C-1), 126.4 (d, $^3J_{2,P}$ = 5.9 Hz, C-2), 132.9 (C-3).

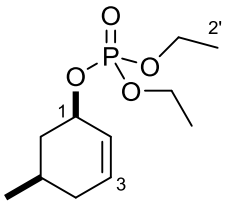
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.3.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 4.87.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 724 (s), 816 (m), 889 (m), 964 (s), 1027 (s), 1165 (w), 1261 (m), 1392 (w), 1441 (w), 2935 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{10}H_{18}DNaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	258.0976
	gef.	258.0969

3.4.1.5 *rac*-Diethyl(*cis*-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)phosphat (*rac*-*cis*-**171**)



rac-*cis*-**171**
$C_{11}H_{21}O_4P$
M = 248.26 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurde *rac-cis*-5-Methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac-cis*-**170**, 0.12 g, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv., dr = 95:5), Et_3N (0.22 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (25 mg, 0.20 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (3 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.23 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 16 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Et_3N = 49:49:2, 20 mL, #7–9) gereinigt. Das Allylphosphat *rac-cis*-**171** (0.14 g, 55%, dr = 95:5) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.36 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.98 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 6.6 Hz, 3H, 5-CH_3), 1.30–1.43 (m, 7H, H-2', H-6A), 1.61–1.70 (m, 1H, H-4A), 1.71–1.81 (m, 1H, H-5), 2.01–2.08 (m, 1H, H-4B), 2.12–2.18 (m, 1H, H-6B), 4.06–4.13 (m, 4H, H-1'), 4.95–5.02 (m, 1H, H-1), 5.67–5.71 (m, 1H, H-2), 5.79–5.85 (m, 1H, H-3).

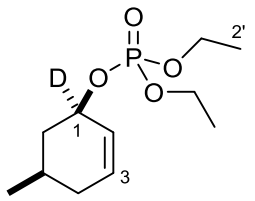
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.4 Hz, C-2'), 21.9 (5-CH$_3$), 28.0 (C-5), 33.5 (C-4), 38.8 (d, $^3J_{6,P}$ = 4.2 Hz, C-6), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.7 Hz, C-1'), 74.8 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.8 Hz, C-1), 127.7 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.0 Hz, C-2), 130.7 (C-3).

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 667 (w), 739 (m), 800 (m), 912 (m), 970 (s), 998 (s), 1166 (w), 1259 (m), 1392 (w), 1454 (w), 2952 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{11}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	271.1070
	gef.	271.1064

3.4.1.6 *rac-cis*-(1-Deutero-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)diethylphosphat (*rac-cis*-**171**-d_1)



rac-cis-**171**-d_1
$C_{11}H_{20}DO_4P$
M = 249.26 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurden *rac-cis*-1-Deutero-5-methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac-cis*-**171**-d_1, 0.30 g, 2.6 mmol, 1.0 Äquiv., dr = 96:4), Et_3N (0.55 mL, 4.0 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (63 mg, 0.52 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (6 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.57 mL, 4.0 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (5.0 × 8.0 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Et_3N = 49:49:2, 20 mL, #7–11) gereinigt. Das Allylphosphat *rac-cis*-**171**-d_1 (0.34 g, 52%, dr = 96:4) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.44 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.98 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 7.0 Hz, 3H, 5-CH_3), 1.30–1.41 (m, 7H, H-2', H-6A), 1.66 (ddd, $^2J_{4A,4B}$ = 17.5 Hz, $^3J_{4A,5}$ = 10.5 Hz, $^3J_{4A,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-4A), 1.71–1.81 (m, 1H, H-5), 2.04–2.08 (m, 1H, H-4B), 2.12–2.16 (m, 1H, H-6B), 4.06–4.13 (m, 4H, H-1'), 5.66–5.70 (m, 1H, H-2), 5.82 (ddd, $^3J_{3,2}$ = 10.2 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 5.1 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 2.2 Hz, 1H, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.6 Hz, C-2'), 21.9 (5-CH$_3$), 28.0 (C-5), 33.5 (C-4), 38.6 (d, $^3J_{6,P}$ = 4.1 Hz, C-6), 63.7 (d, $^2J_{1',P}$ = 6.0 Hz, C-1'), 74.5 (td, $^1J_{1,D}$ = 23.5 Hz, $^2J_{1,P}$ = 5.6 Hz, C-1), 127.6 (d, $^3J_{2,P}$ = 5.9 Hz, C-2), 130.8 (C-3).

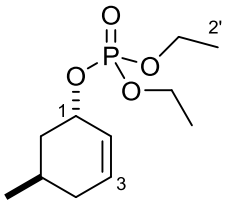
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.1.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.00.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 661 (m), 725 (m), 755 (m), 799 (m), 879 (m), 906 (m), 990 (s), 1027 (s), 1165 (w), 1262 (m), 1390 (w), 1456 (w), 2907 (w), 2952 (w), 2980 (w).

ESI-MS für $C_{11}H_{20}DNaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	272.1132
	gef.	272.1127

3.4.1.7 *rac*-Diethyl(*trans*-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)phosphat (*rac-trans*-**171**)



rac-trans-**171**
$C_{11}H_{21}O_4P$
M = 248.26 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurde *rac-trans*-5-Methylcyclohex-2-en-1-ol (*rac-trans*-**170**, 60 mg, 0.53 mmol, 1.0 Äquiv., dr = 84:16), Et_3N (0.11 mL, 0.80 mmol, 1.5 Äquiv.) und DMAP (13 mg, 0.11 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2 mL) gelöst und bei 0°C mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.12 mL, 0.80 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (3 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (2.0 × 18 cm, Cyclohexan:Ethylacetat:Et_3N = 59:39:2, 20 mL, #13–21) gereinigt. Das Allylphosphat *rac-trans*-**171** (77 mg, 58%, dr = 84:16) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.44 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.97 (d, $^{3}J_{CH_3,5}$ = 6.7 Hz, 3H, 5-CH_3), 1.30–1.36 (m, 6H, H-2'), 1.39–1.44 (m, 1H, H-6A), 1.56–1.64 (m, 1H, H-4A), 1.89–2.01 (m, 2H, H-5, H-6B), 2.12–2.20 (m, 1H, H-4B), 4.06–4.12 (m, 4H, H-1'), 4.83–4.87 (m, 1H, H-1), 4.80–4.85 (m, 1H, H-2), 5.98 (ddd, $^{3}J_{3,2}$ = 10.1 Hz, $^{3}J_{3,4A}$ = 5.4 Hz, $^{3}J_{3,4B}$ = 2.7 Hz, 1H, H-3).

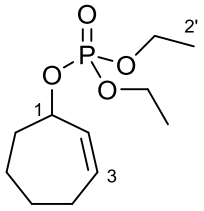
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^{3}J_{2'A,P}$ = 6.5 Hz, C-2'A), 16.3 (d, $^{3}J_{2'B,P}$ = 6.6 Hz, C-2'B), 21.5 (5-CH$_3$), 23.5 (C-5), 33.7 (C-4), 37.9 (d, $^{3}J_{6,P}$ = 4.8 Hz, C-6), 63.6 (d, $^{2}J_{1'A,P}$ = 6.0 Hz, C-1'A), 63.6 (d, $^{3}J_{1'B,P}$ = 6.0 Hz, C-1'B), 71.8 (d, $^{2}J_{1,P}$ = 6.2 Hz, C-1), 125.0 (d, $^{3}J_{2,P}$ = 4.2 Hz, C-2), 133.7 (C-3).

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.3.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 733 (m), 764 (m), 797 (m), 896 (m), 963 (s), 1028 (m), 1165 (w), 1259 (m), 1393 (w), 1456 (w), 2907 (w), 2951 (w).

ESI-MS für $C_{11}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	271.1070
	gef.	271.1065

3.4.1.8 *rac*-Cyclohept-2-en-1-yldiethylphosphat (*rac*-**176**)



rac-**176**
$C_{11}H_{21}O_4P$
M = 248.26 g/mol

Nach einer modifizierten Vorschrift von OHMIYA und Mitarbeitern[169] wurde *rac*-Cyclohept-2-en-1-ol (*rac*-**175**, 0.20 g, 1.6 mmol, 1.0 Äquiv.) und DMAP (60 mg, 0.49 mmol, 0.30 Äquiv.) in Pyridin (1 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.39 mL, 2.7 mmol, 1.7 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Die Suspension wurde mit Ethylacetat (10 mL) verdünnt und mit Wasser (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wässriger $CuSO_4$-Lösung (3 ×) und gesättigter

wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe 1, *tert*-Butylmethylether) filtriert.[172] Das Allylphosphat *rac*-**176** (0.26 mg, 66%) wurde als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.33 (t, $^3J_{2',1'}$ = 7.0 Hz, 6H, H-2'), 1.36–1.44 (m, 1H, H-5A), 1.75–1.82 (m, 3H, H-5B, H-6A, H-7A), 1.90–2.08 (m, 3H, H-4A, H-6B, H-7B), 2.15–2.23 (m, 1H, H-4B), 4.10 (dq, $^3J_{1',P}$ = 7.3 Hz, $^3J_{1',2'}$ = 7.3 Hz, 4H, H-1'), 5.00 (m_c, 1H, H-1), 5.74–5.84 (m, 2H, H-2, H-3).

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.3 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.6 Hz, C-2'), 26.3 (C-5)*, 26.6 (C-6)*, 28.5 (C-4), 34.6 (d, $^3J_{7,P}$ = 4.0 Hz, C-7), 63.7 (d, $^2J_{1'A,P}$ = 5.6 Hz, C-1'A), 63.7 (d, $^2J_{1'B,P}$ = 5.6 Hz, C-1'B), 78.5 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.6 Hz, C-1), 131.7 (C-3), 134.2 (d, $^3J_{2,P}$ = 5.2 Hz, C-2).

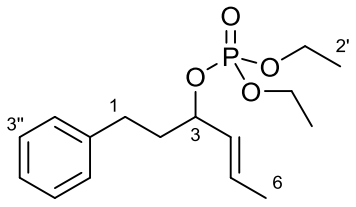
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.4.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 683 (m), 750 (m), 817 (m), 964 (s), 1001 (s), 1165 (w), 1260 (m), 1393 (w), 1445 (w), 2928 (w), 2982 (w).

ESI-MS für $C_{11}H_{21}NaO_4P$ $[M+Na]^+$:	ber.	271.0170
	gef.	271.0165

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[169]

3.4.1.9 *rac*-(*E*)-Diethyl(1-phenylhex-4-en-3-yl)phosphat [*rac*-(*E*)-**183**]



rac-(*E*)-**183**
$C_{16}H_{25}O_4P$
M = 312.35 g/mol

[172] Die Filtration muss zügig durchgeführt werden, da die Titelverbindung sich an Aluminiumoxid zersetzt.

Nach einer Vorschrift von OHMIYA und Mitarbeitern[122] wurden *rac*-(*E)*-1-Phenylhex-4-en-3-ol [*rac*-(*E*)-**182**, 0.15 g, 0.86 mmol, 1.0 Äquiv.] und DMAP (11 mg, 90 µmol, 0.10 Äquiv.) in Pyridin (0.75 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.39 mL, 2.7 mmol, 1.7 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde bei 0°C für 3 h gerührt. Die Suspension wurde mit Ethylacetat (4 mL) verdünnt und mit Wasser (1 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase mit wässriger $CuSO_4$-Lösung (3 × 1 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (1 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt über Aluminiumoxid (neutral, Aktivitätsstufe 1, 0.5 × 2.0 cm, *tert*-Butylmethylether) filtriert.[172] Das Allylphosphat *rac*-(*E*)-**183** (0.18 g, 66%) wurde als farbloses Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.31 (m_c, 6H, H-2'), 1.73 (dd, $^3J_{6,5}$ = 6.5 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.6 Hz, 3H, H-6), 1.85–1.96 (m, 1H, H-2A), 2.01–2.11 (m, 1H, H-2B), 2.67 (m_c, 2H, H-1), 4.02–4.15 (m, 4H, H-1'), 4.75 (m_c, 1H, H-3), 5.52 (ddq, $^3J_{4,5}$ =15.3 Hz, $^3J_{4,3}$ = 8.0 Hz, $^4J_{4,6}$ = 1.6 Hz, 1H, H-4), 5.79 (dq, $^3J_{5,4}$ = 15.3 Hz, $^3J_{5,6}$ = 6.5 Hz, 1H, H-5), 7.15–7.21 (m, 3H, H-2",H-4"), 7.25–7.31 (m, 2H, H-3").

