H_2 als Hydridquelle − selektive allylische Reduktionen und reduktive Kupplungsreaktionen

vorgelegt von
M. Sc.
Lea Theresa Brechmann

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

Doktorin der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:
Vorsitzender: Prof. Dr. Thomas Friedrich
Gutachter: Prof. Dr. Johannes F. Teichert
Gutachter: Jun.-Prof. Dr. Ivana Fleischer
Gutachter: Prof. Dr. Martin Oestreich
Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 28. November 2022

Berlin 2023

Die vorliegende Dissertation wurde am Institut für Chemie der *Technischen Universität Berlin* in der Zeit von August 2017 bis September 2022 unter Anleitung von Prof. Dr. Johannes Teichert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Johannes Teichert danke ich für die Möglichkeit der Promotion, sowie für die exzellente Betreuung und die Motivation. Danke für die Unterstützung und das Vertrauen, wodurch ich mich fachlich, als auch persönlich weiterentwickeln konnte.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Martin Oestreich für die Unterstützung und die Möglichkeit der eigenständigen Forschung und die Übernahme des Gutachtens.

Ich bedanke mich herzlich bei Frau Jun.-Prof. Dr. Ivana Fleischer für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. Thomas Friedrich möchte ich für die freundliche Übernahme des Prüfungsvorsitzes danken.

Den Mitarbeiter*innen der analytischen Abteilung der TU Berlin danke ich für ihre Hilfe: Dr. Maria Schlangen und Marc Griffel (Massenspektrometrie) und Dr. Sebastian Kemper und Samantha Voges (NMR-Abteilung).

Ich möchte mich bei dem gesamten Arbeitskreis Oestreich (ehemalige und aktuelle Mitglieder*innen) für eine schöne Zeit und ein angenehmes Arbeitsklima bedanken.

Vor allem aber danke ich meinen Kollegen*innen aus dem Arbeitskreis Teichert für eine spannende und unvergessliche Zeit. Danke an Birte Zimmermann und Trung Tran Ngoc für die gemeinsame Zeit im Labor als auch außerhalb, für eure Unterstützung und eure Freundschaft. Für eine großartige Zusammenarbeit danke ich Benyapa Kaewmee, Dimitrios Ioannis Tzaras und Mahadeb Gorai, ich wünsche euch alles erdenklich Gute! Ebenfalls vielen Dank an die erste Generation (Dr. Felix Pape und Dr. Niklas Thiel), die einen guten Start in der Gruppe ermöglichten und allen ehemaligen Mitglieder*innen des Arbeitskreises aus Berlin und allen jetzigen Mitglieder*innen aus Chemnitz. Herzlichen Dank auch an Dr. Phillip Pommerening und Benedikt Wolff für die schöne gemeinsame Zeit.

Mein größter Dank gilt Daniel und meiner Familie, die mich in den letzten Jahren immer unterstützt und ermutigt haben. Danke, dass ihr immer für mich da seid.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

[1] *„Generation and Chemoselective Transfer of Nucleophilic Hydrides from Dihydrogen“*

F. Pape*, L. T. Brechmann*, J. F. Teichert, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 985–988.

*geteilte Erstautorenschaft

[2] *„Copper-catalyzed (Transfer) Hydrogenation Reactions and Coupling Reactions by Intercepting Reactive Intermediates thereof”*

L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *Synthesis* **2020**, *52*, 2483–2496.

Mitarbeit an anderen Projekten:

[3] *„Hydrogenations with Cationic Heteroleptic Copper(I)/N-Heterocyclic Carbene Complexe“*

N. O. Thiel, L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *Synlett* **2019**, *30*, 783–786.

Posterpräsentationen und Vorträge:

[4] L. T. Brechmann, *Where's the D? Chemo- and Regioselective Monodeuteration using D_2,* Vortrag, 1st symposium “New avenues in synthetic molecular chemistry and catalysis”, Fulda, 03.07.–05.07.2018.

[5] L. T. Brechmann, F. Pape, J. F. Teichert, *Chemo- and Regioselective Monodeuteration using D_2,* Poster, 16th Belgian Organic Synthesis Symposium – BOSS XVI, Brüssel (Belgien), 08.07–13.07.2018.

[6] L. T. Brechmann, F. Pape, J. F. Teichert, *Using H_2 as a Hydride Source – a Chemo- and Regioselective Allylic Reduction,* Poster, 21st Lecture Conference ORCHEM 2018, Berlin, 10.09–12.09.2018.

[7] L. T. Brechmann, F. Pape, J. F. Teichert, " *An H_2-mediated Chemo- and Regioselective Allylic Reduction/Reductive Coupling Reaction*", Poster, Symposium on Chemical Bond Activation, Oldenburg, 11.03.–12.03.2019.

[8] L.T. Brechmann, F. Pape, J.F. Teichert, *H_2 as a Hydride Source − A Chemo- and Regioselective Reductive Coupling Reaction/Allylic Reduction*, Poster, 21st European Symposium on Organic Chemistry ESOC 2019, Wien (Österreich), 14.07–18.07.2019. Ausgezeichnet mit dem 1. Posterpreis.

[9] L. T. Brechmann, F. Pape, J. F. Teichert, *H_2 as a Hydride Source − A Chemo- and Regioselective Reductive Coupling Reaction/Allylic Reduction*, Poster, Hochschule trifft Industrie, Darmstadt (Merck), 30.9.–2.10.2019.

[10] L. T. Brechmann, "*Under pressure - Generating Nucleophilic Hydrides from H_2",* Vortrag, Molecular Nanotour Symposium 2019, Berlin, 07.10–10.10.2019.

[11] L. T. Brechmann, "*Under pressure - Generating Nucleophilic Hydrides from H_2",* Vortrag, 2nd symposium "New avenues in synthetic molecular chemistry and catalysis", Bad Hersfeld, 11.11.–13.11.2019.

[12] L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *Using H_2 as Hydride Source – A Chemo- and Regioselective Reductive Coupling Reaction*, Poster, 22st European Symposium on Organic Chemistry ESOC 2021, online, 05.07–0.07.2021.

[13] L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *H_2-Mediated C–C-coupling reactions*, Poster, 22st Lecture Conference ORCHEM 2022, Münster, 05.09–07.09.2022.
Ausgezeichnet mit einem Posterpreis.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der katalytischen Darstellung von nucleophilen Kupferhydriden durch heterolytische Wasserstoffspaltung und deren Verwendung in neuen Synthesemethoden.

Der erste Teil der Arbeit zeigt die katalytische Bildung von Kupferhydriden aus Diwasserstoff und deren Einsatz in einer selektiven allylischen Reduktion von Allylchloriden. Durch einen Kupfer/NHC-Katalysator und eine Alkoxidbase konnte Diwasserstoff heterolytisch gespalten und nur das Kupferhydrid in der weiteren Reaktion umgesetzt werden. Durch Verwendung von D_2 anstelle von H_2 wurde eine Vielzahl von terminalen Alkenen mit exzellenter Deuteriuminkorporation in γ-Position erhalten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine neue kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion entwickelt. Diese Methode ermöglicht den Zugang zu neuen C–C-Bindungsknüpfungen durch katalytisch gebildete Organometallverbindungen, was die Methode deutlich nachhaltiger und atomökonomischer gestaltet. Auf diese Weise konnten verschiedene Aryl,Aryl- und Aryl,Alkyl-Alkine und Propargylsilylether selektiv zu den entsprechenden 1,4-Dienen umgesetzt werden. Es wurden mechanistische Untersuchungen, unter anderem durch Deuterierungsexperimente, durchgeführt und ein Mechanismusvorschlag ausgearbeitet.

Im dritten Teil dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass eine enantioselektive kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion durch Verwendung von chiralen NHC-Ligandenvorläufern möglich ist. Es konnte dabei ein maximaler Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* erhalten werden, wobei bei disubstituierten Allylchloriden ein höherer Enantiomerenüberschuss erzielt wurde als bei trisubstituierten. Weiterhin scheint es sich um eine robuste Reaktion zu handeln, da der Enantiomerenüberschuss relativ unabhängig von verschiedenen Reaktionsparametern ist.

Abstract

The research described in this thesis involves the generation of nucleophilic hydrides through heterolytic cleavage of dihydrogen and their application in new synthetic methods.

The first part of this thesis deals with the catalytic formation of nucleophilic copper hydrides from dihydrogen and their use in selective allylic reductions of allylchlorides. By using a copper/NHC-complex and an alkoxide base dihydrogen could be cleaved in a heterolytic fashion and only the nucleophilic copper hydride could be used in further transformations. By changing from H_2 to D_2 various terminal alkenes with excellent deuterium incorporation in γ-position could be generated.

As discussed in the second part of this thesis a newly developed copper catalyzed H_2-mediated coupling reaction was developed. This method gives access to the catalytic generation of organometallic reagents which are subsequently trapped by an electrophile. This approach renders this coupling reaction atom economic and sustainable. Application of this method allowed for a variety of aryl,aryl-, aryl,alkyl-alkynes and propargylic silyl ethers to be transformed into the corresponding substituted alkenes. Mechanistic investigation, including deuteriation experiments, were performed and a proposed mechanism postulated.

In the final part of this thesis, it was shown that the copper catalyzed H_2-mediated coupling reaction could be performed in an enantioselective fashion by using a chiral NHC-precursor. Following that protocol a maximum of 60% *ee* could be reached. The use of disubstituted allylic chlorides tend to result in generally higher enantiomeric excess than trisubstituted allylic chlorides. Moreover, the reaction itself seems to be relatively robust since many reaction parameters did not have a significant impact on the enantiomeric ratio.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1 Einleitung 1

1.1 H_2-vermittelte C–C-Bindungsknüpfungen 1

1.2 Bildung von Kupferhydridkomplexen aus Diwasserstoff 2

1.3 Kupferhydridkomplexe in katalytischen Semihydrierungen und Hydrofunktionalisierungen 3

1.4 Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Hydrosilanen als Hydridquelle 5

1.5 Kupferkatalysierte Transfersemihydrierungen 7

1.6 Abfangen reaktiver Zwischenstufen in kupferkatalysierten Transfersemihydrierungen 10

1.7 Kupferkatalysierte Semihydrierungen 13

1.8 C–C-Bindungsknüpfung durch kooperative Katalyse mit Kupfer- und Palladiumkomplexen 17

2 Vorarbeiten: Entwicklung einer allylischen Reduktion von Allylchloriden mit Diwasserstoff als Hydridquelle 19

3 Problemstellung und Zielsetzung 21

4 Ergebnisse und Diskussion 23

4.1 Kupferkatalysierte allylische Reduktion von Allylchloriden mit Diwasserstoff als Hydridquelle 23

4.1.1 Darstellung der Allylchloride 23

4.1.2 Einfluss des H_2-Drucks auf die Reaktion 29

4.1.3 Untersuchungen zur Deuteriuminkorporation und H/D-Austausch 30

4.1.4 Substratbreite der kupferkatalysierten allylischen Reduktion 32

4.1.5 Darstellung verschiedener Deuterierungsmuster 35

4.1.6 Mechanistische Betrachtung 37

4.1.7 Fazit und Ausblick 38

4.2 Kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktionen 40

4.2.1 Identifikation geeigneter Elektrophile für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Hydrofunktionalisierungsreaktion 40

4.2.2 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Reaktionsparameter 43
4.2.3 Erste Untersuchungen zur Toleranz funktioneller Gruppen 50
4.2.4 Untersuchungen zum H_2-Druck und Katalysatorabhängigkeit.....52
4.2.5 Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators 54
4.2.6 Portionsweise Zugabe des Katalysators.....56
4.2.7 Kontrolle der Regioselektivität der Hydrocuprierung durch dirigierende Effekte.. 59
4.2.8 Darstellung der Startmaterialien für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.....62
4.2.9 Substratbreite in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion ...67
4.2.10 Mechanistische Untersuchungen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung 78
4.2.11 Vorgeschlagener Mechanismus für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung.....84
4.2.12 Eine intramolekulare Variante der reduktiven Kupplung 88
4.2.13 Verwendung von Diinen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung..90
4.2.14 Einfluss der Elektronendichte der Alkine auf die reduktive Kupplungsreaktion 91
4.2.15 Ein iteratives Protokoll zur Synthese von nicht konjugierten Polyenen 92
4.2.16 Basenkatalysierte Isomerisierung zum 1,3-Dien.....93
4.2.17 Direkte Semihydrierung von nicht-geschützten Propargylalkoholen mit [SIMesCuCl] 93
4.2.18 Fazit und Ausblick 94
4.3 Asymmetrische kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktionen.....96
4.3.1 Untersuchungen zum Einfluss der Ligandenstruktur.....96
4.3.2 Darstellung chiraler NHC-Ligandenvorläufer aus (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin 100
4.3.3 Asymmetrische reduktive Kupplungsreaktionen mit chiralen Imidazoliniumsalzen als NHC-Ligandenvorläufer 103
4.3.4 Einfluss des Anions der NHC-Vorläufer auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion.....107
4.3.5 Einfluss des Kupfersalzes auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion. 109

4.3.6 Einfluss der Konzentration und der Stöchiometrie des Allylchlorids auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion....110
4.3.7 Einfluss des Lösungsmittels auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion 111
4.3.8 Einfluss des H_2-Drucks, der Katalysatorbeladung, der Reaktionszeit und der Temperatur auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion....113
4.3.9 Orientierende Versuche zur Substratbreite....113
4.3.10 Einfluss der Abgangsgruppe der Allylelektrophile auf die asymmetrische reduktive Kupplung....117
4.3.11 Reaktion mit dem enantiomeren Liganden (Überprüfung auf systematische Fehler) 118
4.3.12 Untersuchungen zu nicht-linearen Effekten in der reduktiven Kupplungsreaktion 119
4.3.13 Bestimmung der absoluten Konfiguration....120
4.3.14 Fazit....121
4.3.15 Ausblick – Datengetriebene Optimierung der Ligandenstruktur....121
5 Zusammenfassung....124

Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsweise....129
6.2 Literaturbekannte Verbindungen....135
6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften....136
6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Mitsunobu-Reaktion zur Darstellung terminaler Alkine (AAV1)....136
6.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Propargylalkoholen (AAV2)..136
6.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von *Z*-Allylalkohlen (AAV3)....137
6.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Allylchloriden (AAV4)....137
6.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Allylchloriden (AAV5)....138
6.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift – NHC/Cu(I)-katalysierte, allylische Substitution von *Z*-Allylchloriden mit einem Hydrid bzw. Deuterid aus H_2 bzw. D_2 (AAV6)....138
6.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift – *Sonogashira*-Kreuzkupplung zur Darstellung interner Alkine (AAV7)....139

6.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Silylschützung von Alkoholen (AAV8) 139

6.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Diaminen durch *Buchwald-Hartwig*-Kupplung (AAV9) 140

6.3.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Imidazoliniumsalzen (AAV10).... 140

6.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift – H_2-vermittelte kupferkatalysierte reduktive Kupplung von Alkinen mit Allylchloriden (AAV11) 141

6.3.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift – H_2-vermittelte NHC/Cu(I)-katalysierte reduktive Kupplung von Alkinen mit Allylchloriden (AAV12) 142

6.4 Beschreibung der Experimente 143

6.4.1 Darstellung deuteriummarkierter terminaler Alkene durch allylische Reduktion 143

6.4.2 Darstellung von 1,4-Dienen über die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.....160

6.4.3 Darstellung der verwendeten Startmaterialien 204

6.4.4 Darstellung chiraler NHC-Vorläufer 302

Anhang

7 Abkürzungsverzeichnis.....321

8 Literatur 324

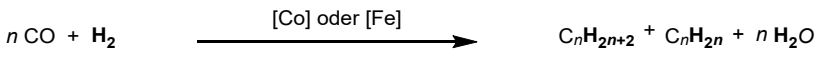
Theoretischer Teil

1 Einleitung

1.1 H_2-vermittelte C–C-Bindungsknüpfungen

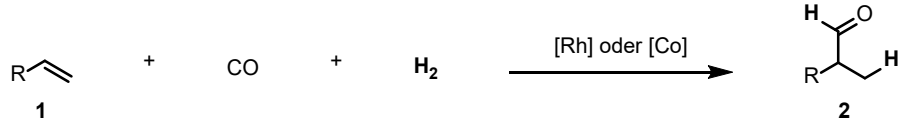
Neue C–C- oder auch C–Heteroatom-Bindungsknüpfungen durch Abfangen von katalytisch gebildeten reaktiven Zwischenstufen stellen fundamental wichtige Synthesemethoden in der organischen Chemie dar, da auf diese Art und Weise effizient komplexe Moleküle aufgebaut werden können. Einige dieser Möglichkeiten sollen nun in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden und wurden teilweise bereits im Laufe dieser Arbeit in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.[1]

Organometallreagenzien sind ideale Synthesebausteine zur C–C- und C–Heteroatom-Bindungsknüpfung.[2,3] Allerdings produzieren diese während der gewünschten Reaktion jeweils stöchiometrische Mengen metallhaltigen Abfall. Die mögliche Vermeidung solcher Abfälle durch einen katalytischen Prozess auf Basis von Diwasserstoff (H_2) ist daher wünschenswert.[4] Diwasserstoff, welcher bisher hauptsächlich in katalytischen Hydrierungen Verwendung findet,[5–7] ist eine reichlich vorhandene und potenziell nachhaltige Ressource, wodurch sein Einsatz als terminales Reduktionsmittel in katalytischen Bindungsknüpfungen eine atomökonomische und effizientere Alternative zu Organometallreagenzien darstellt.[8,9] Katalytische Prozesse, die Diwasserstoff als Reagenz zur Bildung neuer C–C- bzw. C–Heteroatom-Bindungen verwenden, sind daher erstrebenswert.[4a,10] Eines der bekanntesten Beispiele für derartige Reaktionen ist das *Fischer-Tropsch*-Verfahren, das durch die katalytische Reduktion von Kohlenstoffmonoxid die Herstellung von Alkanen ermöglicht und so das große Potential H_2-vermittelter C–C-Bindungsknüpfungen aufzeigt (Schema 1.1.1).[11,12]



Schema 1.1.1: *Fischer-Tropsch*-Verfahren.

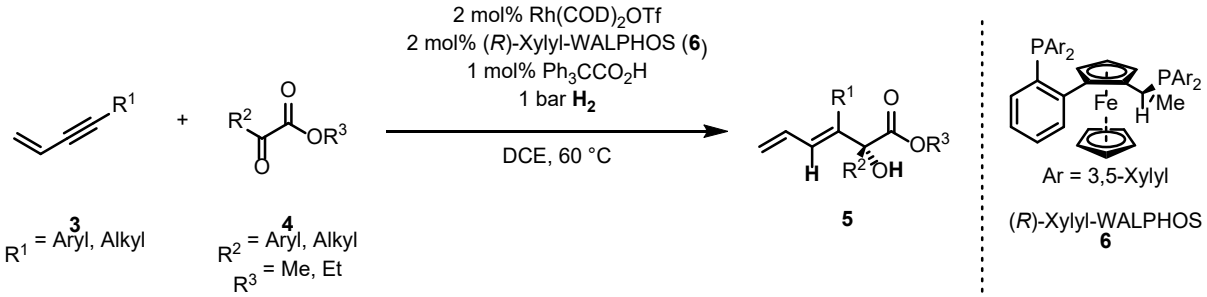
Katalytische Hydroformylierungsprozesse (Oxo-Prozess) sind ein weiteres Beispiel H_2-vermittelter C–C-Bindungsknüpfungen (Schema 1.1.2).[13–15] Hierbei wird ein Alken **1** mit Synthesegas in Anwesenheit eines geeigneten homogenen oder heterogenen Katalysators zum entsprechenden Aldehyd umgesetzt.



1 **2**

Schema 1.1.2: Oxo-Prozess.

In beiden oben gezeigten Fällen wird durch die Verwendung von Kohlenstoffmonoxid jeweils ein C1-Baustein eingeführt. Diese C–C-Bindungsknüpfung auf komplexe Bausteine zu übertragen und damit zum Aufbau komplexerer Produkte zu nutzen, birgt ein großes Potential für synthetische Methoden. Bisher wurden besonders rhodiumkatalysierte H_2-vermittelte Bindungsknüpfungen von Alkenen und Alkinen mit Carbonylverbindungen untersucht.[16] Ein Beispiel hierfür ist die enantioselektive reduktive Kupplungsreaktion von Eninen **3** mit α-Ketoestern **4** (Schema 1.3.1).[17] Die enantio- und chemoselektive Bildung des Allylalkohols **5** unter Verwendung eines Rhodiumkatalysators mit (*R*)-Xylyl-WALPHOS (**6**) als Ligand stellt eine elegante und atomökonomische Synthesemethode dar, wobei keine Überreduktion zum Alkan beobachtet wurde.



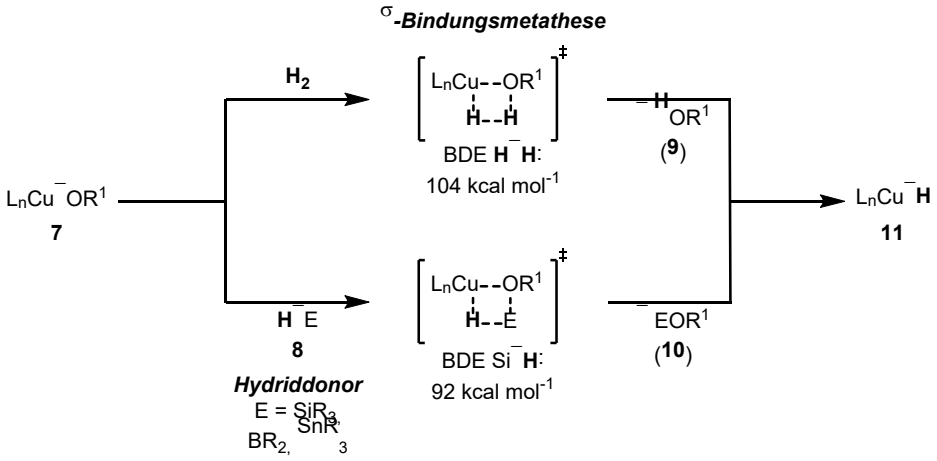
Schema 1.1.3: Enantioselektive rhodiumkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.

Die genannten Beispiele basieren hauptsächlich auf der Verwendung von Edelmetallkatalysatoren und Carbonyl/Carboxylakzeptoren.[16] Diese Reaktion dahingehend weiterzuentwickeln, sodass unedle Metalle und eine breitere Palette an Elektrophilen eingesetzt werden können, ist wünschenswert. Kupferkatalysatoren haben dabei in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen und die ersten kupferkatalysierten H_2-vermittelten Reaktionen wurden bereits vorgestellt.[18–20]

1.2 Bildung von Kupferhydridkomplexen aus Diwasserstoff

Kupferhydride sind viel verwendete und gut erforschte Reduktionsmittel, welche vor allem zur 1,4- bzw. 1,2-Reduktion von (ungesättigten) Carbonyl- oder Carboxylverbindungen[21] oder auch zur Reduktion von Alkinen und Alkenen eingesetzt werden.[18,19] Dabei wird das verwendete Kupferhydrid in den meisten Fällen durch Aktivierung eines stöchiometrisch zugesetzten Hydrosilans gewonnen.[21–24] Das dabei benötige Strukturmotiv zur Ausbildung von Kupferhydriden ist eine Cu–O-Bindung.[25] Entlang dieser Bindung wird das entsprechende Hydrosilan über eine σ-Bindungsmetathese zum entsprechenden Kupferhydrid **11** sowie dem Silylether **10** als Nebenprodukt umgesetzt (Schema 1.2.1).[26,27] Dies ist bei der Verwendung

von Diwasserstoff ähnlich: Hier wird ebenfalls angenommen, dass Diwasserstoff entlang der Cu–O-Bindung heterolytisch gespalten wird. In beiden Fällen wird folglich Kupferhydrid **11** gebildet, wobei der Hauptunterschied in der Bindungsstärke des Hydriddonors liegt (Si–H = 92 kcal mol^{-1}, H–H = 104 kcal mol^{-1}).[28] Weiterhin fehlt im Falle der Diwasserstoffaktivierung die Triebkraft der Reaktion durch die Ausbildung der sehr starken Si–O-Bindung, die bei der Verwendung von Hydrosilanen auftritt. Demzufolge ist der Schlüsselschritt der Kupferhydridbildung aus Diwasserstoff die heterolytische H–H-Bindungsspaltung entlang der Cu–O-Bindung, welche tatsächlich in den meisten Fällen der homogen Katalysatoren vorhanden ist.[5,27,29]

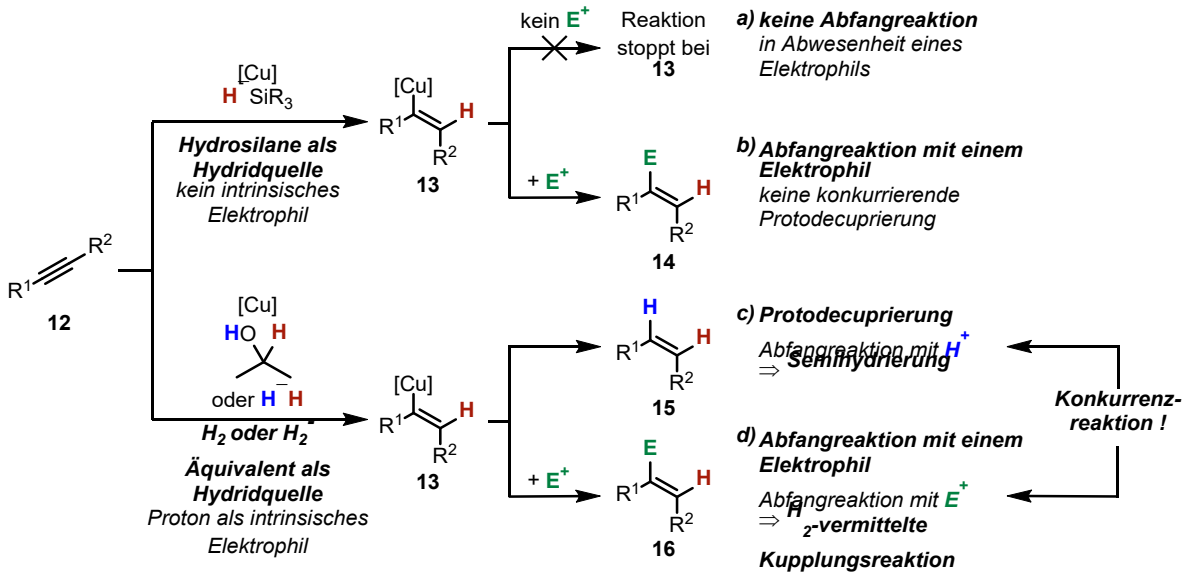


Schema 1.2.1: Bildung von Kupferhydridkomplexen *via* σ-Bindungsmetathese (BDE = Bindungsdissoziationsenergie).

1.3 Kupferhydridkomplexe in katalytischen Semihydrierungen und Hydrofunktionalisierungen

Kupferhydridkomplexe zeichnen sich durch eine hohe und selektive Reaktivität gegenüber Alkinen aus.[18,19] Dies kann sowohl für Semihydrierungen als auch für Hydrofunktionalisierungen genutzt werden, da in beiden Fällen der erste Schritt - die *syn*-Hydrocuprierung des Alkins durch das Kupferhydrid - unter Ausbildung des Vinylkupferkomplexes **13**[30] gleich verläuft (Schema 1.3.1). Dieser gebildete Vinylkupferkomplex **13** kann als reaktive Zwischenstufe auf verschiedene Weisen weiter reagieren. Im Folgenden sollen diese verschiedenen Reaktionspfade sowie ihre Herausforderungen beim Wechsel einer Hydroelementverbindung zu Diwasserstoff als Hydridquelle näher betrachtet werden (Schema 1.3.1). Bei Verwendung von Hydriddonoren wie beispielsweise Hydrosilanen wird (wie in Schema 1.2.1 gezeigt) Kupferhydrid **11** gebildet. Dieses reagiert in einer *syn*-Hydrocuprierung und bildet Vinylkupferkomplex **13**.[30] Wird der Reaktion nun kein zusätzliches Elektrophil zugegeben bleibt die Reaktion beim

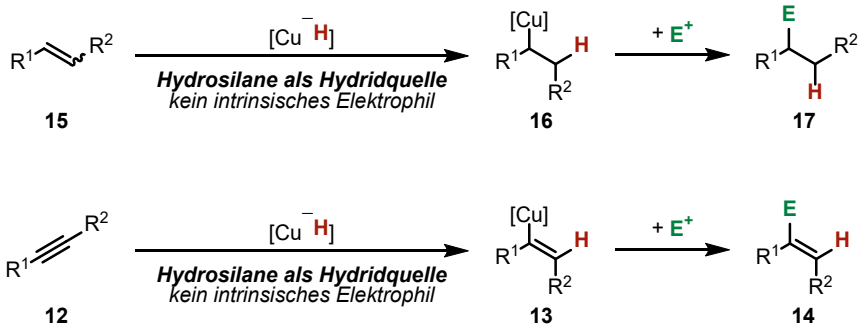
Vinylkupferkomplex **13** stehen (Schema 1.3.1, a). Der Kupferkatalysator bleibt folglich am Alken gebunden und es findet kein Umsatz statt. Wird jedoch zusätzlich ein Elektrophil mit in die Reaktion gegeben, kann der Vinylkupferkomplex **13** weiter reagieren und so unter Rückgewinnung des Katalysators hydrofunktionalisierte Alkene **14** ausbilden (Schema 1.3.1, b). Dies zeigt, dass bei Verwendung von Hydrosilanen in der Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit der Abfangreaktion keine Rolle für die Reaktion spielt. Der Vinylkupferkomplex **13** ist stabil und liegt so lange vor, bis ein geeignetes Elektrophil vorhanden ist. Dies stellt den essenziellen Unterschied zu Reaktionen unter Verwendung von Diwasserstoff dar, da in diesem Fall die Reaktivität des Elektrophils einer der entscheidenden Faktoren der Reaktion ist. Grund dafür ist, dass bei Verwendung von Diwasserstoff aufgrund der heterolytischen Wasserstoffspaltung für jedes gebildete Hydrid ebenfalls ein formales Proton generiert wird. Dieses formale Proton kann somit als intrinsisches Elektrophil fungieren und führt durch Protodecuprierung des Vinylkupferkomplexes **13** (Abfangreaktion des Vinylkupferkomplexes **13** mit dem Protonäquivalent) zur Ausbildung von *Z*-Alkenen **15** (Schema 1.3.1, c). Um Hydrofunktionalisierungsreaktionen mit Diwasserstoff zu ermöglichen ist die Vermeidung der ungewollten Protodecuprierung somit die Hauptherausforderung (Schema 1.3.1, d). Dies gelingt, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit der Abfangreaktion mit dem gewünschten Elektrophil schneller ist als die Abfangreaktion mit dem Protonäquivalent. Aus diesem Grund sind Hydrofunktionalisierungen mit Diwasserstoff deutlich schwieriger durchzuführen als beispielsweise Hydrofunktionalisierungen mit Hydrosilanen. Ein Vorteil dieser Reaktion ist allerdings die sehr hohe Stereoselektivität, welche durch die *syn*-Hydrocuprierung des Alkins erreicht wird.[30] Dadurch können hoch substituierte und funktionalisierte Alkene **16** gebildet werden. Weiterhin ist die regioselektive Umsetzung bei Verwendung von nicht symmetrischen Alkinen durch die Verwendung eines geeigneten Katalysators oder geeigneter Substrate möglich. Eine Alternative zu Diwasserstoff selbst ist die Verwendung von Transferhydrierungsreagenzien,[31] also Wasserstoffäquivalenten. Dabei wird, wie bei der heterolytischen Wasserstoffspaltung, pro gebildetem Hydrid ebenfalls ein Protonäquivalent als intrinsisches Elektrophil generiert, wodurch die Herausforderungen einer Hydrofunktionalisierungsreaktion mit Wasserstoffäquivalenten ähnlich zu denen mit Diwasserstoff sind. In den folgenden Abschnitten sollen nun die dargestellten möglichen Reaktionspfade näher betrachtet und mit Bespielen bereits entwickelter Reaktionen näher beschrieben werden. Das hier gezeigte Schema 1.3.1 dient dabei als allgemeine Übersicht.



Schema 1.3.1: Divergente und konkurrierende Synthesewege und ihre Herausforderungen in der katalytischen reduktiven Funktionalisierung von Alkinen mit Kupferhydriden.

1.4 Kupplungsreaktionen unter Verwendung von Hydrosilanen als Hydridquelle

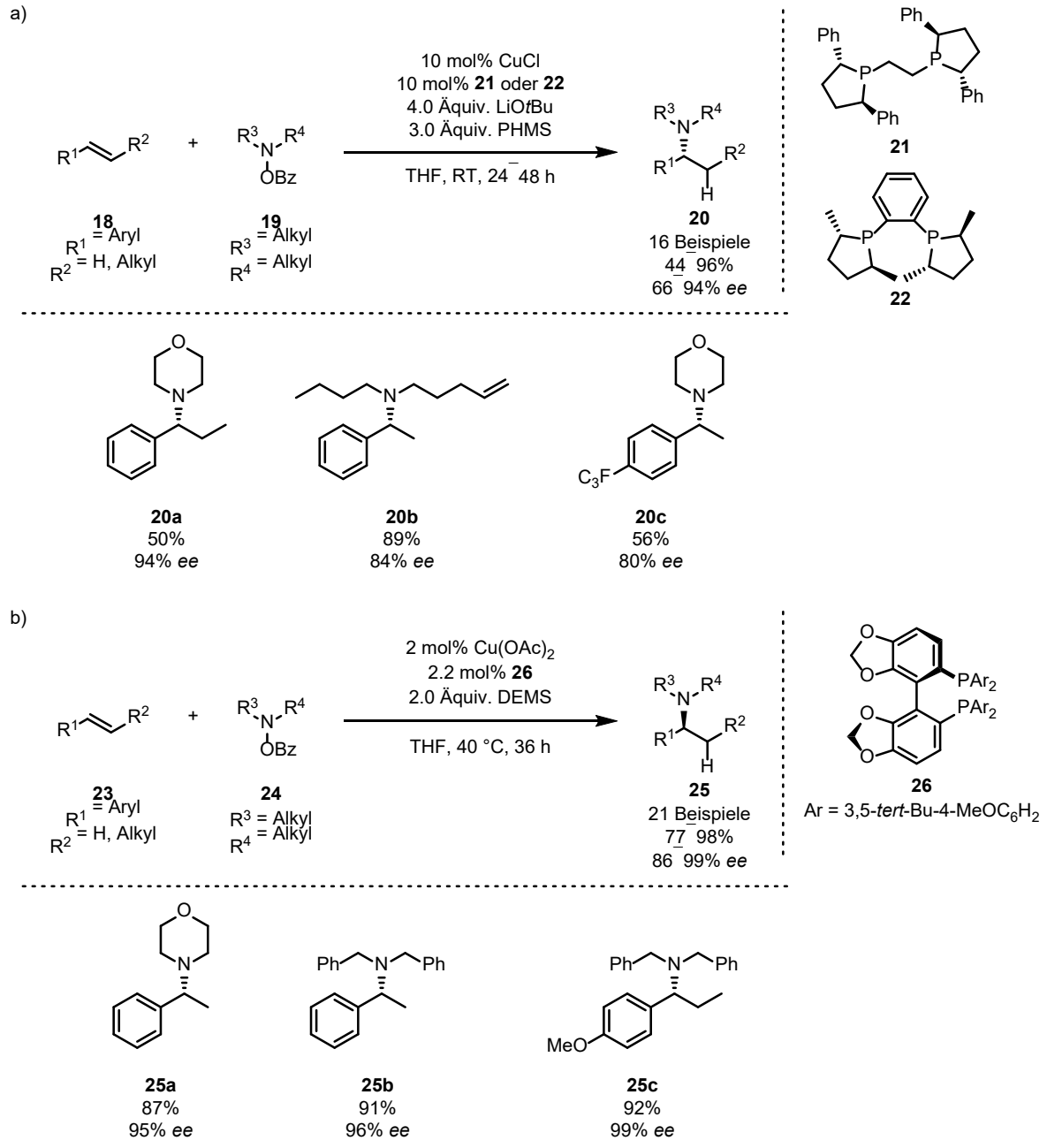
Wie in Abschnitt 1.3 gezeigt lassen sich Kupferhydride (katalytisch dargestellt aus Hydrosilanen) sehr gut für C–C-Bindungsknüpfungen nutzen, da keine Konkurrenzreaktion mit einem „intrinsischen“ Elektrophil zu erwarten ist. Dabei ist prinzipiell eine Hydrofunktionalisierung sowohl von Alkenen **15** als auch von Alkinen **12** möglich (Schema 1.4.1).[18–20]



Schema 1.4.1: Prinzip der kupferkatalysierten Hydrofunktionalisierung von Alkenen und Alkinen.

Bekannte Beispiele sind die Hydroaminierungen von Alkenen (Schema 1.4.2).[19a,19b] Unter Verwendung von elektronenreichen Phosphinen als bidentate Liganden und Hydrosilanen als Hydridquelle konnten Alkene **18** und **23** erfolgreich enantioselektiv zu den entsprechenden chiralen Aminen **20** und **25** umgesetzt werden. Dieses Konzept konnte bereits für

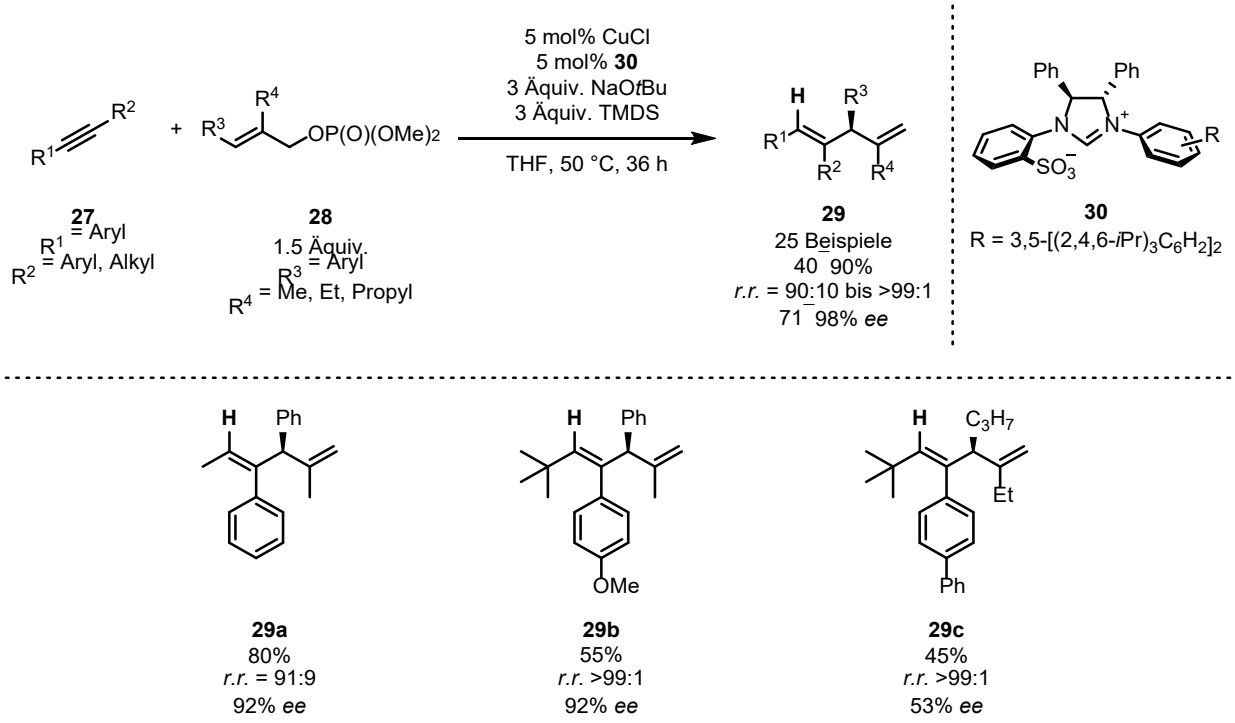
verschiedene andere Hydrofunktionalisierungen eingesetzt werden.[18] Zu den in Schema 1.4.2 gezeigten Reaktionen ist noch anzumerken, dass die oben gezeigte Reaktion das Kupferhydrid vermutlich durch die in Schema 1.2.1 vorgestellte σ-Bindungsmetathese erzeugt, während die weiter unten gezeigte Kombination von katalytischen Mengen Kupfer(II)acetat und einem Hydrosilan direkt, also ohne Zusatz eines Alkoxids, zu den jeweiligen Kupfer(I)hydridkomplexen führt.



Schema 1.4.2: Enantioselektive kupferkatalysierte Hydroaminierung von Alkenen (PHMS = Polymethylhydrosiloxan, DEMS = Diethoxymethylhydrosilan).

Ein Beispiel für die Hydrofunktionalisierung von Alkinen mit Hydrosilanen ist die enantioselektive Darstellung von 1,4-Dienen **29** durch reduktive Kupplung der Alkine **27** mit

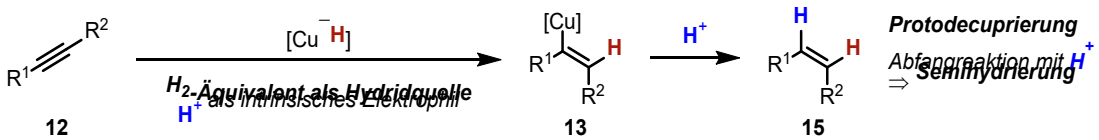
Allylphosphaten **28** unter Verwendung des chiralen NHC-Ligandenvorläufer **30** (Schema 1.4.3).[32] Es konnten verschiedene Aryl,Aryl- als auch Aryl,Alkyl-Alkine **27** mit moderaten bis sehr guten Ausbeuten (71–90%) und moderaten bis exzellenten Enantiomerenüberschüssen (71–98% *ee*) zum entsprechenden 1,4-Dien **29** umgesetzt werden. Dabei stiegt die Regioselektivität der *syn*-Hydrocuprierung durch eine sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe als Substituent des Alkins stark an. Limitiert ist diese Reaktion bei Verwendung von Alkyl,Alkyl-Alkin **29c**, welches nur mit 45% Ausbeute und 53% Enantiomerenüberschuss erhalten werden konnte.



Schema 1.4.3: Kupferkatalysierte enantioselektive reduktive Kupplung von Alkinen mit Allylphosphaten (TMDS = 1,1,3,3 Tetramethyldisiloxan).

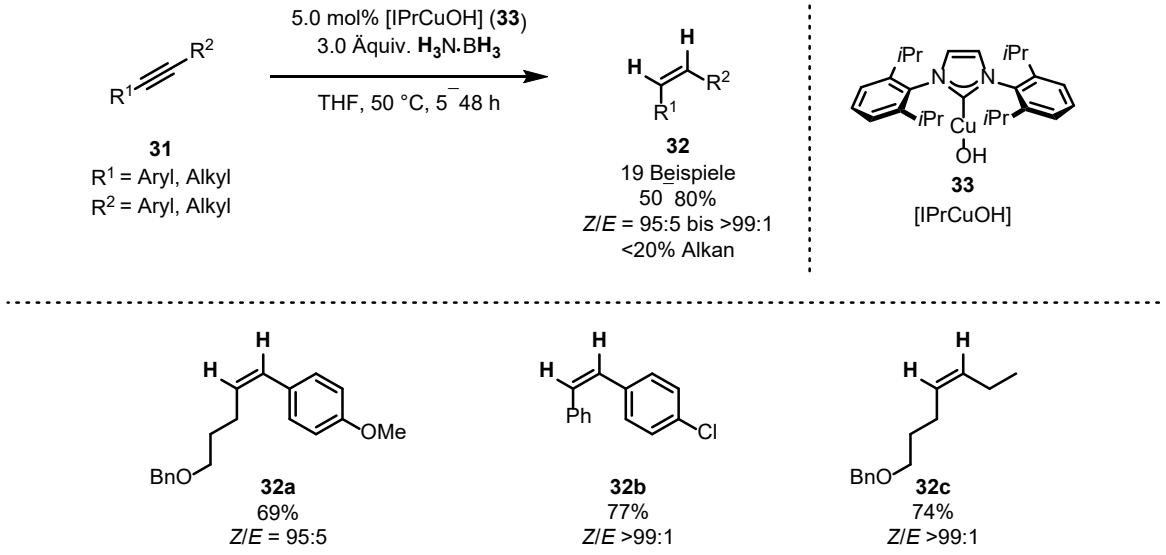
1.5 Kupferkatalysierte Transfersemihydrierungen

Arbeiten mit reinem Diwasserstoff unter hohem H_2-Druck erfordern spezielle Reaktionsgefäße und besondere Sicherheitsmaßnahmen.[5] Durch Verwendung verschiedener Reagenzien als Wasserstoffäquivalente in einer Transferhydrierung kann dies vermieden und so *Z*-selektiv Alkine **12** zu Alkenen **15** semihydriert werden. (Schema 1.5.1).[31]



Schema 1.5.1: Prinzip der kupferkatalysierten Transfersemihydrierung von Alkinen.

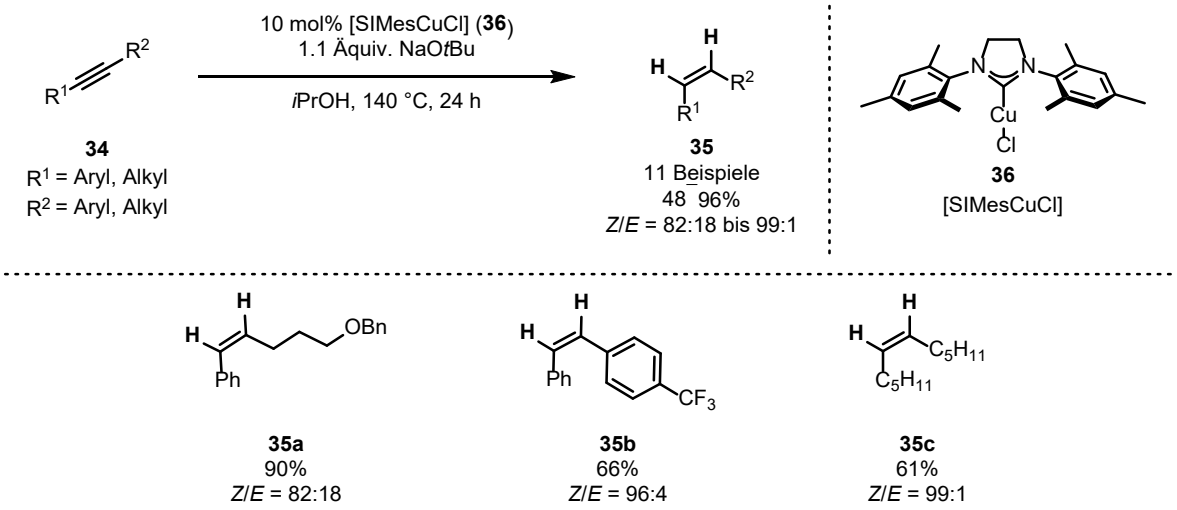
Ein Beispiel ist die Verwendung von Amminboran[33] anstelle von Wasserstoff. Durch Verwendung des NHC-Kupferhydroxidkomplex **33**[34,35] konnte eine selektive Transferhydrierung von Alkinen **31** zu *Z*-Alkenen **32** erreicht werden (Schema 1.5.2).[36] Es konnten gute Ausbeuten bis 80% und exzellente Stereoselektivitäten (*Z*/*E* >95:5) erreicht werden. Die hohe *Z*-Selektivität ist durch eine *syn*-Hydrocuprierung des Alkins **31** durch den Kupferhydridkomplex und die damit verbundene Bildung des Vinylkupferkomplexes **13** begründet.[30] Im Allgemeinen zeigen Kupfer/NHC-katalysierte (Transfer-)Hydrierungen eine sehr gute Chemoselektivität.[37] Dies bedeutet, dass die Reaktivität gegenüber den gebildeten nicht aktivierten Alkenen vermindert oder komplett unterdrückt ist. Dies wird im gezeigten Bespiel nochmals durch die geringe Überreduktion zum entsprechenden Alkan deutlich. Mit dieser Methode konnten sowohl interne Diaryl-, Dialkyl- als auch Aryl,Alkyl-Alkine **31** mit verschiedenen funktionellen Gruppen selektiv zu den entsprechenden *Z*-Alkenen **32** transfer-semihydriert werden. Bei dieser Methode ist die langsame Zugabe von Amminboran essenziell um eine Dehydrokupplung, also die Freisetzung von Diwasserstoff aus Amminboran, zu vermeiden. Durch mechanistische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei dieser Reaktion um eine „direkte“ Transferhydrierung und nicht um eine Freisetzung von Diwasserstoff mit anschließender Semihydrierung handelt.



Schema 1.5.2: Kupferkatalysierte *Z*-selektive Transfersemihydrierung von Alkinen unter Verwendung von Amminboran.

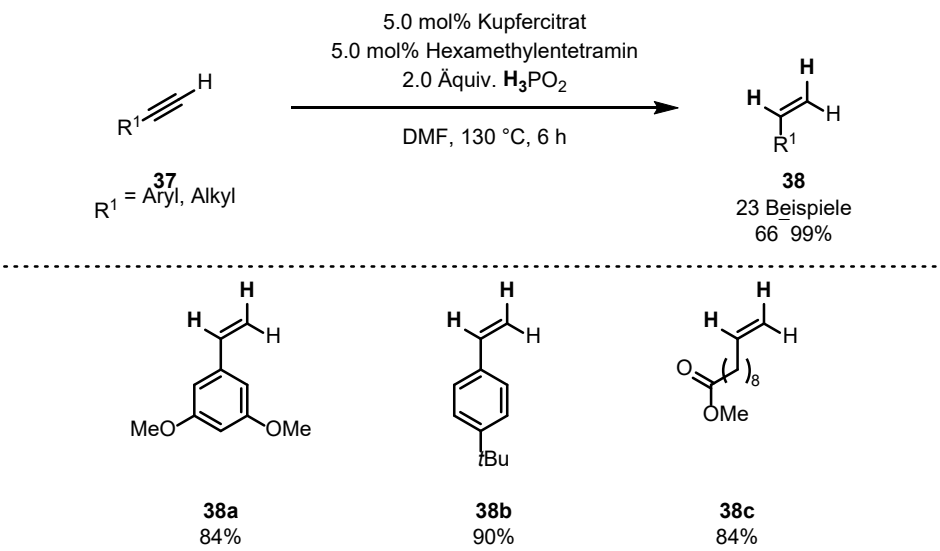
Ein weiteres einfach zu verwendendes und zugleich gut zugängliches Wasserstoffäquivalent ist *iso*-Propanol. Durch den katalytischen Einsatz von [SIMesCuCl] (**36**) mit Natrium-*tert*-butoxid als Additiv konnten verschiedene interne Alkine **34** selektiv in die entsprechenden *Z*-Alkene **35** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (48–96%) mit sehr guter bis exzellenter Stereoselektivität (*Z*/*E* = 82:18 bis 99:1) umgesetzt werden (Schema 1.5.3).[38] Auch in diesem

Fall und unter harschen Reaktionsbedingungen (120–140 °C) konnte keine Überreduktion zum Alkan beobachtet werden, was nochmal die Bedeutung des NHC-Liganden unterstreicht. Im Gegensatz dazu stehen reduktive Funktionalisierungen von Alkenen unter Verwendung von elektronenreichen Phosphinliganden (siehe Abschnitt 1.4).[18,19] Die Substratbreite ist in diesem Fall relativ klein, jedoch zeigt diese Studie erstmals, dass auch mit einem gängigen Wasserstoffäquivalent wie *iso*-Propanol eine kupferkatalysierte Semihydrierung möglich ist.[39]



Schema 1.5.3: Kupferkatalysierte *Z*-selektive Transfersemihydrierung von Alkinen unter Verwendung von *iso*-Propanol.

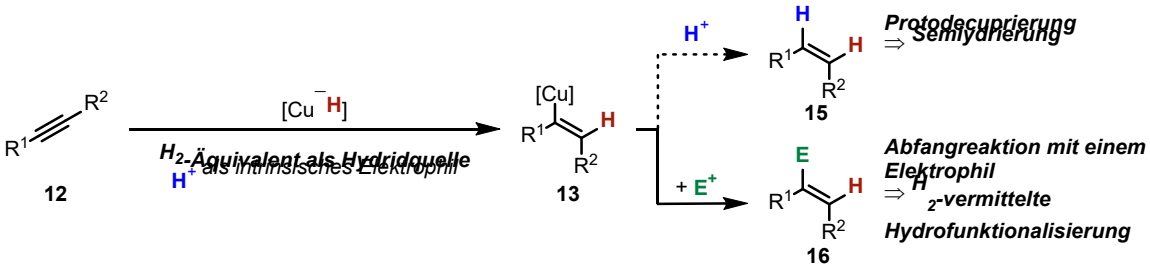
Durch Verwendung von Kupfercitrat als Katalysator und Phosphinsäure als Wasserstoffäquivalent konnten weiterhin auch terminale Alkine **37**, welche häufig aufgrund stark basischer Bedingungen nicht toleriert werden, selektiv zu den entsprechenden *Z*-Alkenen **38** umgesetzt werden (Schema 1.5.4).[40] Interne Alkine werden nach dieser Methode nicht semihydriert.



Schema 1.5.4: Kupferkatalysiere *Z*-selektive Transfersemihydrierung von Alkinen unter Verwendung von Phosphinsäure.

1.6 Abfangen reaktiver Zwischenstufen in kupferkatalysierten Transfersemihydrierungen

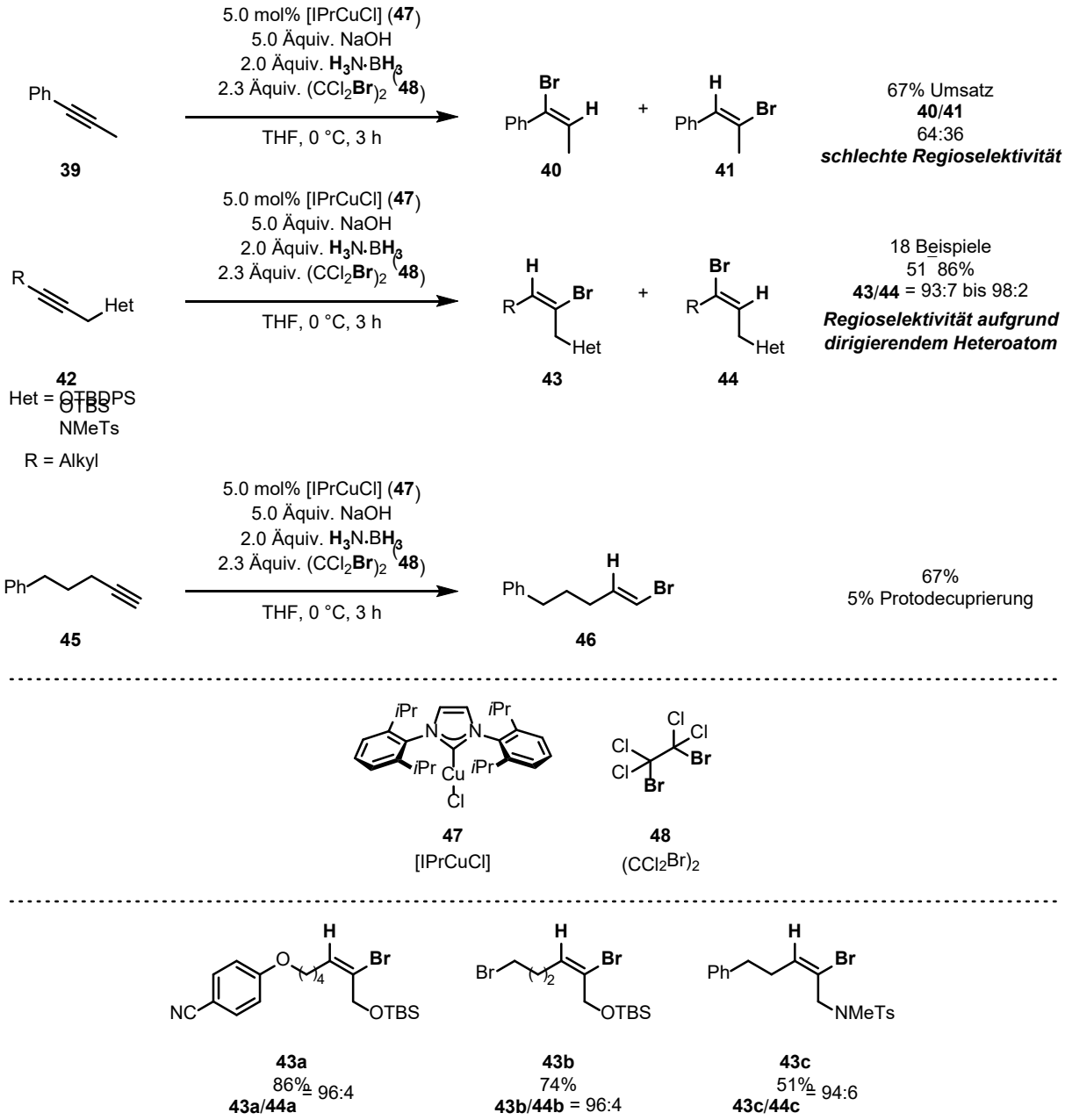
Wie in Abschnitt 1.3 aufgeführt können Vinylkupferkomplexe **13** durch geeignete Elektrophile abgefangen werden. Auf diese Weise können nicht nur Transferhydrierungen durchgeführt werden, sondern auch reduktive Funktionalisierungen ermöglicht werden, was die Knüpfung neuer C–C- bzw. C–Heteroatom-Bindungen erlaubt. Dabei wird die Stereoselektivität durch den ersten Schritt der *syn*-Hydrocuprierung bestimmt. Die Hauptkonkurrenzreaktion liegt dabei in der ungewünschten Protodecuprierung durch das vorhandene Protonenäquivalent (Schema 1.6.1).



Schema 1.6.1: Transfersemihydrierung vs. Hydrofunktionalisierung: Vergleich zweier Reaktionswege ausgehend vom gebildeten Vinylkupferkomplex.

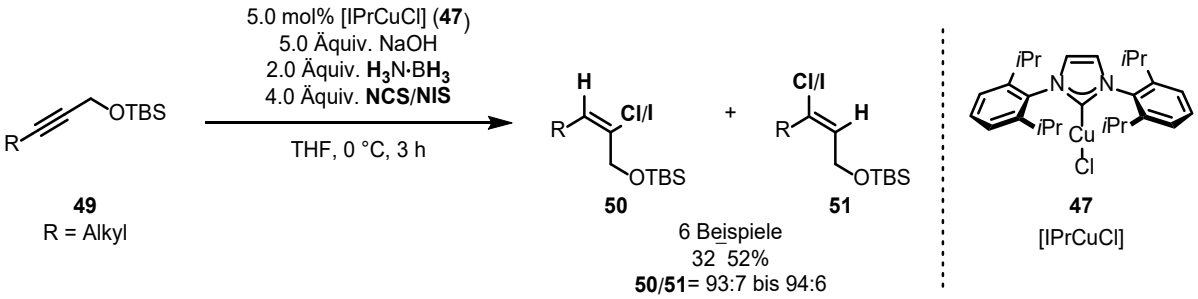
Ein Beispiel für reduktive Funktionalisierungen sind formale Hydrobromierungen von terminalen Alkinen mit Hydrosilanen.[41,42] Bei Verwendung eines Wasserstoffäquivalents muss sichergestellt werden, dass die Funktionalisierung gegenüber der Protodecuprierung (resultierend im Semihydrierungsprodukt) bevorzugt ist. Das bedeutet, die Abfangreaktion des Vinylkupferkomplexes mit dem entsprechenden Elektrophil muss schneller sein als die Protodecuprierung. Ein Beispiel hierfür ist die Darstellung von hoch substituierten Vinylbromiden, welche wichtige Startmaterialien für Kreuzkupplungsreaktionen[2] darstellen und auf andere Weisen schwer zugänglich sind.[2,43] Unter Verwendung von [IPrCuCl] (**47**) und Natriumhydroxid als Base konnten hochselektive Hydrochlorierungen, -bromierungen und -iodierungen erhalten werden (Schema 1.6.2).[44] Dabei ist wie in Abschnitt 1.5 die langsame und fein abgestimmte Zugabe von Amminboran und dem Elektrophil **48** auschlaggebend, um sowohl die Dehydrokupplung als auch die Protodecuprierung zu verhindern. In dieser Reaktion muss nicht nur die Chemoselektivität, sondern auch die Regioselektivität der *syn*-Hydrocuprierung, welche die Position des Halogens festlegt, kontrolliert werden. Diese Regioselektivitätskontrolle ist bei dem unsubstituierten Aryl,Alkyl-

Alkin **39** nicht möglich. Es wird eine Mischung von **40** und **41** im Verhältnis 2:1 erhalten. Werden allerdings Alkine mit Heteroatom in β-Position zum Alkin, wie Propargylsilylether oder Propargylsulfamid **42**, eingesetzt, wird selektiv Vinylbromid **43** gebildet. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich in den veränderten elektronischen Eigenschaften des Alkins, aufgrund des induktiven Effekts des Propargylsilylethers **42**, und nicht in einer direkten Wechselwirkung des Kupferkatalysators mit dem Propargylsilylether.[45] Es konnten auf diese Weise selektiv verschiedene Vinylbromide **43** mit guter bis sehr guter Ausbeute (51–86%) und guten bis sehr guten Regioselektivitäten (**43**/**44** = 93:7 bis 98:2) dargestellt werden. Weiterhin konnte erstmals das terminale Alkin **45** mit guter Ausbeute (67%) zum entsprechenden Vinylbromid **46** umgesetzt werden. Der Einsatz von terminalen Alkinen in kupferkatalysierten Semihydrierungen/Hydrofunktionalisierungsreaktionen ist aufgrund der oft stark basischen Bedingungen selten möglich.



Schema 1.6.2: Kupferkatalysierte formale Hydrobromierung von Alkinen unter Verwendung von Amminboran.

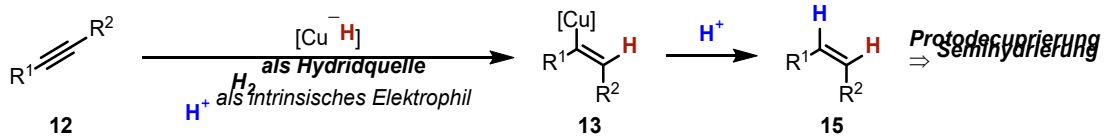
Diese Synthesemethode ist durch Verwendung von *N*-Chlorsuccinimid (NCS) und *N*-Iodsuccinimid (NIS) auch zur Darstellung von Vinylchloriden oder -iodiden **50** geeignet, welche ebenfalls wichtige Synthesebausteine für die organische Chemie darstellen (Schema 1.6.3).[2] Auf diese Weise konnten mit leicht geringerer Ausbeute (32–53%) aber auch guter Regioselektivität Vinylchloride bzw. -iodide **50** erhalten werden (**50**/**51** = 93:7 bis 96:4).



Schema 1.6.3: Kupferkatalysierte formale Hydrochlorierung bzw. -iodierung von Alkinen unter Verwendung von Amminboran.

1.7 Kupferkatalysierte Semihydrierungen

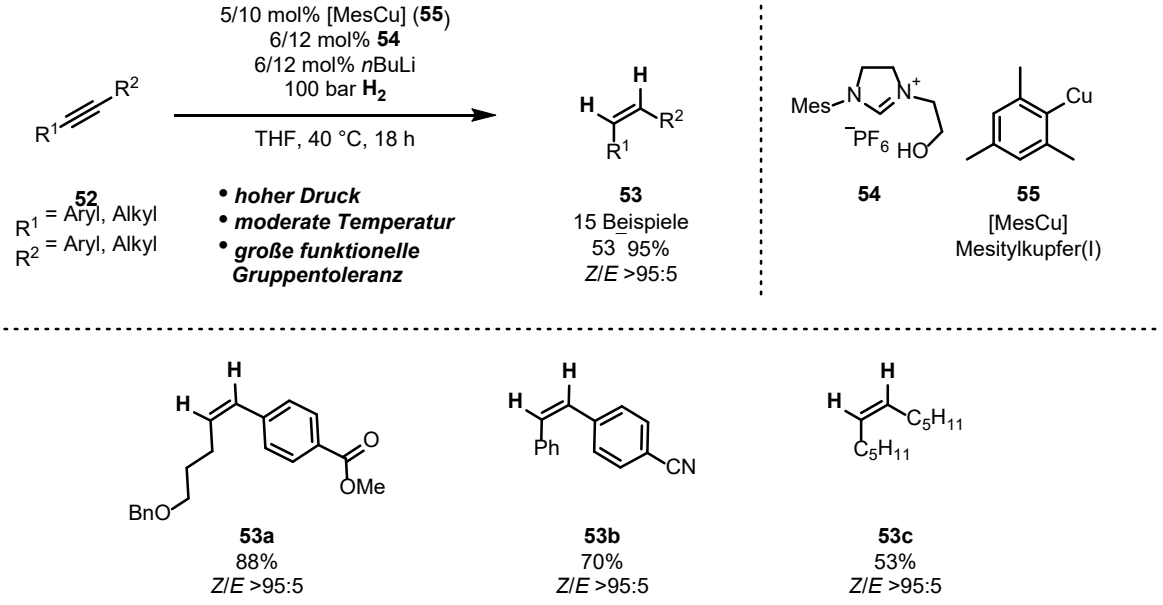
Stereoselektive Semihydrierungen von Alkinen zu Alkenen stellen eine wichtige katalytische Alternative zu Olefinierungsreaktionen dar.[46] Einer der bekanntesten *Z*-selektiven Katalysatoren ist der Lindlar-Katalysator (5% $Pd/CaCO_3$, $Pb(OAc)_2$, Chinolin).[47] Dieser benötigt allerdings aufgrund von möglicherweise auftretenden Isomerisierungsprozessen und Überreduktion eine genaue Verfolgung der Reaktion. Deshalb sind selektive Semihydrierungen, die ohne genaue Reaktionskontrolle auskommen, wünschenswert und stellen auch weiterhin ein großes Forschungsfeld in der organischen Chemie dar.[5,6,48] Wie in Abschnitt 1.3 dargestellt beruhen kupferkatalysierte Semihydrierungen auf einer *syn*-Hydrocuprierung des Alkins durch den Kupferhydridkomplex.[30] Dies führt zu einer sehr hohen *Z*-Selektivität, da in diesem Fall das durch die heterolytische Wasserstoffspaltung gebildete formale Proton als Elektrophil reagiert. Das Hydrid und das Proton reagieren demzufolge unabhängig voneinander (Schema 1.7.1).



Schema 1.7.1: Kupferkatalysierte Semihydrierung von Alkinen.

In früheren Semihydrierungen wurde bereits auf dieses Prinzip zurückgegriffen.[49] Allerdings stammt das Hydrid in diesen Fällen aus stöchiometrisch zugegebenem Hydrosilan und einer zusätzlichen Protonenquelle, um das formale Semihydrierungsprodukt zu erhalten. Durch Verwendung von Diwasserstoff anstelle des Hydrosilans ist dieser Prozess prinzipiell atomökonomischer. Ein Beispiel hierfür ist die Umsetzung von Alkinen zu Alkenen mit $[(PPh_3)CuCl]_4$ mit LiO*t*Bu als Additiv in *iso*-Propanol.[50] Es handelt sich in diesem Fall um eine formale Semihydrierung, da durch Deuterierungsexperimente gezeigt werden konnte, dass

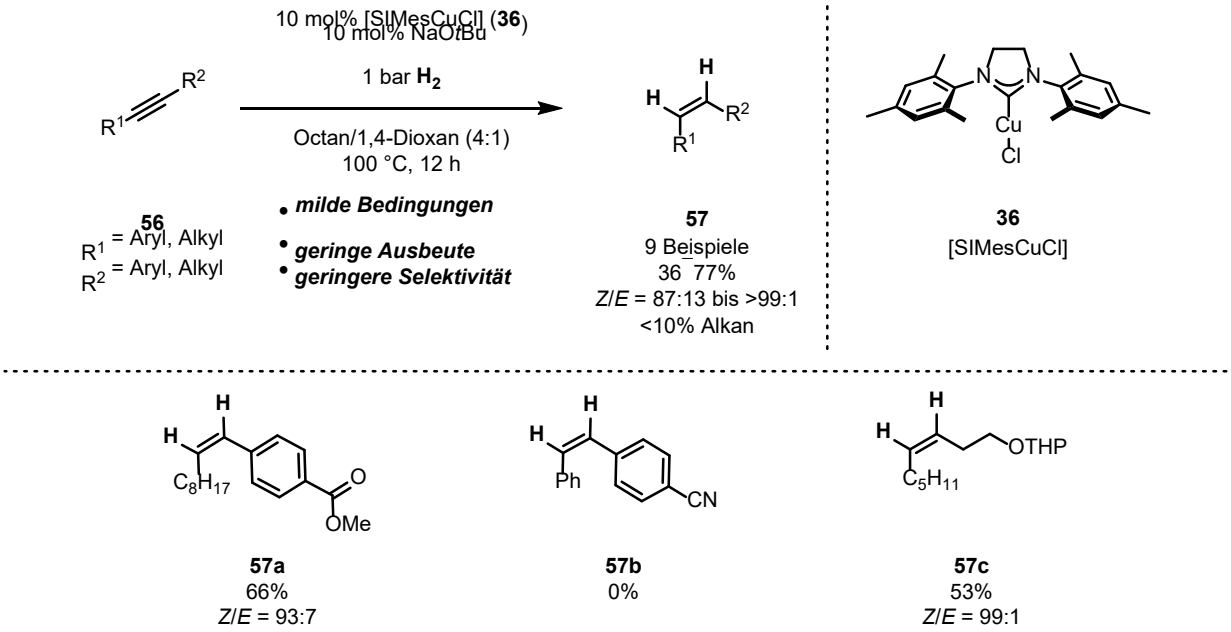
das Hydrid zwar aus Diwasserstoff stammt, das Lösungsmittel jedoch die Protonenquelle darstellt. Auf diese Weise konnten Alkine in guten bis sehr guten Ausbeuten (52–99%) und exzellenter Stereoselektivität (*Z*/*E* = 97:3 bis >99:1) bei 5 bar Wasserstoffatmosphäre dargestellt werden. Kupferkatalysierte Semihydrierungen basieren oft auf der heterolytischen Spaltung von Diwasserstoff entlang einer Cu–O-Bindung,[25] welche durch Alkoxidbasen als Additive generiert wird (Schema 1.7.2). Um diese Mengen des basisches Additivs (welches die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen vermindern kann) zu vermeiden wurde eine *Z*-selektive Semihydrierung mit NHC-Vorläufer **54** entwickelt (Schema 1.7.2).[51] Dieser *in situ* gebildete bidentate Katalysator beinhaltet durch den Seitenarm selbst eine Cu–O-Bindung.[52] Durch Verwendung des „gehenkelten" NHC-Vorläufers **54**, Mesitylkupfer (**55**) und katalytischer Mengen *n*-BuLi zur *in situ* Aktivierung konnten unter 100 bar Diwasserstoff Diaryl-, Dialkyl- und Aryl,Alkyl-substituierte Alkine **52** in guten bis sehr guten Ausbeuten (53–95%) zu den entsprechenden Alkenen **53** (*Z*/*E* >95:5) umgesetzt werden. Auch bei verlängerter Reaktionszeit wurde in diesem Fall keine Überreduktion zum Alkan beobachtet. Das verwendete Imidazoliniumsalz **54** fungiert in dieser Reaktion als intramolekularer Protonenshuttle. Daher handelt es sich hierbei um eine „tatsächliche" Semihydrierung, da sowohl das Hydrid als auch das Proton aus Diwasserstoff auf das Alkin übertragen werden. Dies wurde durch die Bildung von Alkenen mit sehr hoher Deuteriuminkorporation bei Verwendung von D_2 anstelle von H_2 bestätigt.



Schema 1.7.2: Kupferkatalysierte *Z*-selektive Semihydrierung von Alkinen mit „gehenkeltem" NHC-Vorläufer.

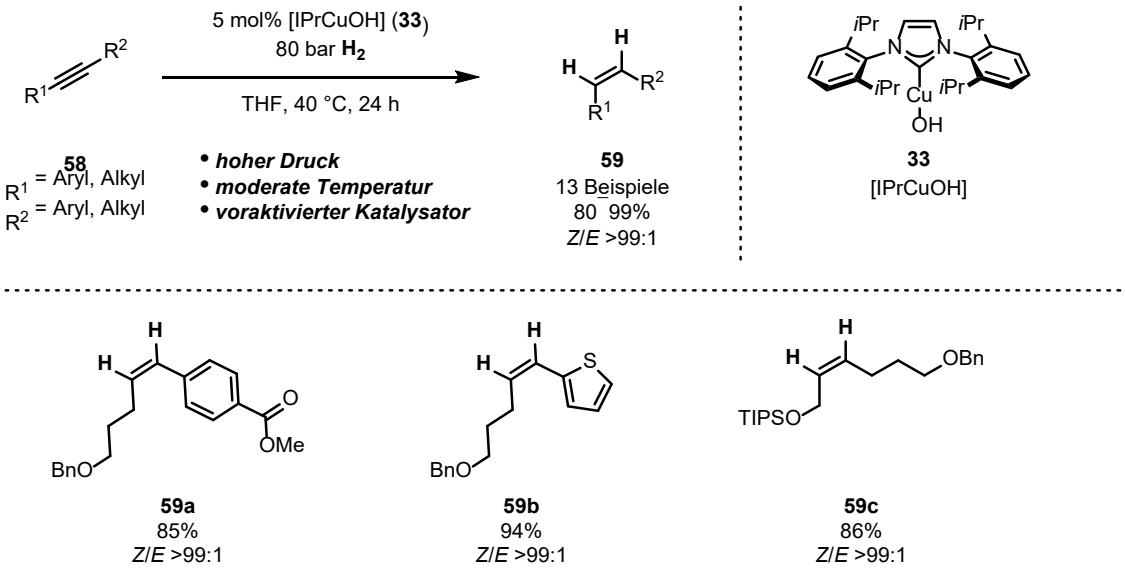
Unter Verwendung von [SIMesCuCl] (**36**) und NaO*t*Bu als Base konnte unter Atmosphärendruck ebenfalls eine Semihydrierung von Alkinen entwickelt werden (Schema 1.7.3).[53] Dies hat den Vorteil, dass keine Hochdruckausrüstung zum Durchführen der

Reaktion mehr nötig ist. Allerdings erfordert diese Methode hohe Temperaturen, was zu einer geringeren Selektivität, Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Ausbeute führt. Auf diese Weise konnten *Z*-Alkene **57** mit moderaten bis guten Ausbeuten (36–88%) und guter bis exzellenter Stereoselektivität (*Z*/*E* = 87:13 bis >99:1) mit maximal 10% Überreduktion zum entsprechenden Alkan erhalten werden.



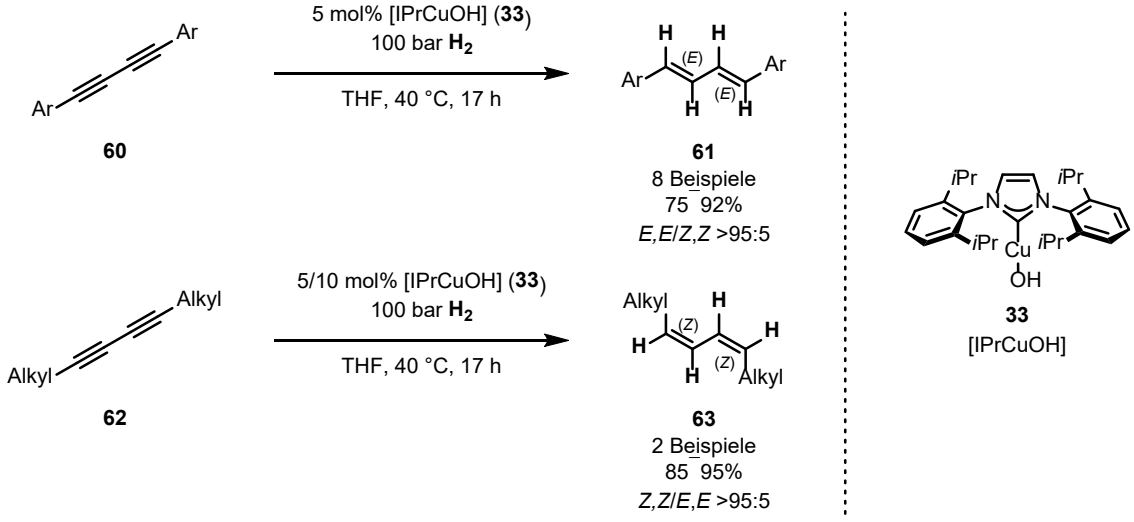
Schema 1.7.3: Kupferkatalysierte *Z*-selektive Semihydrierung von Alkinen mit [SIMesCuCl] (**36**) bei 1 bar H_2-Druck.

Kupfer/NHC-Komplex [IPrCuOH] (**33**),[34,35] zeigt verbesserte Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, was eine einfachere Anwendung ermöglicht. Durch Verwendung von [IPrCuOH] (**33**) konnte erfolgreich eine ebenfalls *Z*-selektive Semihydrierung entwickelt werden (Schema 1.7.4). Vorteilhaft in diesem Fall ist, dass keine Alkoxidbase als Additiv benötigt wird, da der Katalysator selbst schon eine Cu–O-Bindung zur Wasserstoffaktivierung besitzt. Mit dieser Methode konnten *Z*-Alkene **58** unter 80 bar Wasserstoffatmosphäre in guten bis sehr guten Ausbeuten (80–99%) und exzellenter Stereoselektivität (*Z*/*E* >99:1) erhalten werden. Aufgrund der großen funktionellen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und der Stabilität des Katalysators stellt dies eine sehr gute Methode der kupferkatalysierten Semihydrierung dar.



Schema 1.7.4: Kupferkatalysierte *Z*-selektive Semihydrierung von Alkinen mit [IPrCuOH] (**33**) als präaktiviertem Katalysator.

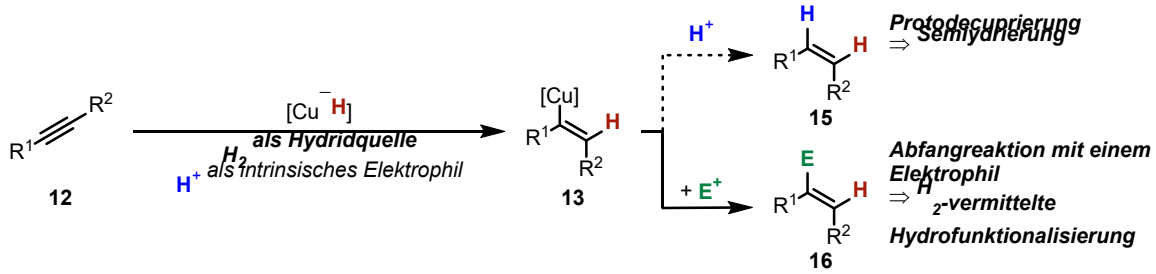
Die gezeigte Methode der kupferkatalysierten Semihydrierung mit [IPrCuOH] (**33**) konnte auch auf Diine **60** und **62** als Startmaterialien erweitert werden (Schema 1.7.5).[54] Interessanterweise ist in diesem Fall die Stereoselektivität durch die Diinsubstituenten kontrolliert. Diaryl-1,3-diine **60** werden zu den entsprechenden *E*,*E*-1,3-Dienen **61** umgesetzt, was das Gegenteil zu den bisherigen durchgeführten kupferkatalysierten Semihydrierungen darstellt. Bei Verwendung von Dialkyl-Alkinen **62** werden hingegen die *Z*,*Z*-1,3-Diene **63** gebildet. Als Erklärung für diese ungewöhnliche Selektivität von Diaryl-Alkinen **60** wird eine durch eine Stabilisierung der Arylgruppen bedingte begünstigte Umlagerung des Vinylkupferkomplexes vorgeschlagen.



Schema 1.7.5: Kupferkatalysierte Semihydrierung von Diinen mit [IPrCuOH] (**33**).

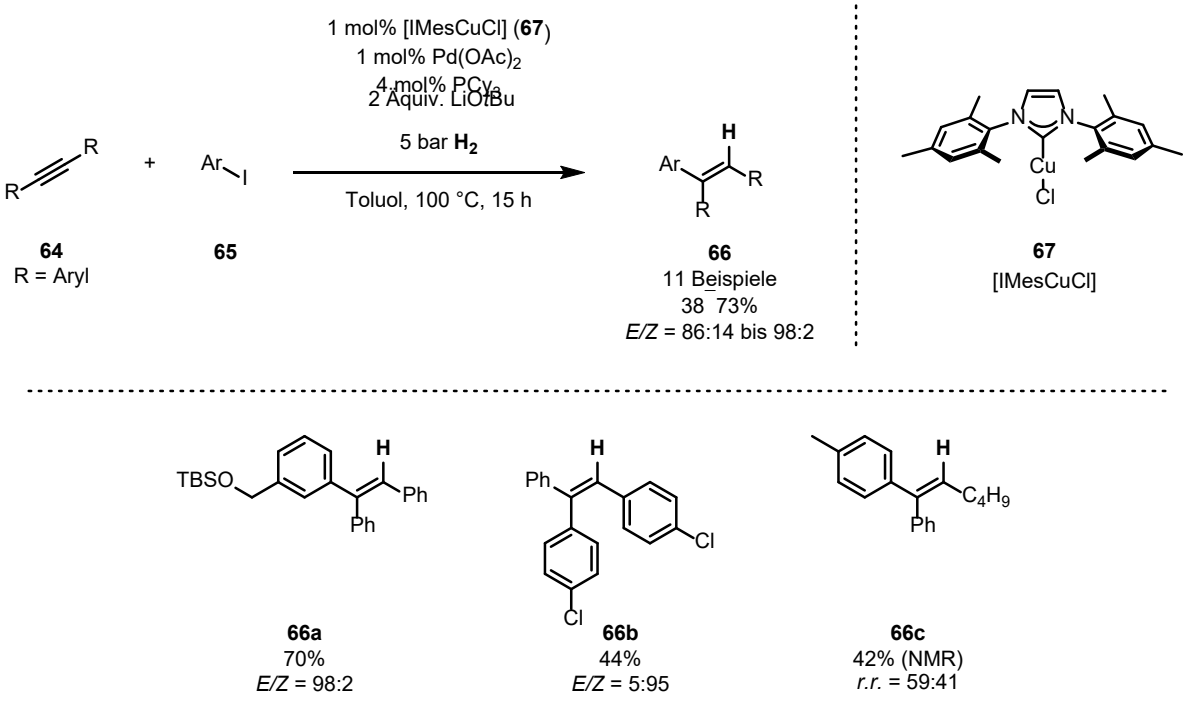
1.8 C–C-Bindungsknüpfung durch kooperative Katalyse mit Kupfer- und Palladiumkomplexen

Reine kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktionen ausgehend vom Vinylkupferkomplex **13** sind bisher nicht bekannt. Wie auch im Fall der Hydrofunktionalisierung mit Wasserstoffäquivalenten ist die Hauptkonkurrenzreaktion solcher Reaktionen die Protodecuprierung des gebildeten Vinylkupferintermediates **13** durch das intrinsische Elektrophil (Schema 1.8.1).



Schema 1.8.1: Semihydrierung vs. Hydrofunktionalisierung: Vergleich zweier Reaktionswege ausgehend vom gebildeten Vinylkupferkomplex.

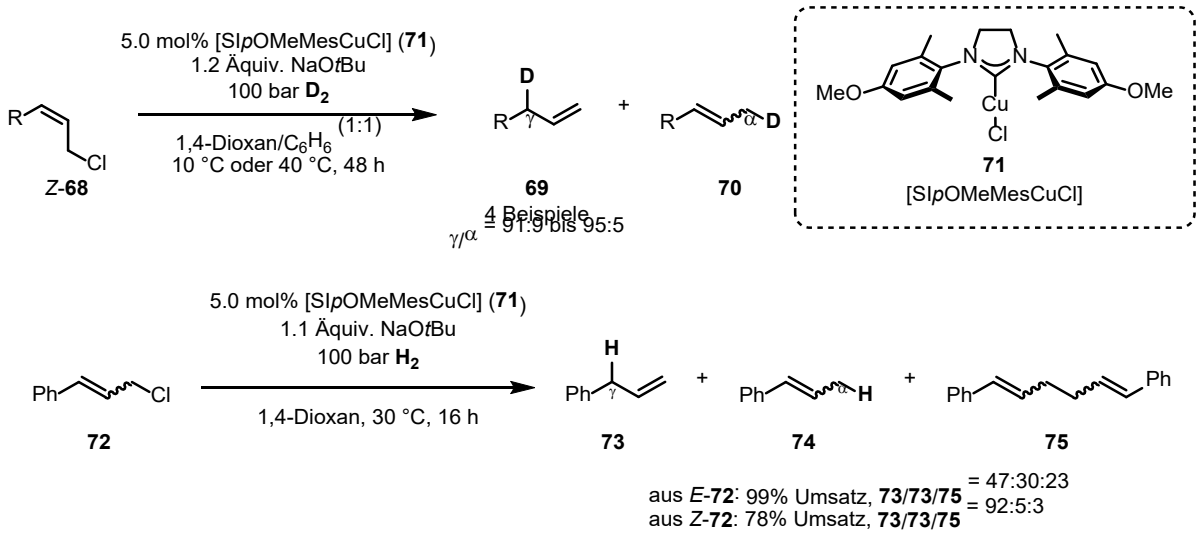
Durch kooperative Kupfer/Palladium-Katalyse konnte allerdings unter Verwendung von NHC/Kupferkomplex **67**, LiO*t*Bu als Additiv und einem Phosphin/Palladium-Komplex eine neue C–C-Bindungsknüpfung realisiert werden (Schema 1.8.2). Der durch *syn*-Hydrocuprierung gebildete Vinylkupferkomplex bildet das Schlüsselintermediat dieser Reaktion und kann durch einen palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsprozess abgefangen werden.[55] Durch diese kooperative Katalyse konnten Diaryl-Alkine **64** zu den entsprechenden trisubstituierten Alkenen **66** in moderaten bis guten Ausbeuten (38–73%) umgesetzt werden. Durch die Bildung des Vinylkupferkomplexes wurden hohe Stereoselektivitäten (*E*/*Z* = 86:14 bis 98:2 und *Z*/*E* = 95:5 bis 98:2)[56] erzielt. Eingeschränkt ist diese Reaktion beim Einsatz von Aryl,Alkyl-Alkinen, da Alken **66c** nur als 1:1 Mischung der Regioisomere erhalten wurde. Um einen hohen Umsatz zu erzielen, ist eine kooperative Kupfer/Palladium-Katalyse notwendig. Allerdings wird Alken **66** auch in Abwesenheit des Kupferkatalysators **67** zu 20% und mit hoher Stereoselektivität gebildet. Insgesamt zeigt diese Methode einen beachtenswerten Kreuzkupplungsprozess, bei dem das benötigte Organometallreagenz – also in diesem Fall der Vinylkupferkomplex – katalytisch erzeugt wird und dadurch stöchiometrische metallorganische Kupplungspartner nicht benötigt werden.[2]



Schema 1.8.2: Cu/Pd-Cokatalyse in Aktion: H_2-vermittelte Kreuzkupplungsreaktionen durch Abfangen von Vinylkupferintermediaten.

2 Vorarbeiten: Entwicklung einer allylischen Reduktion von Allylchloriden mit Diwasserstoff als Hydridquelle

In einer vorausgegangenen Arbeit wurde ein Katalysatorsystem zur kupferkatalysierten H_2-vermittelten allylischen Reduktion entwickelt.[57] Dabei wird Diwasserstoff (H_2) als Hydridquelle verwendet und ausschließlich das Hydrid auf das entsprechende Substrat übertragen (Schema 2.1). In dieser sogenannten „allylischen Reduktion“ wird ein Allylchlorid in einer allylischen Substitution zu einen terminalen Alken umgesetzt. Durch Verwendung von Deuteriumgas anstelle von H_2 wird dementsprechend katalytisch ein Deuterid generiert und übertragen, und somit eine selektive Deuterierung in γ-Position ermöglicht. Isotopenmarkierungen wie die hier erwähnte Deuterierung[58] sind vor allem für die Aufklärung unbekannter Reaktionsmechanismen[59] sowie Biosynthesewegen[60] und in der Medizinalchemie[61] von Bedeutung. Durch die Verwendung des Deuterids aus D_2 wird, im Gegensatz zur Verwendung stöchiometrischer Metallhydride, eine atomökonomische und kostengünstigere Deuteridquelle verwendet (D_2 = 470 €/45 L = 2,40 €/mol D_2;[62] $LiAlD_4$ = 160 €/1 g = 6848 €/mol $LiAlD_4$).[8,9,63] Die bisher erfolgte Optimierung der Reaktion ergab die Verwendung von 5.0 mol% [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**), 1.2 Äquiv. NaO*t*Bu bei 100 bar H_2 in einem Gemisch aus 1,4-Dioxan und Benzol (1:1) als vorläufig geeignete Bedingungen. Die Temperatur wurde substratabhängig für Aryl-substituierte Allylchloride auf 10 °C, für Alkyl-substituierte Allylchloride auf 40 °C festgelegt. Unter Verwendung dieser Reaktionsbedingungen konnten selektiv bisher vier deuterierte terminale Alkene mit guter bis exzellenter Regioselektivität dargestellt werden (26–82% Ausbeute, γ/α = 91:9 bis 95:5, Schema 2.1, oben). Essenziell für eine hohe Regioselektivität erwies sich für die verwendeten monosubstituierten Allylchloride die Konfiguration der Doppelbindung. *Z*-Allylchlorid *Z*-**72** ließ sich mit hoher Regioselektivität zum terminalen Alken (**73**/**74**/**75** = 95:5:3) umsetzen, während die Verwendung des *E*-Allylchlorids *E*-**72** generell zu niedrigen Regioselektivitäten und damit zu Isomerengemischen (**73**/**74**/**75** = 47:30:32) führte (Schema 2.1, unten).



Schema 2.1: Kupferkatalysierte H_2/D_2-vermittelte allylische Reduktion und Einfluss der Doppelbindungskonfiguration auf die Regioselektivität.

3 Problemstellung und Zielsetzung

Die Entwicklung nachhaltiger Reaktionen ist eine große Herausforderung der aktuellen Synthesechemie. Reduktive Reaktionen mit Hydriden sind dabei eine viel verwendete und wichtige Methodik. Häufig werden Reduktionsreaktionen mit stöchiometrisch zugesetzten Metallhydriden wie beispielsweise $LiAlH_4$, $NaBH_4$ oder Hydrosilanen durchgeführt. Diese erzeugen bei jeder Reaktion stöchiometrische Mengen Abfall. Die Verwendung von Diwasserstoff als Hydridquelle stellt daher eine potenziell atomökomische und nachhaltige Alternative dar.[8,9] Die katalytische Aktivierung von Diwasserstoff wurde bereits mit verschiedenen edlen Übergangsmetallen untersucht.[6,64] Aufgrund der begrenzten Ressourcen dieser edlen Metalle ist die Entwicklung von Methoden mit leicht zugänglichen Metallen, wie beispielsweise Kupfer, von großem Interesse.[5]

In einer vorrangegangenen Arbeit aus der Arbeitsgruppe (siehe Abschnitt 2) konnte bereits durch eine kupferkatalysierte allylische Reduktion mit einem Hydrid aus H_2 gezeigt werden, dass die katalytische Erzeugung eines Hydrids aus Diwasserstoff möglich ist.[57] Durch den Wechsel von H_2 zu D_2 konnten selektiv vier deuterierte terminale Alkene dargestellt werden. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher diese Reaktion insbesondere auf ihre Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, ihre H_2-Druckabhängigkeit und ihren Mechanismus näher untersucht werden.

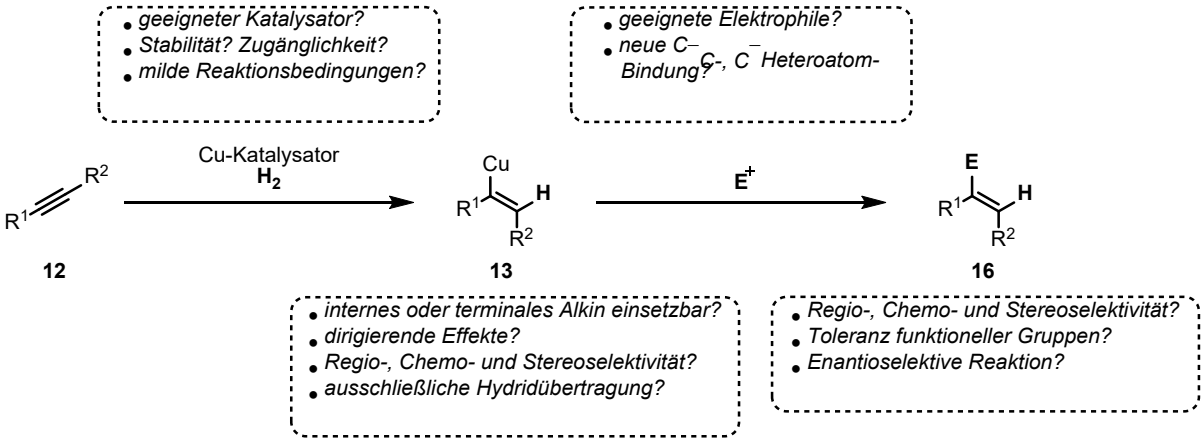
Weiterhin soll im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob die Entwicklung reduktiver kupferkatalysierter H_2-vermittelter Kupplungsreaktionen möglich ist. Das durch heterolytische Wasserstoffspaltung gebildete Kupferhydrid soll mit Alkinen reagieren, sodass katalytisch ein Organometallreagenz (Vinylkupferkomplex) gebildet wird, welches im Anschluss mit einem Elektrophil reagiert. So könnte durch Kupferkatalyse H_2-vermittelt eine neue Bindungsknüpfung realisiert werden.

Die zentrale Fragestellung dieser Arbeit lautet folglich: Wie können katalytisch gebildete Kupferhydride mit Alkinen reagieren und können die reaktiven Intermediate der Reaktion für neue Bindungsknüpfungen verwendet werden?

Dabei soll im Detail der Fokus auf folgende Fragen gelegt werden:

- Welche Elektrophile können verwendetet werden?
- Wie kann eine hohe Chemoselektivität in der Kupplungsreaktion erreicht werden?
- Wie kann die Regioselektivität bei Verwendung von unsymmetrischen Alkinen kontrolliert werden?
- Wie mild können die Reaktionsbedingungen gewählt werden?
- Welche funktionellen Gruppen können toleriert werden?

- Kann in der Kupplungsreaktion ein Stereozentrum aufgebaut und kann dieses in einer asymmetrischen Reaktionsführung kontrolliert werden?



Schema 3.1: Herausforderungen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion.