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2'A,P}$ = 6.6 Hz, C-2'A), 16.3 (d, $^3J_{2'B,P}$ = 6.6 Hz, C-2'B), 17.8 (C-6), 31.4 (C-1), 37.9 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.2 Hz, C-2), 63.6 (d, $^2J_{1'A,P}$ = 3.8 Hz, C-1'A), 63.6 (d, $^2J_{1'B,P}$ = 3.8 Hz, C-1'B), 79.6 (d, $^2J_{3,P}$ = 6.4 Hz, C-3), 126.1 (C-4"), 128.5 (C-2"), 128.6 (C-3"), 130.1 (d, $^3J_{4,P}$ = 3.2 Hz, C-4), 130.2 (C-5), 141.6 (C-1").

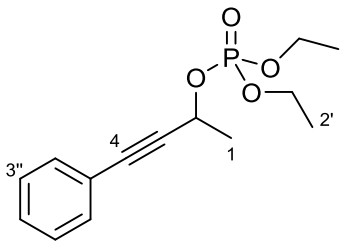
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 698 (m), 747 (m), 799 (m), 959 (s), 1028 (s), 1165 (w), 1259 (m), 1391 (w), 1452 (w), 2934 (w), 2981 (w).

APCI-MS für $C_{16}H_{26}O_4P$ $[M+H]^+$:	ber.	313.1563
	gef.	313.1562

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[122]

3.4.1.10 *rac*-Diethyl(4-phenylbut-3-yn-2-yl)phosphat (*rac*-**185**)



rac-**185**
$C_{14}H_{19}O_4P$
M = 282.28 g/mol

In Anlehnung an **AAV 2** wurden *rac*-4-Phenylbut-3-in-2-ol (*rac*-**188**, 0.50 g, 3.4 mmol, 1.0 Äquiv.), Et_3N (0.96 mL, 6.8 mmol, 2.0 Äquiv.) und DMAP (83 mg, 0.68 mmol, 0.20 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (8 mL) gelöst und bei 0°C langsam mit Phosphorsäurediethylesterchlorid (0.74 mL, 5.1 mmol, 1.5 Äquiv.) versetzt. Nach wenigen Minuten bildete sich eine Suspension. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz (Bestimmung durch Dünnschichtchromatographie) wurde die Mischung mit gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (5 mL) versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flashchromatographie an Kieselgel (6.0 × 8.0 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 2:1→1:1, 50 mL, #9–19) gereinigt. Das propargylische Phosphat *rac*-**185** (0.72 g, 75%) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.38 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 1.34 (td, $^3J_{2'A,1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2'A,P}$ = 1.0 Hz, 3H, H-2'A), 1.35 (td, $^3J_{2'B,1'}$ = 7.2 Hz, $^4J_{2'B,P}$ = 1.0 Hz, 3H, H-2'B), 1.67 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 3H, H-1), 4.10–4.22 (m, 4H, H-1'), 5.33 (dq, $^3J_{2,1}$ = 7.0 Hz, $^3J_{1,P}$ = 7.0 Hz, H-2), 7.28–7.35 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.41–7.50 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.9 Hz, C-2'), 23.6 (d, $^3J_{1,P}$ = 6.3 Hz, C-1), 64.0 (d, $^2J_{1'A,P}$ = 6.3 Hz, C-1'A), 64.1 (d, $^2J_{1'B,P}$ = 6.3 Hz, C-1'B), 64.9 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.7 Hz, C-1), 85.8 (C-4), 87.4 (d, $^3J_{3,P}$ = 5.3 Hz, C-3), 122.3 (C-1''), 128.5 (C-3''), 128.9 (C-4''), 131.9 (C-2'').

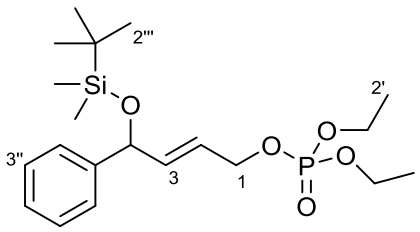
^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.9.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 691 (m), 756 (s), 802 (m), 970 (s), 1016 (s), 1164 (w), 1260 (m), 1443 (w), 1490 (w), 2985 (w).

APCI-MS für $C_{14}H_{20}O_4P$ $[M+H]^+$:	ber.	283.1094
	gef.	283.1095

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[131a]

3.4.1.11 *rac*-(*E*)-4-[*tert*-Butyldimethylsilyloxy]-4-phenylbut-2-en-1-yldiethylphosphat [*rac*-(*E*)-**194**]



rac-(*E*)-**194**
$C_{20}H_{35}O_5PSi$
M = 414.55 g/mol

Phosphat *rac*-(*E*)-**193** (0.62 g, 2.1 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und mit Imidazol (0.46 g, 6.8 mmol, 3.3 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde auf 0°C gekühlt und portionsweise Chlor-*tert*-butyldimethylsilan (0.93 g, 6.2 mmol, 3.0 Äquiv.) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt. Nach Zugabe gesättigter wässriger NH_4Cl-Lösung (10 mL) wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 mL) und gesättigter wässriger NaCl-Lösung (10 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mittels Flashchromatographie an Kieselgel (8.0 × 15 cm, Cyclohexan:Ethylacetat = 2:1, 50 mL, #14–21) gereinigt. Die Titelverbindung *rac*-(*E*)-**194** (0.45 g, 53%) wurde als farbloses Öl erhalten.

R_f = 0.55 (Cyclohexan:Ethylacetat = 50:50).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.06 (s, 3H, SiCH_3), –0.03 (s, 3H, SiCH_3), 0.90 (s, 9H, H-2'''), 1.30 (m_c, 6H, H-2'), 4.07 (m_c, 4H, H-1'), 4.50–4.54 (m, 2H, H-1), 5.18–5.21 (m, 1H, H-4), 5.80–5.92 (m, 2H, H-2, H-3), 7.21–7.26 (m, 1H, H-4''), 7.28–7.32 (m, 4H, H-2'', H-3'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (SiCH_3), –4.6 (SiCH_3), 16.2 (d, $^3J_{2',P}$ = 6.8 Hz, C-2'), 18.4 (C-1''), 26.0 (C-2''), 63.9 (d, $^2J_{1',P}$ = 5.8 Hz, C-1'), 67.4 (d, $^2J_{1,P}$ = 5.4 Hz, C-1), 74.7 (C-4), 123.5 (d, $^3J_{2,P}$ = 6.9 Hz, C-2), 126.2 (C-2''), 127.4 (C-4''), 128.4 (C-3''), 138.0 (C-3), 143.4 (C-1'').

^{31}P-NMR (202 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –0.8.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 20.2.

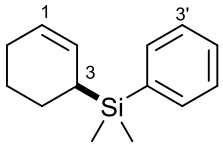
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 698 (m), 774 (s), 833 (s), 969 (s), 1003 (s), 1099 (m), 1253 (m), 1390 (w), 1461 (w), 2855 (w), 2929 (w).

ESI-MS für $C_{20}H_{35}NaO_5PSi$ $[M+Na]^+$:	ber.	437.1884
	gef.	437.1881

3.4.2 Direkte enantiokonvergente Silylierung des racemischen, zyklischen Phosphats *rac*-162

3.4.2.1. Mechanistische Untersuchungen zum Ursprung des Enantiomerenüberschusses

3.4.2.1.1 (*S*)-Cyclohex-2-en-1-yldimethyl(phenyl)silan [(*S*)-**163**]



(*S*)-**163**
$C_{14}H_{20}Si$
M = 216.40 g/mol

Nach **AAV 3.2** wurden (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 5 Mol-%) und Durol (21 mg) in Et_2O (0.5 mL) gelöst und auf –15°C gekühlt. NaOMe (12 mg, 0.23 mmol, 3.0 Äquiv.) wurde zugegeben und die Wand des Schlenkrohrs mit Et_2O (0.5 mL) gespült. *rac*-Cyclohex-2-en-1-

yldiethylphosphat (*rac*-**162,** 18 mg, 0.075 mmol, 1.0 Äquiv.) und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 60 mg, 0.23 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden zugetropft und das nun bräunliche Gemisch für 16 h bei –15°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Substratumsatz (100%) und die Ausbeute der Titelverbindung (*S*)-**163** (97%) mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts bestimmt. Die Lösungsmittel wurde erneut entfernt. Nach Filtration des Rückstandes über Kieselgel (0.3 × 2 cm, Cyclohexan) wurde der Enantiomerenüberschuss mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt (86% *ee*).

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 70:30, Fließrate 0.35 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 26.6 min [(*R*)-**163**], t_R = 30.2 min [(*S*)-**163**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –40 (*c* = 0.90, $CHCl_3$, 86% *ee*); Lit[112]:$[\alpha]_D^{20}$ = –50 (*c* = 1.68, $CHCl_3$, 97% *ee*).

R_f = 0.55 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.28 (s, 3H, SiCH_3), 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 1.41–1.53 (m, 2H*, H-5A*, H-4A*), 1.62–1.72 (m, 1H, H-5B)*, 1.74–1.82 (m, 2H, H-3, H-4B*), 1.86–2.04 (m, 2H, H-6), 5.61–5.68 (m, 2H, H-1, H-2), 7.33–7.38 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.50–7.55 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (SiCH$_3$), –4.5 (SiCH$_3$), 22.7 (C-5)*, 24.0 (C-4)*, 25.2 (C-6), 25.8 (C-3), 126.1 (C-1), 127.7 (C-2), 127.8 (C-3'), 129.0 (C-4'), 134.1 (C-2'), 138.4 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.5.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 695 (m), 727 (m), 774 (m), 806 (m), 890 (m), 987 (w), 1029 (w), 1068 (w), 1113 (m), 1189 (w), 1247 (m), 2851 (w), 2925 (w), 3013 (w).

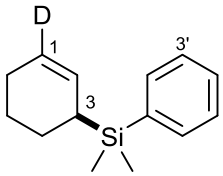
EI-MS für $C_{14}H_{20}Si$ $[M]^+$:	ber.	216.1329
	gef.	216.1328

Für eine analytisch reine Probe von (*R*)-Cyclohex-2-en-1-yldimethyl(phenyl)silan [(*R*)-**163**, 14 mg, 86%, 91% *ee*] wurde die Reaktion ohne internen Standard mit (*R*,*R*)-**L12**·CuCl als Katalysator durchgeführt.

$[\alpha]_D^{20}$ = 43 (*c* = 0.42, $CHCl_3$, 91% *ee*).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[173]

3.4.2.1.2 (*S*)-(3-Deuterocyclohex-2-en-1-yldimethyl(phenyl)silan [γ-(*S*)-**163**-d_1]



γ-(*S*)-**163**-d_1
$C_{14}H_{19}DSi$
M = 217.41 g/mol

Nach **AAV 3.2** wurden (*S*,*S*)-**L12**·CuCl (4 mg, 8 µmol, 5 Mol-%) und Durol (19 mg) in Et_2O (0.5 mL) gelöst und auf –15°C gekühlt. NaOMe (12 mg, 0.23 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde zugegeben und die Wand des Schlenkrohrs mit Et_2O (0.5 mL) gespült. 1-Deuterocyclohex-2-en-1-yldiethylphosphat (*rac*-**162**-d_1**,** 34 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.) und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 60 mg, 0.23 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden zugetropft und das nun bräunliche Gemisch für 6 h bei 0°C gerührt (gaschromatographische Analyse zeigte keinen weiteren Reaktionsfortschritt an). Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Substratumsatz (67%), die Ausbeute der Titelverbindung γ-(*S*)-**163**-d_1 (54%) und die Regioselektivität anhand der Isotopomere (γ:α > 95:5) mittels ^1H- und ^2H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts bestimmt. Die Lösungsmittel wurde erneut entfernt. Nach Filtration des Rückstandes über Kieselgel (0.3 × 2.0 cm, Cyclohexan) wurde der Enantiomerenüberschuss mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt (77% *ee*). Für eine analytisch reine Probe der Titelverbindung wurde die Reaktion ohne internen Standard durchgeführt.

[173] I. Fleming, D. Higgins, N. J. Lawrence, A. P. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3331–3349.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 70:30, Fließrate 0.35 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 27.2 min [γ-(*R*)-**163**-d_1], t_R = 30.6 min [γ-(*S*)-**163**-d_1].