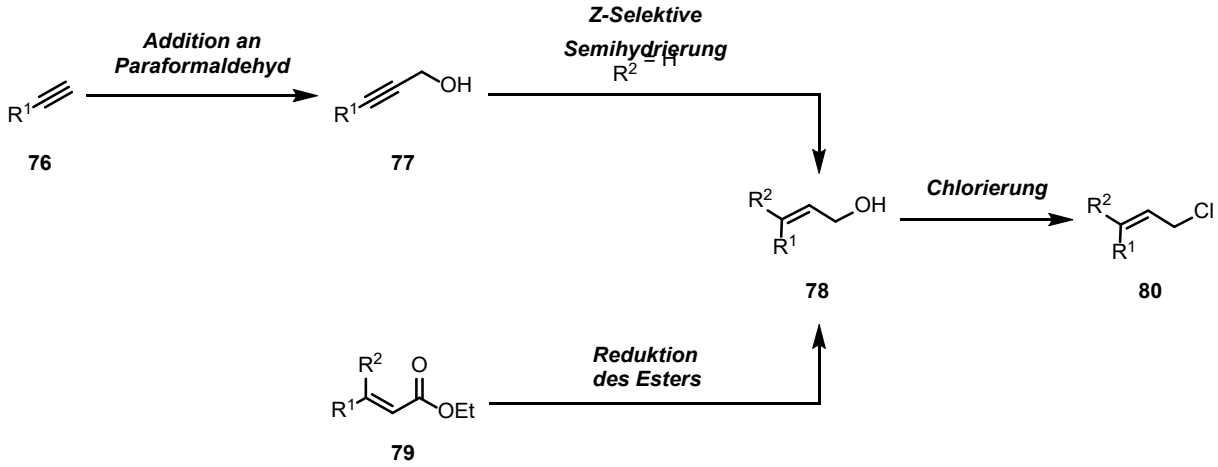
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Kupferkatalysierte allylische Reduktion von Allylchloriden mit Diwasserstoff als Hydridquelle

Ausgehend von den in Abschnitt 2 vorgestellten Ergebnissen wurde das Projekt der allylischen Reduktion in dieser Arbeit weitergehend untersucht. Im Fokus dabei sollten sowohl der Einfluss des H_2-Drucks auf die Reaktion, die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, sowie Untersuchungen zum Mechanismus liegen.

4.1.1 Darstellung der Allylchloride

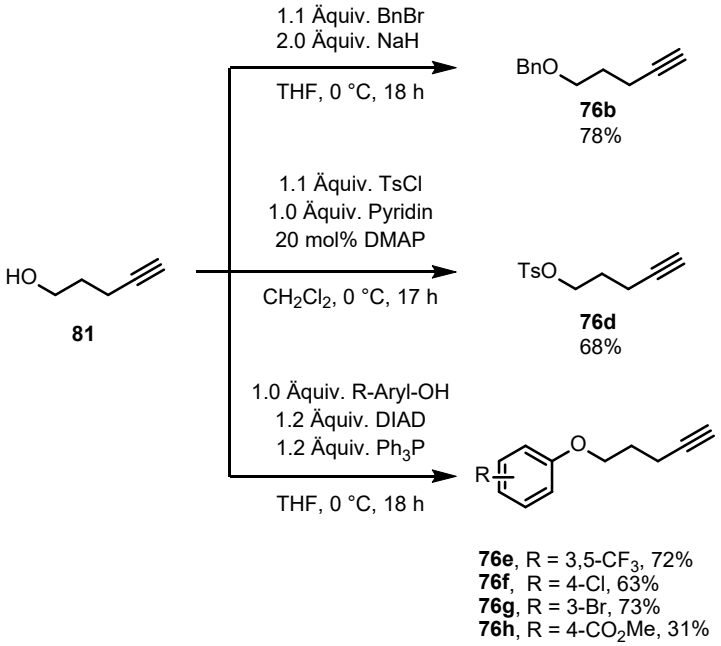
Um sowohl die Substratbreite als auch die Optimierung der allylischen Substitution durchzuführen, wurden zu Beginn die als Startmaterialien benötigten Allylchloride **80** über zwei Varianten dargestellt. Zum einen wurden durch Addition der terminalen Alkine **76** an Paraformaldehyd Propargylalkohole **77** erhalten. Diese wurden im Anschluss durch *Z*-selektive Semihydrierung zu den Allylalkoholen **78** umgesetzt.[65,66] Dieser Syntheseroute folgend ist nur die Darstellung von 3-substituierten Allylchloriden (R^2 = H in **78**) möglich. Zum anderen wurden Allylalkohole **78** mit 3,3-Substitution durch Reduktion der α,β-ungesättigten Ester **79** erhalten.[67] Chlorierung der erhaltenen Allylalkohle **78** führte anschließend zu den gewünschten Allylchloriden **80** (Schema 4.1.1).[68]



Schema 4.1.1: Allgemeine Darstellung der Allylchloride **80**.

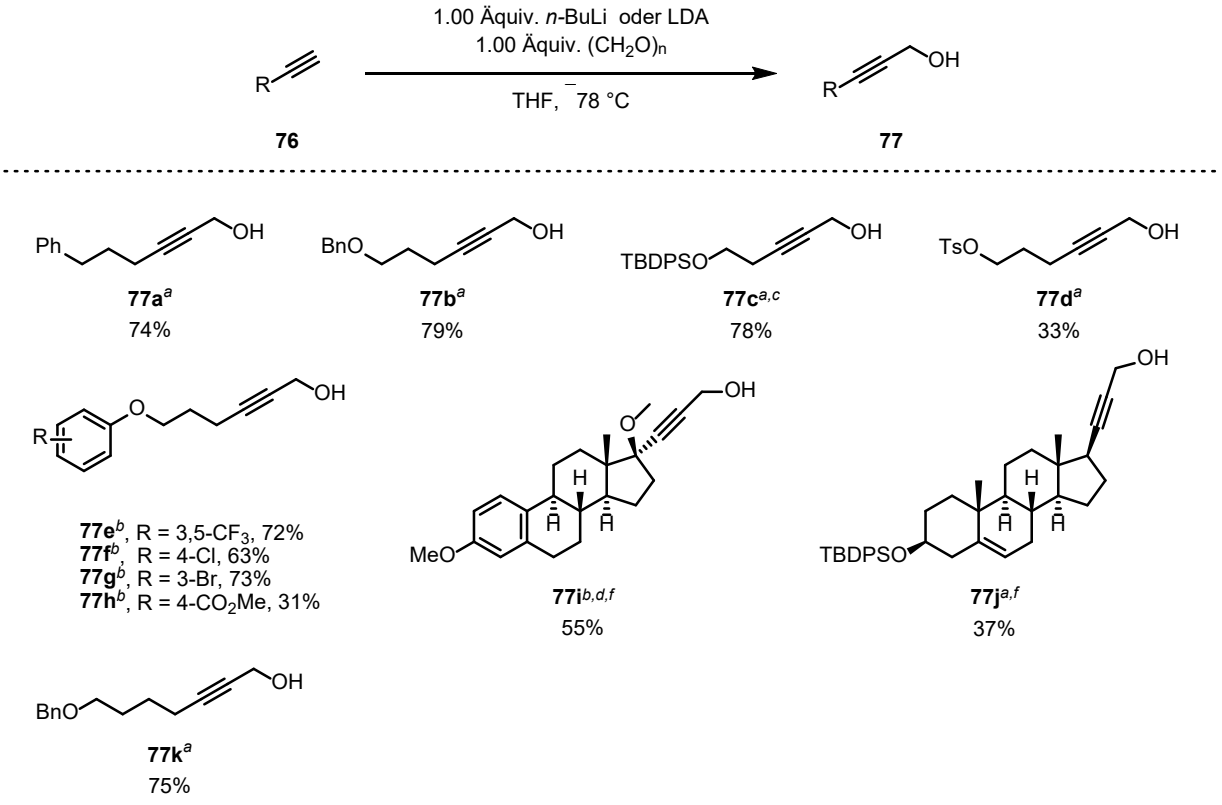
Die benötigten terminalen Alkine wurden durch Derivatisierung von Pentinol **81** erhalten (Schema 4.1.2). Durch Substitutionsreaktionen konnten terminale Alkine **76b** und **76d–g** in

guten Ausbeuten (63–78%) dargestellt werden. Lediglich **76h** lieferte, möglicherweise aufgrund von Polymerisation, eine geringe Ausbeute von 31%.



Schema 4.1.2: Darstellung terminaler Alkine.

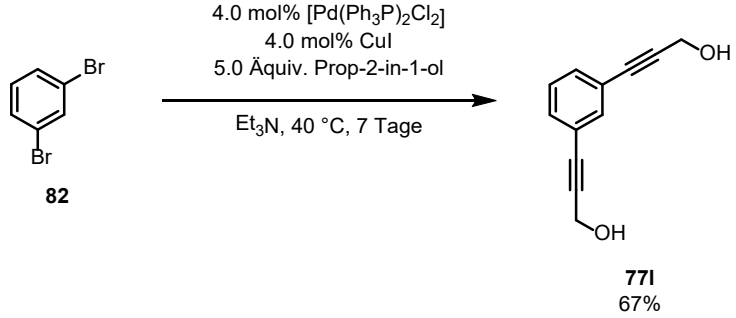
Die Darstellung der Propargylalkohole **77** erfolgte durch Deprotonierung des terminalen Alkins **76** mit *n*-BuLi oder frisch hergestellter LDA-Lösung (Schema 4.1.3). Propargylalkohole mit elektronenarmen und -reichen Substituenten **77a–g** und **77k** konnten in guten Ausbeuten (62–79%) dargestellt werden. Steroid **77i** konnte ebenfalls mit moderater Ausbeute von 55% erhalten werden. Lediglich **77h** und **77j** lieferten nur eine geringe Ausbeute von 31% bzw. 37%. Für **77h** kann dies durch nucleophilen Angriff des Acetylids an die Esterfunktion, wodurch es zur Polymerisation des Startmaterials kommen könnte, erklärt werden.



[a] Verwendung von *n*-BuLi; [b] Verwendung von LDA; [c] dargestellt über 2 Stufen (1. Stufe = Schützung von But-3-in-1-ol mit TBDPSCl); [d] dargestellt über 2 Stufen (1. Stufe = Methylierung des Phenols), [f] Steroidvorläufer wurden enantiomerenrein kommerziell erworben;

Schema 4.1.3: Darstellung der Propargylalkohole **77**.

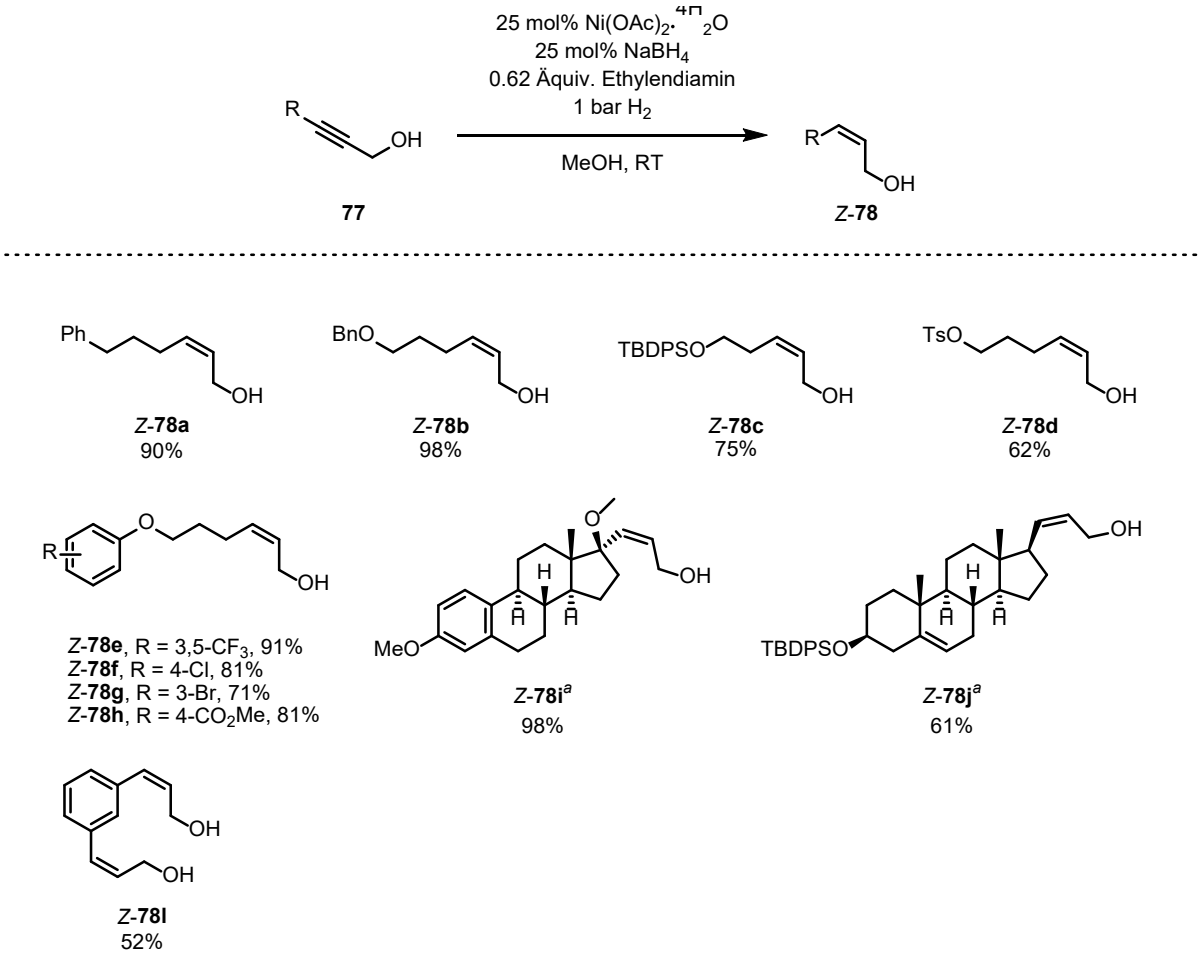
Diin **77l** konnte, aufgrund von Polymerisation, nicht durch Deprotonieren von 1,3-Diethinylbenzol erhalten werden und wurde alternativ über eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung[2,69] ausgehend von Dibromid **82** mit guter Ausbeute (67%) dargestellt. (Gleichung 4.1.1).



Gleichung 4.1.1: Darstellung des Dipropargylalkohols **77l**.

Im Anschluss wurden die dargestellten Propargylalkohole **77a–l** durch nickelkatalysierte Semihydrierung zu den entsprechenden *Z*-Allylalkohlen *Z*-**78** umgesetzt (Schema 4.1.4). [65,66] Die *in situ* Bildung von P-2-Nickel in dieser Reaktion führt unter sehr milden Bedingungen mit

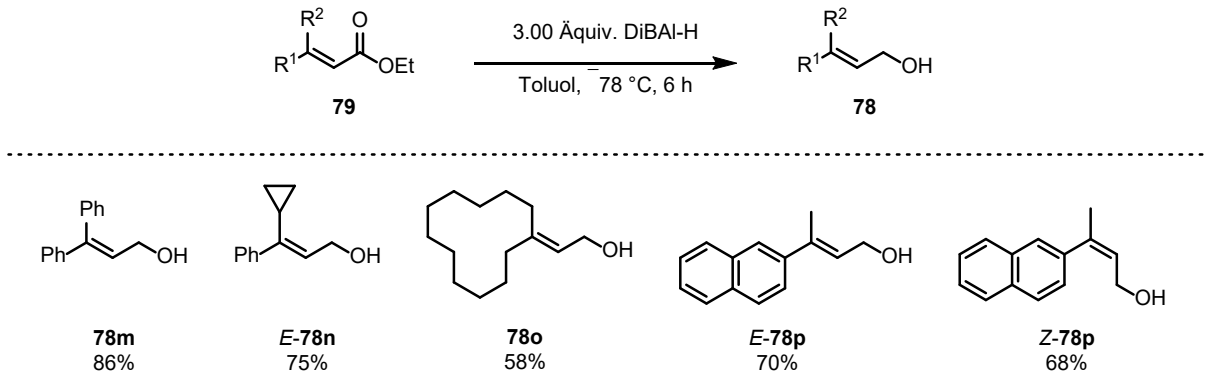
Ethylendiamin zu der gewünschten *Z*-Selektivität und stellt eine gute und verlässliche Methode zur *Z*-Semihydrierung von Alkinen dar.[65d] Propargylalkohole mit elektronenarmen und -reichen Substituenten **77a–h** konnten erfolgreich in guten bis exzellenten Ausbeuten (62–98%) zu den *Z*-Allylalkohlen **78a–h** umgesetzt werden. Komplexere Verbindungen wie Steroid *Z*-**78i** und *Z*-**78j** konnten ebenfalls in guten bis exzellenten Ausbeuten dargestellt werden. Diol **77l** wurde mit 52% Ausbeute zu Diallylalkohol *Z*-**78l** umgesetzt.



[a] Steroidvorläufer wurden enantiomerenrein kommerziell erworben.

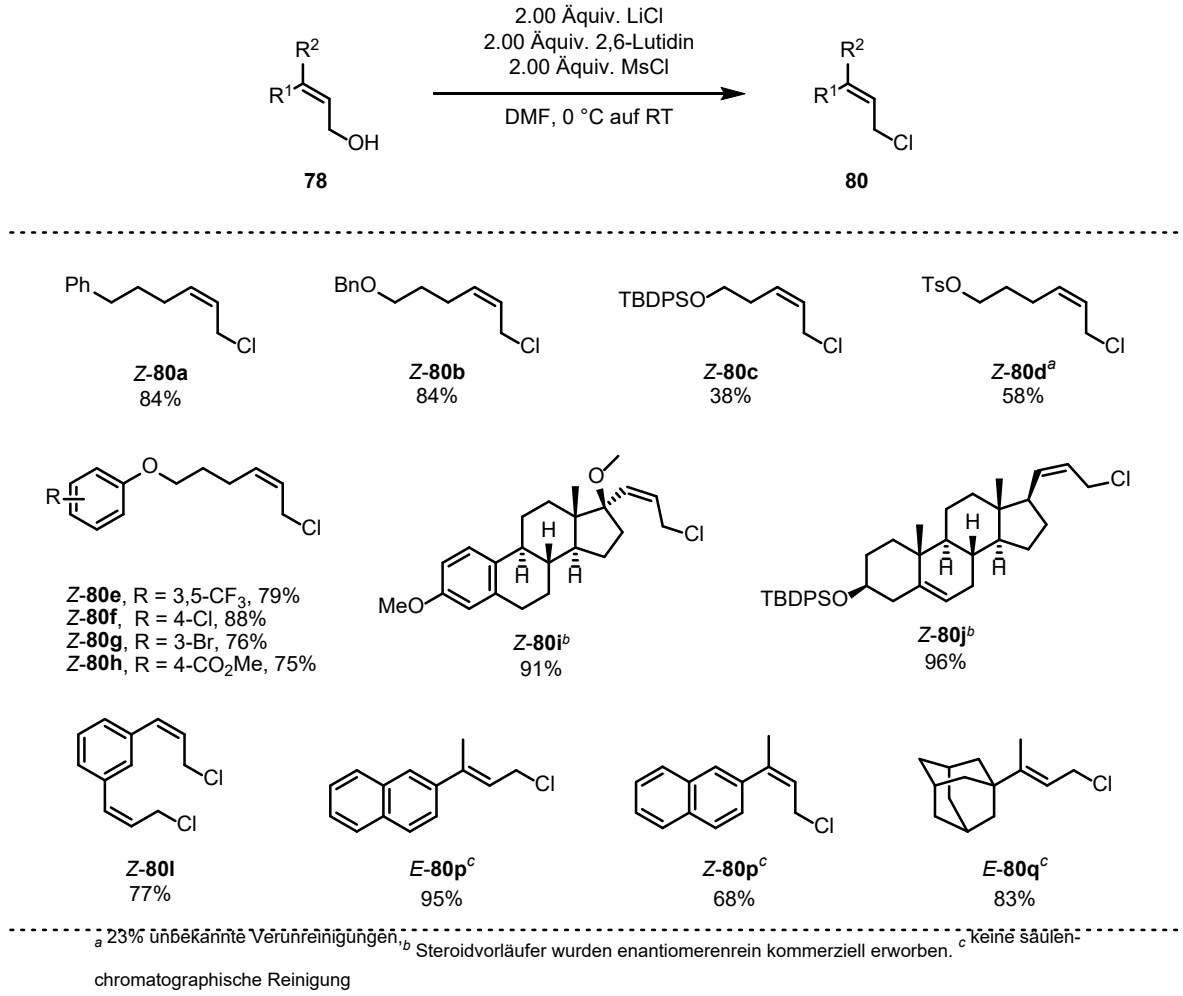
Schema 4.1.4: Darstellung der Allylalkohle **78** durch nickelkatalysierte Semihydrierung.

Zur Darstellung von trisubstituierten Allylalkoholen **78** wurden α,β-ungesättigte Ester **79** mittels Diisobutylaluminiumhydrid (DiBAl-H) zum entsprechenden Allylalkohol **78** reduziert (Schema 4.1.5). Dies gelang für Allylalkohole **78m–p** in moderaten bis guten Ausbeuten (58–86%).



Schema 4.1.5: Darstellung der Allylalkohole **78** durch Reduktion mit DiBAl-H.

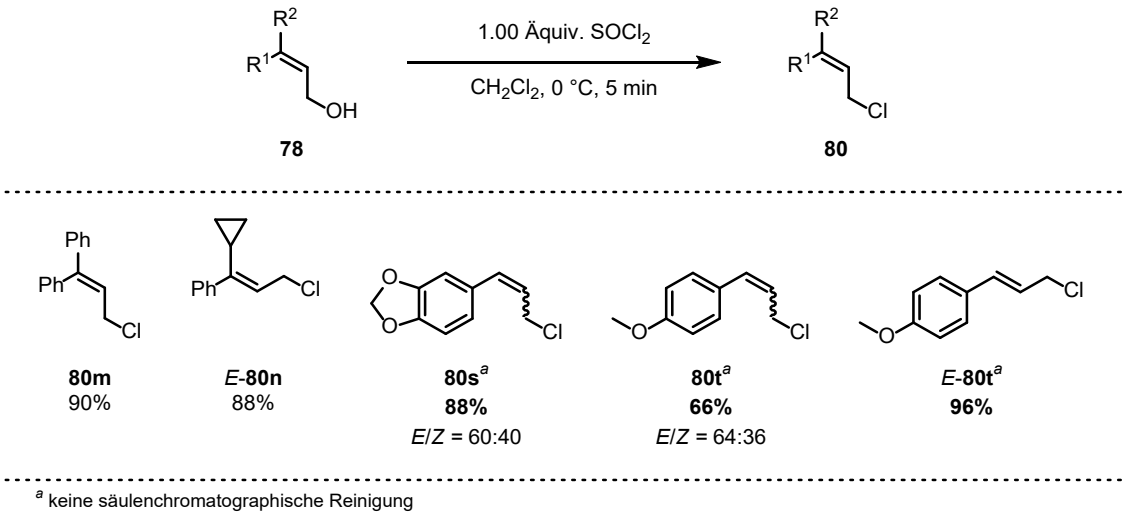
Z-Allylchloride **80a–h**,**l**,**p**,**q** wurden mit moderaten bis exzellenten Ausbeuten (38–95%) dargestellt (Schema 4.1.6). Somit konnten sowohl einfach als auch mehrfach substituierte Aryl- und Alkylallylchlorid dargestellt werden. Sterisch anspruchsvolle Steroide *Z*-**80i** und *Z*-**80j** konnten ebenfalls mit sehr hohen Ausbeuten (91–96%) erhalten werden. Tosylat *Z*-**80d** konnte trotz säulenchromatographischer Reinigung nicht komplett rein isoliert werden und wurde mit 23% unbekannter Verunreinigung weiter umgesetzt. Weiterhin sind viele Allylchloride nicht über längere Zeit stabil und zersetzten sich in Kontakt mit Kieselgel. Daher wurden instabile Allylchloride kurz vor ihrem Einsatz in der kupferkatalysierten allylischen Reduktion dargestellt und teilweise ohne weitere Reinigung an Kieselgel verwendet. Einige elektronenreiche sowie höher substituierte Allylalkohole ließen sich unter Verwendung von Mesylchlorid und LiCl nicht darstellen.



[a] 23% unbekannte Verunreinigungen. [b] Steroidvorläufer wurden enantiomerenrein kommerziell erworben. [c] keine säulenchromatographische Reinigung

Schema 4.1.6: Darstellung der Allylchloride **80.**

Durch Verwendung von Thionylchlorid bei kurzen Reaktionszeiten konnten elektronenreiche und höher substituierte Allylchloride **80m** und **80n** in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 4.1.7). Elektronenreiche *Z*-Allylchloride isomerisieren unter diesen Reaktionsbedingungen zum *E*-Alken und sind nicht stabil auf Kieselgel, wodurch **80s** (*E*/*Z* = 60:40) und **80t** (*E*/*Z* = 65:35) mit guten Ausbeuten von 88% bzw. 66% jeweils als Isomerengemisch erhalten wurde. Reines *E*-Allylchlorid *E*-**80t** wurde direkt durch Umsetzung des *E*-Allylalkohols *E*-**78t** mit einer Ausbeute von 96% erhalten.



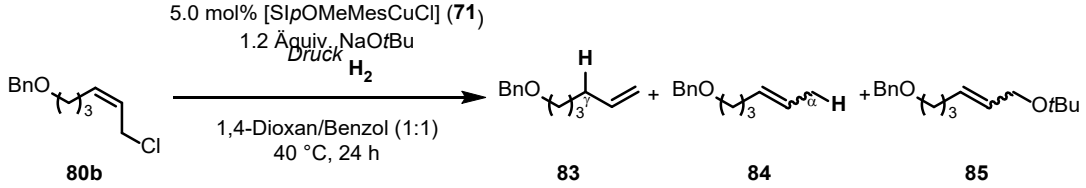
Schema 4.1.7: Darstellung der Allylchloride durch Verwendung von Thionylchlorid.

4.1.2 Einfluss des H_2-Drucks auf die Reaktion

Reaktionen unter hohem H_2-Druck erfordern spezielle Ausrüstung sowie Sicherheitsvorkehrungen, daher ist für die praktische Anwendung im Labor ein niedriger H_2-Druck (idealerweise von 1 bar H_2) anzustreben. Deshalb wurde unter Verwendung der bisher optimierten Bedingungen (5.0 mol% [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**), 1.2 Äquiv. NaO*t*Bu in 1,4-Dioxan/Benzol (1:1)) der Einfluss des H_2-Drucks untersucht (Tabelle 4.1.1). Dabei zeigte sich, dass der Umsatz des Allylchlorids **80b** zum terminalen Alken **83** bei einem H_2-Druck von 100 bar, 50 bar und 25 bar vollständig und mit hoher Regioselektivität (γ/α = 95:5) abläuft. Weiterhin wurde keine allylische Substitution mit Bildung eines Allylethers mit der Alkoxidbase als Nucleophil als Konkurrenzreaktion beobachtet (**83**/**85** >95:5, Tabelle 4.1.1, Eintrag 1–3). Wurde der H_2-Druck jedoch weiter auf 10 bar reduziert, sank zum einen der Umsatz auf 82%, zum anderen konnte beobachtet werden, dass die „direkte“ S_N2-Reaktion des *tert*-Butoxid-Anions als Nebenreaktion zunahm und der entsprechende *tert*-Butylether **85** gebildet wurde. Die Regioselektivität blieb hingegen weiterhin sehr hoch (γ/α = 95:5, **83**/**85** = 90:10, Tabelle 4.1.1, Eintrag 4). Die gleiche Tendenz wurde auch bei 5 bar H_2-Druck beobachtet (63% Umsatz, γ/α = 95:5, **83**/**85** = 77:23, Tabelle 4.1.1, Eintrag 5). Bei 1 bar H_2-Druck sank der Umsatz von **80b** auf 31% und statt des gewünschten terminalen Alkens **83** wurde zum Großteil *tert*-Butylether **85** gebildet (**83**/**85** = 35:65, Tabelle 4.1.1, Eintrag 6). Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, dass der Katalysator ab einem H_2-Druck von 25 bar das gewünschte terminale Alken **83** mit hoher Selektivität bildet. Je geringer der H_2-Druck (<25 bar), desto schlechter werden sowohl Umsatz als auch Chemo- und Regioselektivität. Weiterhin wird deutlich, dass obwohl der Umsatz und die Produktselektivität bei 1 bar H_2 sehr gering ist, der Kupferkomplex **71** noch stets katalytische Aktivität zeigt. Um zu gewährleisten, dass auch

anspruchsvollere Substrate voll umgesetzt werden, wurden für die folgenden Reaktionen 90 bar H_2/D_2-Druck verwendet.

Tabelle 4.1.1: Einfluss des H_2-Drucks auf die kupferkatalysierte allylische Reduktion.[a]



80b **83** **84** **85**

Eintrag	H_2-Druck	Umsatz[b]	γ/α[b]	83/85[b]
1	100 bar	100%	95:5	>95:5
2	50 bar	100%	95:5	>95:5
3	25 bar	100%	95:5	>95:5
4	10 bar	82%	95:5	90:10
5	5 bar	63%	95:5	77:23
6	1 bar	31%	90:10	35:65

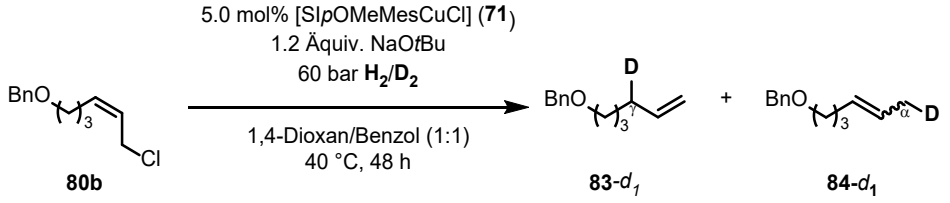
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mol Allylchlorid **80b** in 1.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch ^{1}H-NMR-Analyse.

4.1.3 Untersuchungen zur Deuteriuminkorporation und H/D-Austausch

Das Vorliegen eines kinetischen Isotopeneffekts lässt Rückschlüsse auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer Reaktion und damit auf ihren Mechanismus zu. Um einen möglichen kinetischen Isotopeneffekt und einen möglichen H/D-Austausch zu untersuchen, wurde die Reaktion mit einem H_2/D_2-Gemisch bei 60 bar durchgeführt (Tabelle 4.1.2). Bei der Verwendung eines H_2/D_2-Gemisches im Verhältnis 80:20 wurde Alken **83** mit einer guten Ausbeute von 88%, einer sehr guten Regioselektivität (γ/α = 95:5) und einer Deuteriuminkorporation von 16% erhalten (Tabelle 4.1.2, Eintrag 1). Ein H_2/D_2-Gemisch von 50:50 lieferte **83** in 86% Ausbeute, mit ebenfalls sehr guter Regioselektivität (γ/α = 95:5) und einer Deuteriuminkorporation von 32% (Tabelle 4.1.2, Eintrag 2). Die Deuteriuminkorporation liegt damit in beiden Fällen unter dem prozentualen Anteil des D_2-Gases im verwendeten Gasgemisch. Somit reagiert H_2 schneller als D_2, was auf einen kinetischen Isotopeneffekt hindeutet. Der genaue Wert des kinetischen Isotopeneffektes konnte aufgrund zu geringer Datenlage nicht bestimmt werden. Als grobe Abschätzung scheint die Reaktion unter D_2-Atmosphäre um 20–30% langsamer zu verlaufen. Wichtig diesem Fall ist, dass vorgemischte Gasmischungen verwendet wurden. Bei direkter Mischung der Gase im Reaktionsautoklaven kommt es zur Sättigung der Reaktionslösung mit dem zuerst verwendeten Gas und damit zu einer starken Veränderung der Deuteriuminkorporation. Die Bildung von HD-Gas durch H/D-

Austausch konnte durch massenspektrometrische Analyse der Gasphase nach Beenden der Reaktion ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.1.2: Deuteriuminkorporation bei Verwendung eines H_2/D_2-Gemisches.



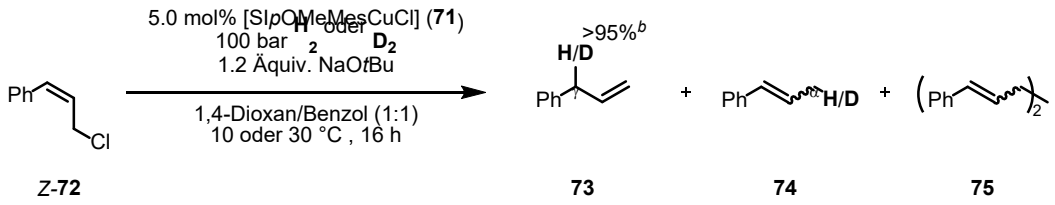
Eintrag	H_2/D_2	Ausbeute	γ/α[b]	D-Inkorporation[b]
1	80:20	88%	95:5	16%
2	50:50	86%	95:5	32%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.25 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch quantitative ^{1}H-NMR-Analyse.

Um den kinetischen Isotopeneffekt weiter zu untersuchen, wurde *Z*-Zimtchlorid (*Z*-**72**) sowohl bei 10 °C als auch bei 30 °C unter 100 bar H_2-Atmosphäre oder D_2-Atmosphäre umgesetzt (Tabelle 4.1.3). Bei der Verwendung von H_2 wurde bei beiden Temperaturen voller Umsatz und eine ähnliche Regioselektivität (Tabelle 4.1.3, Eintrag 1: **73**/**74**/**75** = 82:15:3, Eintrag 2: **73**/**74**/**75** = 85:10:5) beobachtet. Beim Wechsel zu D_2 wurde nur bei 30 °C vollständiger Umsatz erhalten, wobei mit einem Verhältnis von **73**/**74**/**75** = 78:12:10 zum einen die Regioselektivität sank, zum anderen stieg der Anteil des gebildeten Dimers **75** (Tabelle 4.1.3, Eintrag 3). Aufgrund des vollständigen Umsatzes lässt sich an dieser Stelle keine Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen und daher kein Rückschluss auf einen kinetischen Isotopeneffekt treffen. *Z*-Zimtchlorid (*Z*-**72**) unter D_2-Atmosphäre bei 10 °C lieferte hingegen einen geringeren Umsatz von 68% jedoch mit einer sehr hohen Selektivität von **73**/**74**/**75** = 95:4:1 (Tabelle 4.1.3, Eintrag 4). Der direkte Vergleich von Eintrag 2 und 4 zeigt das Vorliegen eines kinetischen Isotopeneffektes, da die Reaktion mit D_2 deutlich langsamer ablief, die Chemo- und Regioselektivität jedoch anstieg. Die Deuteriuminkorporation konnte aufgrund der Flüchtigkeit des Produkts **73** nur durch ^{1}H-NMR-Analyse der Reaktionsmischung in 1,4-Dioxan-d_8/C_6D_6 exemplarisch bei 30 °C und 100 bar D_2-Atmosphäre auf >95% bestimmt werden. Der kinetische Isotopeneffekt konnte nicht quantifiziert werden. Grund dafür ist, dass die Bestimmung der exakten Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund des Reaktionsaufbaus nicht möglich war. Eine Probenentnahme während der Reaktion aus einem Autoklav war ohne Abbruch der Reaktion nicht durchführbar. Eine Abschätzung des kinetischen Isotopeneffektes durch den Vergleich von Eintrag 2 und 4 ist ebenfalls nicht möglich, da dafür kein voller Umsatz vorliegen sollte. Deutlich wird anhand dieser Ergebnisse jedoch, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Übertragung eines H-Atoms beinhalten muss. Gut

möglich wäre für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt entweder die Spaltung von Diwasserstoff (BDE (H_2) = 104.2 kcal mol^{-1}, BDE (D_2) = 106.0 kcal mol^{-1})[70] oder die *syn*-Hydrocuprierung des Allylchlorids.

Tabelle 4.1.3: Untersuchungen zum Vorliegen eines kinetischen Isotopeneffekts.[a]



Z-**72** **73** **74** **75**

Eintrag	H_2 oder D_2	Temperatur	Umsatz	73/74/75	γ/α[b]
1	H_2	30 °C	100%	82:15:3	85:15
2	H_2	10 °C	100%	85:10:5	89:11
3	D_2	30 °C	100%	78:12:10	87:13
4	D_2	10 °C	68%	95:4:1	96:4

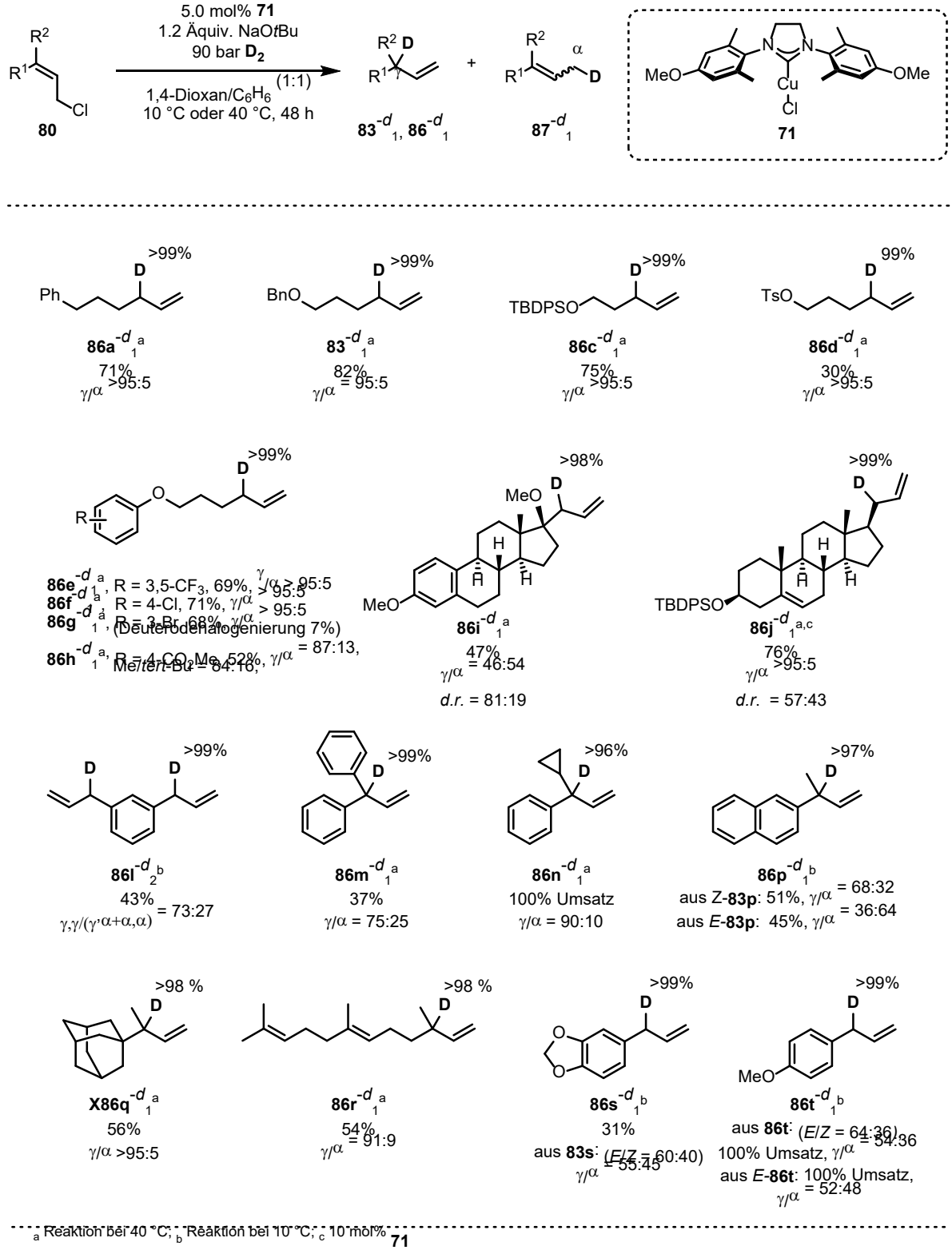
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Allylchlorid *Z*-**72** in 1.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Exemplarisch bestimmt durch quantitative ^{1}H-NMR-Analyse der Reaktionsmischung in 1,4-Dioxan-d_8/C_6D_6 bei 30 °C, 100 bar D_2.

4.1.4 Substratbreite der kupferkatalysierten allylischen Reduktion

Die dargestellten Allylchloride **80** wurden in der kupferkatalysierten allylischen Reduktion unter Verwendung von D_2 (90 bar) als Deuteridquelle mit 5.0 mol% [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) und 1.2 Äquiv. NaO*t*Bu bei 10 °C (Arylallylchloride) oder 30 °C (Alkylallylchloride) umgesetzt (Schema 4.1.8). In allen Fällen konnte voller Umsatz erreicht werden. Alkene **86a**,**c–h** konnten in exzellenten Regioselektivitäten (γ/α >95:5) und Deuteriuminkorporationen (>96%D) und guten Ausbeuten (68–82%) erhalten werden. Lediglich Tosylat **86d**, als Träger einer potenziellen Abgangsgruppe, wurde nur mit einer geringen Ausbeute (30%) erhalten. Die geringe Ausbeute kann durch einen direkten Hydridtransfer unter Abspaltung des Tosylats erklärten werden. Das so gebildete 1-Hexen konnte aufgrund seiner Flüchtigkeit nicht isoliert werden. Benzylether **83** konnte mit sehr guter Ausbeute von 82% isoliert werden. Dies unterstreicht nochmals die ausgezeichnete Chemoselektivität des Katalysators, da viele Übergangsmetalle Benzylether unter Wasserstoffatmosphäre spalten.[71] CF_3-, Chlor- oder Brom-substituierte Alkene **86e–g** konnten ebenfalls mit exzellenten Regioselektivitäten (γ/α >95:5) und guten Ausbeuten (68–71%) dargestellt werden, wobei nur im Falle des 3-Bromophenolethers **80g** geringe Mengen (7%) Deuterodehalogenierung beobachtet wurden.[72–74] Ester **86h** wurde mit moderater Ausbeute von 52% als Gemisch mit dem entsprechenden *tert*-Butylester (Me/*tert*-Butyl = 84:16) und guter Regioselektivität erhalten (γ/α = 87:13). Der *tert*-Butylester wird durch Umesterung mit dem vorhandenen Alkoxid

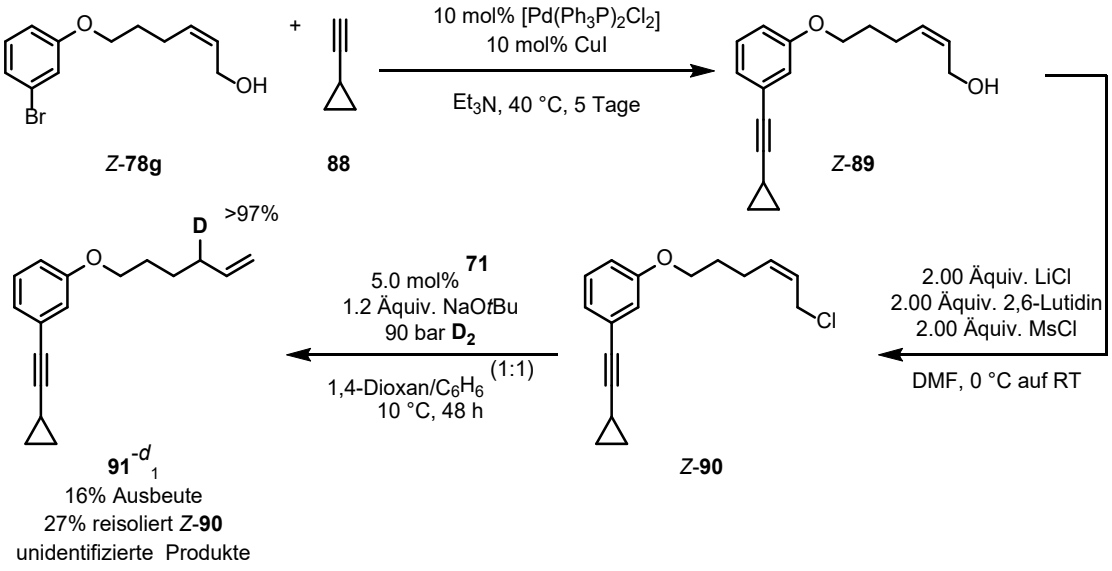
gebildet. Sterisch anspruchsvolle Verbindungen wie das Estronderivat **80i** und Pregnenolonderivat **80j** konnten ebenfalls erfolgreich monodeuteriert werden. Allerdings sank sowohl die Selektivität als auch die Ausbeute des Estronderivats **86i** (47%, γ/α = 46:54) im Vergleich zum Pregnenolonderivat **86j** (76%, γ/α >95:5). Grund hierfür könnte die Methoxygruppe in δ-Position im Estronderivat **80i** sein, die durch Koordination an den Kupferkatalysator die Substitution in α-Position fördert. Durch diese Koordination kann auch die substratkontrollierte Bildung eines Hauptdiastereomers (*d.r.* = 81:19) erklärt werden. Arylallylchloride lieferten tendenziell geringe Ausbeuten und Selektivitäten. Ein Grund hierfür könnte die nachträgliche Isomerisierung der erhaltenen Allylbenzolderivate sein, welche bereits in der Literatur beobachtet wurde.[57,75] So konnte Diallylchlorid **80l** mit einer moderaten Selektivität (γ,γ/(γ,α+α,α) = 72:37) und moderaten Ausbeute (43%) zum terminalen Alken **86l** umgesetzt werden. Diarylalken **86m** wurde mit geringer Ausbeute von 31% und moderater Selektivität (γ/α = 75:25) isoliert. Dieses Ergebnis ist trotz der geringen Ausbeute bemerkenswert, da Diarylsubstrate selten geeignete Elektrophile für eine übergangsmetallkatalysierte allylische Substitution darstellen.[76] Cyclopropylderivat **86n** konnte aufgrund seiner Flüchtigkeit nicht isoliert werden, wurde aber vollständig mit sehr guter Selektivität (γ/α = 90:10) umgesetzt. Dieses Ergebnis lässt auf einen polaren Mechanismus schließen, da keine radikalinduzierte Öffnung des Cyclopropanrings beobachtet wurde.[77] Sowohl *Z*-**80p** als auch *E*-**80p** wurden unter den Standardreaktionsbedingungen umgesetzt. Dabei wurde **86p** unter Verwendung von *Z*-**80p** in moderater Ausbeute und Selektivität (51%, γ/α = 68:32) erhalten, während der Einsatz von *E*-**80p** eine ebenfalls moderate Ausbeute (45%) aber eine umgekehrte Regioselektivität lieferte (γ/α = 36:64). Dieses Ergebnis zeigt nochmals den starken Einfluss der Doppelbindungskonfiguration auf die Selektivität des Produkts. Höher substituierte Alkylallylchloride wie **80q** und **80r** ließen sich in moderater Ausbeute (54–56%) aber sehr guten Selektivtäten zu den entsprechenden terminalen Alkenen **86q** (γ/α >95:5) und **86r** (γ/α = 91:9) umsetzen. Das terminale Alken **86r** stellt ein Beispiel für die mögliche Anwendung selektiver Deuterierung in biologisch relevanten Terpenen dar. Mit **86s** und **86t** konnten deuteriertes Safrol (31%, γ/α = 55:45) und deuteriertes Estragol (100% Umsatz, Produkt flüchtig, γ/α = 55:45) –zwei selektiv deuterierte Naturstoffe– erhalten werden. Elektronenreiche Arylallylchloride zeigten somit eine generell geringere Regioselektivität. Safrolderivat **86t** wurde als (*E*/*Z*)-Mischung (*E*/*Z* = 60:40) eingesetzt. Der hohe *E*-Anteil des Startmaterials kann ein möglicher Grund der geringen Selektivität sein. Zimtalkoholderviat **80t** wurde sowohl als (*E*/*Z*)-Mischung (*E*/*Z* = 64:35) als auch als reines *E*-Allylchlorid eingesetzt. Im Vergleich beider Ergebnisse zeigt sich, dass in diesem Fall eines elektronenreichen Substrats die Doppelbindungskonfiguration kaum Einfluss auf die Selektivität der Reaktion hat. Der große Anteil des α-Produktes und damit die geringe Regioselektivität könnte durch kupferkatalysierte Isomerisierung des Allylchlorids[78] und damit erhöhter Bildung von *E*-Allylchlorid vor der allylischen Reduktion erklärt werden. Wie in Abschnitt 2 gezeigt, führt der

Einsatz von *E*-Allylchloriden zu einer geringeren Regioselektivität, was auf einen unterschiedlichen Mechanismus von *E*- bzw. *Z*-Allylchlorid hindeutet. Weiterhin besteht die Möglichkeit einer basenkatalysierten Isomerisierung des terminalen Alkens.[57,75]



Schema 4.1.8: Darstellung deuteriummarkierter terminaler Alkene **86** durch kupferkatalysierte allylische Reduktion unter Verwendung von D_2.