$[\alpha]_D^{20}$ = –43 (*c* = 0.60, $CHCl_3$, 77% *ee*).

R_f = 0.55 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.28 (s, 3H, SiCH_3), 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 1.41–1.52 (m, 2H, H-5A*, H-4A*), 1.62–1.71 (m, 1H, H-5B)*, 1.73–1.82 (m, 2H, H-3, H-4B*), 1.87–2.02 (m, 2H, H-6), 5.64 (s, 1H, H-2), 7.35–7.38 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.50–7.55 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.7 (SiCH$_3$), –4.5 (SiCH$_3$), 22.7 (C-5)*, 24.0 (C-4)*, 25.0 (C-6), 25.7 (C-3), 125.7 (t, $^1J_{1,D}$ = 23.4 Hz, C-1), 127.5 (C-2), 127.8 (C-3'), 129.0 (C-4'), 134.1 (C-2'), 138.4 (C-1').

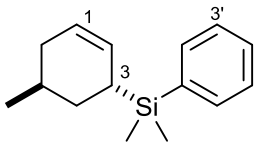
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.5.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.66.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 729 (m), 771 (m), 807 (m), 955 (w), 986 (w), 1031 (w), 1110 (m), 1246 (m), 1426 (m), 2850 (w), 2925 (m).

EI-MS für $C_{14}H_{19}DSi$ $[M]^+$:	ber.	217.1392
	gef.	217.1395

3.4.2.1.3 *rac*-Dimethyl(*trans*-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)(phenyl)silan (*rac-trans*-**174**)



rac-trans-**174**
$C_{15}H_{22}Si$
M = 230.43 g/mol

Nach **AAV 3.2** wurden *rac*-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 5 Mol-%) und Durol (22 mg) in Et_2O (0.5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. NaOMe (6.0 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde

zugegeben und die Wand des Schlenkrohrs mit Et_2O (0.5 mL) gespült. *rac*-Diethyl(*cis*-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)phosphat (*rac-cis*-**171**, 18 mg, 75 µmol, 1.0 Äquiv.) und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 30 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden zugetropft und das nun bräunliche Gemisch für 8 h bei 0°C gerührt (gaschromatographische Analyse zeigte keinen weiteren Reaktionsfortschritt an). Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Substratumsatz (61%), die Ausbeute der Titelverbindung *rac-trans*-**174** (60%) und das Diastereomerenverhältnis (dr = 97:3) mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts bestimmt. Für eine analytisch reine Probe der Titelverbindung wurde die Reaktion ohne internen Standard durchgeführt.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.88 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 6.5 Hz, 3H, 5-CH_3), 1.41–1.48 (m, 1H, H-4A), 1.58–1.72 (m, 3H, H-5, H-4B, H-6A), 1.82–1.87 (m, 1H, H-3), 2.01–2.07 (m, 1H, H-6B), 5.55–5.59 (m, 1H, H-1), 5.61–5.65 (m, 1H, H-2), 7.33–7.37 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.49–7.54 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.0 (Si*C*H_3), –3.9 (Si*C*H_3), 21.3 (5-*C*H_3), 25.1 (C-3), 26.4 (C-5), 31.3 (C-4), 33.1 (C-6), 124.4 (C-1), 127.4 (C-2), 127.8 (C-3'), 129.0 (C-4'), 134.0 (C-2'), 138.7 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.6.

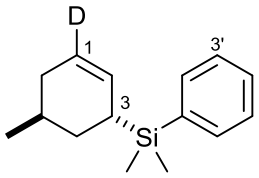
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 728 (m), 787 (m), 828 (m), 1045 (m), 1117 (m), 1252 (m), 1427 (w), 1668 (w), 1723 (w), 2956 (w).

APCI-MS für $C_{15}H_{22}Si$ $[M]^+$:	ber.	230.1491
	gef.	230.1492

Die Reaktion ausgehend von *rac*-Diethyl(*trans*-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)phosphat (*rac-trans*-**171**, 18 mg, 0.075 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde mit *rac*-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 5 Mol-%) und Durol (25 mg) in Et_2O (1 mL), NaOMe (6.0 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.), $Me_2PhSiBpin$ (30 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.) durchgeführt. Die Analyse des Rohproduktes durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie zeigte 66% Substratumsatz und 65% Ausbeute der Titelverbindung *rac-trans*-**174** (dr = 89:11).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[117b]

3.4.2.1.4 *rac-(trans*-3-Deutero-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)dimethyl(phenyl)silan (γ-*rac-trans*-**174**-d_1)



γ-*rac*-*trans*-**174**-d_1
$C_{15}H_{21}DSi$
M = 231.43 g/mol

Nach **AAV 3.2** wurden *rac*-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 5 Mol-%) und Durol (22 mg) in Et_2O (0.5 mL) gelöst und auf 0°C gekühlt. NaOMe (6.0 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde zugegeben und die Wand des Schlenkrohrs mit Et_2O (0.5 mL) gespült. *rac-cis*-(1-Deutero-5-methylcyclohex-2-en-1-yl)diethylphosphat (*rac-cis*-**171**-d_1**,** 18 mg, 0.075 mmol, 1.0 Äquiv.) und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 30 mg, 0.11 mmol, 1.5 Äquiv.) wurden zugetropft und das nun bräunliche Gemisch für 8 h bei 0°C gerührt (gaschromatographische Analyse zeigte keinen weiteren Reaktionsfortschritt an). Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Substratumsatz (61%), die Ausbeute der Titelverbindung γ-*rac-trans*-**174**-d_1 (60%), das Diastereomerenverhältnis (dr = 97:3) und die Regioselektivität anhand der Isotopomere (γ:α > 95:5) mittels ^{1}H- und ^{2}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts bestimmt. Für eine analytisch reine Probe der Titelverbindung wurde die Reaktion ohne internen Standard durchgeführt.

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.29 (s, 3H, SiCH_3), 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.88 (d, $^3J_{CH_3,5}$ = 6.4 Hz, 3H, 5-CH_3), 1.41–1.49 (m, 1H, H-4A), 1.58–1.72 (m, 3H, H-5, H-4B, H-6A), 1.82–1.87 (m, 1H, H-3), 2.01–2.07 (m, 1H, H-6B), 5.63 (s, 1H, H-2), 7.33–7.37 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.50–7.55 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –4.1 (SiCH$_3$), –4.1 (SiCH$_3$), 21.2 (5-CH$_3$), 24.8 (C-3), 26.2 (C-5), 31.2 (C-4), 32.8 (C-6), 124.0 (t, $^1J_{1,D}$ = 22.9 Hz, C-1), 127.1 (C-2), 127.7 (C-3'), 128.9 (C-4'), 133.9 (C-2'), 138.5 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.6.

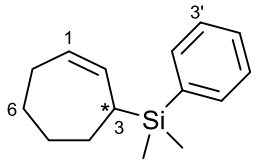
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 5.62.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 729 (m), 770 (m), 820 (m), 1030 (w), 1110 (m), 1246 (m), 1426 (w), 1453 (w), 1656 (w), 2869 (w), 2902 (w), 2950 (w).

EI-MS für $C_{15}H_{21}DSi$ $[M]^+$:	ber.	231.1548
	gef.	231.1562

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[174]

3.4.2.1.5 (+)-Cyclohept-2-en-1-yldimethyl(phenyl)silan [(+)-**177**]



(+)-**177**
$C_{15}H_{22}Si$
M = 230.43 g/mol

Nach **AAV 3.2** wurden (*R,R*)-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 5 Mol-%) und Durol (20 mg) in Et_2O (0.5 mL) gelöst und auf –15°C gekühlt. NaOMe (12 mg, 0.22 mmol, 3.0 Äquiv.) wurde zugegeben und die Wand des Schlenkrohrs mit Et_2O (0.5 mL) gespült. *rac*-Cyclohept-2-en-1-yldiethylphosphat (*rac*-**176,** 18 mg, 0.075 mmol, 1.0 Äquiv.) und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 60 mg, 0.22 mmol, 3.0 Äquiv.) wurden zugetropft und das nun bräunliche Gemisch für 16 h bei –15°C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ethylacetat (5 mL) verdünnt und mit Ethylacetat (2 × 5 mL) über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Substratumsatz (100%) und die Ausbeute der Titelverbindung (+)-**177** (95%, 11% *ee*) mittels ^{1}H-NMR-spektroskopischer Analyse des Rohprodukts bestimmt. Die Lösungsmittel wurde erneut entfernt. Nach Filtration des Rückstandes über Kieselgel (0.3 × 2 cm, Cyclohexan) wurde der Enantiomerenüberschuss mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 65:35, Fließrate 0.35 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{R,Haupt}$ = 42.8 min [(+)-**177**], $t_{R,Minder}$ = 45.3 min [(-)-**177**].

[174] E. S. Schmidtmann, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 3643–3645.

$[\alpha]_D^{20}$ = 8 (*c* = 0.60, $CHCl_3$, 11% *ee*).

R_f = 0.54 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.31 (s, 6H, SiCH_3), 1.43–1.56 (m, 2H, H-6), 1.59–1.70 (m, 4H, H-4, H-5), 1.93–2.15 (m, 3H, H-3, H-7), 5.65–5.75 (m, 2H, H-1, H-2), 7.33–7.37 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.50–7.55 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.7 (SiCH_3), 28.0 (C-4)*, 28.6 (C-5)*, 28.9 (C-6)*, 30.8 (C-7)*, 31.1 (C-3), 127.8 (C-3'), 129.0 (C-4'), 130.7 (C-2), 132.4 (C-1), 134.1 (C-2'), 138.8 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.7.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 727 (s), 767 (m), 808 (s), 1110 (m), 1246 (m), 2849 (w), 2916 (m).

EI-MS für $C_{15}H_{22}Si$ $[M]^+$:	ber.	230.1485
	gef.	230.1473

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[175]

3.4.2.2 Bestimmung der Absolutkonfiguration von γ-(*S*)-**163** durch chemische Korrelation

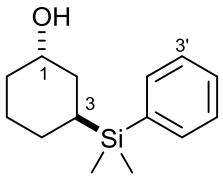
3.4.2.2.1 3-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-ol (**164**) und 2-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-ol (**165**)

Nach einer Vorschrift von FLEMING und Mitarbeitern[113] wurde (S)-Cyclohex-2-en-1-yldimethyl(phenyl)silan [(S)-**163**, 22 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv., 86% *ee*] vorgelegt und bei 0°C mit BH_3 (1M in THF, 0.30 mL, 3.0 Äquiv.) versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei 0°C gerührt und anschließend nacheinander mit Wasser (50 µL, starke Gasentwicklung), wässriger NaOH-Lösung (3M, 0.10 mL, 3.0 Äquiv.) und wässriger H_2O_2-Lösung (1M, 0.10 mL, 1.0 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 50°C erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. *tert*-Butylmethylether (5 mL) und Wasser (5 mL) wurden zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (2 × 5 mL) extrahiert. Die

[175] H. Ito, Y. Horita, M. Sawamura, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 813–817.

vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Verhältnis der vier Regio- und Diastereoisomere wurde durch gaschromatographische und ^{1}H-NMR-spektroskopisch (anhand der Signale der Wasserstoffatome in Position H-1) bestimmt [(S,S)-**164**:(*R*,*S*)-**164**:(*S*,*S*)-**165**:(*R*,*S*)-**165** = 44:30:20:6]. Die Regioisomere wurden mittels Flashchromatographie an Kieselgel [1.5 × 15 cm, Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 9:1, 10 mL, #5–6 [(*S*,*S*)-**165**], #7–9 [(*S*,*S*)-**164**/(*R*,*S*)-**164**] getrennt und das gewünschte Regioisomer (*S*,*S*)-**164** (12 mg, 51%, dr = 59:41) als farbloses Öl erhalten.[176]

(1*S*,3*S*)-3-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-ol [(*S*,*S*)-**164**]:



(1*S*,3*S*)-**164**
$C_{14}H_{22}OSi$
M = 234.41 g/mol

R_f = 0.23 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = δ = 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 1.10 (dddd, $^2J_{4A,4B}$ = 12.6 Hz, $^3J_{4A,3}$ = 12.6 Hz, $^3J_{4A,5A}$ = 12.6 Hz, $^3J_{4A,5B}$ = 3.3 Hz, 1H, H-4A), 1.26 (dddd, $^3J_{3,2A}$ = 12.6 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 12.6 Hz, $^3J_{3,2B}$ = 3.5 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 3.5 Hz, 1H, H-3), 1.36–1.56 (m, 3H, H-2A, H-5A, H-6A), 1.56–1.76 (m, 4H, H-2B, H-4B, H-5B, H-6B), 3.99–4.03 (m, 1H, H-1), 7.32–7.35 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.46–7.51 (m, 2H, H-2').

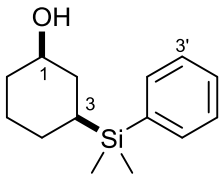
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.0 (Si*C*H_3), –5.0 (Si*C*H_3), 18.3 (C-3), 21.3 (C-2)*, 26.8 (C-4), 33.0 (C-6)*, 33.8 (C-5)*, 66.2 (C-1), 127.8 (C-3'), 129.0 (C-4'), 134.1 (C-2'), 138.2 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.1.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 730 (m), 766 (m), 809 (m), 851 (m), 967 (m), 1110 (m), 1245 (m), 1425 (m), 2842 (w), 2920 (m), 3337 (br w).

[176] Größere Stoffmengen zur Vollcharakterisierung der beschriebenen Isomere *trans*-**164**, *cis*-**164** und *trans*-**165** wurden mit racemischen Material erhalten.

(1*R*,3*S*)-3-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-ol [(1*R*,3*S*)-**164**]:



(1*R*,3*S*)-**164**
$C_{14}H_{22}OSi$
M = 234.41 g/mol

R_f = 0.18 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 0.84 (dddd, $^3J_{3,2A}$ = 13.1 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 13.1 Hz, $^3J_{3,2B}$ = 2.8 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 2.8 Hz, 1H, H-3), 0.95 (dddd, $^2J_{4A,4B}$ = 12.7 Hz, $^3J_{4A,3}$ = 12.7 Hz, $^3J_{4A,5A}$ = 12.7 Hz, $^3J_{4A,5B}$ = 3.6 Hz, 1H, H-4A), 1.03 (ddd, $^2J_{2A,2B}$ = 13.0 Hz, $^3J_{2A,3}$ = 13.0 Hz, $^3J_{2A,1}$ = 10.6 Hz, 1H, H-2A), 1.09–1.17 (m, 1H, H-6A), 1.21–1.31 (m, 1H, H-5A), 1.46–1.63 (m, 1H, H-4B), 1.77–1.83 (m, 1H, H-5B), 1.89–2.00 (m, 2H, H-2B, H-6B), 3.51 (dddd, $^3J_{1,2A}$ = 10.4 Hz, $^3J_{1,6A}$ = 10.4 Hz, $^3J_{1,2B}$ = 4.3 Hz, $^3J_{1,6B}$ = 4.3 Hz, 1H, H-1), 7.33–7.37 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.46–7.50 (m, 2H, H-2').

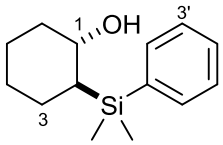
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.1 (Si*C*H_3), –5.0 (Si*C*H_3), 24.3 (C-3), 26.3 (C-4)*, 26.8 (C-5)*, 36.2 (C-2), 36.7 (C-6), 72.2 (C-1), 127.8 (C-3'), 129.1 (C-4'), 134.1 (C-2'), 138.1 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.8.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[177]

[177] M. Ochiai, S. Iwaki, Y. Takaoka, Y. Nagao, *Organometallics* **1989**, *8*, 1751–1755.

(1*S*,2*S*)-2-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-ol [(1*S*,2*S*)-**165**]:



(1*S*,2*S*)-**165**
$C_{14}H_{22}OSi$
M = 234.41 g/mol

R_f = 0.50 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 4:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.34 (s, 3H, SiCH_3), 0.35 (s, 3H, SiCH_3), 0.83–0.91 (m, 1H, H-2), 1.05–1.14 (m, 2H, H-3A*, H-4A*), 1.15–1.31 (m, 2H, H-3B*, H-6A), 1.56–1.63 (m, 1H, H-5A)*, 1.68–1.78 (m, 2H, H-4B, H-5B)*, 1.89–1.91 (m, 1H, H-6B), 3.39–3.46 (m, 1H, H-1), 7.33–7.37 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.53–7.58 (m, 2H, H-2').

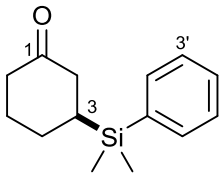
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.5 (SiCH$_3$), –3.3 (SiCH$_3$), 25.3 (C-3)*, 26.9 (C-4, C-5)*, 35.0 (C-2), 38.0 (C-6), 73.1 (C-1), 127.9 (C-3'), 129.0 (C-4'), 134.2 (C-2'), 139.1 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 697 (s), 733 (m), 768 (m), 816 (m), 834 (m), 894 (w), 961 (m), 1043 (m), 1083 (m), 1110 (m), 1245 (m), 1425 (w), 1444 (w), 2849 (w), 2921 (m), 3354 (br w).

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

3.4.2.2.2 (*S*)-3-[Dimethyl(phenyl)silyl]cyclohexan-1-on [(*S*)-**8**]



(*S*)-**8**
$C_{14}H_{20}OSi$
M = 232.40 g/mol

In Anlehnung an eine Vorschrift von SARAKINOS und COREY[114] wurde in einem Präparateglas Alkohol (*S*,*S*)-**164** (10 mg, 42 µmol, 1.0 Äquiv., dr = 59:41) in CH_2Cl_2 (300 µL) gelöst und mit Pyridiniumdichromat (32 mg, 84 µmol, 2.0 Äquiv.) versetzt. Die Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, mit *tert*-Butylmethylether (5 mL) verdünnt und über Kieselgel filtiert. Das Lösungsmittel wurden unter vermindertem Druck entfernt und die Titelverbindung (*S*)-**8** (8 mg, 82%, 84% *ee*) in Form eines farblosen Öls erhalten. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel AD-H, *n*-Heptan:*i*PrOH = 99:1, Fließrate 0.8 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 9.9 min [(*S*)-**8**], t_R = 11.2 min [(*R*)-**8**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –73 (*c* = 0.8, $CDCl_3$, 84% *ee*); Lit.[35]: –76 (*c* = 1.0, $CHCl_3$, 95% *ee*).

R_f = 0.55 (Cyclohexan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.30 (s, 3H, SiCH_3), 0.31 (s, 3H, SiCH_3), 1.29 (dddd, $^3J_{3,2A}$ = 13.6 Hz, $^3J_{3,4A}$ = 13.6 Hz, $^3J_{3,2B}$ = 3.0 Hz, $^3J_{3,4B}$ = 3.0 Hz, 1H, H-3), 1.42 (dddd, $^2J_{4A,4B}$ = 13.1 Hz, $^3J_{4A,3}$ = 13.1 Hz, $^3J_{4A,5A}$ = 13.1 Hz, $^3J_{4A,5B}$ = 3.5 Hz, 1H, H-4A), 1.65–1.75 (m, 1H, H-5A), 1.79–1.85 (m, 1H, H-4B), 2.06–2.17 (m, 2H, H-2A, H-5B), 2.22–2.39 (m, 3H, H-2B, H-6), 7.34–7.40 (m, 3H, H-3', H-4'), 7.46–7.50 (m, 2H, H-2').

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.3 (SiCH_3), –5.1 (SiCH_3), 26.2 (C-4), 27.8 (C-3), 29.9 (C-5), 42.0 (C-6), 42.6 (C-2), 128.0 (C-3'), 129.4 (C-4'), 134.1 (C-2'), 136.8 (C-1'), 212.8 (C-1).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.5.

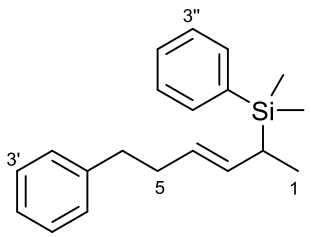
Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein. Die Absolutkonfiguration von (*S*)-**8** wurde über einen Abgleich des Drehwertes mit den Literaturangaben abgeleitet.[35] Die Daten der HPLC-Analyse stimmen mit den Literaturangaben überein.[31]

3.4.3 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären Allylphosphats *rac*-(*E*)-183 durch Kupfer(I)-katalysierte allylische Substitution

3.4.3.1 Racemische Synthese von Dimethyl(phenyl)(6-phenylhex-3-en-2-yl)silan (γ-**184**) und (*E*)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylhex-4-en-3-yl)silan [α-(*E*)-**184**]

In Anlehnung an eine Vorschrift von VYAS und OESTREICH[66a] wurden CuCN (2 mg, 0.02 mmol, 5 Mol-%) und NaOMe (41 mg, 0.76 mmol, 1.5 Äquiv.) in THF (2.3 mL) suspendiert und die Mischung auf 0°C gekühlt. $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 0.21 g, 0.76 mmol, 1.5 Äquiv.) wurde zugegeben und die Suspension auf –78°C gekühlt. *rac*-(*E*)-Diethyl(1-phenylhex-4-en-3-yl)phosphat [*rac*-(*E*)-**183**, 0.16 g, 0.50 mmol, 1.0 Äquiv.] wurde hinzugefügt und für 16 h gerührt, wobei die Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur erwärmte. Nach vollständigem Umsatz (gaschromatographische Analyse eines Aliquots) wurde die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether) und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Verhältnisse der Regio- und Diastereoisomere [γ-(*E*)-**184**:γ-(*Z*)-**184**:α-(*E*)-**184** = 40:39:21] wurden mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie einer Probe des Rohprodukts bestimmt. Der Rückstand wurde halbiert und jede Hälfte an $AgNO_3$-imprägniertem Kieselgel [2.0 × 21 cm, Cyclohexan: *tert*-Butylmethylether = 19:1, 10 mL, #3 α-(*E*)-**184**, #5–6 γ-(*E*)-**184**, #8–10 γ-(*Z*)-**184**] aufgereinigt.[178] Die Isomere γ-(*E*)-**184** (35 mg, 24%), γ-(*Z*)-**184** (20 mg, 20%) und α-(*E*)-**184** (13 mg, 9%) wurden in Form von gelblichen Ölen gewonnen.

rac-(*E*)-Dimethyl(phenyl)(6-phenylhex-3-en-2-yl)silan [γ-*rac*-(*E*)-**184**]:



γ-*rac*-(*E*)-**184**
$C_{20}H_{26}Si$
M = 294.51 g/mol

R_f = 0.30 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 19:1, $AgNO_3$-imprägniertes Kieselgel).

[178] Für Details zur Behandlung des Kieselgels mit $AgNO_3$-Lösungen, siehe den Absatz zur Chromatographie im Kapitel 1. Allgemeine Arbeitsweise.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.21 (s, 3H, SiCH_3), 0.22 (s, 3H, SiCH_3), 1.00 (d, $^{3}J_{1,2}$ = 7.3 Hz, 3H, H-1), 1.74 (dq, $^{3}J_{2,1}$ = 7.3 Hz, $^{3}J_{2,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-2), 2.31 (dt, $^{3}J_{5,4}$ = 7.5 Hz, $^{3}J_{5,6}$ = 7.5 Hz, 2H, H-5), 2.64 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 7.7 Hz, 2H, H-6), 5.23 (dt, $^{3}J_{4,3}$ = 15.3 Hz, $^{3}J_{4,5}$ = 6.7 Hz, 1H, H-4), 5.43 (ddq, $^{3}J_{3,4}$ = 15.3 Hz, $^{3}J_{3,2}$ = 7.7 Hz, $^{4}J_{3,1}$ = 1.1 Hz, 1H, H-3), 7.14–7.21 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.24–7.30 (m, 2H, H-3'), 7.30–7.37 (m, 3H, H-2''*, H-4''), 7.42–7.48 (m, 2H, H-3'')*.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.2 (SiCH$_3$), –4.7 (SiCH$_3$), 14.0 (C-1), 25.7 (C-2), 34.9 (C-5), 36.7 (C-6), 125.8 (C-4'), 126.2 (C-4), 127.7 (C-2'')*, 128.4 (C-2')**, 128.6 (C-3')**, 129.0 (C-4''), 133.4 (C-3), 134.2 (C-3'')*, 138.2 (C-1''), 142.4 (C-1').

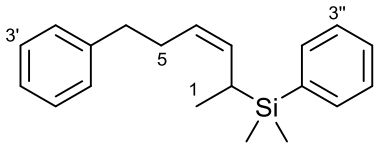
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –2.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 696 (s), 731 (m), 770 (m), 810 (m), 906 (w), 967 (m), 1029 (w), 1110 (m), 1156 (w), 1247 (m), 1426 (w), 1452 (w), 1494 (w), 2952 (w).