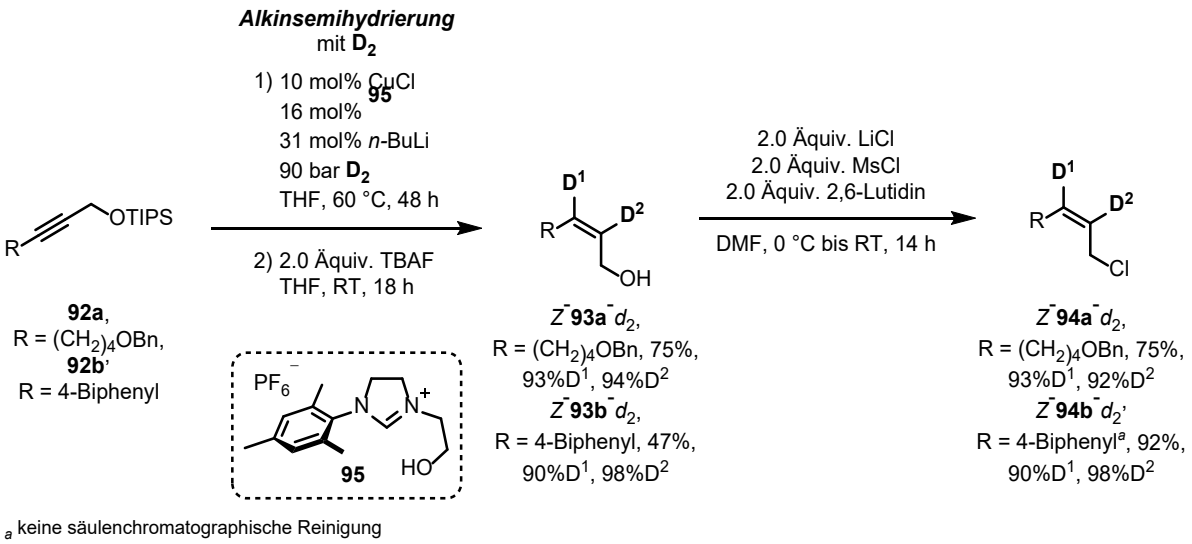
Im Anschluss wurde die Chemoselektivität des Katalysators hinsichtlich der Fähigkeit zur Alkinsemihydrierung untersucht. Dazu wurde Allylchlorid *Z*-**90** mit einer internen Dreifachbindung hergestellt. Allylchlorid *Z*-**90** konnte über 2 Stufen mit einer Ausbeute von insgesamt 40% erhalten werden (Schema 4.1.9). In der kupferkatalysierten allylischen Reduktion mit D_2 unter Standardbedingungen konnten 16% **91** und 27% *Z*-**90** isoliert werden. Aufgrund der sehr geringen Ausbeute sowie des Auftretens nicht identifizierbarer Nebenprodukte lässt sich eine zusätzliche Semihydrierung bzw. weitere Nebenreaktion nicht ausschließen. Mögliche Nebenreaktionen, neben der Semihydrierung des Alkins, wären eine *syn*-Hydrocuprierung und Ausbildung eines Vinylkupferkomplexes, welcher dann im Anschluss als Nucleophil das Allylchlorid angreift und es so entweder intramolekular zu einem Ringschluss oder intermolekular zur Bildung von Polymeren kommen könnte.



Schema 4.1.9: Untersuchungen zur Chemoselektivität.

4.1.5 Darstellung verschiedener Deuterierungsmuster

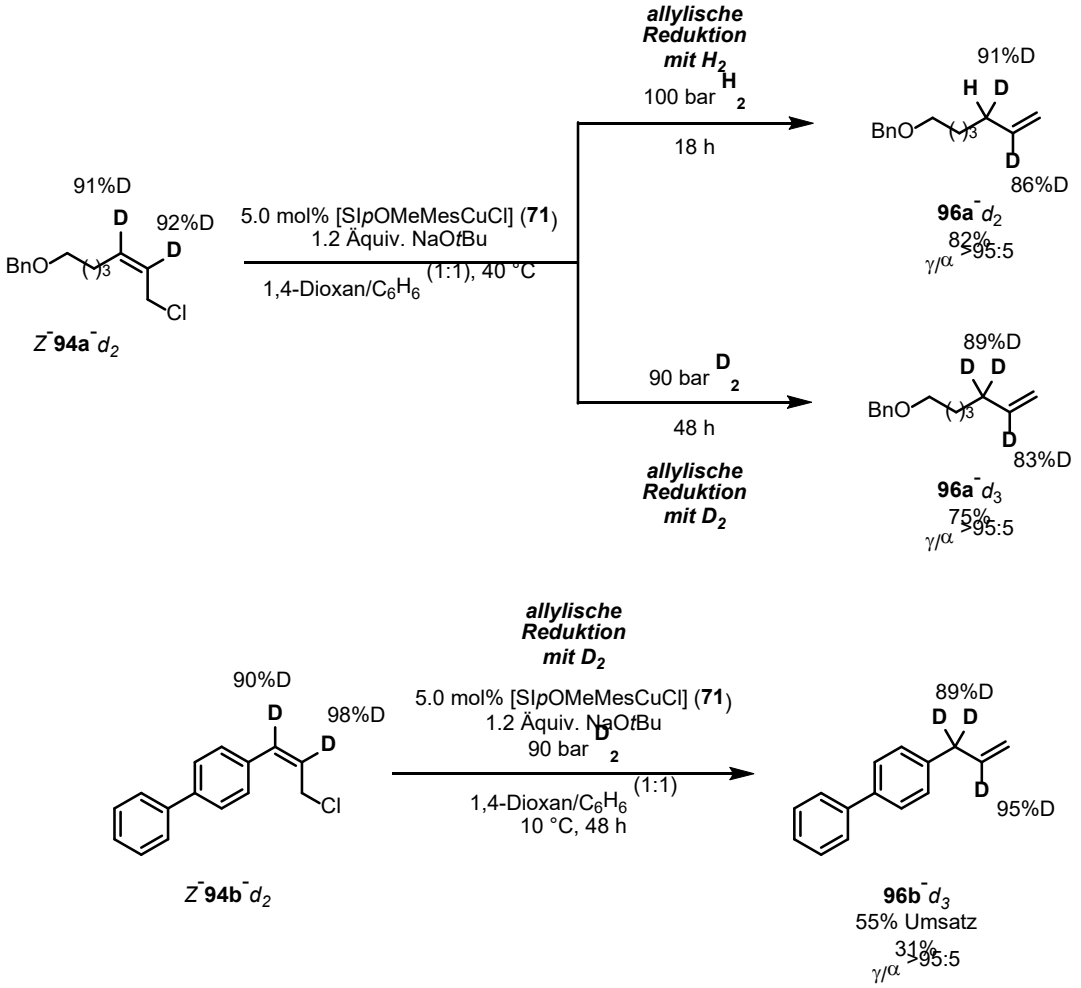
Im Weiteren sollten durch Kombination von kupferkatalysierter Semihydrierung und kupferkatalysierter allylischer Reduktion di- und trideuterierte terminale Alkene gebildet werden, die so durch katalytische Methoden bisher nicht dargestellt werden konnten.[79,80] Dafür wurden durch eine bereits im Arbeitskreis entwickelte kupferkatalysierte Semihydrierung mit anschließender Entschützung Silylether **92a** und **92b** mit moderaten und guten Ausbeuten (47%, 75%) und sehr guten Deuteriuminkorporationen zu den entsprechenden Allylalkoholen *Z*-**93a**-d_2 (93%D, 94%D) und *Z*-**93b**-d_2 (90%D, 98%D) reduziert.[51,52,72] Die anschließende Umsetzung zu den dideuterierten Allylchloriden verlief mit guten und sehr guten Ausbeuten (75–92%) und lieferte *Z*-**94a**-d_2 (93%D, 92%D) und *Z*-**94b**-d_2 (90%D, 98%D) ebenfalls mit hohen Deuteriuminkorporationen (Schema 4.1.10).



a keine säulenchromatographische Reinigung

Schema 4.1.10: Darstellung dideuterierter *Z*-Allylchloride **94** durch kupferkatalysierte Semihydrierung.

Das dideuterierte Alkylallylchlorid *Z*-**94a**-d_2 wurde im Anschluss sowohl mit H_2 als auch mit D_2 in der kupferkatalysierten allylischen Reduktion umgesetzt. So konnte unter H_2-Atmosphäre Alken **96a**-d_2 mit guter Ausbeute und hoher Deuteriuminkorporation und Regioselektivität (γ/α >95:5, 91%D, 86%D) dargestellt werden. Bei Verwendung von D_2-Gas wurde trideuteriertes Alken **96a**-d_3 ebenfalls mit sehr guter Ausbeute und Regioselektivität erhalten (75%, γ/α >95:5, 89%D, 83%D) (Schema 4.1.11). Dideuteriertes Arylallylchlorid *Z*-**94b**-d_2 wurde ebenfalls mit D_2 umgesetzt. In diesem Fall wurde nur ein Umsatz von 55% beobachtet. Alken **96b**-d_3 wurde mit 31% Ausbeute, aber sehr guter Regioselektivität (γ/α >95:5) und hoher Deuteriuminkorporation (>89%) erhalten. Ein Grund für den geringeren Umsatz könnte in der niedrigeren Temperatur von 10 °C liegen, welche standardmäßig für Arylallylchloride (anstelle von 30 °C bei Alkylallylchloriden) verwendet wurde. Weiterhin konnte das verwendete Allylchlorid *Z*-**94b**-d_2 aufgrund von Zersetzung nicht an Kieselgel gereinigt werden, sodass Verunreinigungen die katalytische Aktivität des Kupferkomplexes beeinträchtigt haben könnten. In allen drei Fällen konnten auf diese Weise selektiv ungewöhnliche Deuteriummuster aufgebaut werden. Dies zeigt nochmals den orthogonalen Ansatz der allylischen Reduktion (= Übertragung eines einzelnen Hydrids) im Vergleich zur klassischen Semihydrierung (= Übertragung zweier Wasserstoffatome oder Hydride) und veranschaulicht den Zugang zu selektiv deuterierten Verbindungen in Abhängigkeit des gewählten Gases, wie sie für mechanistische Untersuchungen oder Wirkstoffentwicklung benötigt werden.[59–61]



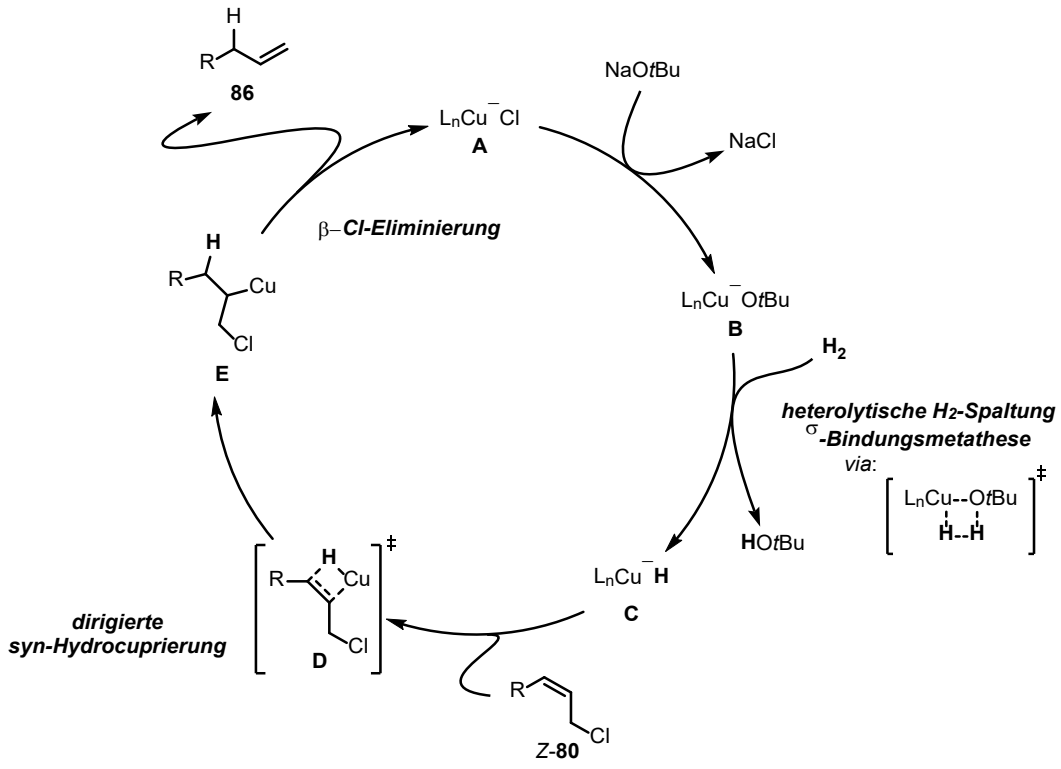
Schema 4.1.11: Darstellung di- und trideuterierter terminaler Alkene durch kupferkatalysierte allylische Reduktion unter Verwendung von H_2 oder D_2.

4.1.6 Mechanistische Betrachtung

Bisher konnte durch Verwendung von Deuterium zur Isotopenmarkierung gezeigt werden, dass das Kupferhydrid bzw. -deuterid aus dem entsprechenden Gas gebildet wird. Weiterhin konnte im Vergleich bei der Verwendung von Diwasserstoff und Deuterium ein kinetischer Isotopeneffekt beobachtet werden (Abschnitt 4.1.3). Die Doppelbindungskonfiguration scheint einen erheblichen Einfluss auf die Regioselektivität der Reaktion zu haben, da unter Verwendung von *Z*-Allylchloriden eine deutlich höhere Regioselektivität erzielt wurde (Abschnitt 2, Abschnitt 4.1.4).[57] Anhand dieser Ergebnisse soll ein Vorschlag zum Mechanismus der kupferkatalysierten H_2-vermittelten allylischen Reduktion formuliert werden (Schema 4.1.12).

Kupferchloridkomplex **A** bildet durch eine Salzmetathese mit NaO*t*Bu den aktiven Kupferalkoxidkomplex **B**.[30] Entlang der Cu–O-Bindung wird H_2 heterolytisch durch eine σ-Bindungsmetathese gespalten, was zur Ausbildung von *tert*-Butanol und Kupferhydridkomplex

C führt.[25,26] Da ein großer Einfluss der Doppelbindungskonfiguration des Allylchlorids vor allem auf die Regioselektivität der Reaktion beobachtet wurde,[57,81] wird davon ausgegangen, dass Allylchlorid *Z*-**80** in einer dirigierten *syn*-Hydrocuprierung mit Kupferhydrid **C** reagiert. Der gebildete Alkylkupferkomplex **E** reagiert dann in einer β-Chlorid-Eliminierung[82,83] unter Ausbildung des Produkts **86** und Regeneration des Katalysators **A**.

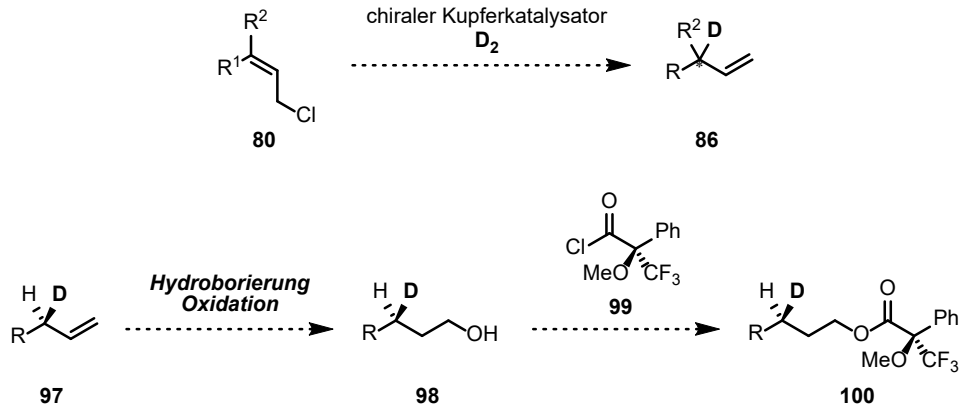


Schema 4.1.12: Vorgeschlagener Mechanismus der kupferkatalysierten H_2-vermittelten allylischen Reduktion von Allylchloriden.

4.1.7 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel wurde ausgehend von einer vorherigen Arbeit[57] die Weiterentwicklung der kupferkatalysierten H_2-vermittelten allylischen Reduktion beschrieben. Es wurden Untersuchungen zum Einfluss des H_2-Druckes sowie zur Deuteriuminkorporation durchgeführt. Es wurden verschiedene di- und trisubstituierte Allylchloride synthetisiert, welche in der allylischen Reduktion unter Verwendung von D_2 eingesetzt wurden. So konnten sowohl arylsubstituierte als auch alkylsubstituierte Alkene mit exzellenten Deuteriuminkorporationen dargestellt werden, wobei arylsubstituierte Alkene eine geringere Regioselektivität aufweisen. Durch Kombination von kupferkatalysierter Semihydrierung und allylischer Reduktion konnten selektiv bisher schwer zugängliche Deuterierungsmuster von terminalen Alkenen dargestellt werden. Durch den Einsatz von H_2 als Hydridquelle und trisubstituierten Allylchloriden konnte so eine atomökonomische[9] Alternative zur etablierten allylischen Substitution[84,85] entwickelt werden. Durch den Aufbau tertiärer Kohlenstoffatome während der Reaktion werden neue

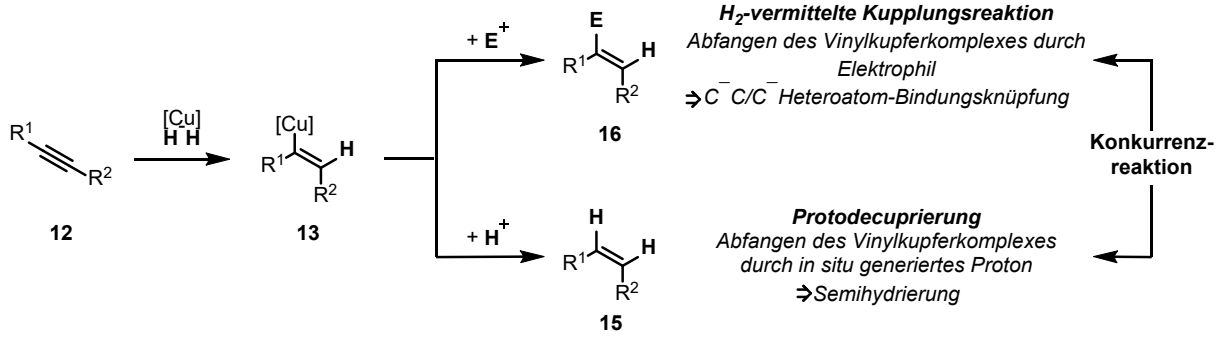
Stereozentren gebildet. Durch Verwendung eines geeigneten chiralen Liganden erscheint daher eine asymmetrische Variante der kupferkatalysierten allylischen Reduktion prinzipiell möglich und könnte in einer weiteren Forschungsarbeit näher untersucht werden (Schema 4.1.13, oben). Weiterhin wird auch bei dem hier untersuchten Aufbau einer Methylengruppe bei Verwendung von Deuterium ebenfalls ein Stereozentrum gebildet (eine „chirale Methylengruppe“).[86] Da sich ein Deuterium- und Wasserstoffatom sehr ähneln, wird somit ein cryptochirales,[87] also ein optisch inaktives, Produkt gebildet (Schema 4.1.13, unten). Eine Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses durch HPLC-Analyse ist daher ebenfalls nicht möglich. Um trotzdem den Enantiomerenüberschuss zu bestimmen, könnte das terminale Alken mit chiralen Derivatisierungsreagenzien umgesetzt und der Enantiomerenüberschuss durch ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt werden.[88] Ein Beispiel hierfür ist die Bildung des Mosher-Esters **100**.[89] Dieser könnte durch Hydroborierung, anschließender Oxidation und Veresterung mit dem enantiomerenreinen Säurechlorid **99** dargestellt werden. Als Produkt läge dann ein Gemisch beider Diastereomere vor, wodurch ein doppelter Signalsatz im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erwarten wäre. Durch Integration der Signale der verschiedenen Diastereomere könnte dann der Enantiomerenüberschuss bestimmt werden. Diese Methode wurde bereits in der Literatur zur Bestimmung des Enantiomerenüberschuss bei weiter entfernten Stereozentren (γ–ε-Position) verwendet.[90]



Schema 4.1.13: Mögliche asymmetrische Variante der kupferkatalysierten allylischen Reduktion und Bestimmung der Enantioselektivität.

4.2 Kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktionen

In Abschnitt 4.1 konnte gezeigt werden, dass die katalytische Herstellung und Übertragung eines Hydrids ohne gleichzeitige Übertragung des Protons aus H_2 möglich ist. Dieses selektiv generierte Kupferhydrid soll für eine neue C–C/C–Heteroatom-Bindungsknüpfung verwendet werden. Dafür soll, wie in Abschnitt 1.3 bereits diskutiert, zunächst eine *syn*-Hydrocuprierung eines Alkins stattfinden. Der gebildete Vinylkupferkomplex **13** soll nicht wie in einer Semihydrierung mit einem formalen Proton reagieren und das entsprechende Alken **15** bilden. Stattdessen soll der Vinylkupferkomplex **13** mit einem Elektrophil abgefangen werden, um so eine neue C–C- oder C–Heteroatombindung zu knüpfen und damit hydrofunktionalisierte Alkene **16** zu erhalten (Schema 4.2.1). Die Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen, welche von den beiden genannten Konkurrenzreaktionen die Kupplungsreaktion bevorzugt und mögliche Regioselektivitäten kontrolliert, ist die Hauptherausforderung der gewünschten Reaktion sowie der vorliegenden Arbeit. Die Ergebnisse werden im folgenden Kapitel zusammengefasst.

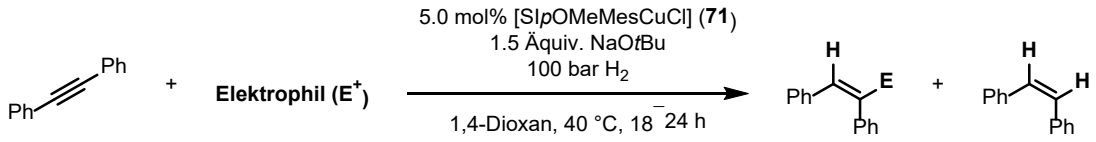


Schema 4.2.1: Allgemeines Schema der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion und ihre Herausforderungen.

4.2.1 Identifikation geeigneter Elektrophile für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Hydrofunktionalisierungsreaktion

Zunächst sollte für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion ein geeignetes Elektrophil gefunden werden, welches mit dem durch *syn*-Hydrocuprierung gebildetem Vinylkupferkomplex **13** reagiert (Schema 4.2.2). Dazu wurde Tolan (**101**) mit verschiedenen Elektrophilen, Kupferkomplex **71**, NaO*t*Bu als Additiv und 100 bar H_2-Atmosphäre umgesetzt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend mittels GC-, GC/MS- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse untersucht. 1,1,2-Tribrom-1,2,2-trichloroethan (**105**), welches in Hydrobromierungsreaktionen eingesetzt wird,[41,44,91] führte unter den verwendeten Bedingungen zu keinem Umsatz. Bei Verwendung von Carbonyl-basierten Elektrophilen **103**–**104** konnte weder eine 1,4- noch eine

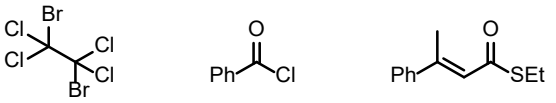
1,2-Addition, noch der Umsatz von Tolan (**101**) beobachtet werden. Der Einsatz von Carbonyl-basierten Elektrophilen **105**–**109** lieferten hingegen Umsatz des Tolans (**101**). Es konnte die Reduktion des ungesättigten Esters **107**, sowie die Bildung von *Z*-Stilben (**119**) beobachtet werden. Dies zeigt, dass der Katalysator aktiv war und Kupferhydrid gebildet wurde, jedoch nicht zur gewünschten Kupplungsreaktion führte. Bei Verwendung von Donor-Akzeptor-Cyclopropanen, welche in Reaktionen mit Kohlenstoffnucleophilen eingesetzt werden können,[92] konnte beim Einsatz von **110** keine Kupplung beobachtet werden. Donor-Akzeptor-Cyclopropan **112** zeigte 69% Umsatz und Spuren des gewünschten Kupplungsproduktes. Beim Einsatz von Aminierungsreagenz **111**[19e,93] konnte nur die Bildung von Z-Stilben (**119**), jedoch ebenfalls kein Kupplungsprodukt detektiert werden. Weiterhin wurde das Aminierungsreagenz **111** ebenfalls komplett umgesetzt und die Bildung von *N*-Benzyl-1-phenylmethanimin beobachtet. Die Bildung von *Z*-Stilben (**119**) zeigt aber wieder die Aktivität des Katalysators und Bildung des Kupferhydrids an. Verwendung von Halogenalkan **113** und **114** als Elektrophil führte hauptsächlich ebenfalls zur Bildung von *Z*-Stilben (**119**). Allerdings konnten in beiden Fällen Spuren eines Kupplungsproduktes, sowie Homokupplung des Tolans (**101**) detektiert werden. Allylbromid **115** ergibt ebenfalls Spuren des Kupplungsproduktes, während die Verwendung von Allylchlorid **116** vollen Umsatz lieferte, und unabhängig von der der Konfiguration der Doppelbindung eine gute Chemoselektivität zum Kupplungsprodukt aufwies. Beim Einsatz von 3,3-disubstitutiertem Allylchlorid **117** konnte ebenfalls das Kupplungsprodukt als Hauptprodukt identifiziert werden. In beiden Fällen wurde die Bildung von *Z*-Stilben (**119**) als Nebenprodukt beobachtet. Die beiden letzten Ergebnisse zeigen, dass Allylchloride für die gewünschte Kupplungsreaktion geeignete Elektrophile darstellen. Insgesamt zeigte sich, dass in vielen Fällen die Wasserstoffaktivierung und damit die Bildung eines Kupferhydrids stattfand, das entstandene Vinylkupferintermediat aber nur mit wenigen Elektrophilen in einer Kupplungsreaktion reagierte. Stattdessen erfolgte oft eine Protodecuprierung, die zur Bildung des *Z*-Stilben (**119**) führte. Das gebildete Protonäquivalent reagiert folglich schneller als Elektrophil als die eingesetzten Elektrophile. Durch die guten Ergebnisse in den Orientierungsversuchen unter Verwendung von Allylelektrophilen wurden diese im weiteren Verlauf dieser Arbeit tiefergehend untersucht.



101 | **102** – **117** 1.5 Äquiv. | **118**[a] | **119**

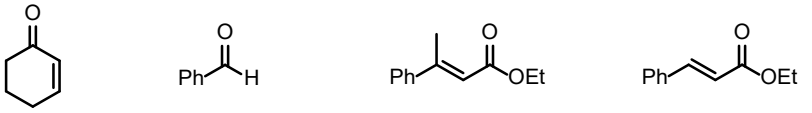
Elektrophil (E^+):

- ***keine Reaktion***



102 0% Umsatz | **103** 0% Umsatz | **104** 0% Umsatz

- ***aktiver Katalysator -> nur Semihydrierung***

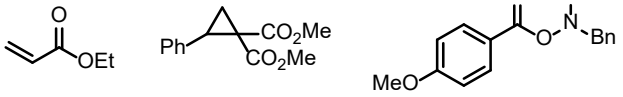


105 100% Umsatz, 100% *Z*-Stilben

106 93% Umsatz, 100% *Z*-Stilben, Benzylalkohl, Benzylbenzoat

107 100% Umsatz, 100% *Z*-Stilben, gesättigter Et/*t*Bu-Ester (3:2)

108[b] 39% Umsatz, 100% *Z*-Stilben, Dimer Et/Et-Ester, Dimer Et/*t*Bu-Ester



109 50% Umsatz, 100% *Z*-Stilben

110 23% Umsatz, 100% *Z*-Stilben, *t*Bu-Ester

111 77% Umsatz, 100% *Z*-Stilben, 100% Umsatz des Aminierungsreagenz

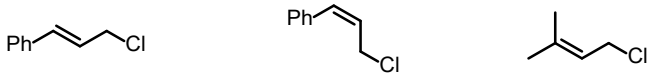
- ***Kupplungsprodukt beobachtet***

112 69% Umsatz, 88% *Z*-Stilben, 5% Homokupplung Tolan, 7% vier Kupplungsisomere

113 90% Umsatz, 75% *Z*-Stilben, 2% *E*-Stilben, 13% Kupplungsisomer, 11% Homokupplung Tolan

114 32% Umsatz, 88% *Z*-Stilben, 3% Kupplungsprodukt, 9% Homokupplung Tolan

115 72% Umsatz, 92% *Z*-Stilben, 8% Kupplungsprodukte



***E*-116** 100% Umsatz, 9% *Z*-Stilben, 79% 1,4-Dien, 12% Kupplungsisomere

***Z*-116** 100% Umsatz, 11% *Z*-Stilben, 75% 1,4-Dien, 14% Kupplungsisomere

117 100% Umsatz, 31% *Z*-Stilben, 69% Kupplung (γ/α = 4:1)

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [b] bei RT.

Schema 4.2.2: Verschiedene Elektrophile (E^+) in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

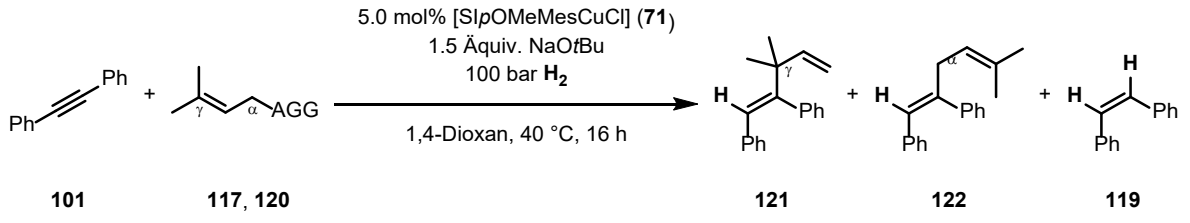
4.2.2 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Reaktionsparameter

Die bisherigen Untersuchungen von verschiedenen Elektrophilen zeigten, dass sich Allylchloride als Elektrophile eignen. Daher wurde im Folgenden die Bedeutung der Abgangsgruppe von Allylverbindungen auf die Reaktion untersucht. Weiterhin sollte der Einfluss der Konzentration, des Katalysators, der Base sowie des H_2-Drucks, des Lösungsmittels und der Temperatur untersucht werden.

4.2.2.1 Untersuchungen zum Einfluss der Abgangsgruppe

In allylischen Substitutionen wurde oftmals ein großer Einfluss der Abgangsgruppe auf die Regioselektivität beobachtet.[84,85] Daher wurde für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion ebenfalls die Bedeutung der Abgangsgruppe anhand des Prenylelektrophils (**117** oder **120**) untersucht (Tabelle 4.2.1). Dabei zeigt das Phosphonat **120a** keinen Umsatz (Tabelle 4.2.1, Eintrag 1). Die Verwendung von Carbonat **120b**, Trichloracetimidat **120c** und Acetat **120d** lieferte guten bis vollen Umsatz, jedoch wurde hauptsächlich *Z*-Stilben (**119**) gebildet (Tabelle 4.2.1, Eintrag 2–4). Dies zeigt aktiven Katalysator und die Bildung von Kupferhydrid. Allerdings scheinen die Elektrophile zu langsam zu reagieren, sodass es hauptsächlich zur Protodecuprierung und Ausbildung von Alken **119** kommt. Eine weitere Möglichkeit ist die Zersetzung der Allylsubstrate unter den Reaktionsbedingungen, sodass kein Kupplungspartner mehr zu Verfügung steht.[57] Die Reaktion zeigte unter Verwendung von Prenylchlorid (**117**) ebenfalls vollen Umsatz, wobei die Chemoselektivität von Kupplung und Semihydrierung mit 69:31 deutlich auf der Seite des gewünschten Kupplungsproduktes **121** lag und mit einem γ/α-Verhältnis von 83:17 mit hoher Regioselektivität das terminale Alken **121** gebildet wurde (Tabelle 4.2.1, Eintrag 5). Aufgrund dieser Ergebnisse wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Allylchloride als Elektrophile tiefer untersucht.

Tabelle 4.2.1: Vergleich der Abgangsgruppen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion.[a]



Eintrag	Abgangsgruppe (AGG)	Umsatz[b]	121/122/119[b]	γ/α[b]
1	$OP(O)(OEt)_2$ (**120a**)	0%	-	-
2	OC(O)OMe (**120b**)	82%	0:0:100	-
3	$OCNHCCl_3$ (**120c**)	100%	8:15:78	35:65

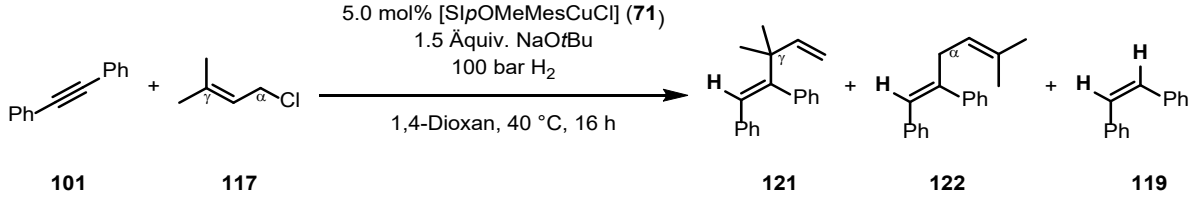
Eintrag	Abgangsgruppe (AGG)	Umsatz[b]	121/122/119[b]	γ/α[b]
4	OAc (**120d**)	100%	0:0:100	-
5	Cl (**117**)	100%	57:12:31	83:17

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Elektrophil **117** oder **120** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

4.2.2.2 Untersuchungen zum Einfluss der Konzentration

Weiterhin wurde der Einfluss der Konzentration beider Kupplungspartner auf die jeweiligen Selektivitäten untersucht. Bei Verwendung von 1.5 Äquiv. des Allylchlorids **117** wurden ähnliche Chemo- sowie Regioselektivitäten erhalten (Tabelle 4.2.2, Eintrag 1–4). Ein Konzentrationseffekt auf die verschiedenen Selektivitäten kann somit ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.2.2: Einfluss der Konzentration des Alkins in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



Eintrag	Umsatz[b]	Konzentration	121/122/119[b]	γ/α[b]
1	100%	0.20M	52:14:34	78:22
2	100%	0.10M	56:14:30	80:20
3	100%	0.05M	60:14:26	81:19
4	100%	0.03M	57:13:30	76:24

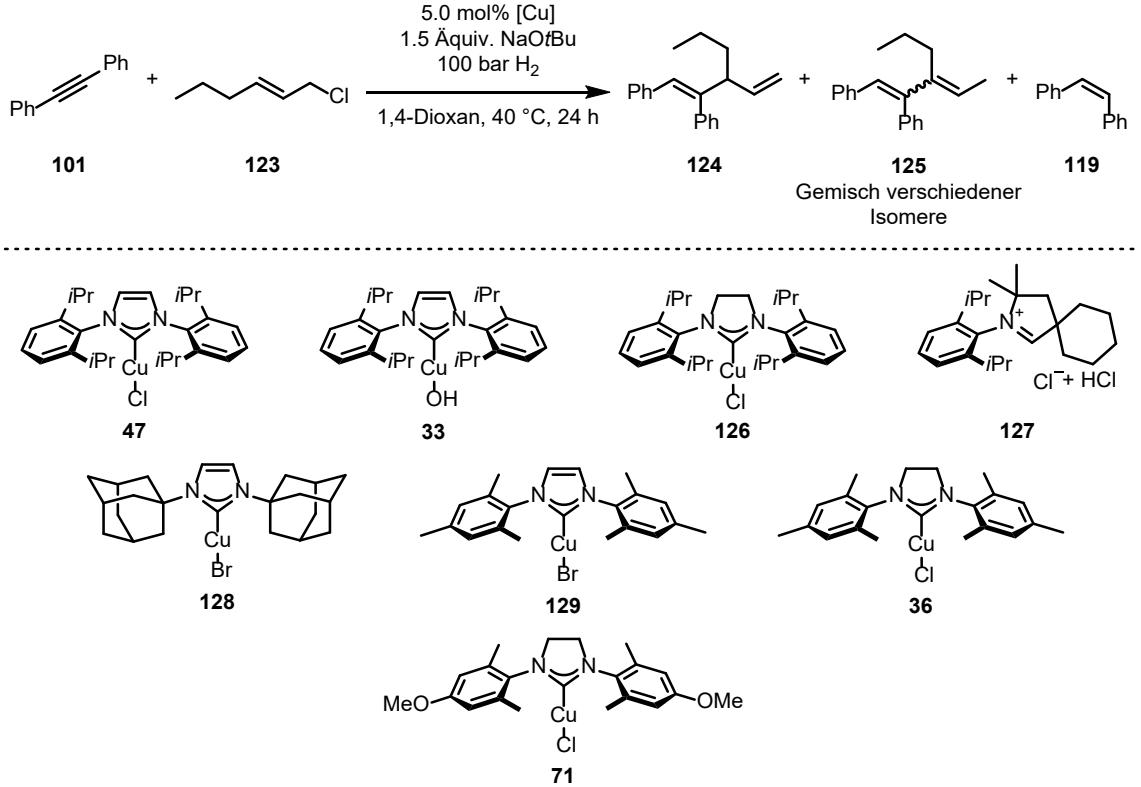
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Allylchlorid **117** in 0.5 mL, 1.0 mL, 2.0 mL oder 3.0 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

4.2.2.3 Untersuchungen zum Einfluss des Katalysators

Weiterhin wurde untersucht, welche Kupfer-NHC-Katalysatoren für die H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion geeignet sind (Tabelle 4.2.3). Aufgrund der besseren Regioselektivität zugunsten des formalen S_N2'-Produktes der reduktiven Kupplung wurde anstelle von 1-Chlor-3-methylbut-2-en (**117**) *E*-1-Chlorhex-2-en (**123**) verwendet (vgl. Tabelle 4.2.2, Eintrag 2 und Tabelle 4.2.3, Eintrag 8). Dabei zeigte sich, dass *iso*-Propyl-substituierte Katalysatoren keinen bis sehr geringen Umsatz lieferten (Tabelle 4.2.3, Eintrag 1–3) und sich daher nicht als

Katalysatoren für die gewünschte Reaktion eignen. Die Verwendung eines *in situ* dargestellten Katalysators aus CuCl und des cyclischen Alkylaminocarben-Vorläufers (CAAC) **127** führte mit *Z*-(((6-Chlorpent-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (**80b**) als Elektrophil ebenfalls zu keinem Umsatz (Tabelle 4.2.3, Eintrag 4). [IAdCuBr] (**128**) und [IMesCuBr] (**129**) lieferten moderaten Umsatz (60 bzw. 66%) mit guten Selektivitäten (**124**/**125**/**119** = 83:11:6 und **124**/**125**/**119** = 96:4:0, Tabelle 4.2.3, Eintrag 5–6). Bei Verwendung von [SIMesCuCl] (**36**) sowie [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) konnte vollständiger bzw. nahezu vollständiger Umsatz erhalten werden, wobei die Chemo- und Regioselektivität bei Verwendung von [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) leicht besser ausfiel (**124**/**125**/**119** = 91:3:6, Tabelle 4.2.3, Eintrag 7–8). Dabei zeigt sich keine klare Korrelation der Reaktivität, der Chemo- und Regioselektivität mit dem sterischen Anspruch (percent buried volume = % V_{bur}). Auch anhand elektronischer Effekte, bestimmt durch den Tolman elektronischen Parameter (TEP),[94,95] konnten kein Trend beobachtet werden. Allerdings scheinen *N*-Arylsubstituenten vorteilhaft zu sein (vgl. Tabelle 4.2.3, Eintrag 5 und 7–8). Weiterhin wird ein Einfluss der *para*-Substitution des Arylsubstituenten deutlich, welcher die elektronischen Eigenschaften des *ipso*-Kohlenstoffatoms verändert. Das *ipso*-Kohlenstoffatom ist bekannt raumübergreifend mit dem Metallzentrum zu interagieren, was den Einfluss der *para*-Substitution des Arylsubstituenten erklären könnte.[34,96] Aufgrund der erhöhten Chemo- sowie Regioselektivität wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) als Katalysator verwendet.

Tabelle 4.2.3: Einfluss des verwendeten Katalysators in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



Eintrag	[Cu]	Umsatz[b]	%V_{bur} [97]	TEP[98]	124/125/119[b]
1	[IPrCuCl] (**47**)	6%	33.6	2051.5 cm^{-1}	-
2	[IPrCuOH] (**33**)	4%	33.6	2051.5 cm^{-1}	-
3	[SIPrCuCl] (**126**)	0%	35.7	2052.2 cm^{-1}	-
4[c]	CAAC-Vorläufer[d] (**127**)	0%	-	-	-
5	[IAdCuBr] (**128**)	60%	36.6	2049.6 cm^{-1}	83:11:6
6	[IMesCuBr] (**129**)	66%	31.6	2050.7 cm^{-1}	96:4:0
7	[SIMesCuCl] (**36**)	100%	32.7	2051.5 cm^{-1}	89:3:8
8	[SI*p*OMeMesCuCl] (**71**)	100% (87%)[e]	-	-	91:3:6

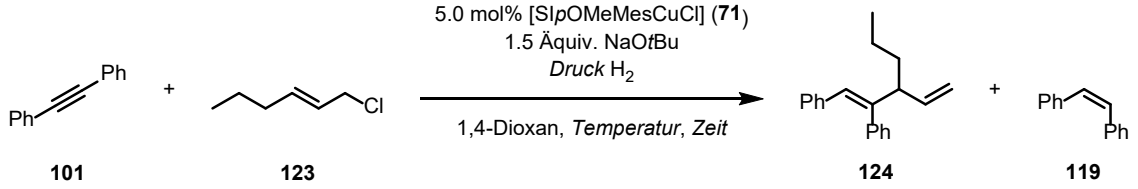
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [c] *Z*-(((6-Chlorpent-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (**80b**) anstelle von Allylchldorid **123** wurde verwendet; [d] 2-(2,6-Diisopropylphenyl)-3,3-dimethyl-2-azaspiro[4.5]dec-1-en-2-ium-hydrogen-dichlorid (**127**, 12 mol%), CuCl (10 mol%), [e] isolierte Ausbeute.

4.2.2.4 Untersuchungen zum Einfluss des H_2-Drucks, der Temperatur und der Zeit

Im weiteren Verlauf wurde die Reaktivität sowie die Chemoselektivität des Katalysators in Abhängigkeit des verwendeten H_2-Drucks untersucht (Tabelle 4.2.4). Unter 100 bar H_2-Atmosphäre konnte voller Umsatz beobachtet werden, wobei eine Verringerung der Temperatur eine leichte Steigerung der Chemoselektivität zur Folge hatte (Tabelle 4.2.4, Eintrag 1–2). Die Verwendung der doppelten Menge Allylchlorid **123** führte zu deutlich geringerem Umsatz von 36%, jedoch mit gleichbleibender Chemoselektivität (**124**/**119** = 96:4, Tabelle 4.2.4, Eintrag 3). Verringerung des H_2-Drucks von 80 bar auf 20 bar und 5 bar führte zu geringerem Umsatz, welcher durch Erhöhung der Temperatur, sowie längere Reaktionszeiten wieder erhöht werden konnte (Tabelle 4.2.4, Eintrag 4–8, 10 und 11). Als genereller Trend ist zu beobachten, dass der Umsatz negativ mit der Chemoselektivität korreliert. Je höher der Umsatz, desto geringer ist die Chemoselektivität. Dies lässt sich durch den, in einer Nebenreaktion stattfindenden, direkten Hydridtransfer auf das Allylchlorid (= allylische Reduktion) erklären. Je weiter der Reaktionsverlauf, desto mehr Allylchlorid wurde bereits verbraucht. Dies bedeutet, am Ende der Reaktion ist die Konzentration des Allylchlorids sehr gering. Der durch *syn*-Hydrocuprierung gebildete Vinylkupferkomplex reagiert dementsprechend seltener mit dem Allylchlorid in einer Kupplungsreaktion. Stattdessen wird durch Protodecuprierung das entsprechende Alken **119** gebildet und die Chemoselektivität der Reaktion sinkt. Weiterhin zeigen die Ergebnisse, dass der Katalysator auch bei geringem H_2-Druck von bis zu 5 bar noch eine geringe Aktivität aufweist, die Reaktivität und damit der Umsatz aber mit Erhöhen des H_2-Drucks ebenfalls steigt. Erhöhung der verwendeten

Allylchloridmenge führte in allen Fällen zur Verringerung des Umsatzes aber sehr guter Chemoselektivität (Tabelle 4.2.4, Eintrag 3, 9 und 12). Dies ist ebenfalls durch die allylische Reduktion als Nebenreaktion zu erklären. Durch die große Konzentration an Allylchlorid reagiert der Kupferhydridkomplex häufiger direkt mit dem Allylchlorid, sodass es seltener zur *syn*-Hydrocuprierung des Alkins **101** und damit auch seltener zur Ausbildung des 1,4-Diens **124** kommt. Bei 1 bar H_2-Atmosphäre wurden 5.0 mol% 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan zur initialen Kupferhydridbildung zugesetzt, es konnte jedoch nur katalytischer Umsatz beobachtet werden (Tabelle 4.2.4, Eintrag 13). Dies zeigt, dass es nicht ausreicht, einmalig ein Kupferhydrid zu generieren, welches im Katalysecyclus regeneriert wird. Im Laufe dieser Optimierung wurde außerdem deutlich, dass die Reaktivität und Chemoselektivität sehr stark von der Qualität des verwendeten Allylchlorids abhängt. Allylchlorid **123** zersetzte sich nach mehreren Wochen und führte dann zu einem starken Einbruch des Umsatzes und der Chemoselektivität. Um für verschiedene Substrate vollen Umsatz zu generieren, wurde die Reaktion im weiteren Verlauf unter 80–100 bar H_2-Atmosphäre durchgeführt.

Tabelle 4.2.4: Einfluss des H_2-Drucks und der Temperatur in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



Eintrag	H_2-Druck	Temperatur	Zeit	Umsatz[b]	124/119[b]
1	100 bar	40 °C	16 h	100% (87%)[e]	90:10
2	100 bar	RT	16 h	100%	95:5
3[c]	100 bar	RT	16 h	36%	96:4
4	80 bar	RT	16 h	67%	85:15
5	80 bar	RT	24 h	100%	90:10
6	20 bar	RT	16 h	49%	97:3
7	20 bar	40 °C	16 h	78%	86:14
8	20 bar	RT	64 h	82%	90:10
9[c]	20 bar	RT	64 h	31%	97:3
10	10 bar	RT	16 h	41%	98:2
11	5 bar	RT	46 h	28%	98:2
12[c]	5 bar	RT	16 h	18%	97:3

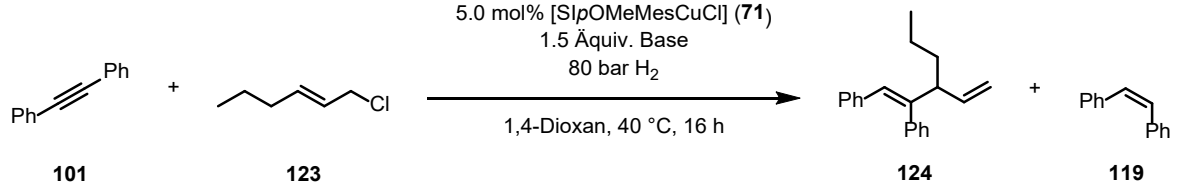
Eintrag	H_2-Druck	Temperatur	Zeit	Umsatz[b]	124/119[b]
13[d]	1 bar	RT	16 h	<5%	-

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [c] 3.0 Äquiv. Allylchlorid **123**; [d] 5.0 mol% 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxan; [e] isolierte Ausbeute in Klammern.