EI-MS für $C_{20}H_{26}Si$ $[M]^+$:	ber.	294.1798
	gef.	294.1812

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[175]

rac-(*Z*)-Dimethyl(phenyl)(6-phenylhex-3-en-2-yl)silan [γ-*rac*-(*Z*)-**184**]:



γ-*rac*-(*Z*)-**184**
$C_{20}H_{26}Si$
M = 294.51 g/mol

R_f = 0.21 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 19:1, $AgNO_3$-imprägniertes Kieselgel).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.25 (s, 3H, SiCH_3), 0.27 (s, 3H, SiCH_3), 0.96 (d, $^{3}J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 3H, H-1), 1.99–2.16 (m, 2H, H-2, H-5A), 2.24–2.35 (m, 1H, H-5B), 2.54 (dd, $^{3}J_{6,5A}$ = 7.8 Hz, $^{3}J_{6,5B}$ = 7.8 Hz, 2H, H-6), 5.20 (dd, $^{3}J_{3,4}$ = 11.0 Hz, $^{3}J_{3,2}$ = 11.0 Hz, 1H, H-3), 5.28

(ddd, $^3J_{4,3}$ = 11.0 Hz, $^3J_{4,5A}$ = 6.9 Hz, $^3J_{4,5B}$ = 6.9 Hz, 1H, H-4), 7.12–7.21 (m, 3H, H-2', H-4'), 7.24–7.30 (m, 2H, H-3'), 7.31–7.37 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.47–7.53 (m, 2H, H-2'').

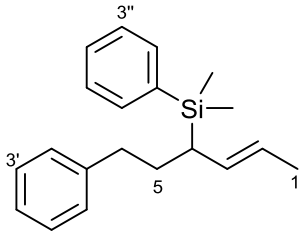
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.2 (Si*C*H$_3$), –4.7 (Si*C*H$_3$), 15.5 (C-1), 22.0 (C-2), 29.6 (C-5), 36.2 (C-6), 125.8 (C-4'), 126.1 (C-3)*, 127.7 (C-3''), 128.4 (C-2')**, 128.6 (C-3')**, 129.1 (C-4''), 133.3 (C-4)*, 134.2 (C-2''), 138.0 (C-1''), 142.4 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.6.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 695 (s), 729 (m), 733 (m), 810 (m), 881 (w), 978 (w), 1029 (w), 1111 (m), 1247 (m), 1402 (w), 1426 (w), 1452 (w), 1494 (w), 2864 (w), 2951 (w).

EI-MS für $C_{20}H_{26}Si$ $[M]^+$:	ber.	294.1798
	gef.	294.1799

rac-(*E*)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylhex-4-en-3-yl)silan [α-*rac*-(*E*)-**184**]:



α-*rac*-(*E*)-**184**
$C_{20}H_{26}Si$
M = 294.51 g/mol

R_f = 0.42 (Cyclohexan:*tert*-Butylmethylether = 19:1, $AgNO_3$-imprägniertes Kieselgel).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.22 (s, 3H, SiC*H*$_3$), 0.24 (s, 3H, SiC*H*$_3$), 1.51–1.62 (m, 1H, H-5A), 1.64–1.76 (m, 5H, H-1, H-4, H-5B), 2.39 (m_c, 1H, H-6A), 2.71 (m_c, 1H, H-6B), 5.19–5.32 (m, 2H, H-2, H-3), 7.06–7.11 (m, 2H, H-2'), 7.12–7.18 (m, 1H, H-4'), 7.21–7.25 (m, 2H, H-3'), 7.29–7.37 (m, 3H, H-2''*,H-4''), 7.41–7.46 (m, 2H, H-3'')*.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –5.0 (Si*C*H$_3$), –4.1 (Si*C*H$_3$), 18.3 (C-4), 31.1 (C-5), 32.3 (C-1), 35.6 (C-6), 124.0 (C-2)*, 125.6 (C-4'), 127.7 (C-2'')**, 128.3 (C-2')***, 128.7 (C-3')***, 129.0 (C-4''), 131.7 (C-3)*, 134.2 (C-3'')**, 138.2 (C-1''), 143.2 (C-1').

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –3.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 695 (s), 731 (m), 770 (m), 810 (m), 967 (m), 1110 (m), 1247 (m), 1426 (w), 1452 (w), 2851 (w), 2915 (w), 3022 (w).

EI-MS für $C_{20}H_{26}Si$ $[M]^+$:	ber.	294.1798
	gef.	294.1810

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[15b]

3.4.3.2 Synthese von Dimethyl(phenyl)(6-phenylhex-3-en-2-yl)silan (γ-*ent*-**184**) und Dimethyl(phenyl)(1-phenylhex-4-en-3-yl)silan (α-*ent*-**184**) katalysiert durch den chiralen Kupfer(I)-chlorid-Komplex (*S*,*S*)-**L12**·CuCl

(*S*,*S*)-**L12**·CuCl (2 mg, 4 µmol, 3 Mol-%) wurde in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und mit NaOMe (5 mg, 0.09 mmol, 0.6 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0°C gekühlt und $Me_2PhSiBpin$ (22 mg, 0.09 mmol, 0.6 Äquiv.) und (*E*)-Diethyl(1-phenylhex-4-en-3-yl)phosphat [(*E*)-**183**, 47 mg, 0.15 mmol, 1.0 Äquiv.] wurden hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Regio- und Diastereoisomerenverhältnisse wurden mittels Gaschromatographie einer Probe des Rohproduktes bestimmt [γ-*ent*-(*E*)-**184**: α-*ent*-(*E*)-**184**: γ-*ent*-(*Z*)-**184** = 72:17:11]. Das Rohprodukt wurde mittels Flashchromatographie an Kieselgel (1.5 × 10 cm, *n*-Pentan, 10 mL, #12–15) aufgereinigt. Die Titelverbindungen (9 mg, 20%) wurden als Regio- und Diasteroisomerengemisch erhalten. Der Enantiomerenüberschuss einzelner Isomere wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt [γ-*ent*-(*E*)-**184**: 16% *ee*, α-*ent*-(*E*)-**184**: 20% *ee*, γ-*ent*-(*Z*)-**184**: ~15% *ee*].

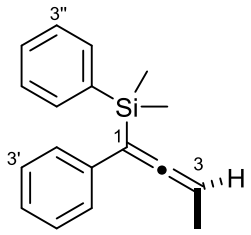
HPLC (Daicel Chiralcel AD-RH, MeCN:H_2O = 65:35, Fließrate 0.55 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{R,Minder}$ = 22.8 min [γ-*ent*-(*E*)-**184**], $t_{R,Haupt}$ = 24.7 min [γ-*ent*-(*E*)-**184**].

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 75:25, Fließrate 0.55 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{R,Minder}$ = 20.5 min [α-*ent*-(*E*)-**184**], $t_{R,Haupt}$ = 22.1 min [α-*ent*-(*E*)-**184**].

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-RH, MeCN:H_2O = 75:25, Fließrate 0.55 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): $t_{R,Minder}$ = 29.5 min [γ-*ent*-(*Z*)-**184**], $t_{R,Haupt}$ = 34.4 min [γ-*ent*-(*Z*)-**184**].[179]

3.4.4 Untersuchungen zur enantioselektiven Silylierung des sekundären propargylischen Phosphats *rac*-185 durch Kupfer(I)-katalysierte propargylische Substitution

(*S*)-Dimethyl(phenyl)(1-phenylbuta-1,2-dien-1-yl)silan [γ-(*S*)-**186**]



γ-(*S*)-**186**
$C_{18}H_{20}Si$
M = 264.44 g/mol

(*S*,*S*)-**L13**·CuCl (2 mg, 5 µmol, 3 Mol-%) wurde in CH_2Cl_2 (4 mL) gelöst und mit NaOMe (4 mg, 0.08 mmol, 0.5 Äquiv.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 0°C gekühlt und $Me_2PhSiBpin$ (**1**, 20 mg, 0.08 mmol, 0.5 Äquiv.) und Diethyl(4-phenylbut-3-yn-2-yl)phosphat (*rac*-**185**, 46 mg, 0.16 mmol, 1.0 Äquiv.) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt, wobei sie auf Raumtemperatur erwärmte. Anschließend wurde mit Ethylacetat über Kieselgel filtriert und die Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt und das Substrat wurden mittels Flashchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan:Ethylacetat= 100:0 →50:50) getrennt. Die Titelverbindungen γ-(*S*)-**186** (12 mg, 29%, 24% *ee*) und der enantiomerenangereicherte Ausgangsstoff (*S*)-**185** (29 mg, 64%, 10% *ee*) wurden als farblose Öle erhalten. Der Enantiomerenüberschuss des Produktes und des Substrats wurde mittels HPLC an chiraler stationärer Phase ermittelt.

HPLC (Daicel Chiralcel OJ-H, *n*-Heptane:iPrOH = 99.5:0.5, Fließrate 0.65 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 8.2 min [γ-(*S*)-**186**], t_R = 11.1 min [γ-(*R*)-**186**].

[179] Das Signal des Hauptmengenenantiomers von γ-(*Z*)-**184** konnte nicht vollständig von dem Signal der ungetrennten Enantiomere von γ-(*E*)-**184** getrennt werden.

HPLC (Daicel Chiralcel OD-H, *n*-Heptane:iPrOH = 92.5:7.5, Fließrate 0.60 mL/min, λ = 230 nm, Säulentemperatur 20°C): t_R = 10.1 min [(*R*)-**185**], t_R = 11.3 min [(*S*)-**185**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –7 [*c* = 0.30, $CHCl_3$, 24% *ee*, γ-(*S*)-**186**]; Lit. [131a]: $[\alpha]_D^{20}$ = 14 [*c* = 0.63, $CHCl_3$, 92% *ee*, γ-(*R*)-**186**].

$[\alpha]_D^{20}$ = –6 [*c* = 0.45, $CHCl_3$, 10% *ee,* (*S*)-**185**]; Lit. [131a]: $[\alpha]_D^{20}$ = –74 [*c* = 1.03, $CHCl_3$, 99% *ee*, (*S*)-**185**].

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = 0.45 (s, 6H, SiCH_3), 1.75 (d, $^3J_{4,3}$ = 7.0 Hz, 3H, H-4), 5.18 (q, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 1H, H-3), 7.09–7.13 (m, 1H, H-4'), 7.18–7.23 (m, 4H, H-2', H-3'), 7.33–7.38 (m, 3H, H-3'', H-4''), 7.58–7.61 (m, 2H, H-2'').

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –1.7 (Si*C*H_3), –1.5 (Si*C*H_3), 13.6 (C-4), 82.3 (C-2), 98.1 (C-1), 126.2 (C-4'), 128.0 (C-2')*, 128.0 (C-3')*, 128.4 (C-3'')*, 129.2 (C-4''), 134.1 (C-2''), 137.7 (C-1'), 138.8 (C-1''), 210.8 (C-3).

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ/ppm = –9.0.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm^{-1} = 693 (s), 730 (m), 775 (m), 808 (m), 980 (m), 1028 (m), 1110 (m), 1249 (m), 1365 (m), 1442 (w), 1488 (w), 1925 (m), 2853 (w), 2921 (m).