4.2.2.5 Einfluss der Base auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion

Bei Untersuchungen zum Einfluss der verwendeten Base zeigte sich, dass unter Verwendung von KHMDS keine Reaktion stattfand (Tabelle 4.2.5, Eintrag 1). Grund hierfür könnte sein, dass es durch die fehlende Cu–O-Bindung nicht zur heterolytischen Aktivierung[25] von Diwasserstoff und damit nicht zur Ausbildung eines Kupferhydrids kommt. Im Vergleich verschiedener Alkoxidbasen zeigte sich, dass Lithiummethanolat zu keinem Umsatz führte, während Natriummethanolat einen moderaten Umsatz von 46% (**124**/**119** = 97:3, Tabelle 4.2.5, Eintrag 2 und 3) aufwies. Kalium-*tert*-butanolat lieferte ebenfalls nur einen moderaten Umsatz (47%, **124**/**119** = 97:3, Tabelle 4.2.5, Eintrag 4). Die Verwendung von Natrium-*tert*-butanolat führte zu vollem Umsatz mit leicht reduzierter Chemoselektivität (**124**/**119** = 90:10, Tabelle 4.2.5, Eintrag 5). Diese Ergebnisse zeigen, dass neben dem verwendeten Alkoholat das Kation ebenfalls einen sehr starken Einfluss auf die Reaktivität des Katalysators hat. Dies wurde bereits in vorrangegangen Arbeiten beobachtet.[57,99,100]

Tabelle 4.2.5: Einfluss der Base auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.[a]



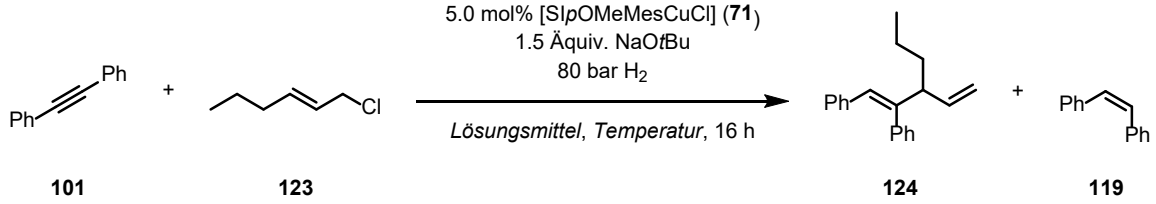
Eintrag	Base	Umsatz[b]	124/119[b]
1	KHMDS	0%	-
2	LiOMe	0%	-
3	NaOMe	46%	97:3
4	KO*t*Bu	47%	97:3
5	NaO*t*Bu	100%	90:10

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

4.2.2.6 Einfluss des Lösungsmittels und der Temperatur auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion

Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels zeigten, dass sowohl unpolare, chlorierte und aprotisch polare Lösungsmittel zu sehr geringem bzw. keinem Umsatz führten. (Tabelle 4.2.6, Eintrag 1–4). Mit Ausnahme von Et_2O (10% Umsatz) führte die Verwendung von Ethern bei RT und 30 °C zu einer Steigerung des Umsatzes bei konstant guter Chemoselektivität (**124**/**119** >90:10, Tabelle 4.2.6, Eintrag 7–10). Die Verwendung eines 1:1 Lösungsmittelgemisches aus 1,4-Dioxan und Toluol führte zu einem leicht geringeren Umsatz als die alleinige Verwendung von 1,4-Dioxan (Tabelle 4.2.6, Eintrag 11). Absenken der Temperatur auf 0 °C (in THF und 1,4-Dioxan/Toluol = 1:1) führte zu einem deutlichen Rückgang der Katalysatoraktivität und zu einem Umsatz von 11–15% (Tabelle 4.2.6, Eintrag 12–13). Diese Ergebnisse zeigen, dass das Katalysatorsystem in cyclischen Ethern als Lösungsmittel aktiv ist, sowie durch Temperaturabsenkung nahezu inaktiviert werden kann. Ein Grund für die Eignung von Ether könnte in den koordinierenden Eigenschaften und damit der Stabilisierung von Intermediaten liegen. Die Zugabe von katalytischen Mengen Wasser führt zu einem drastischen Rückgang der Reaktivität (9% Umsatz), während die Katalysatoraktivierung an Luft zu einer vollständigen Deaktivierung des Katalysators führt (Tabelle 4.2.6, Eintrag 14–15). Aus diesen Gründen ist es nötig sowohl mit getrockneten Lösungsmitteln als auch unter Luftausschluss zu arbeiten.

Tabelle 4.2.6: Einfluss des Lösungsmittels sowie der Temperatur in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



101 **123** **124** **119**

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Umsatz[b]	124/119[b]
1	Toluol	30 °C	6%	-
2	*n*-Hexan	RT	-	-
3	CH_2Cl_2	RT	7%	-
4	Chlorbenzol	30 °C	5%	-
5	DMF	30 °C	18%	48:42
6	DMSO	30 °C	-	-
7	1,4-Dioxan	30 °C	100%	90:10
9	Et_2O	RT	10%	-

Eintrag	Lösungsmittel	Temperatur	Umsatz[b]	124/119[b]
10	THF	RT	85%	91:9
11	Toluol/1,4-Dioxan (1:1)	RT	60%	93:7
12	Toluol/1,4-Dioxan (1:1)	0 °C	17%	>99:1
13	THF	0 °C	11%	>99:1
14[c]	1,4-Dioxan/5 mol% H_2O	40 °C	9%	>99:1
15[d]	1,4-Dioxan	40 °C	0%	-

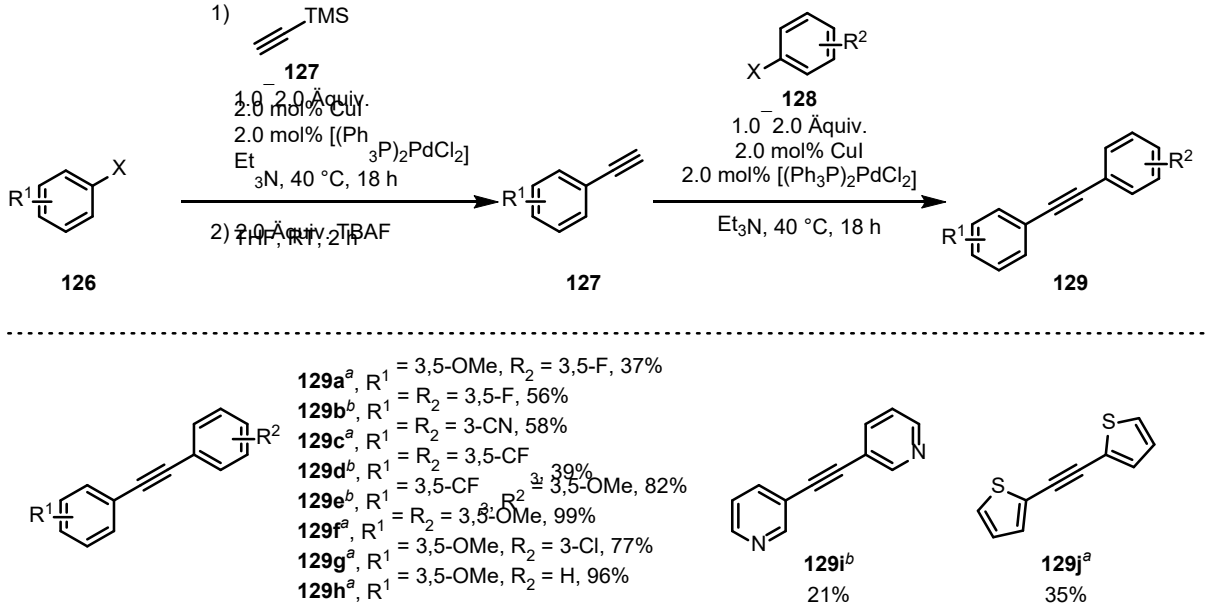
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Tolan (**101**) und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [c] Verwendung von *Z*-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (**80b**) als Allylchlorid; [d] Aktivierung des Katalysators unter Luftatmosphäre.

4.2.3 Erste Untersuchungen zur Toleranz funktioneller Gruppen

Im Folgenden werden orientierende Untersuchungen zur Toleranz funktioneller Gruppen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion diskutiert. Dazu wurden verschiedene Aryl,Aryl-Alkine synthetisiert und unter Verwendung der bisher optimierten Bedingungen umgesetzt.

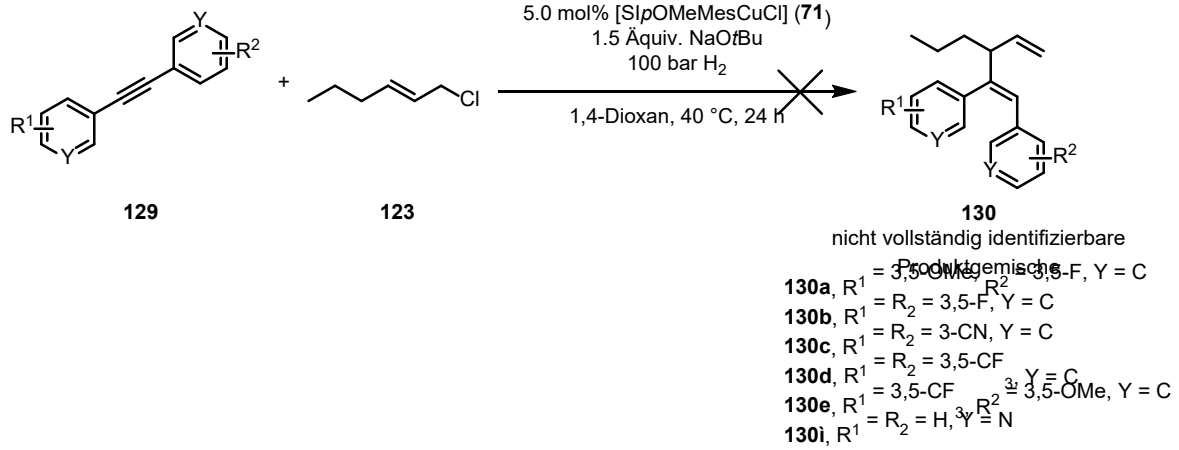
4.2.3.1 Darstellung der Aryl,Aryl-Alkine

Um die Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung zu untersuchen, wurden unterschiedlich substituierte Aryl,Aryl-Alkine **129** dargestellt. Durch *Sonogashira*-Kupplung[69] wurden sowohl symmetrische als auch unsymmetrische interne Alkine **129** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten dargestellt (21–99%, Schema 4.2.3). Abhängig vom verwendeten Substrat wurden diese über eine oder zwei Stufen dargestellt.



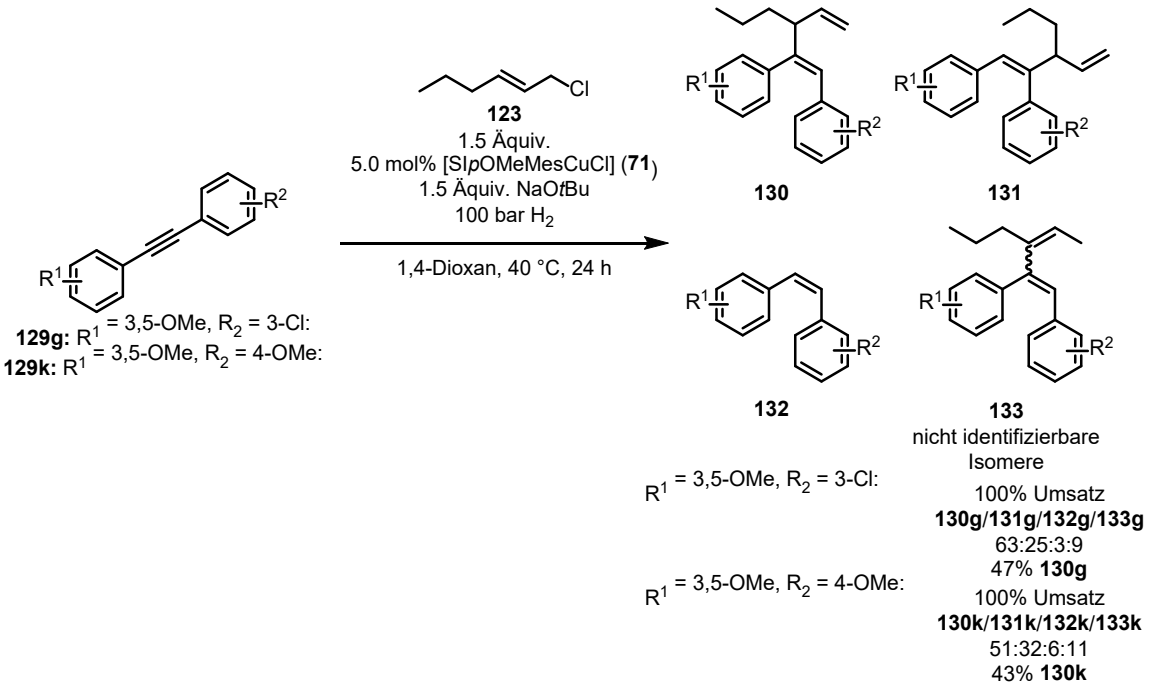
Schema 4.2.3: Darstellung interner Aryl,Aryl-Alkine über *Sonogashira*-Kupplung.

Alkine **129a–e** wurden unter den optimierten Reaktionsbedingungen der H_2-vermittelten reduktiven Kupplung eingesetzt (Schema 4.2.4). Allerdings wurden Nitril **129c**, CF_3- oder F-substituierte Alkine **129a**, **129b**, **129d**, **129e** und Pyridin **129h** nicht toleriert und lieferten nicht vollständig identifizierbare Produktgemische. Der Grund dafür kann zum einen in den vorhandenen koordinierenden funktionellen Gruppen (Pyridin, Nitril) und der damit einhergehen Beeinflussung bzw. Blockierung des Katalysators liegen. Zum anderen können sehr elektronenarme Alkine durch Kupferhydride zum entsprechenden Alkan reduziert werden, was für fluorierte Arylsubstituenten bereits in der Literatur beschrieben wurde.[36]



Schema 4.2.4: Untersuchung zur Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

Bei der Verwendung von unsymmetrischen Alkinen wie **129g** und **129k** unter den bisherigen Standardbedingungen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion konnte das erhaltene Gemisch identifiziert werden (Schema 4.2.5). Alkin **129g** lieferte ein Gemisch (**130g**/**131g**/**132g**/**133g** = 63:25:3:19) und 47% isoliertes Hauptprodukt **130g**. Dien **130k** konnte als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von 43% aus einem Gemisch (**130k**/**131k**/**132k**/**133k** = 51:32:6:11) erhalten werden. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass – wenn auch noch nicht mit hoher Regioselektivität – das Hydrid in der *syn*-Hydrocuprierung regioselektiv an das elektronenärmere Kohlenstoff-Atom bindet (*r.r* = 2:1).



Schema 4.2.5: Untersuchung zur Regioselektivität der reduktiven Kupplung von unsymmetrischen Aryl,Aryl-Alkinen.

4.2.4 Untersuchungen zum H_2-Druck und Katalysatorabhängigkeit

Der Einfluss des Katalysators auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung wurde bereits in Abschnitt 4.2.2.3 untersucht. Dabei wiesen [SIMesCuCl] (**36**) und [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) ähnliche Reaktivität und Selektivität auf. Im Folgenden wird daher vertieft der Einfluss des H_2-Drucks auf diese beiden Katalysatoren betrachtet. Dazu wurden Tolan (**101**) und *E*-1-Chlorhex-2-en (**123**) mit dem jeweiligen Katalysator bei verschiedenen H_2-Drücken umgesetzt (Abbildung 4.2.1). Im direkten Vergleich zeigt sich, dass bei beiden verwendeten Katalysatoren bei höherem H_2-Druck (50 bzw. 20 bar) ein hoher Umsatz und gute Selektivitäten erreicht wurden. Bei Verringerung des H_2-Drucks auf 10 bar und Verwendung von [SIMesCuCl] (**36**) lag der Umsatz konstant hoch bei 97%, während der Einsatz von [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) einen geringen Umsatz von 51% lieferte. In beiden Fällen

sind die Selektivitäten ähnlich. Weitere Reduzierung des H_2-Drucks auf 5 bzw. 1 bar führte zu einem deutlich geringeren Umsatz bzw. keinem Umsatz. [SIMesCuCl] (**36**) zeigte somit eine höhere Aktivität bei geringerem H_2-Druck von 10 bar, weshalb an dieser Stelle des Projektes der verwendete Katalysator gewechselt wurde und im weiteren Verlauf dieser Arbeit die H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion mit [SIMesCuCl] (**36**) durchgeführt wurde. Dies hat auch praktische Gründe, da der Ligandenvorläufer für [SIMesCuCl] kommerziell erhältlich ist.[101]

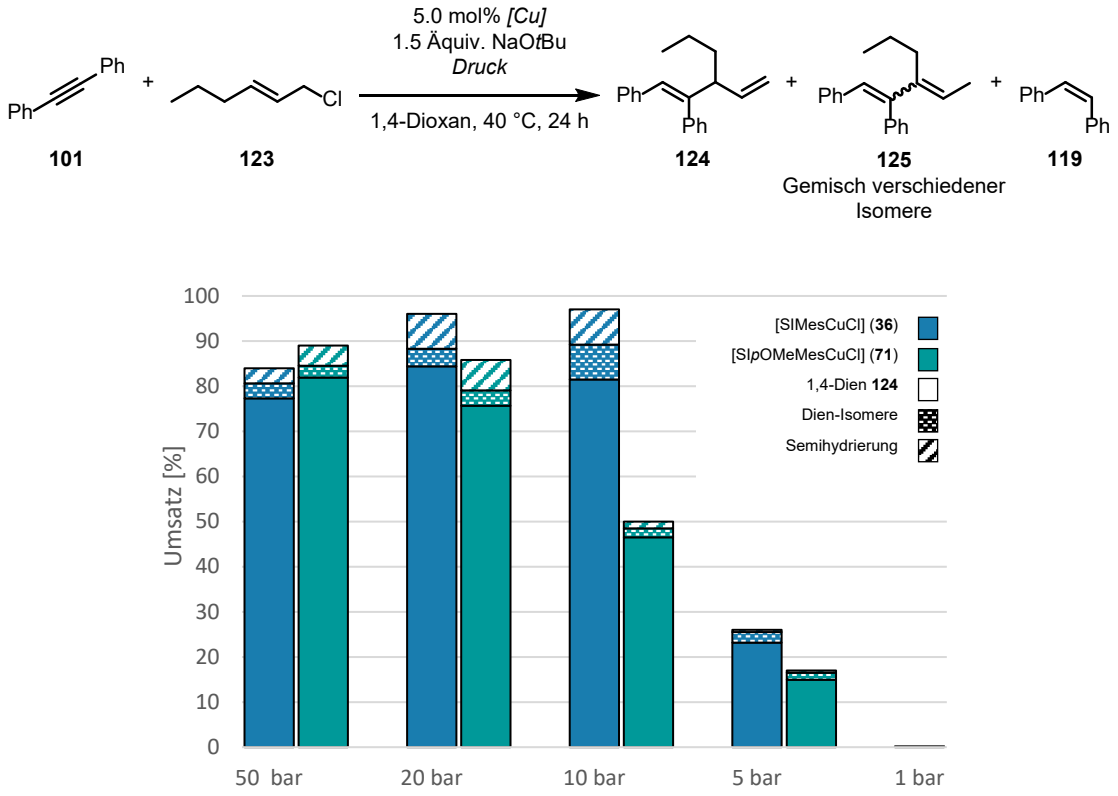
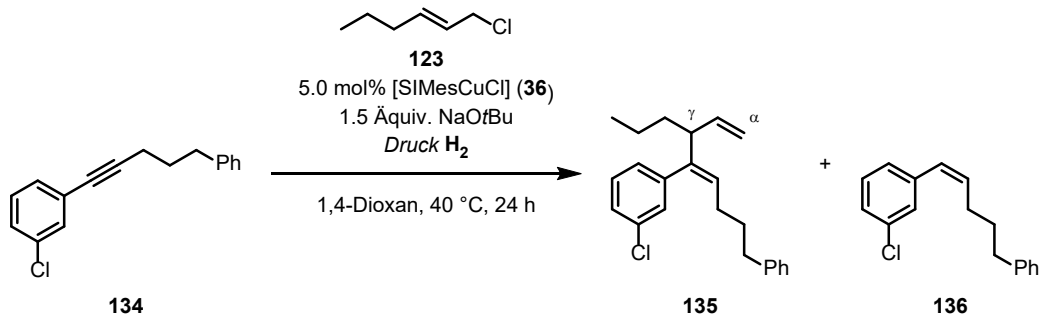


Abbildung 4.2.1: Einfluss des H_2-Drucks auf die reduktive Kupplungsreaktion mit [SIMesCuCl] (**36**) und [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) als Katalysator.

Da bei der Verwendung des Aryl,Aryl-Alkins **134** mit [SIMesCuCl] (**36**) und Alkoxidbase bei 10 bar H_2-Druck voller Umsatz erzielt wurde, wurde der Einfluss des H_2-Drucks auf die Reaktivität und Selektivitäten auf Aryl,Alkyl-Alkine als Substrate in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion untersucht (Tabelle 4.2.7). Dabei zeigte sich, dass unter 100 bar H_2-Druck ein Kupplungs/Semihydrierungs-Verhältnis von **135**/**136** = 91:9 bei vollem Umsatz erhalten wurde (Tabelle 4.2.7, Eintrag 1). Verringerung des H_2-Drucks auf 10 bar führte zu 98% Umsatz und einer erhöhten Bildung des Semihydrierungsproduktes **136** und damit zu einer schlechteren Chemoselektivität (**135**/**136** = 73:27, Tabelle 4.2.7, Eintrag 2). In beiden Fällen wurde eine sehr gute Regioselektivität sowohl bezüglich des Hydrocuprierungsschrittes als auch der allylischen Substitution beobachtet. Um die vermehrte

Bildung des Semihydrierungsproduktes zu vermeiden wurden im weiteren Verlauf dieser Arbeit Aryl,Alkyl-Alkine unter 100 bar H_2-Druck umgesetzt.

Tabelle 4.2.7: Einfluss des H_2-Drucks auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion bei Verwendung von Aryl,Alkyl-Alkinen.[a]



134 135 136

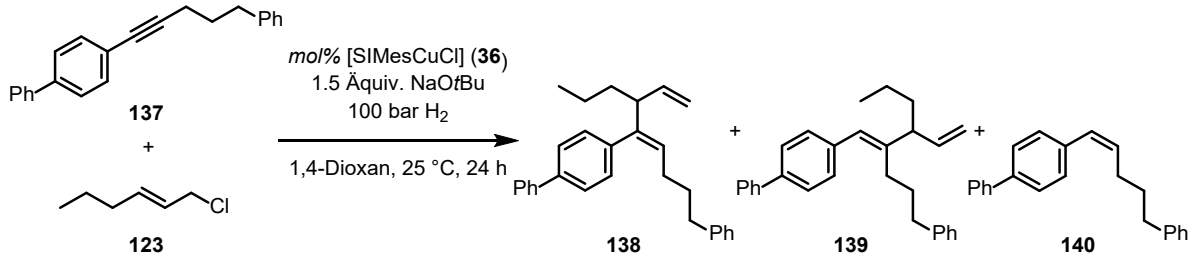
Eintrag	H_2-Druck	Umsatz[b]	135/136	*r.r.*[b]	γ/α[b]
1	100 bar	100%	91:9	96:4	>95:5
2	10 bar	98%	73:27	95:5	>95:5

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Alkin **134** und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GCMS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

4.2.5 Untersuchungen zur Stabilität des Katalysators

Bei der Verwendung verschiedener Substrate konnte festgestellt werden, dass der Umsatz substratabhängig ist. Um für unreaktive Substrate vollen Umsatz zu erhalten, sollte daher die Katalysatorbeladung erhöht werden. Allerdings zeigte sich, dass bei Verringerung der Katalysatorbeladung auf 2 mol% gleicher Umsatz (86%) wie bei Verwendung von 5 mol% (87% Umsatz) erhalten wurde (Tabelle 4.2.8, Eintrag 1–2), wobei bei 2 mol% die Bildung von *Z*-Stilben (**119**) anstieg. Bei Verdopplung der Katalysatorbeladung auf 10 mol% konnte eine Umsatzsteigerung auf 95% beobachtet werden, bei gleichbleibender Selektivität von **138**/**139**/**140** = 89:5:6 (Tabelle 4.2.8, Eintrag 3). Diese Ergebnisse zeigen, dass der Umsatz der Reaktion nicht linear abhängig von der Menge des Katalysators ist. Ein Grund dafür könnten mögliche Zerfallsprozesse des Katalysators sein, welche im Folgenden diskutiert werden sollen.

Tabelle 4.2.8: Einfluss der Katalysatorbeladung in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]

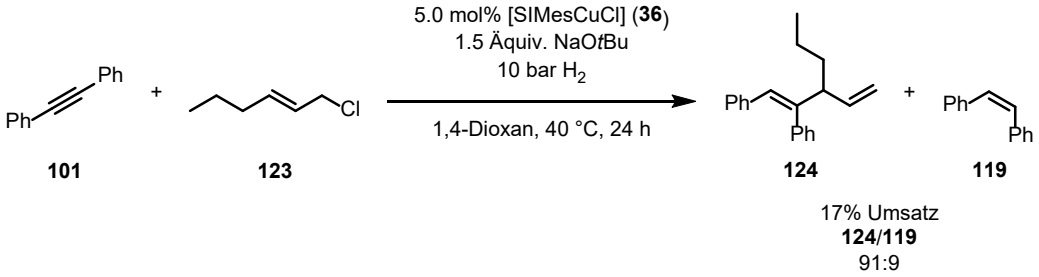


Eintrag	[SIMesCuCl] (36)	Umsatz[b]	138/139/140[b]
1	2.0 mol%	86%	75:4:21
2	5.0 mol%	87%	85:5:10
3	10.0 mol%	95%	89:5:6

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Alkin **137** und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

Um die Stabilität des Katalysators zu untersuchen, wurde der H_2-Verbrauch während der Reaktion gemessen und zeitabhängig aufgetragen. Dies wurde mit einem *Biotage Endeavor* durchgeführt, der die parallele qualitative Untersuchung mehrerer Reaktionen ermöglicht. Im Anschluss wurden die erhaltenen Rohdaten zur besseren Übersicht geglättet (Abbildung 4.2.2).[102] Zu erkennen ist, dass der H_2-Verbrauch zu Beginn der Reaktion stark anstieg. Nach 4 h Reaktionszeit stieg der H_2-Verbrauch nur noch geringer an (Abbildung 4.2.2, grün). Der konstant fortlaufende geringe H_2-Verbrauch lässt sich durch Undichtigkeiten des Gerätes erklären, welche durch eine parallellaufende leere Kontrollprobe ermittelt wurde (Abbildung 4.2.2, orange). Dies zeigt, dass zu diesem Zeitpunkt die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion nicht mehr stattfindet, da die Steigung der leeren Kontrollprobe gleich der Steigung der Reaktionslösung nach 4 h ist. Verdeutlicht wird dies durch die Darstellung der Subtraktionskurve (Abbildung 4.4.2, violett), welche nach 4 h keine Steigung mehr aufweist. Der Start der Datenaufzeichnung ab 2 h ist durch vorheriges Spülen mit N_2 und Erwärmen der Apparatur bedingt. Durch GC-Analyse der Produktmischung konnte nach Beendigung der Reaktion ein Umsatz von 17% und eine Chemoselektivität von **124**/**119** = 91:9 ermittelt werden. Der geringe Umsatz der Reaktion kann durch Inaktivierung des Katalysators an Luft erklärt werden. Das Einsetzen der aktivierten Katalysatorlösungen in den *Endeavor* konnte nicht unter Luftausschluss durchgeführt werden. Weiterhin dauerte es, aufgrund von Spülen und Erhitzen, 2 h bis der Autoklav mit H_2 befüllt wurde. In dieser Zeit kann es ebenfalls bereits zur Zersetzung des Katalysators kommen. Deutlich wird anhand dieses Experiments

allerdings, dass der Katalysator nach einer bestimmten Zeit inaktiv wird und dementsprechend die gewünschte Reaktion nicht mehr stattfinden kann.



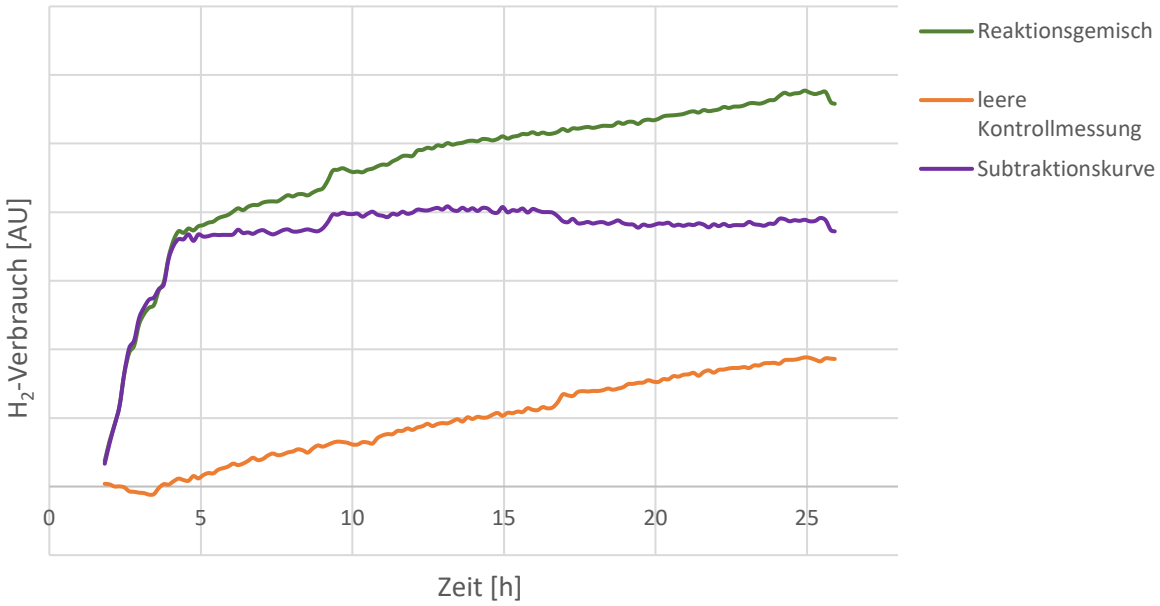
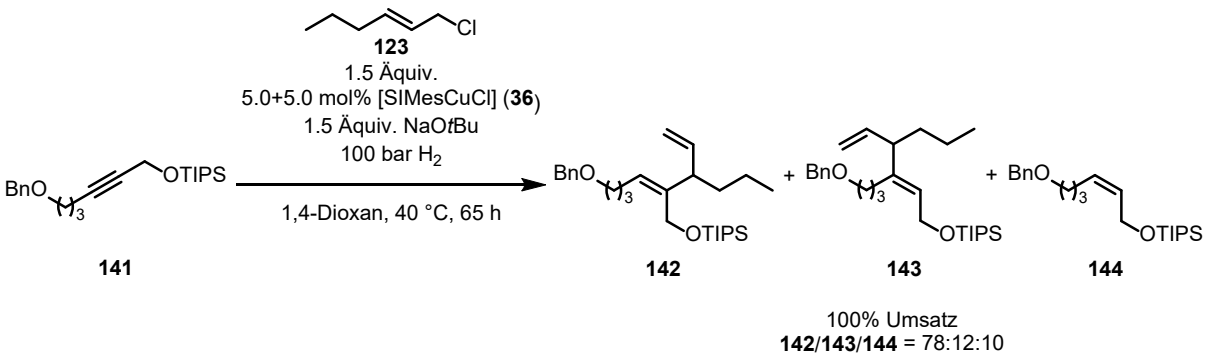


Abbildung 4.2.2: Darstellung des qualitativen zeitaufgelösten H_2-Verbrauchs.

4.2.6 Portionsweise Zugabe des Katalysators

Unter den bisherigen Bedingungen wurden Propargylalkohole in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion toleriert, allerdings konnten diese, möglicherweise aufgrund von vorzeitiger Zersetzung des Katalysators, nie vollständig umgesetzt werden. Nun wurde untersucht, ob durch portionsweise Zugabe des Katalysators ein vollständiger Umsatz zum 1,4-Dien erreicht werden kann. Dafür wurde in regelmäßigen Abständen der Reaktionsverlauf mittels GC-Analyse verfolgt (Abbildung 4.2.3). Anhand dieses Graphen ist zu erkennen, dass die Reaktion in den ersten 4 h schnell abläuft, dann jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit über die nächsten 14 h abnimmt. Nach 18 h wurde ein Umsatz von 56% beobachtet. Nach 44 h wurde erneut ein Umsatz von 56% bestimmt, was klar zeigt, dass während dieser Zeit kein aktiver Katalysator mehr in der Reaktionsmischung vorlag. Durch erneute Zugabe einer

aktivierten Katalysatorlösung (5.0 mol%) konnte die Reaktion erneut gestartet werden, sodass nach 65 h voller Umsatz (**142**/**143**/**144** = 78:12:10) erhalten wurde. Dieses Ergebnis legt nahe, dass der Katalysator unter den Reaktionsbedingungen innerhalb der ersten 20 h nahezu vollständig inaktiviert wird und zugleich in dieser Zeit die Katalysatoraktivität nicht ausreicht, um vollständigen Umsatz der Startmaterialien zu erzielen. Die Inaktivierung des Katalysators könnte somit der Grund sein, warum mit vielen Substraten kein vollständiger Umsatz erzielt wird. Eine mögliche Lösung für dieses Problem könnte die portionsweise Zugabe des Katalysators sein. Der Grund der Inaktivierung des Katalysators könnte sowohl in der Zersetzung des Katalysators während der Reaktion als auch einer Inhibierung durch Chloridionen liegen. Ein ähnliches Phänomen tritt auch bei Ruthenium-basierten Kreuzmetathesen auf.[103]



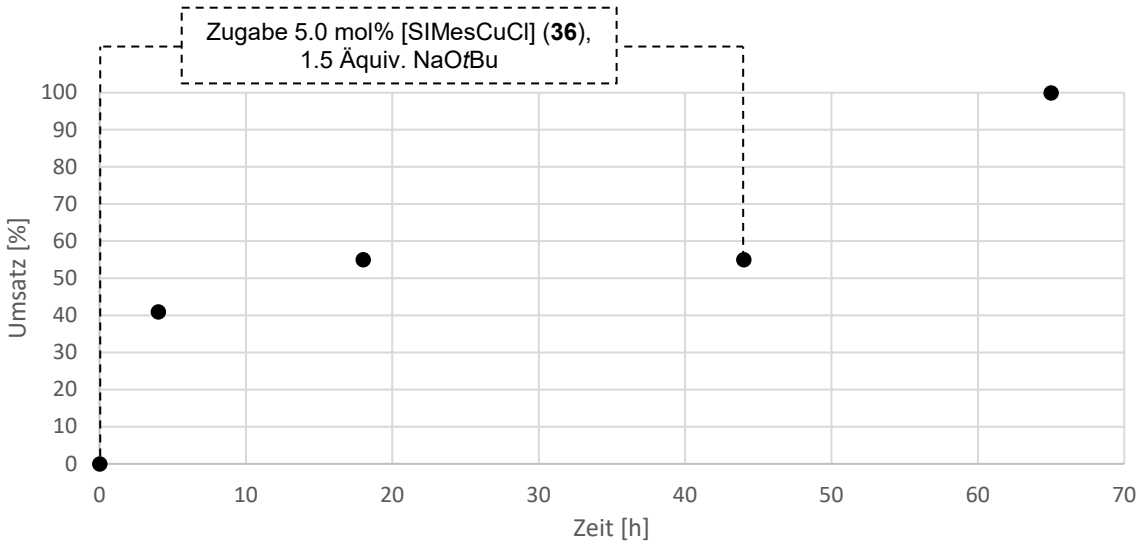


Abbildung 4.2.3: Umsatz der reduktiven Kupplung in Abhängigkeit der Zeit und portionsweiser Katalysatorzugabe.

Eine portionsweise Zugabe des Katalysators führte auch bei unreaktiveren Substraten zu vollem Umsatz (siehe Abbildung 4.2.3). Weiterhin sollte untersucht werden, wie gering die

Katalysatormenge gewählt werden kann und wie häufig die Zugabe erfolgen muss. Um dies zu untersuchen, wurden der Umsatz und die Selektivität während der Zugabe verschiedener Mengen Katalysator zu verschiedenen Zeitpunkten beobachtet (Abbildung 4.2.4). Portionsweise Zugabe im Abstand von je 1.5 h von 1.0 mol% aktivierter Katalysatorlösung führte nach einer gesamten Reaktionszeit von 23 h zu 94% Umsatz und einem Produktverhältnis von **142**/**143**/**144** = 75:11:14 (Abbildung 4.2.4, blau). Der Anstieg der Menge des gebildeten Semihydrierungsproduktes **144** zum Ende der Reaktion lässt sich durch zu geringe Mengen des Allylchlorids am Ende der Reaktion erklären. Statt des gering konzentrierten Allylchlorids reagiert das formale Proton als intrinsisches Elektrophil und bildet Alken **144**. Portionsweise Zugabe von 2.0 mol% aktivierter Katalysatorlösung (Abbildung 4.2.4 grün und rot) zeigt in den ersten 24 h einen ähnlichen Verlauf, unabhängig davon, in welchen Zeitabständen genau erneut Katalysatorlösung zugegeben wurde. Der Unterschied beider Reaktionsverläufe wird bei hohen Umsätzen deutlich. Im Falle des grünen Graphen wurde nach 26 h nochmals 2.0 mol% aktivierte Katalysatorlösung zugegeben, wodurch ein voller Umsatz und ein Produktverhältnis von **142**/**143**/**144** = 75:12:13 erreicht wurde. In einem weiteren Experiment (roter Graph) wurde nach 24 h ebenfalls 2.0 mol% aktivierte Katalysatorlösung als auch 0.5 Äquiv. Allylchlorid **123** zugegeben. Zu beobachten war ein geringerer Umsatz von 90% allerdings gleichbleibend hohe Selektivität von **142**/**143**/**144** = 83:12:5 (Abbildung 4.2.4, rot). Dies zeigt, dass durch Erhöhung der Allylchloridkonzentration am Ende der Reaktion ungewollte Protodecuprierung verhindert und mehr Kupplungsprodukt gebildet wird. Der geringere Umsatz des Alkins **141** ist ebenfalls durch die Zugabe des Allylchlorids **123** zu erklären. Aufgrund des direkten Hydridtransfers auf das Allylchlorid **123** (allylische Reduktion) als ungewünschte Nebenreaktion steht weniger Katalysator für eine Hydrocuprierung zur Verfügung und der Umsatz des Alkins **141** verläuft langsamer. Dreimalige portionsweise Zugabe von 3.0 mol% Katalysator und zusätzliche Zugabe von 0.5 Äquiv. Allylchlorid **123** nach 63 h führte ebenfalls zu 91% Umsatz und guter Selektivität von **142**/**143**/**144** = 84:13:3. Um zu gewährleisten, dass auch anspruchsvollere Substrate voll umgesetzt werden und aufgrund praktischer Handhabung, sowie möglichst seltener Öffnung des Autoklaven, wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die dreimalige Zugabe von 3.0 mol% Katalysator verwendet.

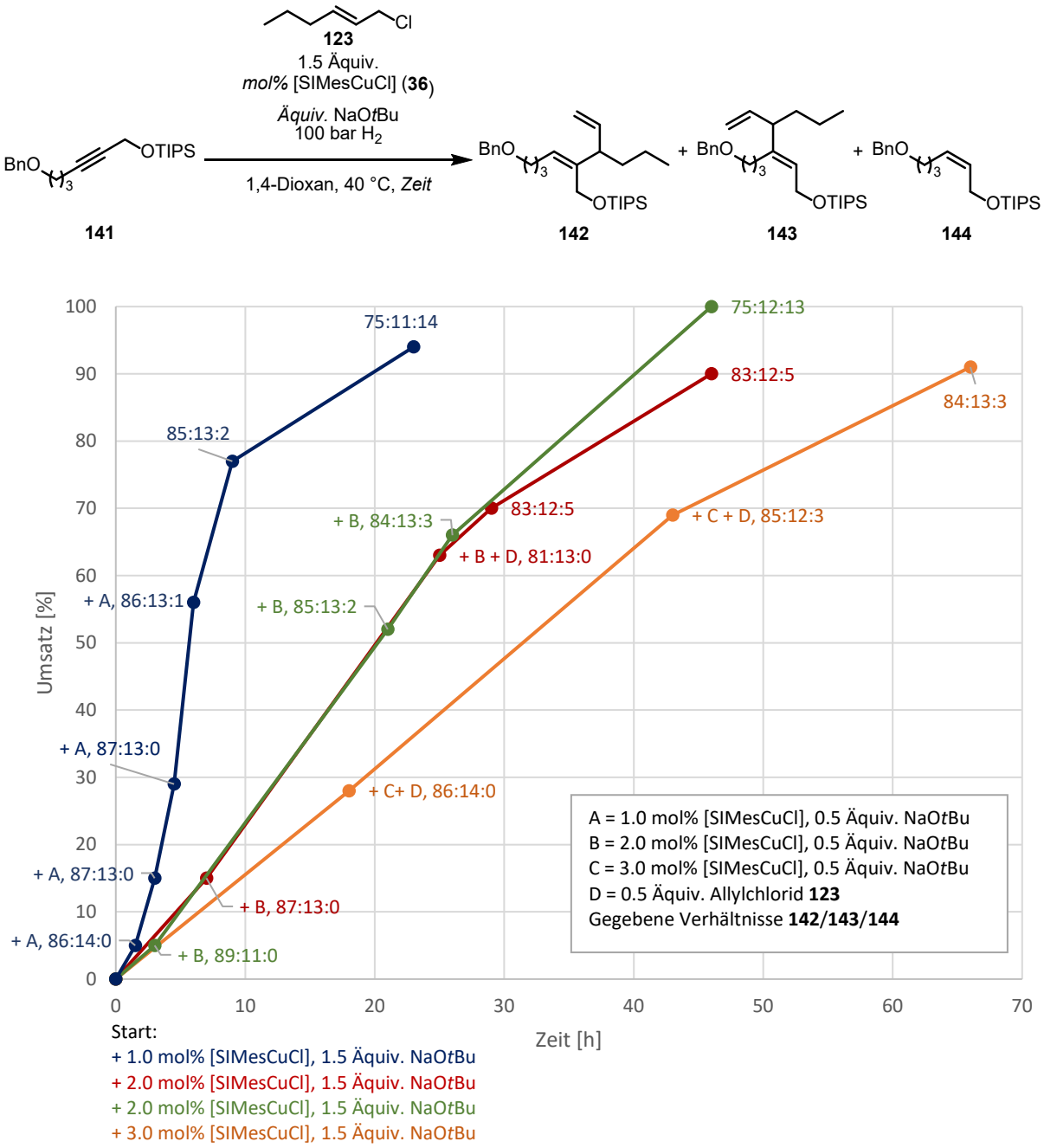


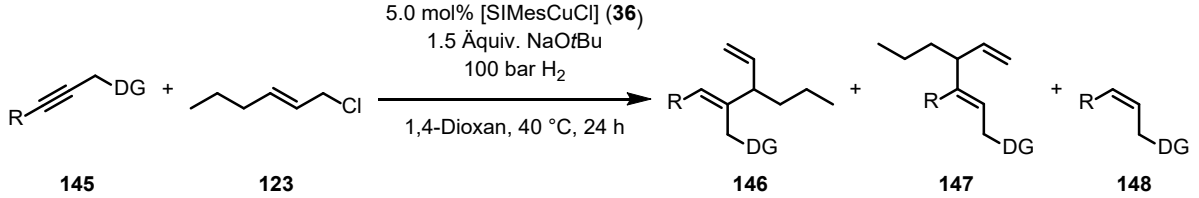
Abbildung 4.2.4: Umsatz und Produktselektivitäten der reduktiven Kupplung in Abhängigkeit der Zeit portionsweiser Katalysatorzugabe.

4.2.7 Kontrolle der Regioselektivität der Hydrocuprierung durch dirigierende Effekte

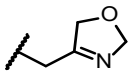
In der bisher beschriebenen Optimierung wurde für Alkyl,Alkyl-Substrate der TIPS-geschützte Propargylalkohol **141** verwendet. Die Substrate besitzen somit durch den Silylether eine potenziell dirigierende Gruppe. Weiterhin kann der Silylether ebenfalls durch einen induktiven Effekt das Alkin polarisieren.[44,45] Dieser positive Effekt auf die Regioselektivität wurde bereits bei der Darstellung von 1,4-Dienen mit Hydrosilanen als Hydridquelle beobachtet.[45] Durch

Kristallisation des Vinylkupferintermediates konnten jedoch keine Wechselwirkungen zwischen Kupferatom und OTBS-Gruppe beobachtet werden.[45] Dies wird durch die deutlich geringere Basizität[104] und geringere Koordinationsfähigkeit des Sauerstoffatoms[105] der Silylgruppe begründet. Daher wird eine Polarisation der Dreifachbindung durch den induktiven Effekt des Silylethers angenommen. Aus diesen Gründen wurde untersucht, ob und welchen Einfluss verschiedene funktionelle Gruppen auf die Reaktivität und Regioselektivität der reduktiven Kupplungsreaktion haben. Es wurden sowohl Aryl- als auch Alkyl-Propargylderivate untersucht. Alle Aryl-Propargylderivate ergaben vollständigen Umsatz aber eine geringe Regioselektivität (**146**/**147** = 2:1, Tabelle 4.2.9, Eintrag 1–3). Für den TBS-geschützten Propargylalkohol **145a** wurde außerdem die Bildung des Semihydrierungsproduktes **148a** zu 17% beobachtet. Propargylamine wurden ebenfalls vollständig umgesetzt. Hier zeigt sich ebenfalls eine geringe Regioselektivität (**146**/**147** = 3:1, Tabelle 4.2.9, Eintrag 4 und 5) zur Kupplung in Benzylstellung. Bei der Verwendung des Phthalimids konnte nur dessen Zersetzung beobachtet werden. Alkyl-Propargylderivate **145g**–**k** ergaben nur unvollständigen Umsatz (<10–84%, Tabelle 4.2.9, Eintrag 7–12), was bedeutet, dass diese langsamer reagieren. Je größer die Silylschutzgruppe, desto geringer der Umsatz und desto höher das Verhältnis von **146**/**147** (Tabelle 4.2.9, Eintrag 7–9). Die Bildung des Semihydrierungsproduktes **148** konnte in keinem dieser Fälle beobachtet werden. Alternative funktionelle Gruppen wie ein Acetat **145i**, Sulfonamid **145j** oder Dihydrooxazol **145k** ergaben kaum Umsatz oder komplexe, nicht identifizierbare Produktgemische (Tabellen 4.2.9, Eintrag 10–12). Die Ergebnisse zeigen, dass sich für Alkyl-Propargylderivate ein TBS-geschützter Propargylalkohol aufgrund seines hohen Umsatzes und guter Regio- und Chemoselektivität am besten eignet, wobei es sich wahrscheinlich um einen elektronischen Effekt handelt.[45] Der geringere Umsatz und die leicht höhere Regioselektivität beim Einsatz des TBDPS-geschützen Propargylalkohols **145h** kann durch den sterischen Anspruch und die damit einhergehende langsamere Hydrocuprierung erklärt werden. Für Aryl-Propargylderivate zeigt sich ebenfalls der induktive Effekt des Silylethers. Allerdings ist dieser nicht stark genug, um die substratkontrollierte sehr gute Regioselektivität durch den stark stabilisierten Vinylkupferkomplex in benzylischer Position[106] zu **147** zu überwinden.

Tabelle 4.2.9: Untersuchungen zur Kontrolle der Regioselektivität durch dirigierende Gruppen.[a]

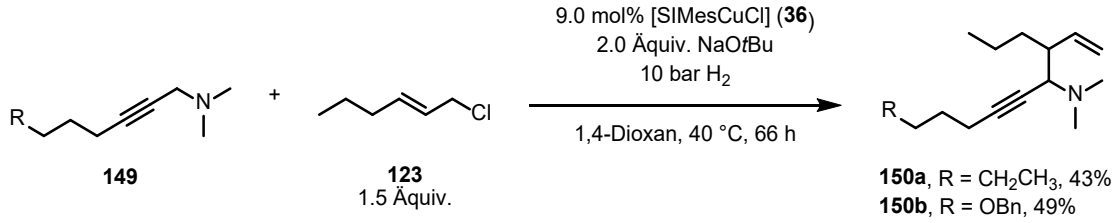


145 **123** **146** **147** **148**

Eintrag	DG	R	Umsatz[b]	146/147/148[b]
1	OTBS[d] (**145a**)	Ph	100%	27:56:17
2	OTIPS[d] (**145b**)	Ph	100%	28:72:0
3	OTBDPS[d] (**145c**)	Ph	100%	36:64:0
4	NMe_2 (**145d**)	Ph	100%	23:77:0
5	NBnMe (**145e**)	Ph	100%	22:69:9
6	Phthalimidoyl (**145f**)	Ph	100%	n.b.[c]
7	OTBS[d] (**145g**)	$BnO(CH_2)_3$	77%	82:18:0
8	OTIPS (**141**)	$BnO(CH_2)_3$	65%	84:16:0
9	OTBDPS[d] (**145h**)	$BnO(CH_2)_3$	55%	88:12:0
10	OAc (**145i**)	$BnO(CH_2)_3$	n.b.[c]	n.b.[c]
11	NMeTs (**145j**)	$BnO(CH_2)_3$	84%	n.b.[c]
12	 (**145k**)	3,5-$(CF_3)_2$-C_6H_3-O-$(CH_2)_3$	<10%	n.b.[c]

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Alkin **146** und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt. [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [c] Komplexes Produktgemisch; [d] Startmaterialien dargestellt von Daniel Neb.

Bei der Verwendung von Dimethylpropargylaminen **149** wurde kein 1,4-Dien gebildet. Stattdessen konnte Enin **150a** und **150b** mit 43% und 49% Ausbeute mit hoher Regioselektivität (γ/a >95:5) isoliert werden (Schema 4.2.6). Dies zeigt, dass bei Verwendung von Propargylaminen **149** keine *syn*-Hydrocuprierung, sondern eine Deprotonierung in α-Position zum Amin stattfindet. Die hohe Regioselektivität lässt vermuten, dass, obwohl für diese Reaktion kein H_2 notwendig erscheint, der Kupferkatalysator trotzdem beteiligt ist. Der Grund, wieso nach Bildung des Enins keine weitere Hydrocuprierung mit anschließender Kupplung oder Protodecuprierung abläuft, wurde nicht geklärt. Kontrollexperimente für diese beobachtete Selektivität stehen jedoch noch aus. Es könnte sich hierbei um eine (kupferkatalysierte) Stevens-Umlagerung[107,108] handeln. Dabei würde zunächst aus Alkin **149** und Allylchlorid **123** das quartäre Ammoniumsalz gebildet. Durch die vorhandene Base wird in α-Stellung zum Amin deprotoniert und ein Ylid ausgebildet. Anschließende Umlagerung des Hexensubstituenten führt dann zur Ausbildung des beobachteten Produkts.



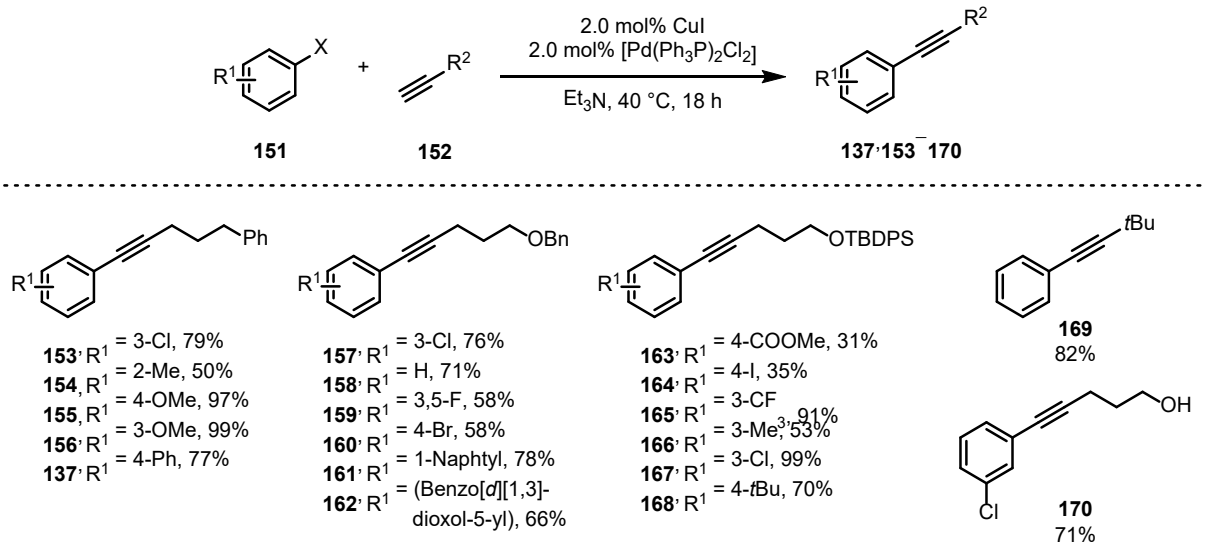
Schema 4.2.6: Ungewöhnliche oxidative C–C-Kupplungsreaktion bei Verwendung von Aminen als dirigierende Gruppe.

4.2.8 Darstellung der Startmaterialien für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion

Um die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplung hinsichtlich ihrer Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, sowie ihrer Regioselektivität bezüglich der Hydrocuprierung zu untersuchen, wurden sowohl verschiedene Aryl,Alkyl-Alkine als auch TBS-geschütze Propargylalkohole dargestellt.

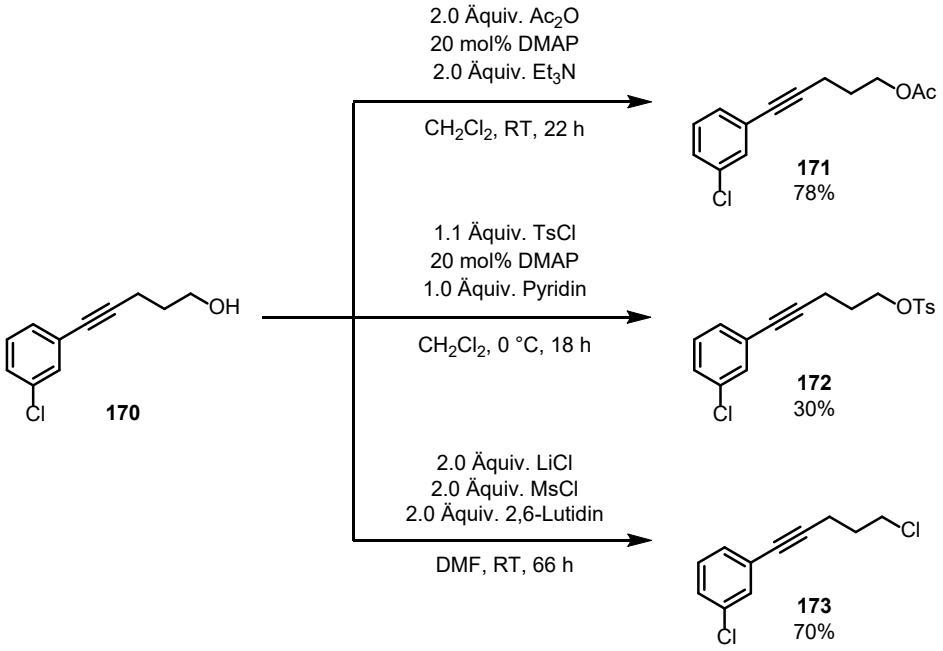
4.2.8.1 Darstellung interner Aryl,Alkyl-Alkine über *Sonogashira*-Kupplung

Die benötigten Aryl,Alkyl-Alkine **137** und **153–170** wurden über eine *Sonogashira*-Kupplung[69] der entsprechenden Arylhalogenide **151** mit vier verschiedenen Alkinen **152** dargestellt. Es konnten sowohl elektronenreiche als auch -arme interne Alkine **153–169** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten (31–99%) isoliert werden (Schema 4.2.7). Durch Kreuzkupplung mit Pen-4-in-1-ol konnte Alkohol **170** (71%) erhalten werden.



Schema 4.2.7: Darstellung interner Aryl,Alkyl-Alkine über *Sonogashira*-Kupplung.

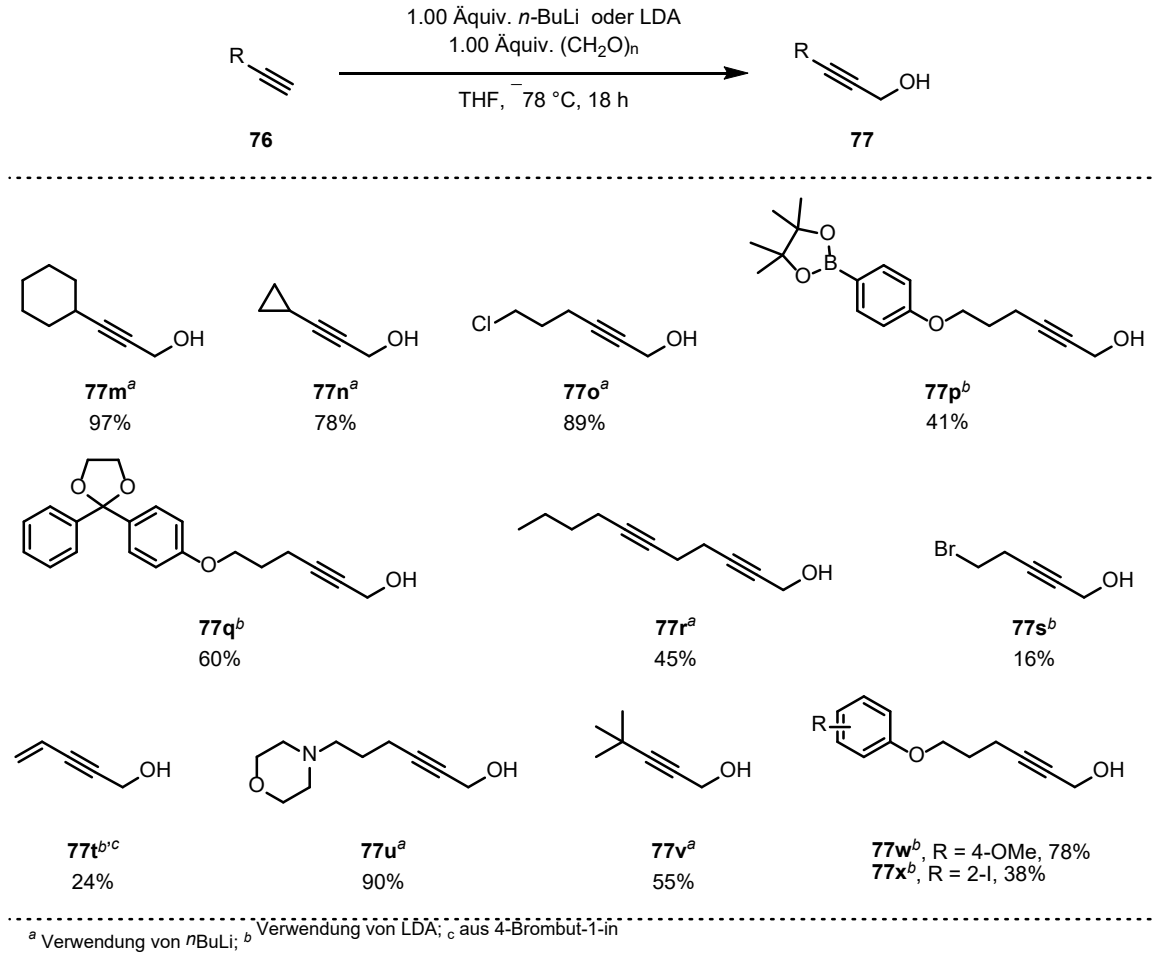
Alkohol **170** wurde im Anschluss weiter in moderaten bis guten Ausbeuten (31–78%) zum entsprechenden Tosylat **171**, Acetat **172** und Chlorid **173** umgesetzt (Schema 4.2.8).



Schema 4.2.8: Derivatisierung des Alkohols **170**.

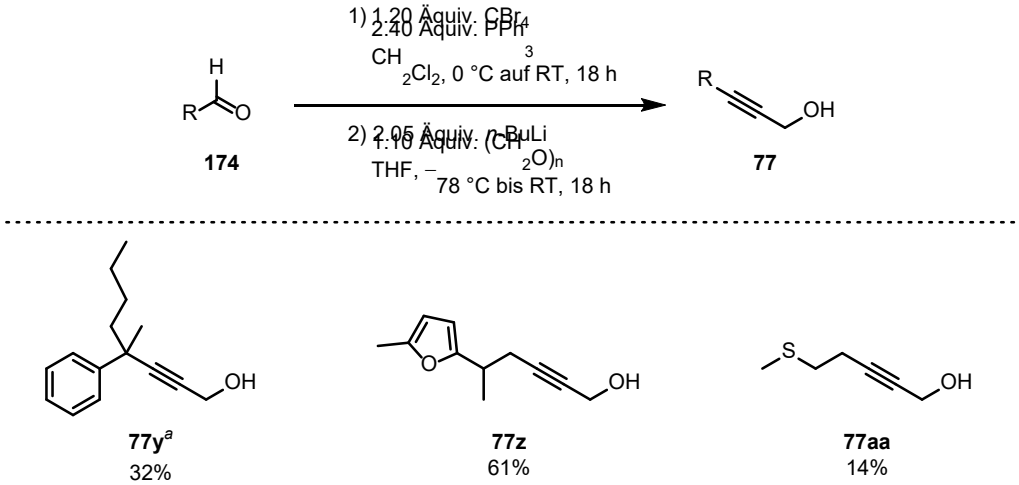
4.2.8.2 Darstellung der Propargylalkohole

Um die Substratbreite der TBS-geschützen Propargylalkohole zu untersuchen, wurden diese zunächst - analog zu den Verbindungen **77m**–**x** in Abschnitt 4.1.1 - durch Deprotonierung des jeweiligen terminalen Alkins **77** mit *n*-BuLi bzw. LDA und anschließendem nucleophilen Angriff an Paraformaldehyd dargestellt (Schema 4.2.9). So konnten Propargylalkohole **77** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten (38–97%) erhalten werden. 4-Brombut-1-in eliminierte teilweise während der Reaktion, wobei **77s** und **77t** mit 16% und 24% isoliert werden konnten.



Schema 4.2.9: Darstellung von Propargylalkoholen **77** durch Addition an Formaldehyd.

Alternativ zur Addition der bereits vorhandenen terminalen Alkine an Aldehyde wurden die Alkine der Propargylalkohole **77** mittels de novo Alkinsynthese aus den entsprechenden Aldehyden dargestellt. Diese wurden in einer erweiterten *Corey-Fuchs*-Reaktion umgesetzt (Schema 4.2.10).[109] Durch Verwendung von 2.0 Äquiv. *n*-BuLi wurde das gebildete Acetylen *in situ* deprotoniert und durch Paraformaldehyd abgefangen. Propargylalkohole **77y**–**77aa** wurden in schlechten bis moderaten Ausbeuten (14–61%) erhalten. Zur Darstellung von **77y** wurde 2-Phenylpropanal und 3.35 Äquiv. *n*-BuLi verwendet, weshalb durch den Überschuss an *n*-BuLi die benzylische Position deprotoniert wurde. Durch anschließende nucleophile Substitution mit entstandenem Brombutan wurde Propargylalkohol **77y** gebildet (32%). Die Synthese von Propargylalkoholen in dieser *one pot* Synthese ist zwar unaufwändig, die Ausbeuten allerdings eher gering.

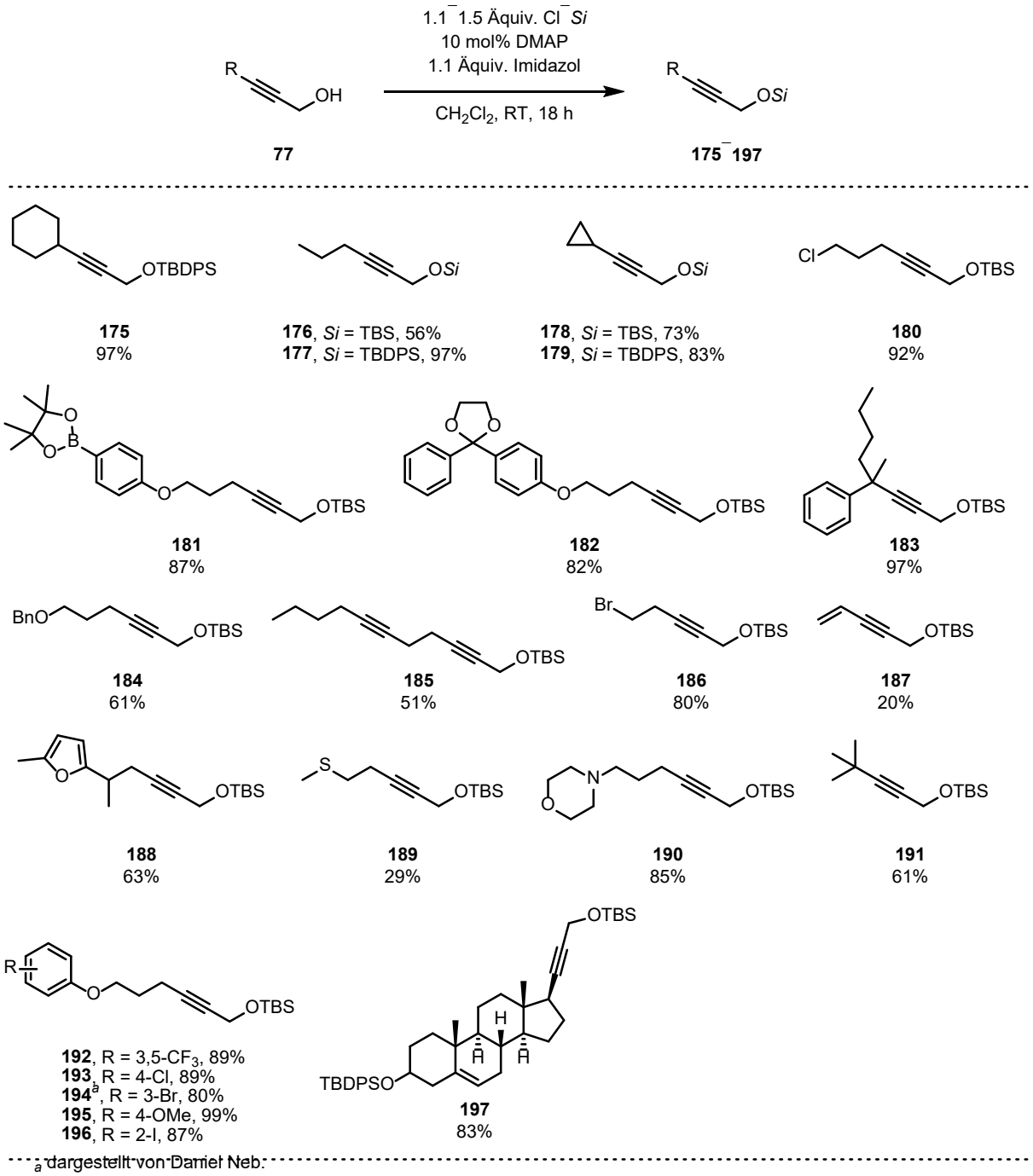


[a] Verwendung von 3.35 Äquiv. *n*-BuLi

Schema 4.2.10: Darstellung der Propargylalkohole durch erweiterte *Corey-Fuchs*-Reaktion.

4.2.8.3 Darstellung silylgeschützter Propargylalkohole

Die für die kupferkatalysierte H_2-vermittelelte reduktive Kupplung benötigten Startmaterialien wurden durch Silylschützung der entsprechenden Propargylalkohole erhalten. Es konnten sowohl TBDPS als auch TBS geschützte Alkohole **173**–**195** in moderaten bis sehr guten Ausbeuten (51–97%) dargestellt werden (Schema 4.2.11). Lediglich **185** und **187** wurden in geringen Ausbeuten von 20% und 29% isoliert, was durch potenzielle Flüchtigkeit des Produktes erklärt werden kann. Somit konnten verschiedene funktionelle Gruppen an Alkyl- und Arylgerüsten, sowie sterisch anspruchsvolle Silylether dargestellt werden.



Schema 4.2.11: Darstellung verschiedener silylgeschützter Propargylalkohole.

4.2.9 Substratbreite in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion

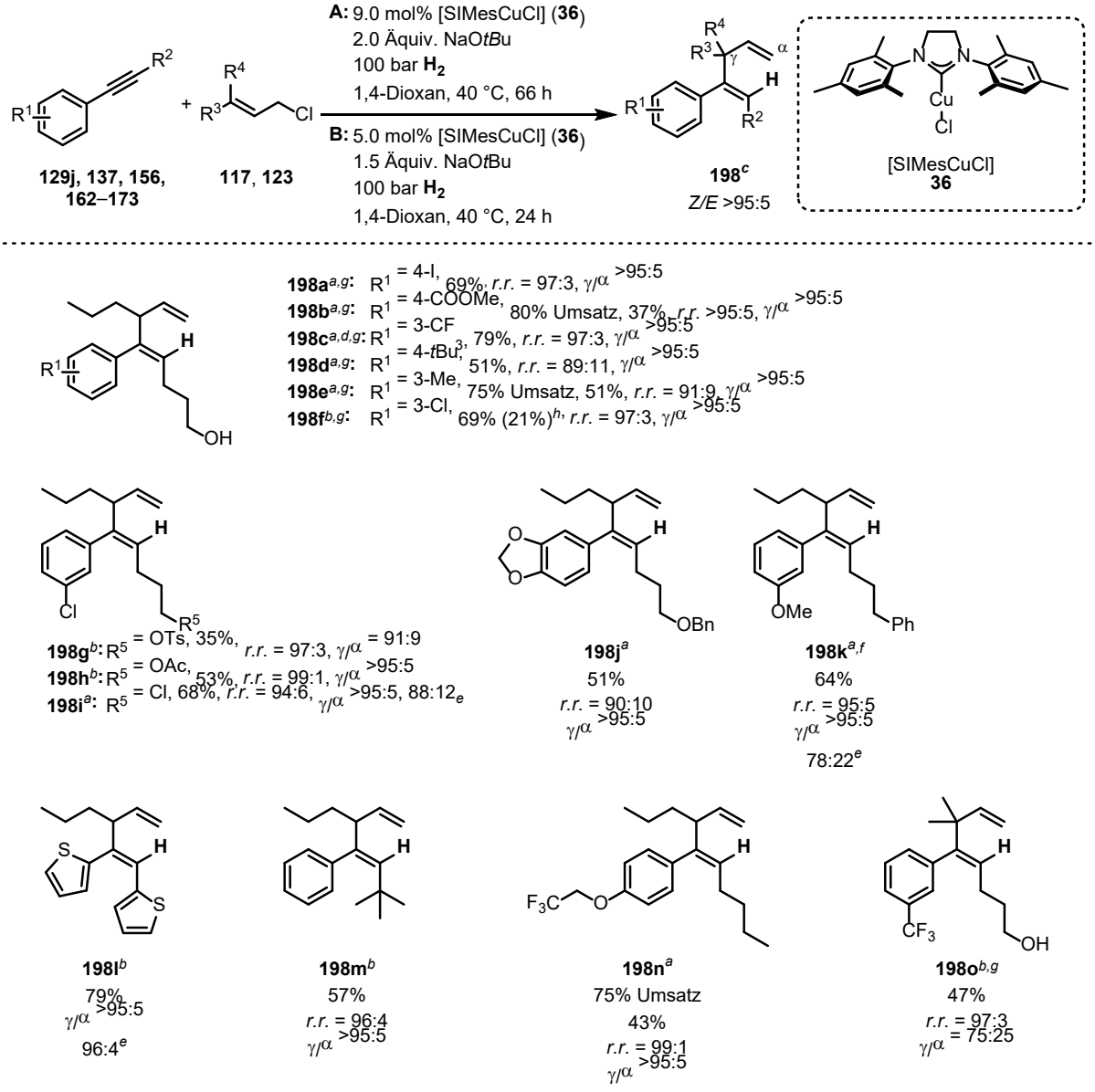
4.2.9.1 Aryl,Alkyl-Alkine in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion

Die dargestellten Aryl,Alkyl-Alkine wurden mit Allylchlorid **123** in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion umgesetzt (Schema 4.2.12). Dabei wurden nach den optimierten Bedingungen zwei verschiedene Varianten verwendet:

A: Portionsweise Zugabe von dreimal je 3 mol% [SIMesCuCl] (**36**) über einen Zeitraum von 66 h. Grund dafür ist die niedrige Reaktionsgeschwindigkeit und die Zersetzung des Katalysators im Verlauf der Zeit (siehe Abschnitt 4.2.5).

B: Direkte Zugabe von 5.0 mol% [SIMesCuCl] (**36**) und eine Reaktionszeit von 24 h für elektronenarme Startmaterialien.

Durch Entschützen der Silylether wurde die Polarität der erhaltenen Produkte erhöht, wodurch die Abtrennung des in der Nebenreaktion gebildeten Semihydrierungsprodukts in den meisten Fällen säulenchromatographisch möglich war. Insgesamt konnten 1,4-Diene **198** mit generell exzellenten γ/α-Verhältnissen (91:9–95:5) erhalten werden. Es konnten sowohl elektronenarme als auch -reiche 1,4-Diene **198a–f**, **198j**, **198k** und **198n** in moderaten bis guten Ausbeuten (37–79%) mit guter bis sehr guter Regioselektivität (*r.r.* = 89:11–99:1), bezüglich der Hydrocuprierung, dargestellt werden. Die Regioselektivität dieses Schrittes ist substratkontrolliert, sodass bevorzugt der Vinylkupferkomplex in Benzylstellung gebildet wird.[106] 1,4-Diene **198g**–**i** zeigten die Toleranz des nucleophilen Hydrids gegenüber potenziellen Abgangsgruppen wie Tosylat (31%, *r.r.* = 97:3), Acetat (51%, *r.r.* = 99:1) und Chlorid (68%, *r.r.* = 94:6) auf. Thiophenderivat **198l** (79%) zeigt die Toleranz gegenüber Heterocyclen. Weiterhin zeigt die Darstellung von **198m** (57%, *r.r.* = 96:4), dass ein großer sterischer Anspruch der Substituenten die Reaktion nicht behindert. Bemerkenswert ist die durch die Variation des Allylchlorids mögliche inverse Prenylierung und Darstellung von **198o** mit moderater Ausbeute und sehr guter Regioselektivität der Hydrocuprierung (47%, *r.r.* = 97:3). Die Regioselektivität bezüglich des Kupplungsschrittes fällt hingegen geringer aus (γ/α = 75:25). Dieses Ergebnis zeigt, dass auch der Aufbau eines quartären Kohlenstoffatoms möglich ist.



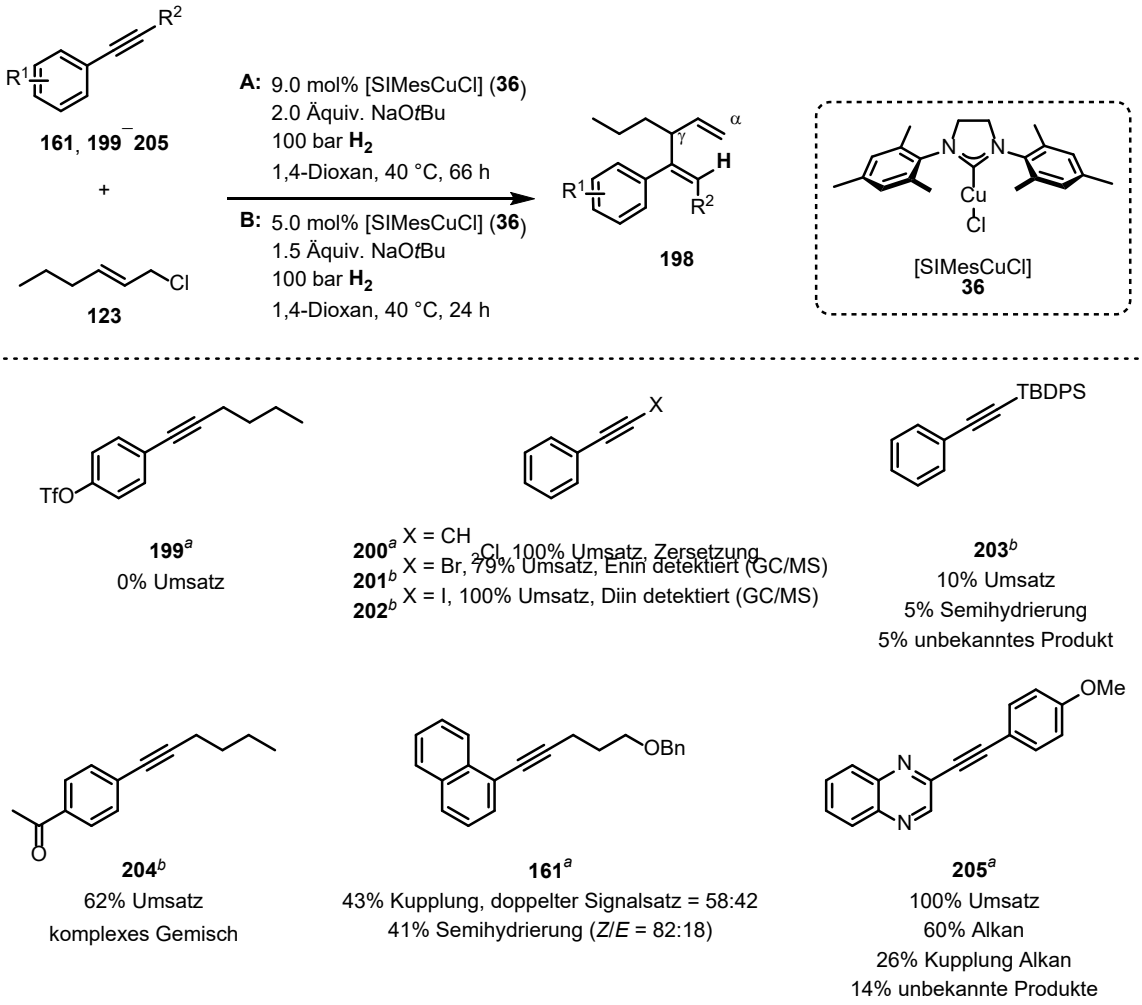
a Reaktionsbedingungen **A** wurden verwendet; b Reaktionsbedingungen **B** wurden verwendet; c r.r. = Regioselektivität der (**198**/**198'**), γ/α = Regioselektivität der allylischen Substitution; d 2.0 Äquiv. **123**; e 1,4-Dien/Semihydrierung; f bei 10 bar H_2, g *syn*-Hydrocuprierung Einsatz des Alkins als Silylether, Entschützung des Rohprodukts durch Zugabe von 2 Äquiv. TBAF; h isolierte Ausbeute bei Einsatz des freien Alkohols als Startmaterial.

Schema 4.2.12: Aryl,Alkyl-Alkine in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

4.2.9.2 Einschränkungen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion von Aryl,Aryl-Alkinen

Verschiedene weitere funktionalisierte Substrate ließen sich nicht unter den Standardbedingungen umsetzen oder führten zu komplexen Produktgemischen (Schema 4.2.13). Für Triflat **199** konnte kein Umsatz festgestellt werden. Möglicherweise koordiniert das Triflat an den Katalysator, wodurch dieser inhibiert wird. Chlorid **200** wurde zu 100% umgesetzt, jedoch konnte kein Produkt detektiert werden. Stattdessen fand eine vollständige Zersetzung des Alkins statt. Bromid **201** und Iodid **202** konnten ebenfalls nicht zum

gewünschten Kupplungsprodukt umgesetzt werden. Stattdessen wurden komplexe Gemische erhalten, in denen sich Enin bzw. Diin als Produkt einer *Wurtz*-artigen Kupplung[110] (mit Allylchlorid **123**) detektieren ließ. Silan **203** scheint sterisch zu anspruchsvoll zu sein, da nur ein Umsatz von 10% detektiert wurde. Keton **204** wurde zu 62% umgesetzt, allerdings ergab sich hier ebenfalls ein komplexes Produktgemischt, was nicht identifiziert werden konnte. Kupferhydride sind bekannt ebenfalls Ketone bzw. Aldehyde zu reduzieren,[21] sodass die so gebildeten Alkohole möglicherweise zur Inhibierung des Katalysators sowie zu weiteren Nebenreaktionen geführt haben. Für Naphthylderivat **161** konnten 41% des Semihydrierungsproduktes und 43% eines Kupplungsproduktes isoliert werden. Allerdings konnte dieses als 58:42 Gemisch zweier strukturell sehr ähnlicher Verbindungen durch ^{1}H-NMR-Analyse (doppelter Signalsatz) identifiziert werden. Ob es sich dabei um Rotamere durch gehinderte freie Drehbarkeit aufgrund der *ortho*-Substitution oder *E*/*Z*-Isomere handelt, konnte nicht abschließend geklärt werden.[111] Die geringe Ausbeute lässt sich allerdings durch die deutlich erhöhte Menge an Semihydrierung erklären. Grund hierfür könnte wieder der sterische Anspruch in *ortho*-Position sein, sodass die Protodecuprierung mit einem formalen Proton als deutlich kleineres Elektrophil bevorzugt wird. Das elektronenarme Alkin **205** konnte vollständig umgesetzt werden, allerdings wurde als Hauptprodukt (60%) die Bildung des entsprechenden Alkans beobachtet. Eine Semihydrierung konnte nicht beobachtet werden, jedoch wurden 26% des zum Alkan reduzierten Kupplungsproduktes durch GC/MS-Analyse detektiert. Die kupferkatalysierte Überreduktion ist bekannt und wurde bei elektronenarmen Alkinen sowie stickstoffhaltigen Heteroaromaten als Substituenten bereits beobachtet.[36] Ob in diesem Fall die Kupplung vom Vinylkupferkomplex oder vom Alkylkupferkomplex ausgeht, ist nicht geklärt.

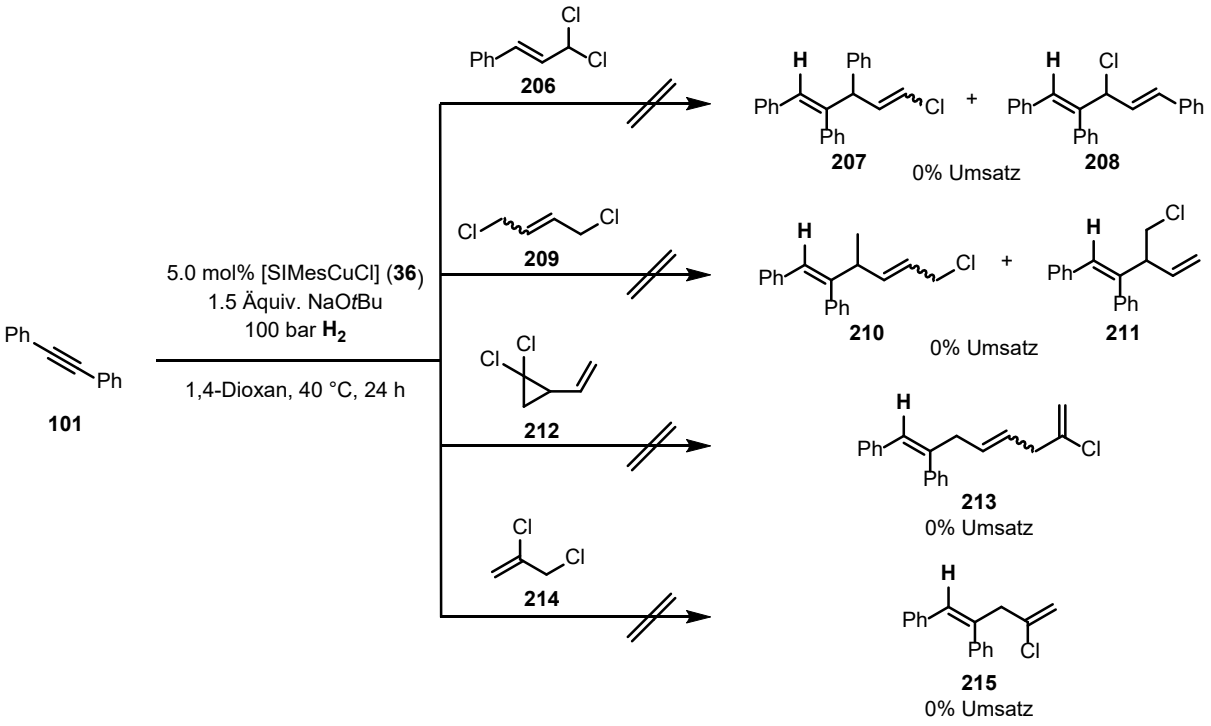


Schema 4.2.13: Limitierungen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

4.2.9.3 Einschränkungen der Allylchloride

Durch Verwendung verschiedener Dichloride wurde versucht, funktionalisierte Produkte zu synthetisieren (Schema 4.2.14), welche in Folgereaktionen weiter eingesetzt werden könnten.[112] Dabei sollte aus Dichlorid **206**[112] Vinylchlorid **207** gebildet werden, welches z.B. in Kreuzkupplungen eingesetzt werden könnte. Es konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden. Durch Verwendung des allylischen Dichlorids **209** sollte in der Reaktion als Produkt ein weiteres Allylchlorid **210** gebildet werden, welches entweder isoliert werden oder direkt als Elektrophil fungieren könnte. Allerdings konnte weder bei Verwendung des *E*- oder *Z*-Allyldichlorids **209**, noch des Cyclopropyldichlorids **212** Umsatz beobachtet werden. Auch beim Einsatz von 2,3-Dichlorprop-1-en (**214**) konnte kein Umsatz des Tolans (**101**) beobachtet werden. Die Ergebnisse zeigen, dass Dichloride den Katalysator inaktivieren, da auch keine Semihydrierung beobachtet wurde. Grund dafür könnte eine, durch die stark basischen

Bedingungen induzierte, α-Eliminierung sein. Durch das Freisetzen von HCl und der möglichen Bildung eines Carbens wird der Katalysator inaktiviert, sodass keine Reaktion mehr stattfinden kann.

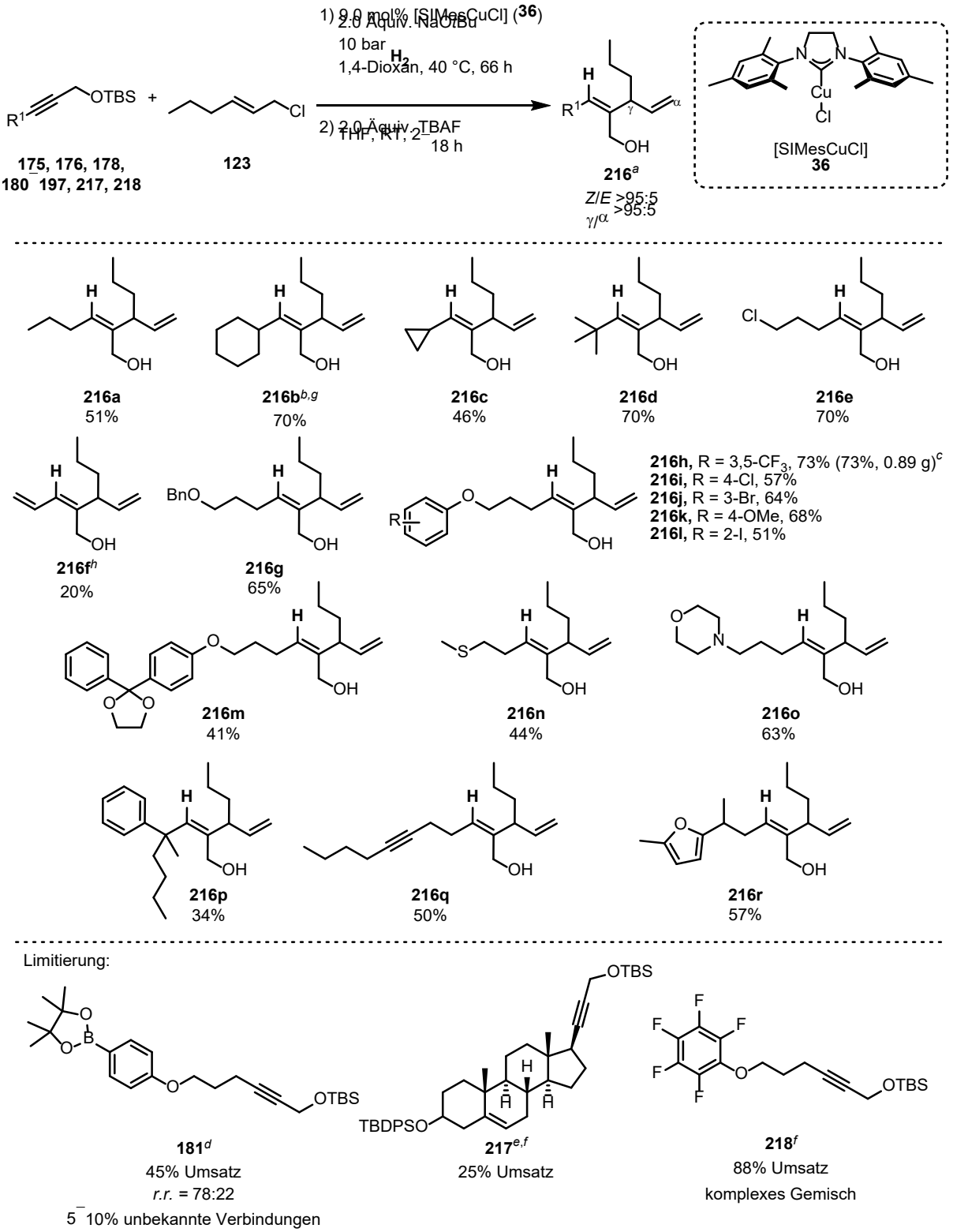


Schema 4.2.14: Verwendung von Dichloriden in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

4.2.9.4 Propargylsilylether als Substrate in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion

Wie in der bisherigen Optimierung herausgefunden, lassen sich Alkyl,Alkyl-Alkine durch Installieren eines Silylethers, bei geringem H_2-Druck von 10 bar in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion umsetzen. Im Folgenden wurde nun die Substratbreite der TBS-geschützen Propargylalkoholen dieser Reaktion untersucht. Wichtig an dieser Stelle ist, dass die TBS-geschützten Propargylalkohole sowie das entsprechende Allylchlorid nicht über längere Zeit gelagert werden können, da dies zur Zersetzung der Startmaterialien und dadurch zur Inaktivierung des Katalysators in der Reaktion führen kann. Durch portionsweise Zugabe von [SIMesCuCl] (**36**) und NaO*t*Bu unter 10 bar H_2-Atmosphäre und anschließender Entschützung des Silylethers konnten Allylalkohole **216** unter Verwendung von *E*-1-Chlorohex-2-en (**123**) als Elektrophil mit allgemein sehr guter γ/α-Selektivität (>95:5) dargestellt werden (Schema 4.2.15). Das ungewünschte Regioisomer der *syn*-Hydrocuprierung wurde dabei säulenchromatographisch abgetrennt. Alkylpropargylsilylether **176** und **175** konnten erfolgreich mit 51% bzw. 70% Ausbeute zu den entsprechenden Allylalkoholen **216a** und **216b** umgesetzt werden. Cyclopropylderivat **216c** konnte mit 46% Ausbeute isoliert werden,

wodurch ein radikalischer Mechanismus der Reaktion ausgeschlossen werden kann, da keine Ringöffnung beobachtet wurde.[77,113] Sterisch anspruchsvolle Substrate wie *tert*-Butyl-substituiertes Alkin **216d** konnten ebenfalls mit guter Ausbeute (70%) dargestellt werden. Allylalkohol **216p** konnte hingegen als nochmals sterisch anspruchsvolleres Substrat nur mit 34% isoliert werden. Während Chlorid **216e** mit 70% isoliert werden konnte, wurde Alkylbromid **186** nicht als Startmaterial toleriert. Die stark basischen Bedingungen führten zur Eliminierung und Ausbildung von konjugierten Doppelbindungen, weshalb nicht das entsprechende Bromid, sondern Trien **216f** mit geringer Ausbeute von 20% erhalten wurde. Ein Grund für die geringe Ausbeute des Triens **216f** könnte auch in seiner Flüchtigkeit liegen. Benzylether **216g** zeigte die bemerkenswerte Chemoselektivität des Katalysators, da Allylalkohol **216g** mit guten Ausbeuten von 65% erhalten wurde und keine Entschützung des Benzylethers, wie für Übergangsmetallkatalyse unter H_2-Atmosphäre üblich, beobachtet werden konnte.[71] Elektronenreiche und -arme arylsubstituierte Allylalkohole **216h**–**216l** konnten ebenfalls mit moderaten bis guten Ausbeuten (51–73%) isoliert werden. 1,4-Dien **216h** konnte ohne Ausbeuteverlust in zehnfach größerem Maßstab dargestellt werden, was die Möglichkeit einer Skalierbarkeit aufzeigt. Thioether **216n**, sowie verschiedene Heterocyclen, wie Morpholin **216o**, Furan **216r** oder Dioxolan **216m**, konnten erfolgreich in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden (44–63%). Diin **185** wurde selektiv zu Dienin **216q** (50%) umgesetzt. Dies hebt die Bedeutsamkeit des induktiven Effekts des Propargylsilylethers ebenso hervor wie die Chemoselektivität des Katalysators, der, zumindest bei 10 bar H_2, die zweite Dreifachbindung nicht semihydriert bzw. mit einem weiteren Allylchlorid kuppelt. Auch im Falle der Propargylsilylether als Substrate konnten Limitierungen bezüglich der Toleranz funktioneller Gruppen beobachtet werden. So konnte der Boronsäureester **181** auch nach Erhöhung des H_2-Drucks auf 100 bar nur zu 45% umgesetzt werden. Möglicherweise wird die Base durch Bildung des entsprechenden Borats verbraucht. In der Reaktionslösung liegt folglich weniger Base zur heterolytischen Wasserstoffspaltung vor, sodass die Reaktion langsamer abläuft und den geringen Umsatz erklären könnte. Sterisch anspruchsvolles Steroid **217** konnte ebenfalls bei 100 bar H_2-Druck nur zu einem geringen Teil (25%) umgesetzt werden. Pentafluoriertes Alkin **218** ergab ein komplexes Produktgemisch, wobei Defluorierung und/oder nucleophile aromatische Substitution nicht ausgeschlossen werden können.

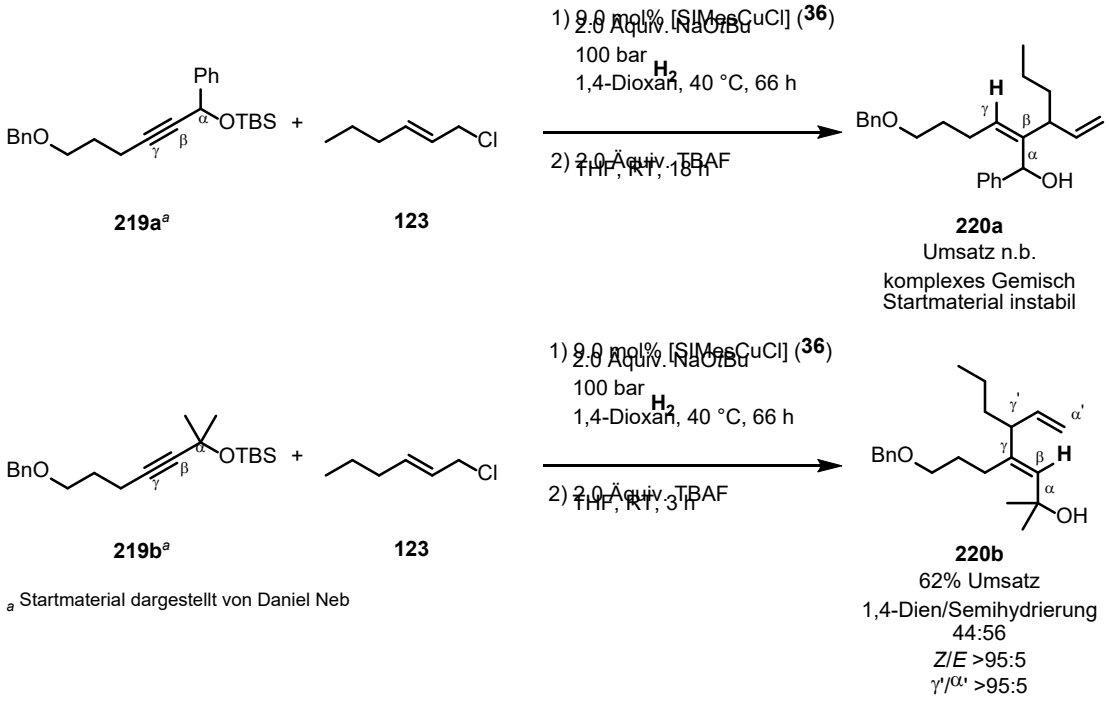


[a] das Regioisomer der *syn*-Hydrocuprierung **216'** wurden säulenchromatographisch abgetrennt und nur das gezeigte Regioisomer isoliert, γ/α = Regioselektivität der allylischen Substitution; [b] ausgehend von TBDPS-geschütztem Alkohol; [c] Verwendung von 3.0 mol, 1.3 g **192**; [d] 9.0 mol% [SIMesCuCl] (**36**), 100 bar H_2, 66 h; [e] 6.0 mol% [SIMesCuCl], 100 bar H_2, 48 h, [f] aus den Beständen des Arbeitskreises; [g] als Gemisch mit TBDPSOH erhalten, Ausbeute des reinen Produkts berechnet, [h] aus ((5-Bromopent-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**186**).