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturangaben überein.[131a]

ANHANG

A1 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

[α]	spezifischer Drehwert
δ	chemische Verschiebung
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
λ	Wellenlänge
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
APCI	atmospheric pressure chemical ionization
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Äquiv.	Äquivalente
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphtyl
Bn	Benzyl
br	breit
*n*Bu	*n*-Butyl
*t*Bu	*tert*-Butyl
Bz	Benzoyl
bzw.	beziehungsweise
°C	Grad Celsius
c	Konzentration
cm	Zentimeter
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	Korrelationsspektroskopie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
dba	Dibenzylidenaceton
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DET	direkte enantiokonvergente Transformation

DKR	dynamische kinetische Racematspaltung
DIBAL–H	Diisobutylaluminiumhydrid
dm	Dezimeter
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dr	Diastereomerenverhältnis
DYKAT	dynamische kinetische asymmetrische Transformation
ee	Enantiomerenüberschuss
EI	elektronische Ionisation
ESI	electron spray ionization
Et	Ethyl
Fa.	Firma
g	Gramm
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
GC	Gaschromatographie
h	Stunde
HMBC	heteronuclear multiple bond coherence
HMQC	heteronuclear multiple quantum coherence
HSQC	heteronuclear single quantum coherence
Hrsg.	Herausgeber
Ipc	Diisopinocampheyl
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
kat.	katalytisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KR	kinetische Racematspaltung
L	Ligand

LB	LEWIS-Base
LG	Abgangsgruppe
Lit.	Literatur
M	Molekülmasse oder Metall oder Mega
M	molar
m	Multiplett oder *meta* oder mittel
m_c	zentrosymmetrisches Multiplett
mCPBA	*meta*-Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mm	Millimeter
Mol-%	Molprozent
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie oder Molekularsieb
n	Anzahl Methyleneinheiten
n.b.	nicht bestimmt
NCS	N-Chlorsuccinimid
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMR	Kernspinresonanz
NOESY	nuclear OVERHAUSER effect spectroscopy
P	Produktenantiomer
p	*para*
PDC	Pyridiniumdichromat
Ph	Phenyl
pin	Pinacolato
ppm	parts per million
*i*Pr	Isopropyl
PTSA	*para*-Toluolsulfonäure
q	Quartett
R	organischer Rest oder wie im Text definiert

R_f	Retardierungsfaktor
rac	racemisch
RedAl	Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid
RT	Raumtemperatur
S	Substratenantiomer
s	Singulett oder stark
Sdp.	Siedepunkt
SEM	2-[(Trimethylsilyl)ethoxy]methyl
Smp.	Schmelzpunkt
S_N2	nukleophile Substitution zweiter Ordnung
S_N2'	nukleophile Substitution zweiter Ordnung in allylischer Position zur Abgangsgruppe
t	Triplett
t_R	Retentionszeit
TBS	*tert*-Butyldimethylsilyl
TC	Thiophen-2-carboxylat
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
[TM]	Übergangsmetallkomplex
TMS	Trimethylsilyl
Tol	Tolyl
Tf	Triflat
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
w	schwach
z.B.	zum Beispiel
X	Heteroatom

A2 LITERATURVERZEICHNIS

[1] a) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **1998**; b) *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: Z. Rappoport, Y. Apeloig), Wiley, Chichester, **2001**.

[2] M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry*, Wiley, New York, **2000**.

[3] a) S. E. Denmark, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2915–2927; b) S. E. Denmark, R. F. Sweis in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley, Weinheim, **2004**, 163–213; c) T. Hiyama in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley, Weinheim, **1998**, 421–453.

[4] a) K. Tamao in *Advances in Silicon Chemistry, Vol. 3* (Hrsg.: G. L. Larson), Jai Press, Greenwich, **1996**, 1–61; b) E. W. Colvin in *Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 7* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, 641–651.

[5] T. Sarkar in *Science of Synthesis, Vol. 4* (Hrsg.: I. Fleming), Thieme, Stuttgart, **2002**, 837–925.

[6] a) R. J.-R. Hwu, S.-C. Tsay, B.-L. Cheng in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Vol. 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, 431–494; b) I. Fleming, A. Barbero, D. Walter, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2063–2192.

[7] Eine Übersicht zu temporären Siliciumverknüpfungen in der Ringschlussmetathese bietet: a) A. Čusak, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5800–5824; für eine Zusammenfassung von Siliciumverbindungen zur temporären Verknüpfung in radikalischen Zyklisierungen siehe: b) L. Fensterbank, M. Malacria, S. M. Sieburth, *Synthesis* **1997**, 813–854; einen allgemeinen Übersichtsartikel zu Siliciumverbindungen zur temporären Verknüpfung von Reaktionspartnern bietet: c) M. Bols, T. Skrydstrup, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1253–1277; für eine Anwendung in der Totalsynthese von (–)-Calyciphyllin N siehe: d) A. Shvartsbart, A. B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 870–873.

[8] Eine Definition des Begriffs „Interelementverbindung“ bietet: K. Tamao, S. Yamaguchi, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 3–4.

[9] Für einen maßgeblichen Übersichtsartikel zu Si–B-Interelementverbindungen und allen Einsatzbereichen in der organischen Synthese siehe: a) M. Oestreich, E. Hartmann, M. Mewald, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 402–441; ein Übersichtsartikel zu B–B-, Si–B- und Si–Si-Interelementverbindungen in katalytischen asymmetrischen

Umsetzungen: b) H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725; ein maßgeblicher Übersichtsartikel zur Funktionalisierung ungesättigter C–C-Bindungen mit Interelementverbindungen: c) I. Beletskaya, C. Moberg, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2320–2354; ein Übersichtsartikel zur Funktionalisierung ungesättigter C–C-Bindungen mit Si–Si- und Si–X-Interelementverbindungen: d) M. Suginome, Y. Ito, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3221–3256.

[10] Für die Darstellung von Silylboronsäureester **1** siehe: a) M. Suginome, T. Matsuda, H. Nakamura, Y. Ito, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8787–8800; b) M. Suginome, T. Matsuda, Y. Ito, *Organometallics* **2000**, *19*, 4647–4649; Darstellung von Si–B-Interelementverbindungen mit chiraler Boruntereinheit: c) M. Suginome, T. Ohmura, Y. Miyake, S. Mitani, Y. Ito, M. Murakami, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11174–11175; für die Synthese am Siliciumatom funktionalisierter Verbindungen siehe: d) T. Ohmura, K. Masuda, H. Furukawa, M. Suginome, *Organometallics* **2007**, *26*, 1291–1294.

[11] Für einen Übersichtsartikel zur Silaborierung ungesättigter Kohlenstoffverbindungen siehe: T. Ohmura, M. Suginome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, *82*, 29–49.

[12] a) Y. Abe, K. Kuramoto, M. Ehara, H. Nakatsuji, M. Suginome, M. Murakami, Y. Ito, *Organometallics* **2008**, *27*, 1736–1742; eine Zusammenfassung theoretischer Studien über die Reaktivität von Übergangsmetallkomplexen und Interelementverbindungen: b) S. Sakaki, B. Biswas, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *611*, 288–298.

[13] T. Sagawa, Y. Asano, F. Ozawa, *Organometallics* **2002**, *21*, 5879–5886.

[14] Für formale (2+2+1)-Cycloadditionen siehe: a) T. Ohmura, K. Masuda, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1526–1527; für eine ausgewählte Mitteilung zur formalen (4+1)-Cycloaddition siehe: b) T. Ohmura, K. Masuda, I. Takase, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16624–16625.

[15] Für eine richtungsweisende Arbeit siehe: T. Hata, H. Kitagawa, H. Masai, T. Kurahashi, M. Shimizu, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 790–792; eine auf dieser Aktivierungsmethode basierende Synthesesequenz zur asymmetrischen Darstellung α-chiraler Allylsilane: b) V. K. Aggarwal, M. Binanzer, M. C. de Ceglie, M. Gallanti, B. W. Glasspoole, S. J. F. Kendrick, R. P. Sonawane, A. Vázquez-Romero, M. P. Webster, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1490–1493.

[16] A. Kawachi, T. Minamimoto, K. Tamao, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1216–1217.

[17] R. Shintani, R. Fujie, M. Takeda, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6546–6549.

[18] C. Kleeberg, C. Borner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2799–2806.

[19] H. Ito, Y. Horita, E. Yamamoto, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8006–8008.

[20] R. Uematsu, E. Yamamoto, S. Maeda, H. Ito, T. Taketsugu, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4090–4099.

[21] Ein Übersichtsartikel zur übergangsmetallvermittelten Si–B-Bindungsaktivierung durch Transmetallierung: E. Hartmann, M. Oestreich, *Chim. Oggi* **2011**, *29*, 34–36.

[22] N. Saito, A. Kobayashi, Y. Sato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1228–1231.

[23] Kürzlich wurden einige Beispiele für die Aktivierung der Si–B-Bindung an Cu(I)–F-Komplexen vorgestellt: a) V. Cirriez, C. Rasson, O. Riant, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 3137–3140; b) C. Zarate, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2236–2239.

[24] Für die verwandte Aktivierung der B–B-Interelementverknüpfung an einer Cu(I)–O-Bindung wurde in theoretischen Studien von MARDER und Mitarbeitern eine σ-Bindungsmetathese nachgewiesen. Für ausgewählte Beispiele siehe: a) H. Zhao, L. Dang, T. B. Marder, Z. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5586–5594; b) L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2008**, *27*, 4443–4454.

[25] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19060–19063; b) C. Kleeberg, E. Feldmann, E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13538–13543.

[26] J. M. O'Brien, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7712–7715.

[27] Die Arbeitsgruppe um KLEEBERG zeigte vor Kurzem, dass eine LEWIS-Säure-Base-Adduktbildung zwischen einem repräsentativen NHC und **1** für eine Übertragung der Silylgruppe auf ein Elektrophil nicht ausreicht: Lit. [18].

[28] Für ausgewählte Beispiele siehe: a) K. Oshima, T. Ohmura, M. Suginome, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8571–8573; b) K. Nagao, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1304–1307.

[29] Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten asymmetrischen Silylierungen basierend auf der Si–B-Interelementverbindung **1**: a) Lit. [9a]; b) E. Hartmann, D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7917–7932; c) Lit. [21]; d) H. E. Burks, J. P. Morken, *Chem. Commun.* **2007**, 4717–4725.

[30] Wegweisende methodologische Arbeit: a) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579–5580; Aufklärung des Mechanismus: b) T. Hayashi, M. Takahashi, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5052–5058.

[31] C. Walter, G. Auer, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5675–5677.

[32] a) C. Walter, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3818–3820; b) C. Walter, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5513–5520.

[33] E. Hartmann, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6195–6198.

[34] E. Hartmann, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2406–2409.

[35] K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2898–2900.

[36] J. Plotzitzka, C. Kleeberg, *Organometallics* **2014**, *33*, 6915–6926.

[37] K.-s. Lee, H. Wu, F. Haeffner, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2012**, *31*, 7823–7826.

[38] Für eine synthetische Anwendung einer modifzierten Reaktionsvorschrift von Hoveyda siehe: a) H. Y. Harb, K. D. Collins, J. V. G. Altur, S. Bowker, L. Campbell, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5446–5449; Kupfer(I)-katalysierte enantioselektive 1,4-Silylübertragung auf Lactame und Amide: b) V. Pace, J. P. Rae, D. J. Procter, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 476–479.

[39] V. Pace, J. P. Rae, H. Y. Harb, D. J. Procter, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5150–5152.

[40] V. Cirriez, C. Rasson, T. Hermant, J. Petrignet, J. Díaz Álvarez, K. Robeyns, O. Riant, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1785–1788.

[41] Übersichtsarktikel zur Anwendung α-chiraler Allylsilane in stereoselektiver Synthese: a) L. Chabaud, P. James, Y. Landais, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3173–3199; b) C. E. Masse, J. S. Panek, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1293–1316.

[42] J. B. Lambert, Y. Zhao, R. W. Emblidge, L. A. Salvador, X. Liu, J.-H. So, E. C. Chelius, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 183–190.

[43] Einführende Arbeit: J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6594–6600.

[44] a) I. E. Wrona, A. E. Gabarda, G. Evano, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15026–15027; weitere Beispiele zur Anwendung in der Totalsynthese: b) J. S. Panek, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10587–10588; c) J. Wu, J. S. Panek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6165–6168.

[45] Einführende Arbeit: J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9868–9870.

[46] a) J. M. Tinsley, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10818–10819; weitere, ausgewählte Beispiele zur Anwendung in der Totalsynthese: b) Z.-H. Peng, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6018–6019, c) P. Va, W. R. Roush, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15960–15961; für Beispiele formaler (3+2)-Cycloadditionen α-chiraler Allylsilane an Isocyanate in der Totalsynthese siehe: d) Z.-H. Peng, K. A. Woerpel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 675–678; e) C. W. Roberson, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11342–11348.

[47] Einführende Arbeit: H. Huang, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9836–9837.

[48] a) Q. Su, J. S. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2425–2430; für ein weiteres, ausgewähltes Beispiel zur Anwendung in der Totalsynthese siehe: b) W.

Youngsaye, J. T. Lowe, F. Pohlki, P. Ralifo, J. S. Panek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 9211–9214.

[49] L. Ayala, C. G. Lucero, J. A. C. Romero, S. A. Tabacco, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15521–15528.

[50] M. Binanzer, G. Y. Fang, V. K. Aggarwal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4264–4268.