Schema 4.2.15: Substratbreite der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion mit Propargylsilylethern.

4.2.9.5 Untersuchungen zum Einfluss des α-Substituten der Propargylsilylether

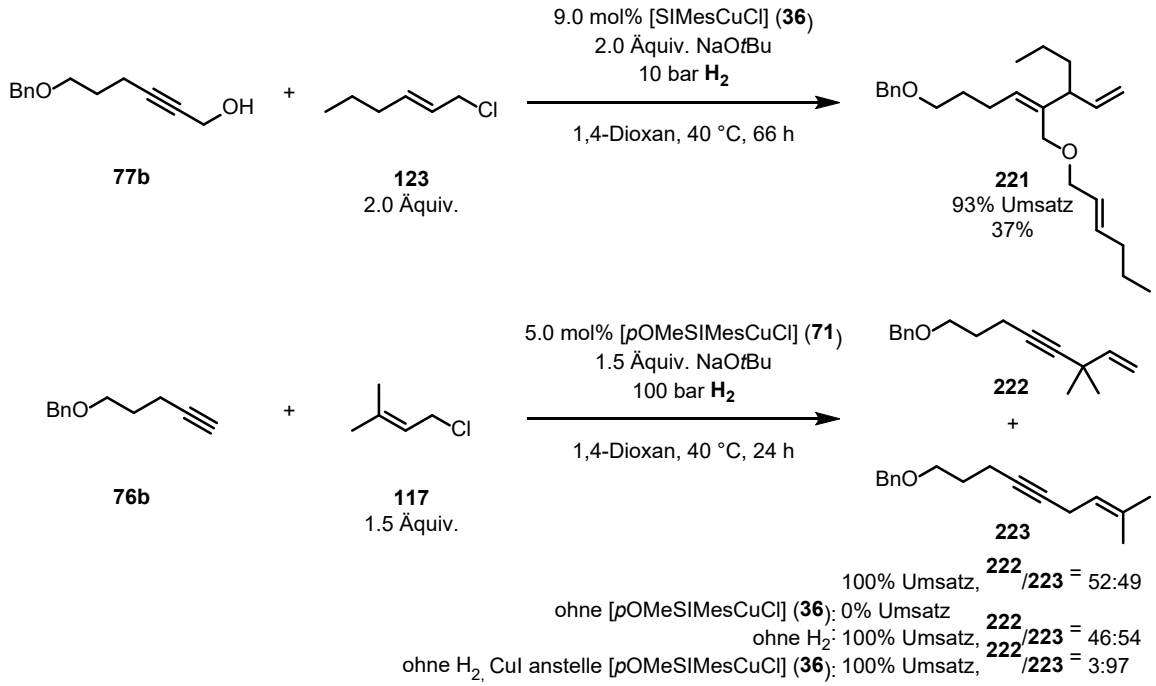
Bisher wurde die Toleranz funktioneller Gruppen anhand von primären Propargylsilylethers untersucht. Daher wurde nun der Einfluss sekundärer bzw. tertiärer Propargylsilylether auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung betrachtet (Schema 4.2.16). Ein Phenylsubstitutent in α-Position des Propargylsilylethers führte zu einem komplexen Produktgemisch, dessen einzelne Komponenten nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Allerdings zeigte sich das Startmaterial bereits vor der Katalyse als wenig stabil, da durch ^{1}H-NMR-Analyse bereits nach kurzer Zeit die Zersetzung von ((6-(Benzyloxy)-1-phenylhex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilans beobachtet werden konnte. Es besteht folglich die Vermutung, dass eine rasche Zersetzung während der Reaktion auftrat. Der dimethylsubstituierte Allylalkohol **220b** wurde mit 62% Umsatz und einem 1,4-Dien/Semihydrierungsverhältnis von 44:56 erhalten. Interessanterweise erfolgte die Kupplung selektiv in γ-Position und nicht wie bisher beobachtet in β-Position. Ein möglicher Grund hierfür könnte der sterische Anspruch der zwei Methylgruppen sein, was in einer *syn*-Hydrocuprierung unter Ausbildung des Vinylkupferkomplexes zu 44% in γ-Position mündet. Erfolgt die *syn*-Hydrocuprierung wie bei primären Silylethern unter Ausbildung des Vinylkupferkomplexes in β-Position, ist das Allylchlorid aufgrund der sterischen Abschirmung durch die Methylgruppen, ein zu großes Elektrophil. Aus diesem Grund ist die Protodecuprierung mit dem deutlich kleinen Elektrophil (= Protonäquivalent) bevorzugt, was den starken Anstieg der Bildung des Semihydrierungsproduktes erklären könnte.



Schema 4.2.16: Sekundäre und tertiäre Propargylsilylether in der reduktiven Kupplungsreaktion: Einfluss der Sterik auf die Regioselektivität.

4.2.9.6 Verwendung acider funktioneller Gruppen: Propargylalkohle oder terminale Alkine in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion

Die bisherige Verwendung von Propargylsilylethern zur Darstellung von Allylalkoholen erfordert einen zusätzlichen Entschützungsschritt zur Spaltung des Silylethers sowie einen Syntheseschritt zu dessen Darstellung. Um diese zusätzlichen Schritte zu vermeiden, wurde der direkte Einsatz ungeschützter Propargylalkohole untersucht. Weiterhin wurde untersucht, ob durch Verwendung eines ebenfalls aciden terminalen Alkins überhaupt eine reduktive Kupplungsreaktion beobachtet werden kann.[81a] Bei Verwendung des freien Propargylalkohols **77b** konnten 93% Umsatz beobachtet werden. Allerdings reagierte Allylchlorid **123** zweimal mit Propargylalkohol **77b** unter Bildung von Trien **221** (37%, Schema 4.2.17, oben). Eine Erklärung hierfür ist, dass durch stöchiometrische Mengen Base der Alkohol deprotoniert wird und das entsprechende Alkoholat über nucleophile Substitution mit dem Allylchlorid einen Ether ausbildet. Durch GC-Analyse konnte gezeigt werden, dass zuerst der Ether gebildet wird und im Anschluss die Kupplungsreaktion stattfindet. Bei Verwendung des terminalen Alkins **76b** wurde nur die Bildung des γ-Enins **222** und des α-Enins **223** beobachtet (Schema 4.2.17, unten). Eine Kupplung oder auch Semihydrierung des Alkins konnte nicht beobachtet werden. Grund hierfür könnte das Fehlen einer dirigierenden Gruppe sein, da sich bisher nur Propargylsilylether als geeignete Alkyl,Alkyl-Alkine herausgestellt haben. Kontrollexperimente zeigen, dass diese Reaktion nicht H_2-vermittelt abläuft, da Alkin **76b** ohne H_2-Atmosphäre zu 100% umgesetzt wurde. Der Einsatz von terminalen Alkinen als Pronucleophile in kupferkatalysierten allylischen Alkylierungen ist bekannt.[81a] Weiterhin konnte durch Verwendung von Kupferiodid anstelle des Katalysators **71** Enin **223** mit sehr guter Regioselektivität (**222**/**223** = 97:3) erhalten werden, während ohne Katalysator **71** kein Umsatz erhalten wurde.

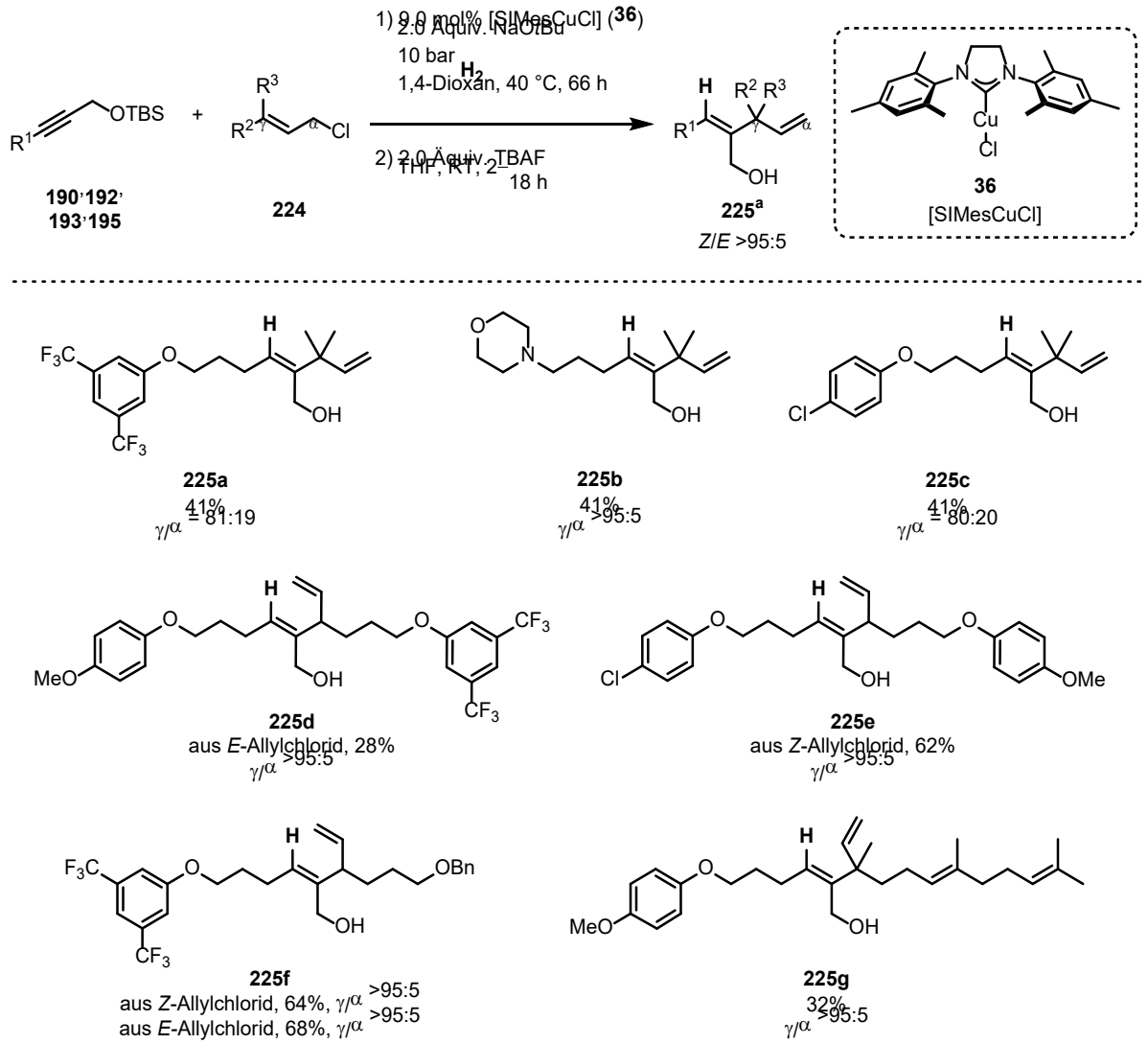


Schema 4.2.17: Verwendung eines ungeschützten Propargylalkohols und eines terminalen Alkins in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.

4.2.9.7 Variation der Allylchloride

Durch Einsatz verschiedener Allylchloride können funktionelle Gruppen über das Elektrophil in das gebildete 1,4-Dien **225** eingebracht und so die Substratbreite erweitert werden. Des Weiteren können durch Verwendung trisubstituierter Allylchloride quartäre Kohlenstoffatome aufgebaut werden (Schema 4.2.18). So konnten durch eine synthetisch wichtige inverse Prenylierung[114,115] 1,4-Diene **225a**–**c** mit Ausbeuten von 41% erhalten werden. Prenylierungen und inverse Prenylierungen stellen vor allem in der Biosynthese beim Aufbau von Terpenen und auch Alkaloiden, welche häufig bioaktive Verbindungen darstellen, wichtige Schritte dar.[114,116] Dabei werden in der Natur vor allem Dimethylallylpyrophosphat (DMAPP) und Isopentenylpyrophosphat (IPP) eingesetzt. Durch eine effektive Methode inverser Prenylierungen eröffnet sich die Möglichkeit synthetisch zur selektiven Darstellung bioaktiver Substanzen und deren Intermediaten zu gelangen. 1,4-Dien **225a** und **225c** wurden dabei als γ/α-Gemisch im Verhältnis 4:1 erhalten, während 1,4-Dien **225b** eine sehr gute Regioselektivität (γ/α >95:5) aufweist. Ausgehend vom *E*-Allylchlorid konnte 1,4-Dien **225d** in geringen Ausbeuten von 28% erhalten werden. Verwendung eines *Z*-Allylchlorids lieferte 1,4-Dien **225e** in guter Ausbeute (62%). 1,4-Dien **225f** konnte ausgehend vom entsprechenden *Z*-Allylchlorid *Z*-**80b** in 64%, vom entsprechenden *E*-Allylchlorid *Z*-**80b** in 68% Ausbeute mit jeweils exzellenter Regioselektivität (γ/α >95:5) erhalten werden. Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Reaktion stereokonvergent[117] abläuft (siehe auch Abschnitt 2 und 4.1.4). Verwendung von Farnesylchlorid als Elektrophil führte ebenfalls zur Ausbildung eines

quartären Kohlenstoffatoms und lieferte 1,4-Dien **225g** in 32% Ausbeute. Insgesamt zeigte sich, dass die Ausbeute bei Verwendung trisubstituierter Allylchloride als Elektrophile geringer war als bei disubstituierten Allylchloriden. Dies lässt sich durch erhöhte Bildung des Semihydrierungsproduktes erklären, welches säulenchromatographisch abgetrennt wurde. Ein Grund für die erhöhte Semihydrierung könnte sein, dass die allylische Substitution mit dem gebildeten Vinylkupferkomplexes durch den größeren sterischen Anspruch des Allylchlorids gehindert ist, wodurch häufiger eine Protodecuprierung und damit die Bildung des Semihydrierungsproduktes erfolgt.



[a] das Regioisomere der *syn*-Hydrocuprierung wurden säulenchromatographisch abgetrennt und nur das gezeigte Regioisomer isoliert, γ/α = Regioselektivität der allylischen Subsitution.

Schema 4.2.18: Variation der Allylchloride in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung.

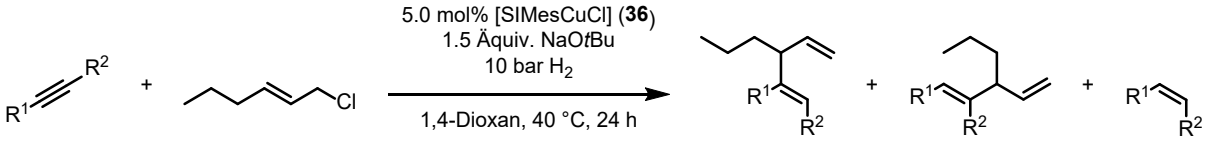
4.2.10 Mechanistische Untersuchungen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung

Um den Reaktionsmechanismus der H_2-vemittelten reduktiven Kupplungsreaktion zu untersuchen, wurden verschiedene Kontrollexperimente durchgeführt. Diese Experimente werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Im Anschluss wird dann ein Vorschlag für einen plausiblen Reaktionsmechanismus abgeleitet und diskutiert.

4.2.10.1 Kontrollexperimente

In Kontrollexperimenten wurde die Notwendigkeit des Katalysators sowie der Base unterstrichen (Tabelle 4.2.10). Während Alkin **226** mit Allylchlorid **123** unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen vollständig umgesetzt wurde (**227/228/229** = 66:4:30, Tabelle 4.2.10, Eintrag 1), konnte sowohl bei Abwesenheit des Katalysators oder der Base kein Umsatz beobachtet werden (Tabelle 4.2.10, Eintrag 2 und 3). Die Verwendung von CuCl anstelle des Cu-NHC-Komplexes führte ebenfalls zu keinem Umsatz (Tabelle 4.2.10, Eintrag 4). Dies zeigt deutlich, dass sowohl der NHC-Ligand als auch die Alkoxidbase essenziell zur H_2-Aktivierung und zur Ausbildung des Kupferhydrids benötigt werden.

Tabelle 4.2.10: Kontrollexperimente zur kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion.[a]



226 **123** **227** **228** **229**

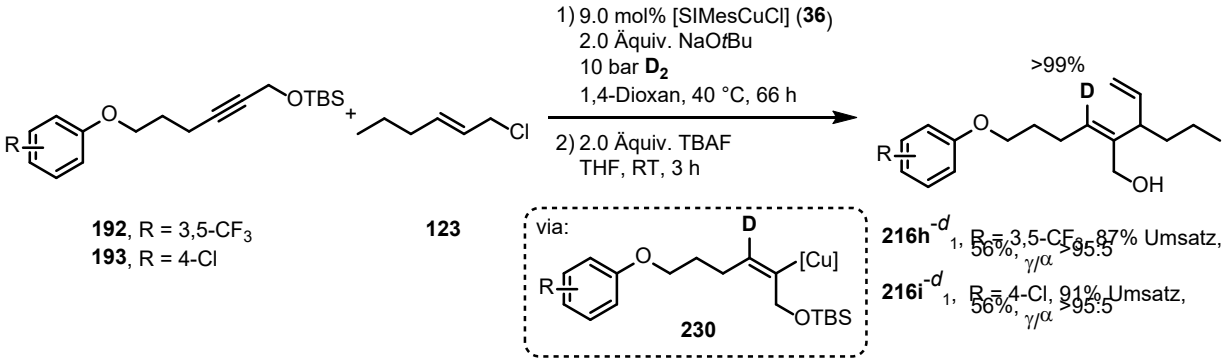
Eintrag	Variation	Umsatz[b]	227/228/229[b]
1[c]	keine	100%	66:4:30
2[c]	kein Katalysator	-	-
3[c]	keine Base	-	-
4[d]	CuCl anstelle des Katalysators	-	-

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Alkin und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt; [c] Verwendung von 1-Chlor-3-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (**153**); [d] Verwendung von Tolan (**101**), 100 bar H_2.

4.2.10.2 Isotopenmarkierungsexperimente

Um zu untersuchen, ob das übertragene Hydrid in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten kupferkatalysierten Kupplungsreaktion aus einer heterolytischen Spaltung aus H_2 stammt,

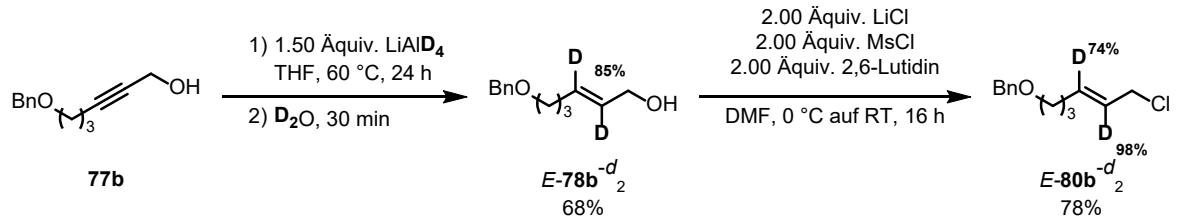
wurde die Reaktion unter 10 bar Deuteriumatmosphäre durchgeführt (Schema 4.2.19). Mit 87% und 91% Umsatz wurden Allylalkohol **216h**-d_1 und **216i**-d_1 mit je 56% Ausbeute und exzellenter Deuteriuminkorporation (>99%, durch quantitative ^{1}H-NMR-Spektroskopie bestimmt) und Regioselektivität (γ/α = 95:5) in Vinylposition erhalten. Dieses Ergebnis zeigt zum einen, dass die Reaktionen unter D_2-Atomsphäre langsamer als unter H_2-Atmosphäre ablaufen (Umsatz in beiden Fällen 100%, siehe Abschnitt 4.2.9), was auf das Vorhandensein eines kinetischen Isotopeneffekts hindeutet. Der genaue Wert des kinetischen Isotopeneffektes konnte aufgrund des vollen Umsatzes unter H_2-Atmosphäre nicht genau bestimmt werden. Es wird jedoch deutlich, dass im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein H-Atom übertragen werden muss. Dies könnte entweder die Spaltung von Diwasserstoff bzw. -deuterium (BDE(H_2) = 104.2 kcal mol^{-1}, BDE(D_2) = 106.0 kcal mol^{-1})[70] oder die *syn*-Hydrocuprierung des Alkins sein. Außerdem zeigt die exzellente Deuteriuminkorporation, dass das gebildete Kupferdeuterid (bzw. -hydrid) aus dem verwendeten Gas, also D_2 bzw. H_2, stammt. Dieses reagiert dann in einer *syn*-Hydrocuprierung mit dem Alkin. Der gebildete Vinylkupferkomplex **230** bildet dann in einer allylischen Reduktion mit dem entsprechenden Allylchlorid das 1,4-Dien **216**.



Schema 4.2.19: Isotopenmarkierung: Die reduktive Kupplungsreaktion unter Deuteriumatmosphäre.

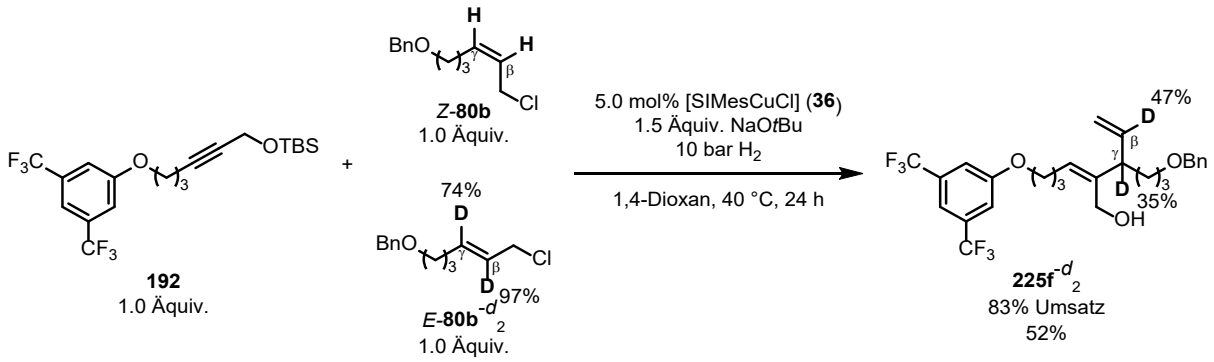
4.2.10.3 Einfluss der Doppelbindungskonfiguration des Allylchlorids

In der kupferkatalysierten allylischen Reduktion von Allylchloriden wurde ein starker Einfluss der Doppelbindungskonfiguration des Allylchlorids auf die Regioselektivität der Reaktion beobachtet. Daher wurde untersucht, ob die Konfiguration der Doppelbindung des verwendeten Allylchlorids in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung ebenfalls Einfluss auf die Reaktivität bzw. Regio- und Chemoselektivität der Reaktion hat. Dazu wurde dideuteriertes *E*-Allylchlorid *E*-**80b**-d_2 mit 53% Gesamtausbeute über zwei Stufen durch Reduktion des Propargylalkohols **78b** mit $LiAlD_4$ und D_2O und anschließender Chlorierung mit guter bis exzellenter Deuteriuminkorporation dargestellt (Schema 4.2.20).[118]



Schema 4.2.20: Darstellung von dideuteriertem *E*-Allylchlorid.

Im Anschluss wurde in einer Konkurrenzreaktion in äquimolaren Mengen undeuteriertes *Z*-Allylchlorid *Z*-**80b** und dideuteriertes *E*-Allylchlorid *E*-**80b**-d_2 (74%D, 97%D) mit Propargylsilylether **192** umgesetzt (Schema 4.2.21). 1,4-Dien **225f**-d_2 wurde mit einem Umsatz von 83%, einer moderaten Ausbeute von 53% und einer Deuteriuminkorporation von 47%D und 35%D erhalten. Diese Halbierung der Deuteriuminkorporation in γ- und β-Position zeigt, dass beide Allylchloride gleich schnell reagieren und dementsprechend die Konfiguration der Doppelbindung keinen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der allylischen Substitution hat. Die gleichbleibende Reaktionsgeschwindigkeit lässt die Vermutung zu, dass sowohl *E*- als auch *Z*-Allylchlorid nach demselben Mechanismus reagieren. Weiterhin konnte keine vorangegangen Isomerisierung der Allylchloride beobachtet werden.

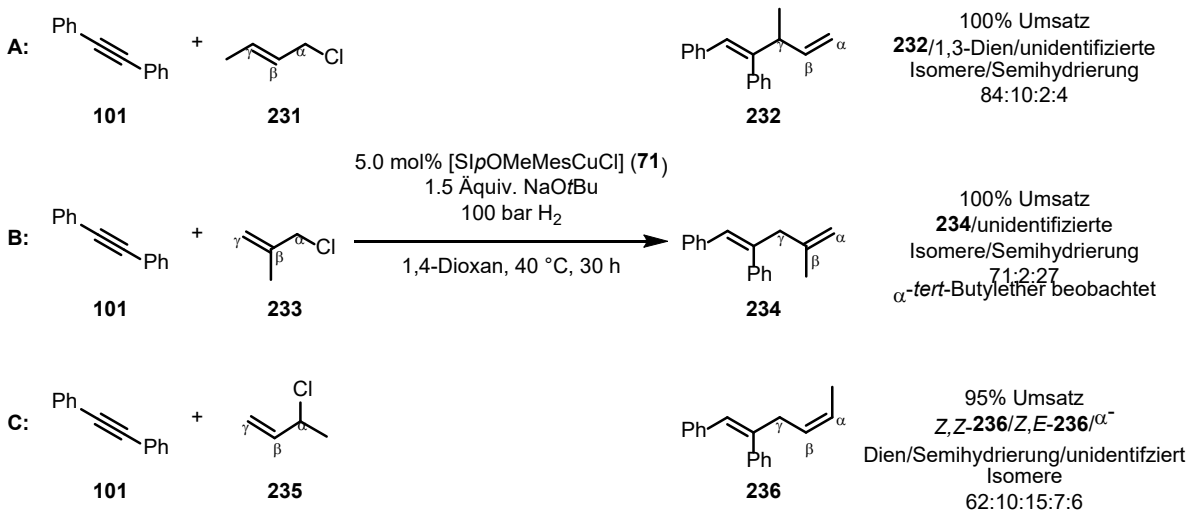


Schema 4.2.21: Einfluss der Doppelbindungskonfiguration des Allylchlorids auf die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.

4.2.10.4 Einfluss des Substitutionsmusters des Allylchlorids

Durch Einsatz verschiedener Butenylchlorid-Isomere **231**, **233** und **235** wurde der Mechanismus der Kupplung des Vinylkupferkomplexes mit dem Allylchlorid näher untersucht (Schema 4.2.22). Unter Standardbedingungen mit [SI*p*OMeMesCuCl] (**71**) und Tolan (**101**) bildet sich bei Verwendung von *E*-1-Chlorbut-2-en (**123**) mit 100% Umsatz als Hauptprodukt das formale S_N2'-Produkt **232** (Schema 4.2.22, A). Substitution in β-Position des Allylchlorids **233** führt ebenfalls zu vollem Umsatz. 1,4-Dien **234** bildet mit 71% das Hauptprodukt, allerdings konnte deutlich mehr Semihydrierung, sowie die Bildung von 3-(*tert*-Butoxy)-2-

methylprop-1-en beobachtet werden (Schema 4.2.22, B). Dies lässt sich durch eine langsamere Reaktion des Allylchlorids in der allylischen Substitution und damit einer vermehrten Protodecuprierung erklären. Verwendung von 3-Chlor-but-1-en (**235**) führte zu einem Produktgemisch aus *Z,Z*-**236**/ *Z,E*-**236**/α-Dien/Semihydrierung/unidentifizierte Isomere (62:10:15:7:6 Schema 4.2.22, C). Die Identifizierung des gebildeten *Z*,*Z*-1,4-Diens *Z,Z*-**236** als Hauptprodukt und mögliche Gründe hierfür werden im folgenden Abschnitt näher diskutiert.



Schema 4.2.22: Reaktivität verschiedener Konstitutionsisomere von Butenylchlorid auf die Regio- und Stereoselektivität der reduktiven Kupplungsreaktion.

Für die Reaktion mit 3-Chlor-but-1-en (**235**) wird als Hauptprodukt das 1,4-Dien *Z*,*Z*-**236** angenommen. Durch Vergleich mit Literaturdaten[119] konnte die Bildung des Z,*E*-Isomers Z,*E*-**236** als Hauptprodukt ausgeschlossen werden, dieses wurde jedoch als Nebenprodukt mit 10% detektiert. Weiterhin konnte durch ^{1}H,^{1}H-NOESY-NMR-Analyse die Kopplung der Methylgruppe (rot) zur Methylengruppe (blau), sowie eine Kopplung des quasibenzylischen Wasserstoffatoms an der Doppelbindung (grün) zur Methylengruppe (blau) detektiert werden (Abbildung 4.2.5). Diese Kopplungen sollten nur für das *Z*,*Z*-1,4-Dien *Z*,*Z*-**236** beobachtbar sein. Weiterhin zeigen ^{13}C- und ^{1}H,^{13}C-HMQC-NMR-Analyse als Hauptprodukt die Methylgruppe bei δ = 12.9 ppm, was auf eine *Z*-konfigurierte Doppelbindung hindeutet.[120] Das Signal der Methylgruppe des *Z*,*E*-Isomers *Z*,*E*-**236** konnte ebenfalls durch ^{1}H,^{13}C-HMQC-NMR-Analyse bei δ = 18.2 ppm detektiert werden und stimmt mit den Literaturdaten des *E*-Isomers überein.[119] Diese Verschiebung der Methylgruppe im ^{13}C-NMR-Spektrum in Abhängigkeit der Doppelbindungskonfiguration ist für endständige Vinylmethylgruppen charakteristisch.[120] *Z*,*Z*-**236** wurde im Laufe dieser Arbeit nicht isoliert, jedoch kann aufgrund der gezeigten Analysen des Rohproduktes von der Bildung des *Z*,*Z*-1,4-Dien *Z*,*Z*-**236** als Hauptprodukt ausgegangen werden.

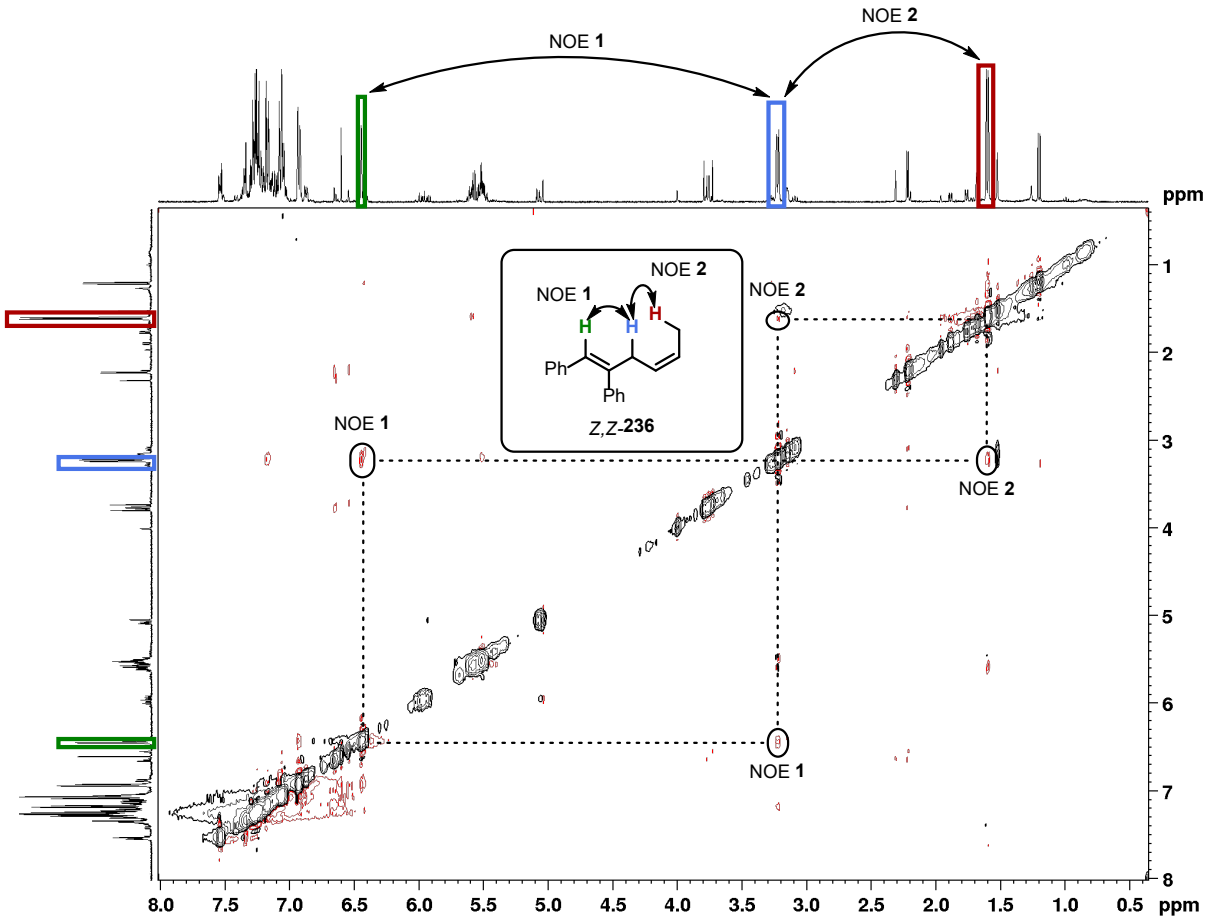


Abbildung 4.2.5: ^{1}H,^{1}H-NOESY-NMR-Spektrum des Rohprodukts der kupferkatalysierten Kupplungsreaktion von Tolan (**101**) mit 3-Chlor-but-1-en (**235**) ($CDCl_3$, 500 MHz).

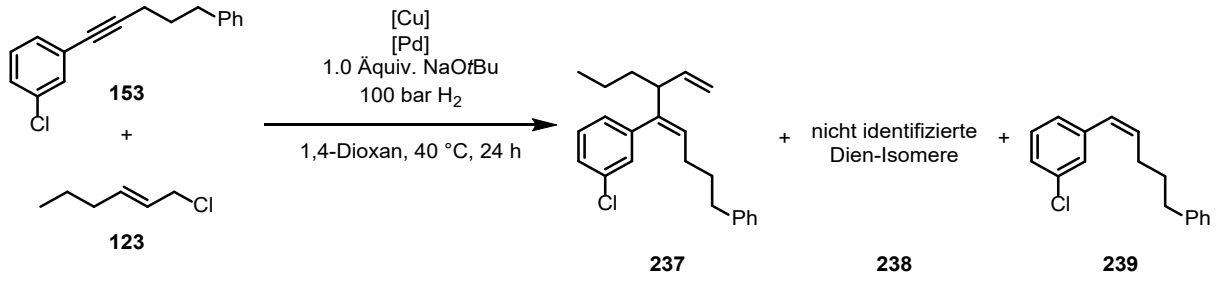
Die Bildung des *Z*,*Z*-1,4-Diens *Z*,*Z*-**236** lässt verschiedene Schlüsse auf den Mechanismus der allylischen Substitution des durch *syn*-Hydrocuprierung gebildeten Vinylkupferkomplexes zu, welche in Abschnitt 4.2.11 genauer betrachtet und diskutiert werden sollen.

4.2.10.5 Untersuchungen zur kooperativen Katalyse

Die verwendeten Aryl,Aryl- sowie Aryl,Alkyl-Alkine wurden über eine *Sonogashira*-Kupplung[69] dargestellt. In vorausgegangen Arbeiten wurde gezeigt, dass Spuren von Palladium in einer direkt angeschlossenen kupferkatalysierten Semihydrierung Auswirkung auf die Selektivitäten der Reaktion haben können.[99] Durch Spuren von Palladium in der Reaktion wäre es möglich, dass es sich bei der H_2-vermittelten Kupplung um eine kooperative Katalyse unter Einbeziehung von Kupfer- und Palladiumkomplexen handelt.[55,121] Um dies zu untersuchen, wurde Alkin **153** mit Allylchlorid **123** mit verschiedenen Katalysatoren unter Wasserstoffatmosphäre umgesetzt (Tabelle 4.2.11). Bei Verwendung von [SIMesCuCl] (**36**) konnte 100% Umsatz und eine hohe Selektivität zum **237** erhalten werden (**237**/**238**/**239** =

87:5:8, Tabelle 4.2.11, Eintrag 1). Einsatz von [SIMesCuCl] (**36**) und zusätzlichem $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ führte ebenfalls zu einem Umsatz von 87% und einer deutlich gesteigerten Bildung von Alken **239** sowie einer erhöhten Bildung verschiedener Kupplungsisomere (**237**/**238**/**239** = 19:15:66, Tabelle 4.2.11, Eintrag 2). Ohne Kupferkatalysator und unter Verwendung von $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ sank der Umsatz deutlich auf 11%. Es konnte nur Semihydrierungsprodukt **239** beobachtet werden (Tabelle 4.2.11, Eintrag 3). Mit diesen Ergebnissen wird deutlich, dass die Kupplungsreaktion zum 1,4-Dien nicht durch eine kooperative Katalyse unter Einbeziehung von Kupfer- und Palladiumkomplexen stattfindet, sondern rein kupferkatalysiert ist. Sobald beide Metalle im Reaktionsgemisch vorliegen, findet vermutlich eine kooperative Katalyse statt, wobei der Palladiumkomplex die Chemoselektivität zur Semihydrierung deutlich erhöht. Der Kupferkomplex scheint in diesem Fall die Reaktivität zu erhöhen.[55] Ein möglicher Grund dafür ist, dass zuerst das Kupferhydrid welches in der *syn*-Hydrocuprierung mit dem Alkin reagiert, gebildet wird. Anstelle des Angriffs auf das Elektrophil findet nun eine Transmetallierung statt und der entsprechende Vinylpalladiumkomplex wird gebildet. Dieser reagiert nicht mehr mit dem Elektrophil, sondern mit *tert*-Butanol in einer Protodepalladierung zu Alken **239**. Die vermehrte Bildung verschiedener Kupplungsproduktisomere könnte durch *chain-walking* des gebildeten Palladiumkomplexes erklärt werden.[122]

Tabelle 4.2.11: Untersuchung des Einflusses von Palladium-Additiven in der H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



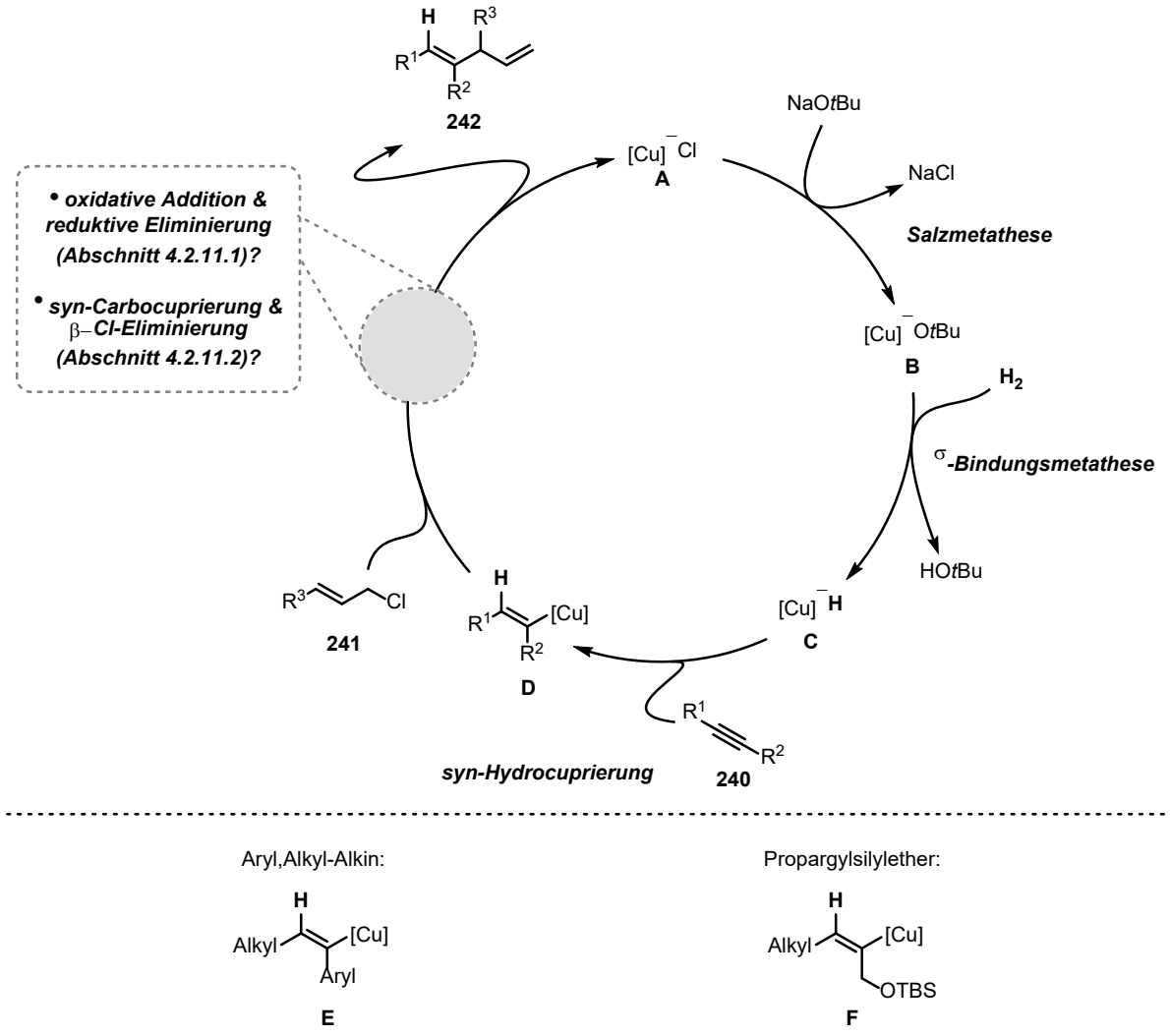
Eintrag	[SIMesCuCl]	$[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$	Umsatz[b]	237/238/239[b]
1	5.0 mol%	-	100%	87:5:8
2	2.9 mol%	0.6 mol%	87%	19:15:66
3	-	2.9 mol%	11%	0:0:100

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.1 mmol Alkin **153** und 0.15 mmol Allylchlorid **123** in 1 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Umsatz und Verhältnisse wurden durch GC- und GC/MS-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Analyse bestimmt.

4.2.11 Vorgeschlagener Mechanismus für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung

Anhand der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse konnte nun ein Vorschlag zum Mechanismus der kupferkatalysierten H_2-vermittelten allylischen Reduktion formuliert werden (Schema 4.2.23).

Der Kupferchloridkomplex **A** wird durch Ligandenaustausch/Salzmetathese zum aktiven Kupferalkoxidkomplex **B** umgesetzt, welcher über eine σ-Bindungsmetathese Wasserstoff heterolytisch spaltet und Kupferhydridkomplex **C** und *tert*-Butanol bildet.[25] Kupferhydridkomplex **C** reagiert in einer *syn*-Hydrocuprierung mit Alkin **240** zu Vinylkupferkomplex **D**. Die Regioselektivität in diesem Schritt ist substratabhängig und kann im Falle eines Aryl,Alkyl-Alkins durch Stabilisierung des Vinylkupferkomplexes **E** in Benzylstellung[106] und im Falle eines Propargylsilylethers durch den induktiven Effekt des Silylethers erklärt werden.[44,45] Vinylkupferkomplex **D** reagiert dann in einer allylischen Substitution mit dem entsprechenden Allylchlorid **241**. Für diesen Schritt sind zwei mögliche Mechanismen denkbar, die in dem nachfolgenden Abschnitt diskutiert werden: 1) Die Bildung des 1,4-Diens **242** über eine oxidative Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung oder 2) eine *syn*-Carbocuprierung und anschließende β-Chlorid-Eliminierung (siehe Abschnitt 4.2.11.1 und 4.2.11.2).



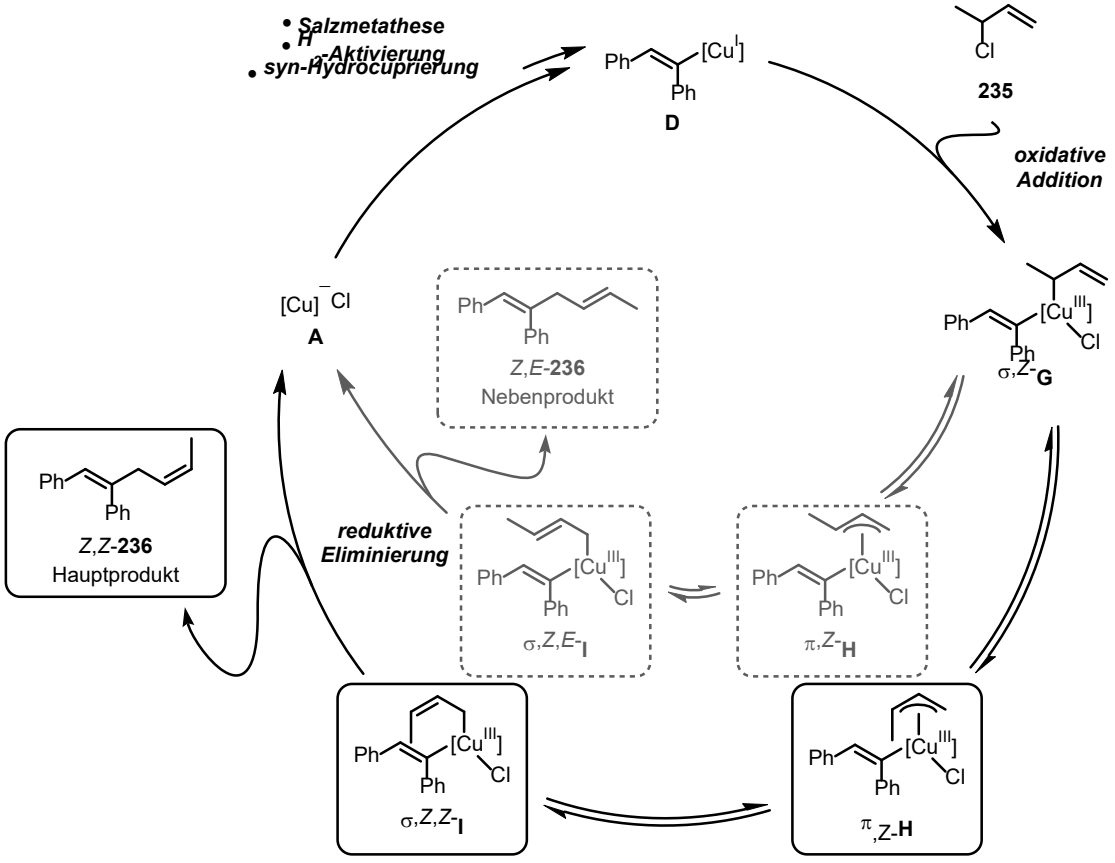
Schema 4.2.23: Vorgeschlagener Katalysecyclus für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung.