[51] Klassische Darstellungen α-chiraler Allylsilane mittels stereoselektiver CLAISEN-Umlagerungen ausgehend von α-chiralen γ-Silylallylalkoholen: a) M. A. Sparks, J. S. Panek, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3431–3438 (IRELAND-CLAISEN); b) R. T. Beresis, J. S. Solomon, M. G. Yang, N. F. Jain, J. S. Panek, *Org. Synth.* **1998**, *75*, 78–84 (JOHNSON-CLAISEN).

[52] Klassische Darstellung α-chiraler Allylsilane durch stereoselektive Allylierung mit chiralen γ-Silylallylboronaten: W. R. Roush, P. T. Grover, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1981–1998.

[53] a) T. Hayashi, M. Konishi, H. Ito, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4962–4963; b) T. Hayashi, M. Konishi, Y. Okamoto, K. Kabeta, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3772–3781.

[54] T. Hayashi, H. Iwamura, Y. Uozumi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 4813–4816.

[55] M. A. Kacprzynski, T. L. May, S. A. Kazane, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4554–4558.

[56] F. Gao, K. P. McGrath, Y. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14315–14320.

[57] Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576.

[58] R. Shintani, Y. Ichikawa, T. Hayashi, J. Chen, Y. Nakao, T. Hiyama, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4643–4645.

[59] S. B. Han, X. Gao, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9153–9156.

[60] a) T. Hayashi, K. Kabeta, T. Yamamoto, K. Tamao, M. Kumada, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 5661–5664; b) T. Hayashi, J. W. Han, A. Takeda, J. Tang, K. Nohmi, K. Mukaide, H. Tsuji, Y. Uozumi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 279–283 und dort zitierte Literatur.

[61] a) Y. Matsumoto, A. Ohno, T. Hayashi, *Organometallics* **1993**, *12*, 4051–4055; b) T. Hayashi, A. Ohno, S.-j. Lu, Y. Matsumoto, E. Fukuyo, K. Yanagi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4221–4226.

[62] H. M. L. Davies, T. Hansen, J. Rutberg, P. R. Bruzinski, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1741–1744.

[63] J. Wu, Y. Chen, J. S. Panek, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2112–2115.

[64] T. Ohmura, H. Taniguchi, M. Suginome, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13682–13683.

[65] Die Darstellung borylierter α-chiraler Allylsilane mittels enantioselektiver Silaborierung konjugierter Diene blieb bisher unausgereift: M. Gerdin, C. Moberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 749–753.

[66] a) D. J. Vyas, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8513–8515 (allylische Substitution); b) Lit. [25b] (1,2-Addition an Aldehyde); c) D. J. Vyas, R. Fröhlich, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2094–2097 (1,2-Addition an Imine); d) D. J. Vyas, C. K. Hazra, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4462–4465 (propargylische Substitution).

[67] D. J. Vyas, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2011**.

[68] Für eine Übersicht über das komplette Forschungsfeld der NHCs mit exzellenter Bibliographie siehe: a) M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler, F. Glorius, *Nature* **2014**, *510*, 485–496; für einen Übersichtsartikel über chirale und achirale NHC–CuI-Komplexe für die Katalyse siehe: b) J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 912–926; für einen Übersichtsartikel über chirale NHCs in der (Übergangs)metallkatalyse siehe: c) F. Wang, L.-j. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804–853.

[69] K.-s. Lee, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4455–4462.

[70] Für Synthese, Charakterisierung und asymmetrische 1,4-Addition eines Bornukleophils an α,β-ungesättigte Ketone siehe: a) J. K. Park, H. H. Lackey, M. D. Rexford, K. Kovnir, M. Shatruk, D. T. McQuade, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5008–5011; b) J. K. Park, D. T. McQuade, *Synthesis* **2012**, *44*, 1485–1490.

[71] Für eine Anwendung der Komplexe (*S*,*S*)-**L12**–**L13**·CuCl in asymmetrischer allylischer Borylierung siehe: a) J. K. Park, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2410–2413; b) J. K. Park, D. T. McQuade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2717–2721.

[72] C. A. Busacca, J. C. Lorenz, N. Grinberg, N. Haddad, H. Lee, Z. Li, M. Liang, D. Reeves, A. Saha, R. Varsolona, S. H. Senanayake, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 341–344.

[73] S. Tominaga, Y. Oi, T. Kato, D. K. An, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 5585–5588.

[74] J. R. Struble, J. W. Bode, *Org. Synth.* **2010**, *87*, 362–376.

[75] Beispiele chiraler triazolinbasierter NHCs für die asymmetrische Kupfer(I)-katalysierte 1,4-Addition eines Bornukleophils: a) L. Zhao, Y. Ma, W. Duan, F. He, J. Chen, C. Song, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5780–5783; b) L. Zhao, Y. Ma, F. He, W. Duan, J. Chen, C. Song, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1677–1681.

[76] Ein allgemeiner Übersichtsartikel über NHCs in der Organokatalyse: D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.

[77] H. Ito, S. Ito, Y. Sasaki, K. Matsuura, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14856–14857.

[78] W. C. Still, C. Gennari, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 4405–4408.

[79] D. J. Vyas, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 568–570.

[80] E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339–4342.

[81] Weitere Arbeiten zur asymmetrischen allylischen Substitution, in denen die Abhängigkeit des stereochemischen Reaktionsverlaufs von der Doppelbindungsgeometrie untersucht wurde: a) C. A. Falciola, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2619–2622 (stereodivergent/stereokonvergent); b) Lit. [77] (stereodivergent); c) A. Guzman-Martinez, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10634–10637 (stereodivergent); d) Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576 (stereokonvergent); e) A. Harada, Y. Makida, T. Sato, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13932–13939 (stereodivergent); f) K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4954–4958 (stereodivergent); g) M. Takeda, K. Takatsu, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2354–2367 (stereokonvergent).

[82] Für eine Zusammenfassung und Übersichtsartikel zu mechanistischen Vorschlägen für die Kupfer(I)-katalysierte (asymmetrische) allylische Substitution siehe: a) P.-F. Larsson, P.-O. Norrby, S. Woodward in *Copper-Catalyzed Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: A. Alexakis, N. Krause, S. Woodward), Wiley, Weinheim, **2014**, 325–352; b) N. Yoshikai, E. Nakamura, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2339–2372; c) A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796–2823.

[83] Die Alkohole (*E*)-**99** und (*E*)-**100** wurden in Zusammenarbeit mit PHIL PREIKSCHAS hergestellt: P. Preikschas, *Bachelorarbeit*, Technische Universität Berlin, **2012**.

[84] Hergestellt von DEVENDRA VYAS im Rahmen seiner Dissertation: Lit. [67].

[85] B. Nelson, W. Hiller, A. Pollex, M. Hiersemann, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4438–4441.

[86] Siehe Experimenteller Teil für die Literaturzitate zu den einzelnen Verbindungen.

[87] W. R. Roush, A. N. Pinchuk, G. C. Micalizio, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9413–9417.

[88] R. T. Dey, S. A. Haque, A. Hazra, S. Basak, T. K. Sarkar, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6671–6673.

[89] A. Kulshrestha, N. S. Marzijarani, K. D. Ashtekar, R. Staples, B. Borhan, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3592–3595.

[90] J. Deng, Z.-C. Duan, J.-D. Huang, X.-P. Hu, D.-Y. Wang, S.-B. Yu, X.-F. Xu, Z. Zheng, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4825–4828.

[91] R. Martín, G. Islas, A. Moyano, M. A. Pericàs, A. Riera, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 6367–6374.

[92] M. Takeda, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 5007–5017.

[93] R. Shintani, K. Takatsu, M. Takeda, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8656–8659.

[94] Kupfer(I)-katalysierte asymmetrische borylierende Cyclopropanierungen ausgehend von allylischen Carbonaten wurden bereits beschrieben: a) H. Ito, Y. Kosaka, K. Nonoyama, Y. Sasaki, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7424–7427; b) C. Zhong, S. Kunii, Y. Kosaka, M. Sawamura, H. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11440–11442.

[95] a) M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4108–4111; für asymmetrische Kupfer(I)-katalysierte Alkylierung von propargylischen Dichloriden siehe: b) H. Li, D. Grassi, L. Guénée, T. Bürgi, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16694–16706.

[96] Für eine Auswahl an kürzlich synthetisierten Naturstoffen mit β-Chlorhydrinen als Strukturmotiv siehe: a) S. Barluenga, P. Lopez, E. Moulin, N. Winssinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3467–3470; b) I. Paterson, E. A. Anderson, S. M. Dalby, J. H. Lim, J. Genovino, P. Maltas, C. Moessner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3016–3020; c) C. Nilewski, N. R. Deprez, T. C. Fessard, D. B. Li, R. W. Geisser, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7940–7943.

[97] Für die enantioselektive Darstellung β-chlorierter Homoallylalkohole durch Allylierung von Aldehyden mit Allylboranen und -boronaten siehe: a) S. Hu, S. Jayaraman, A. C. Oehlschlager, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7513–7520 (reagenzkontrolliert); b) S. Kobayashi, T. Endo, T. Yoshino, U. Schneider, M. Ueno, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2033–2045 (katalysatorkontrolliert).

[98] a) M. Ochiai, E. Fujita, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 1118; für die Addition an Säurechloride siehe: b) M. Ochiai, E. Fujita, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 4369–4372; für γ-Haloallylsilane als Reaktionspartner in KUMADA-Kreuzkupplungen siehe: T. Kamachi, A. Kuno, C. Matsuno, S. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 4677–4679.

[99] a) A. Hensel, K. Nagura, L. B. Delvos, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4964–4967; b) Alexander Hensel, geplante Dissertation, Technische Universität, **2016**; für kurz darauf veröffentlichte Arbeiten zur asymmetrischen Kupfer(I)-katalysierten Silylierung von Aldiminen, welche ebenfalls auf der Aktivierung der Si–B-Bindung des Silylboronsäureesters **1** basieren, siehe: c) T. Mita, M. Sugawara, K.

Saito, Y. Sato, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3028–3031; d) C. Zhao, C. Jiang, J. Wang, C. Wu, Q.-W. Zhang, W. He, *Asian J. Org. Chem.* **2014**, *3*, 851–855.

[100] Für einen kürzlich erschienenen Übersichtsartikel zu nicht-enzymatischer katalytischer kinetischer Racematspaltung siehe: H. Pellissier, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1613–1666 und darin zitierte Literatur.

[101] Eine Übersicht praktischer Aspekte in der kinetischen Racematspaltung bietet: J. M. Keith, J. F. Larrow, E. N. Jacobsen, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 5–26.

[102] Ein allgemeiner Übersichtsartikel zu erhöhter Effizienz in Deracemisierungsprozessen: E. Vedejs, M. Jure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3974–4001.

[103] Für aktuelle Übersichtsartikel zur dynamischen kinetischen Racematspaltung siehe: a) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 3769–3802; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 1563–1601 und dort zitierte Literatur; für einen Übersichtsartikel zu Mechanismen und Begrifflichkeiten im Bereich der dynamischen kinetischen Racematspaltung siehe: c) K. Faber, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5004–5010.

[104] Für Übersichtsartikel zu Palladium(0)-katalysierten dynamischen kinetischen asymmetrische Transformationen siehe: a) B. M. Trost, D. R. Fandrick, *Aldrichchim. Acta* **2007**, 40, 73–90; b) B. M. Trost, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 1–14; für einen Übersichtsartikel zu Mechanismen und Begrifflichkeiten im Bereich der dynamischen kinetischen asymmetrischen Transformation siehe: c) J. Steinreiber, K. Faber, H. Griengl, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8060–8072.

[105] H. Ito, S. Kunii, M. Sawamura, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 972–976.

[106] Verwandte Methoden, in denen beide Enantiomere eines Ausgangstoffes durch einen einzelnen chiralen Katalysator enantioselektiv zu zwei nicht-enantiomeren Produkten umgewandelt werden, wurden bereits beschrieben und kürzlich unter dem Begriff „divergente Reaktionen mit racemischen Mischungen" zusammengefasst, siehe: L. C. Miller, R. Sarpong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4550–4562.

[107] Für enantioselektive Varianten mit prochiralen allylischen Substraten siehe: a) Lit. [77]; b) Lit. [94a]; c) H. Ito, T. Okura, K. Matsuura, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 560–563.

[108] a) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Chem. Commun.* **2009**, 3868–3870; b) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 447–457.

[109] J.-B. Langlois, D. Emery, J. Mareda, A. Alexakis, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1062–1069.

[110] Während des Verfassens dieser Dissertation gelang es der Arbeitsgruppe um FLETCHER erstmalig eine dynamische kinetische Alkylierung von Allylchlorid *rac*-**161** mit Organozirconium-Reagenzien unter asymmetrischer Kupfer(I)-Katalyse

durchzuführen: a) H. You, E. Rideau, M. Sidera, S. P. Fletcher, *Nature* **2015**, *517*, 351–355; b) M. Sidera, S. P. Fletcher, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5044–5047.

[111] Die Darstellungen der Substrate *rac*-**157**–**162** erfolgte mittels Standardverfahren, siehe Experimenteller Teil für Literaturzitate der einzelnen Verbindungen. Die Synthese von *rac*-**162** wurde analog zu der von *rac*-**162**-*d*1 durchgeführt (vgl. Schema 3.5).

[112] Während dem Verfassen dieser Dissertation wurden übereinstimmende Daten zum Drehwert der Verbindung (*S*)-**163** veröffentlicht: K. Zhao, T.-P. Loh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16764–16772.

[113] I. Fleming, N. J. Lawrence, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3309–3326.

[114] G. Sarakinos, E. J. Corey, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 811–814.

[115] T. Hayashi, K. Yamasaki, M. Mimura, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3036–3037.

[116] Für eine Studie zum Verlust von chiraler Information in Kupfer(I)-katalysierten allylischen Alkylierungen aufgrund von σ-π-σ-Isomerisierung potentieller Kupfer(III)-Intermediate siehe: J. Norinder, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4094–4102.

[117] Die Darstellung von *rac*-*cis*-**170** aus **167** ist in der Literatur beschrieben: a) D. Liotta, G. Zima, M. Saindane, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1258–1267; b) G. Auer, *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2006**.

[118] Für eine Studie über MITSUNOBU-Inversion von Allylalkoholen siehe: B. K. Shull, T. Sakai, J. B. Nichols, M. Koreeda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8294–8303.

[119] B. J. Lüssem, H.-J. Gais, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6066–6067.

[120] Phosphat **162** konnte nicht über UV/Vis-Spektroskopie der HPLC detektiert werden. Eine Quantifizierung des Enantiomerenüberschusses und der etwaigen Veränderung unter Reaktionsbedingungen war daher nicht möglich.

[121] Ein analytisch reines Produkt lässt sich nur ohne Zugabe von internen Standard isolieren. Wir wiederholten die Reaktion ohne Durol mit (*R*,*R*)-**L12**·CuCl: (*R*)-**163**, 86% (isoliert), 91% *ee*.

[122] Für Beispiele zu einem basenvermittelten Wechsel zwischen *syn*- und *anti*-Substitution in der enantiospezifischen Kuper(I)-katalysierten Borylierung von sekundären Allylphosphaten siehe: K. Nagao, U. Yokobori, Y. Makida, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8982–8987.

[123] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2226–2227.

[124] H. Ohmiya, N. Yokokawa, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2438–2440.

[125] Die in diesem Kapitel beschriebenen Resultate wurden in Zusammenarbeit mit ADRIEN STOUSE im Rahmen seines Forschungsaufenthalts in der Arbeitsgruppe OESTREICH erhalten.

[126] a) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1877–1881; für Übersichtsartikel zur Kupfer(I)-katalysierten Deracemisierung von Vinyloxiranen mittels enantioselektiver allylischer Addition siehe: b) M. Pineschi, V. Di Bussolo, P. Crotti, *Chirality* **2011**, *23*, 703–710; c) M. Pineschi, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 657–665.

[127] Die Desymmetrisierung von *meso*-konfigurierten allylischen Bisphosphaten mittels Kupfer(I)-katalysierter allylischer Substitution ist bekannt: a) U. Piarulli, P. Daubos, C. Claverie, M. Roux, C. Gennari, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 234–236; b) U. Piarulli, C. Claverie, P. Daubos, C. Gennari, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4493–4496; c) U. Piarulli, P. Daubos, C. Claverie, C. Monti, C. Gennari, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 895–906; d) Lit. [107c].

[128] Für weiterführende Literatur zu Vorzugskonformationen allylischer Systeme und allylischer 1,3-Spannung siehe: R. W. Hoffmann, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1841–1860.

[129] Die Wahl zimtalkoholabgeleiteter sekundärer Allylphosphate als Testsubstrate scheiterte an der Instabilität dieser literaturunbekannten Verbindungen gegenüber chromatographischer Aufreinigung.

[130] H. Ohmiya, U. Yokobori, Y. Makida, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2895–2897.

[131] a) D. J. Vyas, C. K. Hazra, M. Oestreich, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4462–4465; für die Rhodium(I)-katalysierte Variante und nähere Erklärungen zum Vorschlag des stereochemischen Reaktionsverlaufs siehe: b) H. Ohmiya, H. Ito, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5618–5620.

[132] C. K. Hazra, *Dissertation*, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, **2013**.

[133] H. B. Kagan, J. C. Fiaud in *Topics in Stereochemistry, Vol. 18* (Hrsg.: E. L. Eliel, S. H. Wilen), Wiley, New York, **1988**, 249–330.

[134] Ist das Produkt der kinetischen Racematspaltung von Interesse, müsste der Selektivitätsfaktor höher liegen (>30).

[135] a) C. K. Hazra, E. Irran, M. Oestreich, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 4903–4908; b) Lit. [132].

[136] Für Hintergrundinformationen zu Trennungen von Mischungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe an AgNO3-imprägniertem Kieselgel siehe: C. B. Barret, M. S. J. Dallas, F. B. Padley, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1963**, *40*, 580–584.

[137] 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.

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

[139] A. Alexakis, C. L. Winn, F. Guillen, J. Pytkowicz, S. Roland, P. Mangeney, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 345–348.

[140] S. Pikul, E. J. Corey, *Org. Synth.* **1993**, *71*, 22–27.

[141] Für eine Synthesevorschrift siehe: a) Lit. [79]; volle spektroskopische Charakterisierung: b) A. B. Charette, C. Molinaro, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12168–12175.

[142] Für eine Synthesevorschrift siehe: a) Lit. [79]; volle spektroskopische Charakterisierung: b) P. Tosatti, J. Horn, A. J. Campbell, D. House, A. Nelson, S. P. Marsden, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3153–3157.

[143] HORNER-WADSWORTH-EMMONS Olefinierung: a) Lit. [90]; DIBAL–H Reduktion: b) Lit. [91].

[144] T. R. Ramadhar, J.-i. Kawakami, A. J. Lough, R. A. Batey, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4446–4449.

[145] X. Qian, A. Auffrant, A. Felouat, C. Gosmini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10402–10405.

[146] P. Renaud, M. A. Fox, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3745–3752.

[147] K. Ishihara, H. Kurihara, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3791–3793.

[148] N. Becker, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3857–3858.

[149] M. C. Pacheco, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1267–1270.

[150] Die Verunreinigungen des kommerziell erhältlichen Hydrozimtaldehyds erschwerten die chromatographische Aufreinigung des Propargylalkohols *rac*-**181** erheblich.

[151] S. E. Denmark, T. K. Jones, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4595–4597.

[152] M. Takahashi, M. McLaughlin, G. C. Micalizio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3648–3652.

[153] D. Grassi, C. Dolka, O. Jackowski, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 1466–1475.

[154] A. Franzke, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4131–4144.

[155] In manchen Produktchargen wurde im ^{1}H-NMR-Spektrum ein Signal bei 7.07 (t, 1*J*H,N = 50.8 Hz) ppm detektiert, das auf eine Verunreinigung mit einem Ammoniumsalz hindeutet. Auswirkungen auf Folgereaktionen wurden nicht beobachtet.

[156] Das Signal der Kohlenstoffatome C-4' bei 74.7 ppm ist sehr breit und war bei einigen NMR-Messungen nicht detektierbar.

[157] Die Ergebnisse der spekroskopischen Charakterisierung verschiedener Produktchargen von (*S*,*S*)-**87** variierten erheblich. Die Signale des Diphenylethylendiaminbausteins der Imidazolineinheit waren im ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-Spektrum zum Teil sehr breit bzw. nicht detektierbar. Der Grund für diese

Beobachtung ist ungeklärt. Ein Unterschied in der Reaktivität unterschiedlicher Produktchargen in Folgereaktionen wurde nicht festgestellt.

[158] In einigen Experimenten wurde statt des Niederschlags eine ölige Emulsion beobachtet. In diesen Fällen wurde unter kräftigem Rühren zusätzliches Triethylorthoformiat zugegeben, was in der Regel zur Bildung eines Feststoffes führte.

[159] Verwendung höher konzentrierter Lösungen von KO*t*Bu in THF oder Zugabe des ungelösten Salzes führte zu sehr geringer oder gar keiner Ausbeute. Optimale Ergebnisse lieferte KO*t*Bu (1M in THF) der Fa. *Sigma-Aldrich*.

[160] Der Übergangsmetallkomplex ist nicht luftempfindlich und bedarf keiner speziellen Lagerung. Nach 3-4 Wochen zeigte ein ^{1}H-NMR-Spektrum geringe Zersetzung der Verbindung an, die jedoch in der Regel weder zu Reaktivitäts- noch Selektivitätseinbußen führte.

[161] Die Signale der Kohlenstoffatome C-10b bei 151.4 ppm und C-5 bei 196.4 ppm sind sehr breit und nur in sehr konzentrierten Proben detektierbar.

[162] Die Ergebnisse der spekroskopischen Charakterisierung verschiedener Produktchargen von (*S*,*S*)-**88** variierten erheblich. Die Signale des Diphenylethylendiaminbausteins der Imidazolineinheit waren im ^{1}H- sowie ^{13}C-NMR-Spektrum zum Teil sehr breit bzw. nicht detektierbar. Der Grund für diese Beobachtung blieb ungeklärt. Ein Unterschied in der Reaktivität unterschiedlicher Produktchargen in Folgereaktionen wurde nicht festgestellt.

[163] Die Signale der Kohlenstoffatome C-10b bei 151.2 ppm und C-5 bei 195.6 ppm sind sehr breit und nur in sehr konzentrierten Proben detektierbar.

[164] Y.-B. Yu, S. Fan, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14643–14648.

[165] S.-i. Murahashi, Y. Taniguchi, Y. Imada, Y. Tanigawa, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 3292–3308.

[166] M. Hojo, R. Sakuragi, S. Okabe, A. Hosomi, *Chem. Commun.* **2001**, 357–358.

[167] I. Fleming, D. Waterson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1809–1813.

[168] V. D. M. Hoang, P. A. N. Reddy, T.-J. Kim, *Organometallics* **2008**, *27*, 1026–1027.

[169] H. Ohmiya, N. Yokokawa, M. Sawamura, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2438–2440.

[170] Zur Bestimmung des *ee* mittels HPLC an chiraler stationärer Phase wurde der Allylalkohol (*S*)-**166** in Benzoat (*S*)-**160** überführt (vgl. Abschnitt 3.4.1.1).

[171] Mit 2% Et3N im Eluentgemisch fällt die Ausbeute deutlich höher als 48% aus (vgl. 3.4.1.2).

[172] Die Filtration muss zügig durchgeführt werden, da die Titelverbindung sich an Aluminiumoxid zersetzt.

[173] I. Fleming, D. Higgins, N. J. Lawrence, A. P. Thomas, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1992**, 3331–3349.

[174] E. S. Schmidtmann, M. Oestreich, *Chem. Commun.* **2006**, 3643–3645.

[175] H. Ito, Y. Horita, M. Sawamura, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 813–817.

[176] Größere Stoffmengen zur Vollcharakterisierung der beschriebenen Isomere *trans*-**164**, *cis*-**164** und *trans*-**165** wurden mit racemischen Material erhalten.

[177] M. Ochiai, S. Iwaki, Y. Takaoka, Y. Nagao, *Organometallics* **1989**, *8*, 1751–1755.

[178] Für Details zur Behandlung des Kieselgels mit AgNO3-Lösungen, siehe den Absatz zur Chromatographie im Kapitel 1. Allgemeine Arbeitsweise.

[179] Das Signal des Hauptmengenenantiomers von γ-(*Z*)-**184** konnte nicht vollständig von dem Signal der ungetrennten Enantiomere von γ-(*E*)-**184** getrennt werden.