4.2.11.1 Mechanismus der allylischen Substitution: oxidative Addition & reduktive Eliminierung

In Abschnitt 4.2.10.4 wurde *Z*,*Z*-1,4-Dien *Z*,*Z*-**236** als Hauptisomer in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplung von Tolan (**101**) mit 3-Chlorobut-1-en (**235**) identifiziert. Für diese ungewöhnliche Bildung des thermodynamisch weniger bevorzugten *Z*,*Z*-Isomers könnte es zwei mögliche mechanistische Erklärungen geben:

Ein möglicher Mechanismus verläuft über die oxidative Addition des Vinylkupferkomplexes **D** an Allylchlorid **235** unter Ausbildung des σ-Komplexes σ,*Z*-**G** (Schema 4.2.24). Der dabei gebildete σ,*Z*-Kupferkomplex σ,*Z*-**G** könnte über π,*Z*-**H** zum einen Komplex σ,*Z,E*-**I** bilden, welcher nach reduktiver Eliminierung als Produkt 1,4-Dien *Z*,*E*-**236** ergibt. Zum anderen kann auch über π,*Z*-**H** Komplex σ,*Z,Z*-**I** gebildet werden. σ,*Z,Z*-**I** würde durch reduktive Eliminierung das als Hauptprodukt beobachtete 1,4-Dien *Z*,*Z*-**236** bilden. In einer allylischen Substitution

über einen π-Allylkomplex wird im Allgemeinen jedoch das thermodynamisch stabilere *E*-Produkt gebildet.[84,123] Während *Z*-selektive allylische Substitutionen unter Verwendung von Palladium und der Ausbildung entsprechender π-Allylkomplexe bereits intensiv untersucht wurden,[84,124] sind diese von Kupfer bisher kaum bekannt bzw. hoch substratkontrolliert.[112,125] Aus diesen Gründen scheint die Bildung des *Z*,*Z*-1,4-Diens *Z*,*Z*-**236** über einen π-Allylkomplex prinzipiell möglich, jedoch nicht sehr wahrscheinlich.

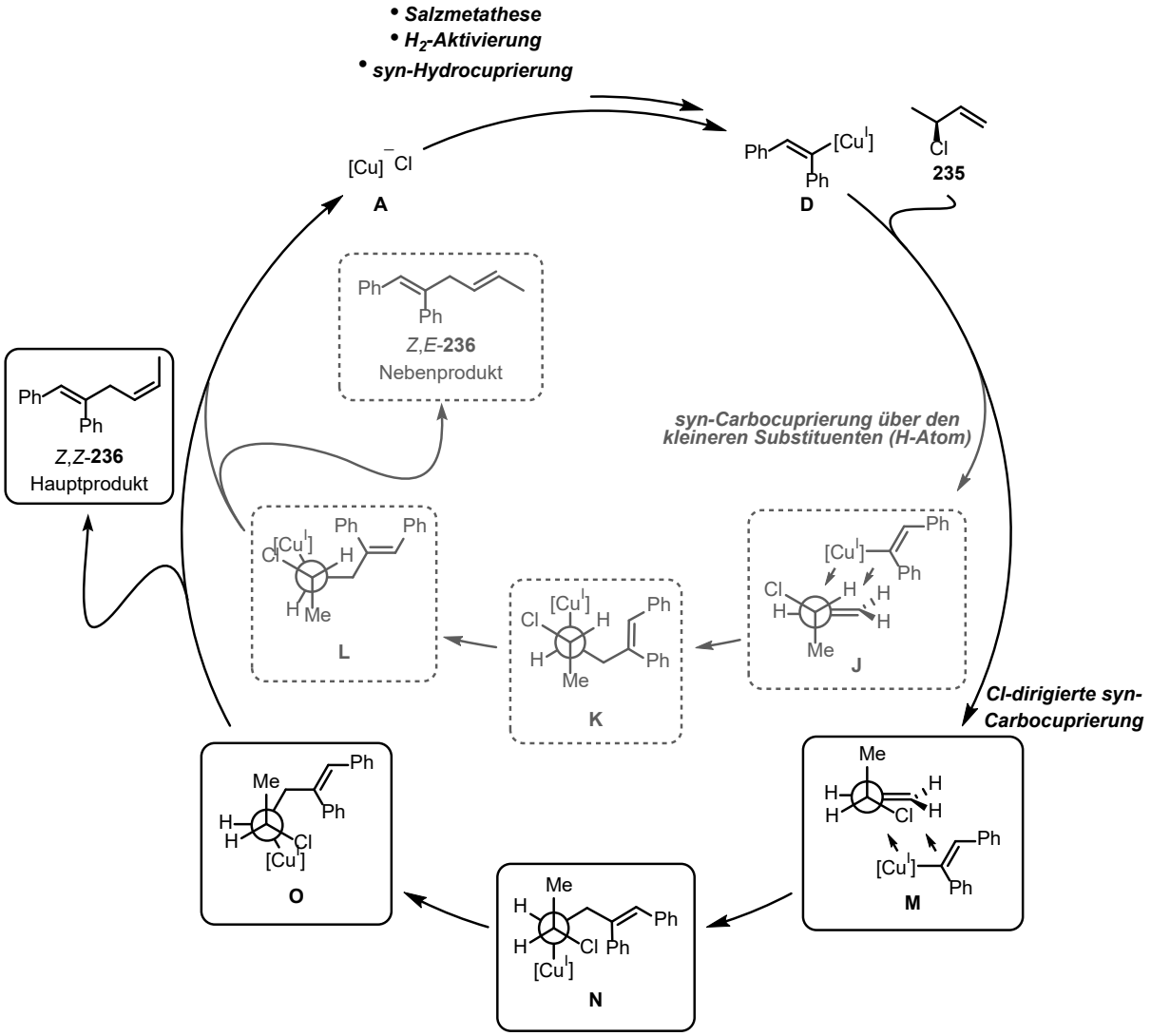


Schema 4.2.24: Vorgeschlagener Katalysecyclus: Allylische Substitution über einen π-Allylkomplex.

4.2.11.2 Mechanismus der allylischen Substitution: syn-Carbocuprierung & β-Cl-Eliminierung

Ein alternativer Mechanismus, nach dem der Kupplungsschritt stattfinden könnte, ist Folgender (Schema 4.2.25): Anstelle einer oxidativen Addition des Vinylkupferkomplexes **D** reagiert dieser in einer Chlorid-dirigierten *syn*-Carbocuprierung und bildet mit Allylchlorid **235** einen Alkylkupferkomplex aus. Dieser mögliche Mechanismus ist in Schema 4.2.25 aus Übersichtsgründen am Beispiel des (*S*)-Enantiomers des Chlorids gezeigt.[126] Dabei steht als größter Substituent die Methylgruppe,[127] analog zu Modellen von Hydroborierungen,[128] orthogonal zur Doppelbindung. Ausgehend von dieser Vorzugskonformation kann der durch *syn*-Hydrocuprierung gebildete Vinylkuperkomplex **D** entweder über den kleineren

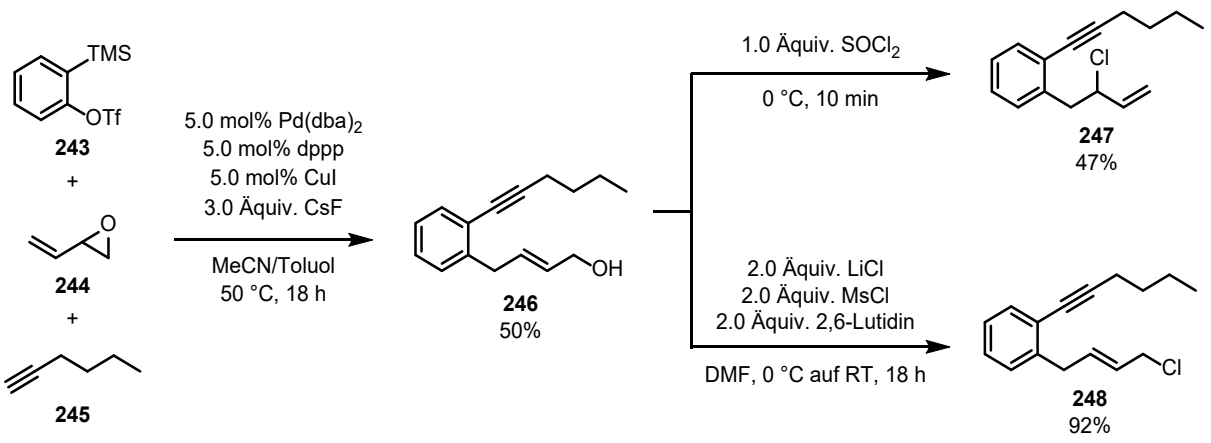
Substituenten (H-Atom, Schema 4.2.25, **J**) oder über den größeren Chloridsubstituenten (Schema 4.2.25, **M**) in einer *syn*-Carbocuprierung mit dem Allylchlorid reagieren und Alkylkupferkomplex **K** bzw. **N** bilden. Alkylkupferkomplex **K** könnte dann in einer *syn*-β-Chlorid-Eliminierung[82,83] *Z*,*E*-1,4-Dien *Z*,*E*-**236** bilden, was nicht dem beobachten Hauptprodukt entspricht, sondern nur als Nebenprodukt beobachtet wurde. Reagiert Alkylkupferkomplex **N** in einer *syn*-β-Chlorid-Eliminierung[82,83] bildet sich das beobachtete *Z*,*Z*-1,4-Dien *Z*,*Z*-**236**. Dementsprechend scheint es wahrscheinlich, dass der Mechanismus der Gesamtreaktion über eine Chlorid-dirigierte *syn*-Carbocuprierung verläuft, da so die ungewöhnliche Bildung des *Z,Z*-Isomers *Z*,*Z*-**236** erklärt werden kann. Der Mechanismus der dirigierten Carbocuprierung erscheint im Vergleich zu einer oxidativen Addition des Allylchlorids wahrscheinlicher. Trotzdem bedarf es an dieser Stelle weiterer Experimente, die diese Theorie unterstützen. Eine Möglichkeit, diese Hypothese zu überprüfen, ist das Abfangen des gebildeten Alkylkupferkomplexes **N**. Durch Verwendung eines Hydrosilans anstelle von H_2 könnte der Vinylkupferkomplex **D** isoliert werden.[30] Durch stöchiometrische Umsetzung des Vinylkupferkomplexes **D** mit Allylchlorid **235** und Abbruch der Reaktion mit D_2O könnte es möglich sein, vor der β-Chlorid-Eliminierung eine Protodecuprierung zu erreichen. Durch Deuteriummarkierung könnte dann zusätzlich die ehemalige Position des Kupferkomplexes am Alkan bestimmt werden.



Schema 4.2.25: Vorgeschlagene Erklärung der Stereoselektivität: Eine Chlorid-dirigierte Carbocuprierung.

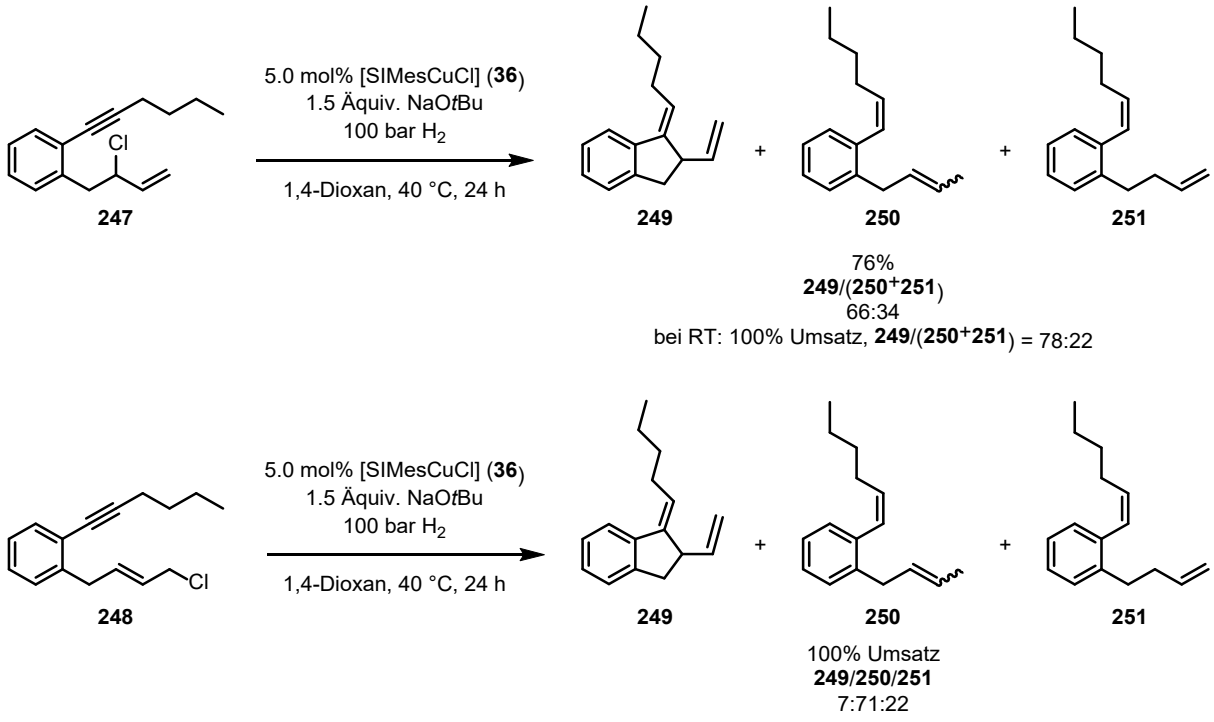
4.2.12 Eine intramolekulare Variante der reduktiven Kupplung

Durch Einbringen beider benötigten funktionellen Gruppen also eines Alkins sowie eines Allylchlorids in dasselbe Molekül besteht durch H_2-vermittelte Kupplungsreaktion die Möglichkeit eines intramolekularen Ringschlusses und damit Aufbau komplexer Carbo- und prinzipiell auch Heterocyclen. Um dies zu untersuchen, wurde Allylchlorid **247** und **248** dargestellt (Schema 4.2.26). Allylalkohol **246** konnte in moderaten Ausbeuten von 50% dargestellt werden.[129] Chlorierung von **246** mit Thionylchlorid lieferte eine Mischung des S_N2-Produkts **247** und des S_N2'-Produkts **248**, welches mit einer Ausbeute von 47% isoliert wurde. Die Regioselektivität dieser Reaktion ist temperaturabhängig und könnte wahrscheinlich durch Optimierung der Reaktionsbedingungen verbessert werden.[130] Chlorierung mit Lithiumchlorid und Mesylchlorid lieferte Allylchlorid **248** als S_N2-Produkt in sehr guter Ausbeute (92%).



Schema 4.2.26: Darstellung der Startmaterialien für eine mögliche intramolekulare Kupplungsreaktion.

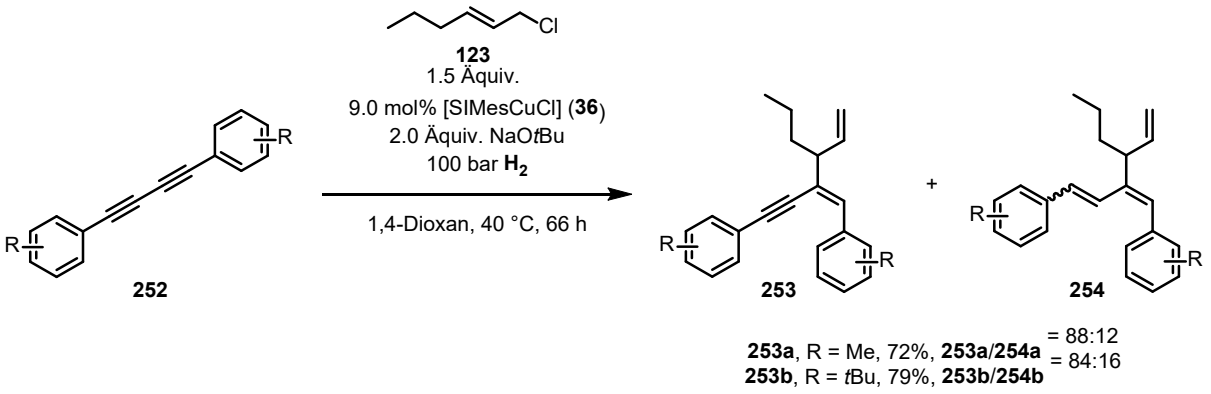
Allylchlorid **247** wurde unter den Standardreaktionsbedingungen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion eingesetzt (Schema 4.2.27). Es konnte mit 76% Ausbeute ein Gemisch von **249**/(**250**+**251**) = 66:34 erhalten werden. Durch Temperaturabsenkung auf Raumtemperatur steigt die Selektivität bezüglich des Ringschlusses an (**249**/(**250**+**251**) = 78:22). Beim Einsatz von Allylchlorid **248** hingegen wird als Hauptprodukt **250** gebildet. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Reaktion von **248** nicht über eine *syn*-Carbocuprierung ablaufen kann, da in diesem Fall ein 7-Ring mit interner Doppelbindung gebildet werden müsste. Stattdessen kommt es wahrscheinlich zu einer oxidativen Addition des Vinylkupferkomplexes unter Ausbildung des Kupfer(III)komplexes und anschließender reduktiver Eliminierung zum formalen S_N2-Produkt **248**. Der Mechanismus des allylischen Reduktionsschrittes scheint daher substratabhängig zu sein. Dies lässt sich durch die Sterik des Vinylkupferkomplexes erklären. Durch die *ortho*-Stellung der Substituenten ist die Doppelbindung des Allylchlorids nicht in räumlicher Nähe zum Kupferatom, sodass keine *syn*-Carbocuprierung mit anschließender β-Chlorid-Eliminierung stattfinden kann. Dies gilt auch für den Einsatz von Allylchlorid **248**, wobei als Hauptprodukt **250** (100% Umsatz, **249**/**250**/**251**) = 7:71:22) beobachtet wurde. Durch die *E*-Konfiguration der Doppelbindung scheint weder eine *syn*-Carbocuprierung noch eine oxidative Addition des Vinylkupferkomplexes in die C–Cl-Bindung möglich zu sein, was sowohl die Semihydrierung des Alkins als auch die Bildung von **250** und **251** erklärt.



Schema 4.2.27: Intramolekulare kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.

4.2.13 Verwendung von Diinen in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung

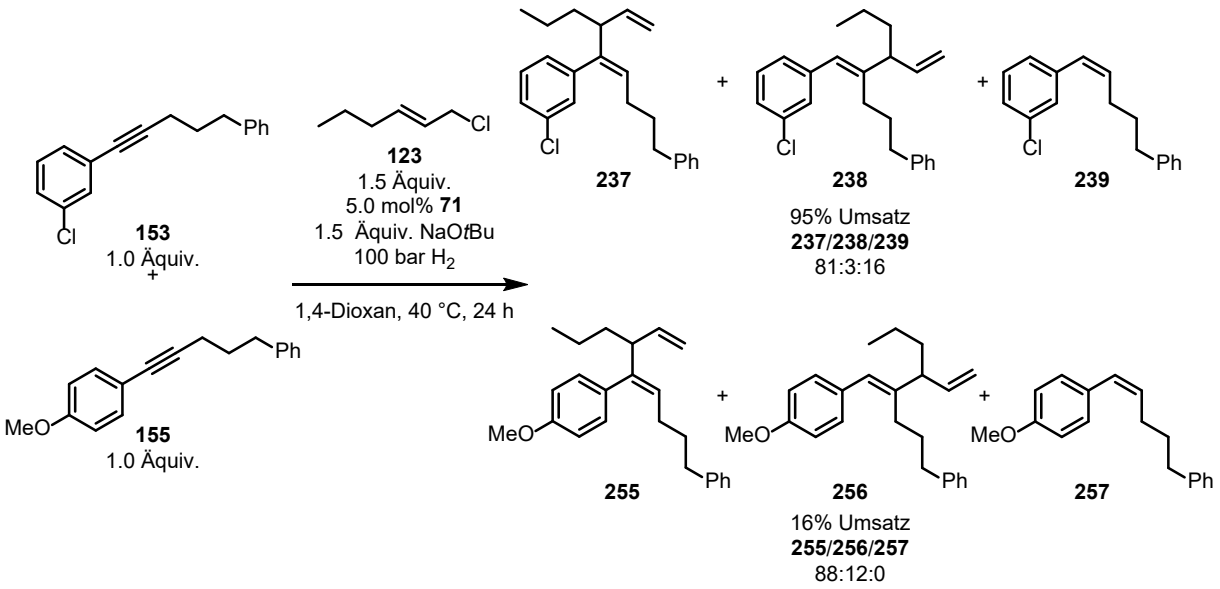
Um die Möglichkeit der mehrfachen Kupplung an ein einzelnes Substrat zu überprüfen, wurden Diine **252** in der H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion eingesetzt (Schema 4.2.28). Dabei wurden Dienine **253a** und **253b** mit guten Ausbeuten erhalten (72% und 79%). In beiden Fällen konnte zu einem kleinen Teil zusätzliche Semihydrierung der zweiten Dreifachbindung beobachtet werden (**253**/**254** = 88:12 und 84:16, Trien durch GC/MS-Analyse detektiert). Die neue Bindungsknüpfung erfolgt dabei mit exzellenter Regioselektivität in homobenzylischer Position. Eine zweifache reduktive Kupplung konnte auch bei erhöhter Menge von Allylchlorid nicht beobachtet werden. Die beobachtete β-selektive *syn*-Hydrocuprierung stellt eine ungewöhnliche, substratkontrollierte Regioselektivität dar, die bisher in nur wenigen Fällen beobachtet wurde.[54] Generell verlaufen *syn*-Hydrocuprierungen für Aryl,Alkyl-Alkine unter Ausbildung des Kupferkomplexes in benzylischer Position bevorzugt.[106] Produkte wie das Dienin **253** sind aufgrund ihrer Vielzahl von funktionellen Gruppen und der strukturellen Nähe zu Dendralenen von fundamentalem Interesse.[131]



Schema 4.2.28: Kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung von 1,3-Diinen.

4.2.14 Einfluss der Elektronendichte der Alkine auf die reduktive Kupplungsreaktion

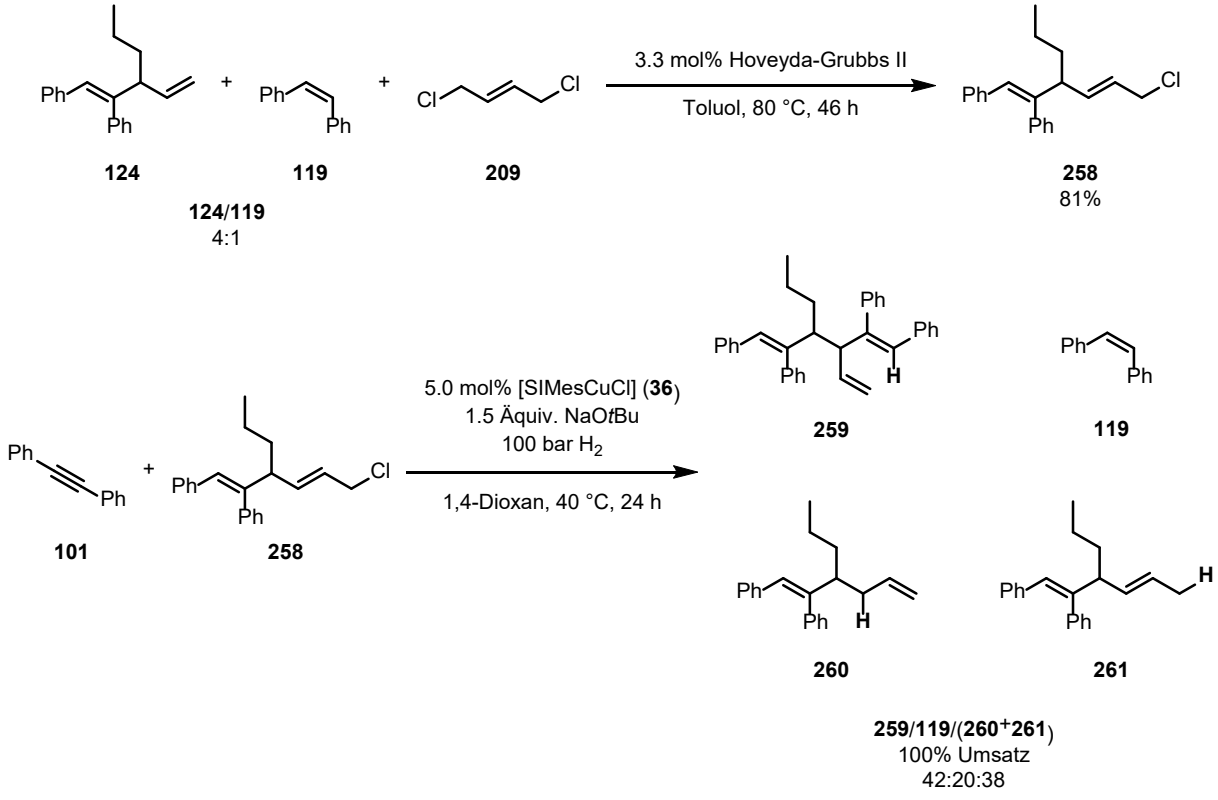
Um den Einfluss der elektronischen Eigenschaften der Substrate näher zu untersuchen wurde ein Konkurrenzexperiment durchgeführt (Schema 4.2.29). Hierzu wurden äquimolare Mengen des elektronenarmen Alkins **153** (1.0 Äquiv.) und des elektronenreichen Alkins **155** (1.0 Äquiv.) mit Allylchlorid **123** (1.5 Äquiv.) unter den Standardbedingungen umgesetzt. In der gemeinsamen Reaktionsmischung wurde Chlorid **153** zu 95% (**237**/**238**/**239** = 81:3:16) umgesetzt, während Ether **155** mit einem Umsatz von 16% (**255**/**256**/**257** = 81:3:16) kaum reagierte. Dieses Ergebnis zeigt, dass die *syn*-Hydrocuprierung an elektronenarmen Dreifachbindungen schneller abläuft als bei elektronenreichen und somit die elektronischen Eigenschaften des Startmaterials ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit sind.



Schema 4.2.29: Konkurrenzreaktion elektronenarmer und elektronenreicher Alkine.

4.2.15 Ein iteratives Protokoll zur Synthese von nicht konjugierten Polyenen

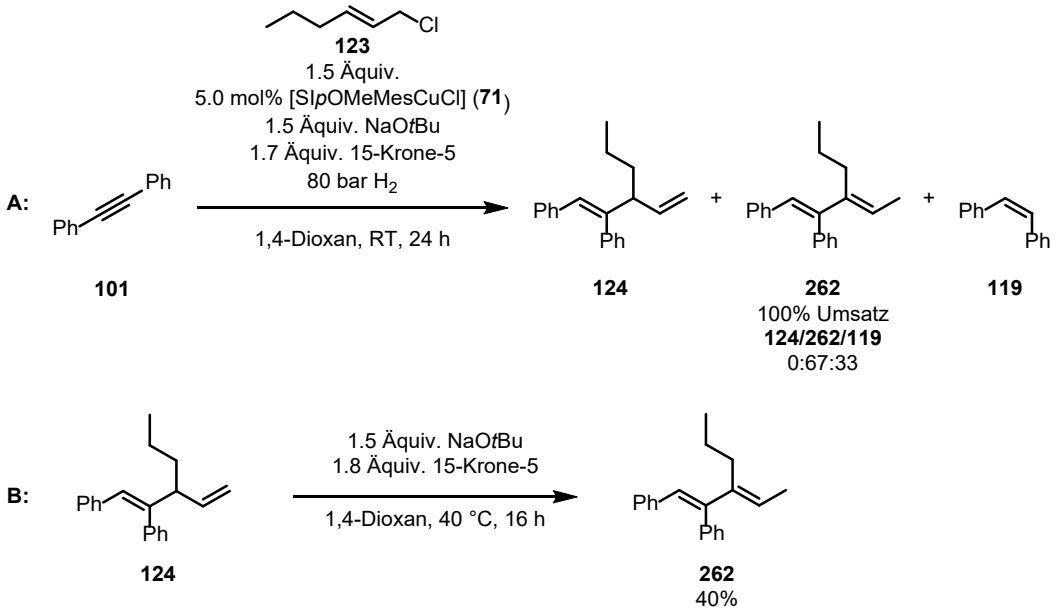
Iterative Protokolle zur sequenziellen Synthese komplexer Moleküle sind modulare und damit synthetisch attraktive Verfahren.[132–134] Prinzipiell ist auch die reduktive Kupplung mehrfach durchführbar wenn die als Produkte erhaltenen terminalen Alkene wieder in Allylchloride überführt werden können. Eine derartige Umsetzung (terminales Alken → Allylchlorid) könnte z.B. durch eine geeignete Kreuzmetathese ermöglicht werden. Daher wurde ein durch reduktive Kupplung erhaltenes Gemisch aus 1,4-Dien **124** und *Z*-Stilben (**119**) mit Dichlorid **209** umgesetzt und Allylchlorid **258** in guten Ausbeuten (81%) erhalten (Schema 4.2.30). Unter Standardreaktionsbedingungen für die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion wurde Tolan (**101**) mit diesem „verlängerten“ 1,4-Allylchlorid **258** umgesetzt. Es konnte vollständiger Umsatz beobachtet werden und durch ^{1}H-NMR-Analyse ein Gemisch aus Kupplung, Semihydrierung und allylischer Reduktion detektiert werden (**259**/**119**/(**260**+**261**) = 42:20:38). Der Anteil der Semihydrierung und allylischen Reduktion war zwar erhöht, was durch sterischen Anspruch des Allylchlorids und damit gehinderter Reaktion des Vinylkupferkomplexes mit dem Elektrophil erklärt werden kann. Jedoch zeigt dieses Ergebnis, dass sowohl die Kupplung sterisch anspruchsvollerer Allylchloride möglich ist als auch eine iterative Reaktionsführung zur Herstellung von substituierten Polyenen möglich ist.[131]



Schema 4.2.30: Iterative reduktive Kupplung zur Herstellung von komplexen Polyenen.

4.2.16 Basenkatalysierte Isomerisierung zum 1,3-Dien

In anderen Arbeiten des Arbeitskreises[135] konnte gezeigt werden, dass der Zusatz von 15-Krone-5 die Basizität von NaO*t*Bu stark erhöht und somit einen direkten Einfluss auf die Reaktion nimmt. Unter Verwendung von 15-Krone-5 als Additiv zu den Standardbedingungen der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplung konnte kein 1,4-Dien **124** mehr detektiert werden. Stattdessen wurde die Bildung von *E*-1,3-Dien **262** und *Z*-Stilben **119** beobachtet (**124**/**262**/**119** = 0:67:33, Schema 4.2.31, A). Nachfolgende Kontrollexperimente zeigten, dass 1,4-Dien **124** ohne Kupferkatalysator und ohne Diwasserstoff zu 1,3-Dien **262** isomerisiert (Schema 4.2.31, B). Somit handelt es sich bei der Bildung des 1,3-Diens **262** um eine unabhängige, basenkatalysierte Isomerisierung.[75a,75c] Die ausschließliche Bildung des *E*-Alkens **262** lässt sich durch die thermodynamisch stabilere *E*-Doppelbindung erklären. Interessanterweise läuft diese kupferunabhängige Isomerisierung unter den Reaktionsbedingungen der reduktiven Kupplung nicht ab. Auch eine mögliche Doppelbindungsisomerisierung zugunsten der thermodynamisch stabileren (weil konjugierten) 1,3-Diene wird nicht in signifikanten Mengen beobachtet. Dies macht die vorliegende neue reduktive Kupplungsreaktion zu einer attraktiven Methode zur Synthese von 1,4-Dienen.

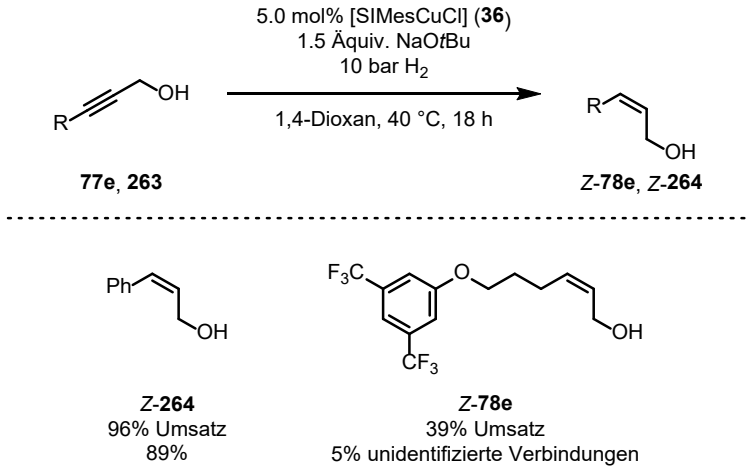


Schema 4.2.31: Basenkatalysierte Isomerisierung zum 1,3-Dien.

4.2.17 Direkte Semihydrierung von nicht geschützten Propargylalkoholen mit [SIMesCuCl]

Da die Toleranz der freien Hydroxyfunktion in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion bereits gezeigt werden konnte (siehe Abschnitt 4.2.9.7), wurde untersucht, ob durch die Verwendung von [SIMesCuCl] (**36**) und Diwasserstoff eine direkte

Semihydrierung von Propargylalkoholen zu Allylalkoholen möglich ist. Dies war unter den sehr basischen Bedingungen mit vergleichbaren Cu-NHC-Katalysatoren bisher nicht möglich.[36,38,51,136] Dazu wurden als erste Experimente Phenylpropinol (**263**) und Propargylalkohol **77e** mit [SIMesCuCl] (**36**) und NaO*t*Bu unter 10 bar Diwasserstoff umgesetzt (Schema 4.2.32). Es konnte selektiv *Z*-Zimtalkohol (*Z*-**264**) mit sehr guter Ausbeute von 89% erhalten werden. Alkylpropargylalkohol **77e** lieferte einen Umsatz von 39% zum *Z*-Allylalkohol *Z*-**78e**. In beiden Fällen konnte weder eine Überreduktion zum entsprechenden Alkan noch die Bildung des entsprechenden *E*-Isomers beobachtet werden, was für eine typische Reaktion von Kupferhydridkomplexen spricht. Für *Z*-**264** wurde jedoch 5% unbekannter Verbindungen durch GC-Analyse und ^{1}H-NMR-Spektrometrie detektiert. Diese Ergebnisse zeigen, dass direkte Semihydrierung von Propargylalkoholen mittels [SIMesCuCl] (**36**) möglich ist, wobei Arylpropargylalkohole reaktiver zu sein scheinen. Bisher sind nur kupferkatalysierte Semihydrierungen von Propargylalkoholen nur unter Verwendung von Amminboran, sowie Hydrosilanen beschrieben,[137,138] sodass die ökonomische Anwendung von Diwasserstoff erstrebenswert ist und in weiteren Arbeiten näher untersucht werden sollte. Insbesondere die stereoselektive Bildung von Z-Allylalkoholen ist hierbei interessant, da eine wohl etablierte Reduktionsmethode mit Aluminiumhydriden zu *E*-Allylalkoholen führt.[118] und die vorliegende Methode somit eine orthogonale Stereoselektivität ermöglicht.



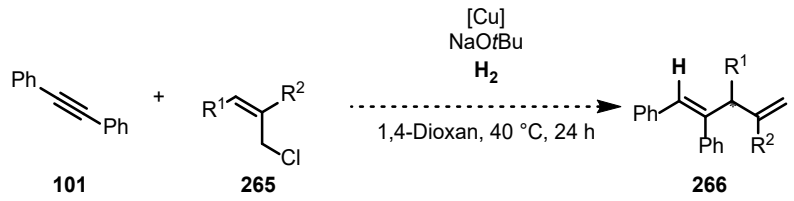
Schema 4.2.32: [SIMesCuCl]-katalysierte Semihydrierung von Propargylalkoholen.

4.2.18 Fazit und Ausblick

Im Rahmen dieses Kapitels wurde die erste kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplung von Alkinen und Allylchloriden beschrieben. Unter den systematisch optimierten Bedingungen konnten sowohl Aryl,Aryl-Alkine, Aryl,Alkyl-Alkine als auch silylgeschützte Propargylalkohole mit verschiedenen Allylchloriden zu den entsprechenden 1,4-Dienen

umgesetzt werden. Dabei konnten durch Ausbildung einer neuen C–C-Bindung sowohl tertiäre als auch quartäre Kohlenstoffatome aufgebaut werden. Bemerkenswert ist die Abwesenheit der Isomerisierung zum konjugierten 1,3-Dien, sowohl in Anwesenheit starker Basen als auch von Kupferhydridkomplexen. Durch zeitaufgelöste Reaktionskontrolle konnte eine Zersetzung des Katalysators beobachtet werden. Der daraus resultierende unvollständige Umsatz einiger Substrate konnte durch portionsweise Zugabe des Katalysators und daraus resultierender erhöhter Aktivität zu vollem Umsatz gebracht werden. Mechanistische Untersuchungen unter Verwendung von D_2 weisen auf eine Hydrocuprierung des Alkins und Ausbildung eines Vinylkupferkomplexes als Schlüsselschritt hin. Dieser Vinylkupferkomplex reagiert wahrscheinlich in einer Carbocuprierung mit dem entsprechenden Allylchlorid zum 1,4-Dien.

In weiteren Forschungsarbeiten könnten die Aktivierung und damit Bildung von reaktiveren Elektrophilen untersucht werden, um so bisher unreaktive Elektrophile als Kupplungspartner nutzen zu können. Eine Möglichkeit könnte das Abfangen des Protonäquivalents, also Entfernen des intrinsischen Elektrophils, aus der Reaktionslösung sein. Dadurch könnten womöglich auch unreaktiverer Elektrophile verwendet werden, da der Vinylkupferkomplex nicht mehr durch das Protonenäquivalent abgefangen wird. Eine weitere Möglichkeit wäre in einer folgenden Arbeit den Einfluss des β-Substituenten auf die Reaktivität, Chemo-, Regio- und Enantioselektivität zu untersuchen (Schema 4.2.33).



Schema 4.2.33: β-Substitution in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion.

4.3 Asymmetrische kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktionen

In der kupferkatalysierten reduktiven Kupplungsreaktion (Abschnitt 4.2) werden durch die C–C-Bindungsknüpfung je nach verwendetem Allylchlorid tertiäre oder quartäre Kohlenstoffatome und damit neue Stereozentren aufgebaut. Durch Verwendung eines geeigneten chiralen Liganden sollte diese Bindungsknüpfung stereoselektiv verlaufen können. Daher werden die Untersuchungen hinsichtlich einer asymmetrischen Variante der kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion im folgenden Kapitel dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Als Modellsystem wurde dafür die Kupplung zwischen Tolan (**101**) und Allylchlorid **80b** gewählt (Gleichung 4.3.1).

101 **80b** **267**

Gleichung 4.3.1: Enantioselektive kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.

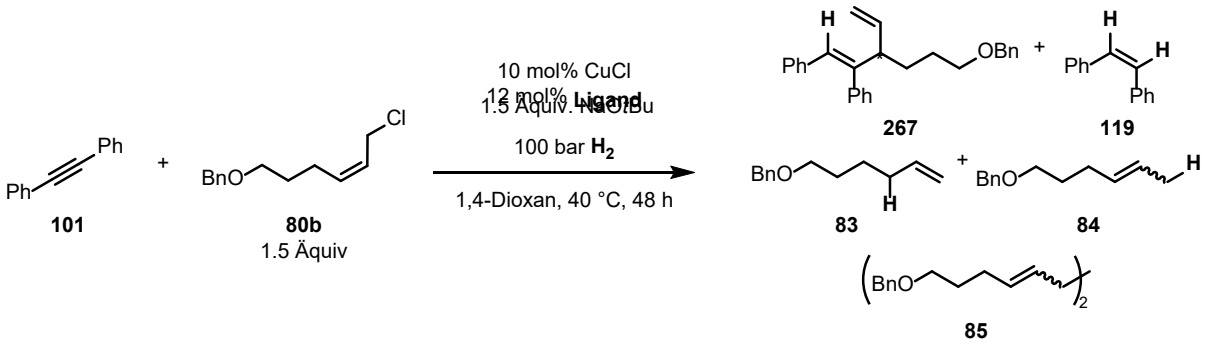
4.3.1 Untersuchungen zum Einfluss der Ligandenstruktur

4.3.1.1 Phosphorbasierte Liganden

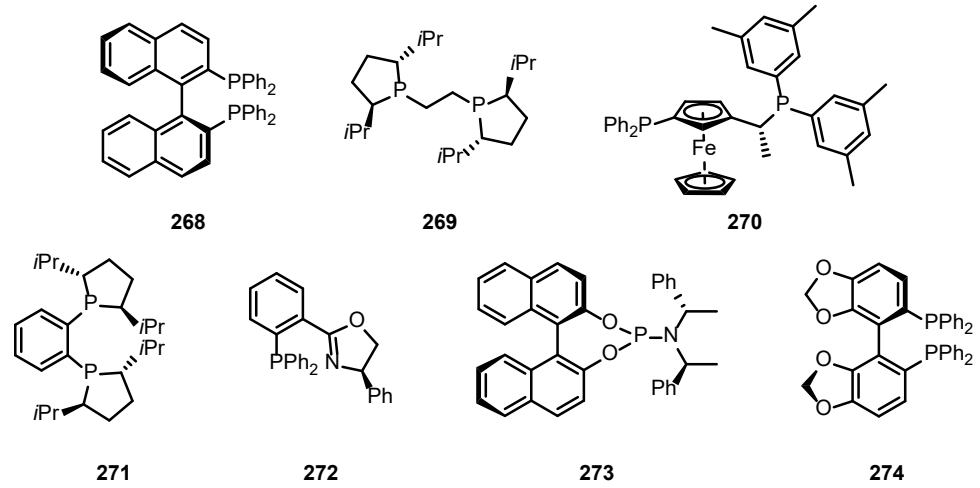
Chirale phosphorbasierte Liganden wurden bereits in einer Vielzahl von stereoselektiven Reaktionen eingesetzt und lieferten auch in asymmetrischen kupferkatalysierten allylischen Substitutionen eine hohe Enantioselektivität.[84,85,139,140] Daher wurden zu Beginn verschiedene Phosphinliganden auf ihren Einfluss bezüglich der Stereoselektivität in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion untersucht (Tabelle 4.3.1). Die verwendeten Phosphin- bzw. Phosphoramiditliganden sind kommerziell erhältlich oder wurden vom Arbeitskreis *Oestreich* zur Verfügung gestellt. Phosphine **268**–**271** lieferten keine bzw. sehr geringe Umsätze des Tolans (**101**, Tabelle 4.3.1, Eintrag 1–4). Unter Verwendung von **272** konnte 47% Umsatz erreicht werden, wobei *Z*-Stilben (**119**) als Hauptprodukt gebildet wurde (Tabelle 4.3.1, Eintrag 5). Liganden **273** und **274** lieferten vollen Umsatz zu **119** als Hauptprodukt (Tabelle 4.3.1, Eintrag 6–7). Der Umsatz des Allylchlorids konnte aufgrund seines überstöchiometrischen Einsatzes und seiner Instabilität während der GC-Analyse nicht bestimmt werden. Allerdings wurde in allen Fällen der direkte Hydridtransfer (allylische Reduktion) unter Ausbildung der Alkene **83** und **84** beobachtet (Tabelle 4.3.1, Eintrag 1–7).

Aufgrund des geringen Umsatzes zum gewünschten 1,4-Dien **267** konnte in keinem Fall der Enantiomerenüberschuss bestimmt werden. Die Bildung der allylischen Reduktionsprodukte **83** und **84** zeigt jedoch, dass Phosphinliganden **270**–**274** unter den gegebenen Bedingungen Diwasserstoff aktivieren können und ein Kupferhydrid ausgebildet wurde. Allerdings fand die gewünschte Kupplungsreaktion nur in Spuren statt. Dies könnte an einer zu geringen Stabilität des Vinylkupferkomplexes, welcher schnell eine Protodecuprierung eingeht, liegen oder an einer zu hohen Reaktivität der Allylchloride gegenüber dem Kupferhydrid, sodass das Elektrophil schon komplett verbraucht war, bevor es zur Ausbildung des Vinylkupferkomplexes und anschließender Kupplung kommen konnte. Die hier untersuchten chiralen Phosphor-basierten Liganden sind daher für die gewünschte Reaktion nicht geeignet.

Tabelle 4.3.1: Angestrebte asymmetrische kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion.[a]



Ligand:



Eintrag	Ligand	Umsatz[b]	268/119[b]	*ee*	83/84[b]
1	**268**	0%	-	-	64:36[c]
2	**269**	0%	-	-	70:30
3	**270**	7%	29:71	-	38:62[c]
4	**271**	10%	0:100	-	76:24[c]
5	**272**	47%	2:98	-	34:66[c]

Eintrag	Ligand	Umsatz[b]	268/119[b]	*ee*	83/84[b]
6	**273**	100%	0:100	-	81:19
7	**274**	100%	7:93	-	62:38[c]

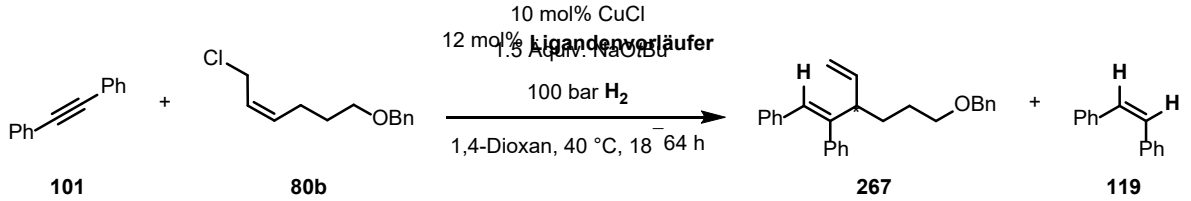
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Spuren von **85** wurden beobachtet.

4.3.1.2 Erste Untersuchungen zur Verwendung chiraler NHC-Ligandenvorläufer

Da bei Verwendung von phosphorbasierten Liganden kaum Umsatz zum Kupplungsprodukt erzielt werden konnte, wurden im weiteren Verlauf verschiedene chirale NHC-Ligandenvorläufer[37b,141] auf ihren Einfluss in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion untersucht. NHC-Liganden sind im Vergleich zu Phosphinliganden bessere σ-Donoren und schlechtere π-Akzeptoren, was sich möglicherweise auf die Stabilität des gebildeten Vinylkupferkomplexes auswirkt.[96a] Die verwendeten Ligandenvorläufer wurden kommerziell bezogen oder stammen aus Beständen des eigenen Arbeitskreises, sowie des Arbeitskreises *Blechert*. Die aktiven Katalysatoren wurden *in situ* aus CuCl und dem entsprechenden Liganden dargestellt. Beim Einsatz vom IBiox-Ligandenvorläufer **275**[142] und McQuade-Ligandenvorläufer **276**[143] konnte kein Umsatz festgestellt werden (Tabelle 4.3.2, Eintrag 1–2). Die Verwendung von **277**[144] ergab nur geringen Umsatz, dafür einen moderaten Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* (Tabelle 4.3.2, Eintrag 3). Verwendung von **278**[145,146] und **279**[147] führte zu hohen Umsätzen, aber nur geringer Enantioselektivität (Tabelle 4.3.2, Eintrag 4 und 5). NHC-Ligandenvorläufer mit Stereoinformation an einem Seitenarm[52] **280**–**284**[145,148–150] zeigten moderate bis gute Umsätze, allerdings keine bis sehr geringe Enantioselektivität (Tabelle 4.3.2, Eintrag 6–10). *Bode Katalysator 2* (**285**)[151] ergab einen hohen Umsatz (94%) und eine gute Chemoselektivität zum Kupplungsprodukt (**267**/**119** = 90:10, Tabelle 4.3.2, Eintrag 11). Auch wenn in diesem Fall keine Enantioselektivität beobachtet wurde, zeigt das Ergebnis, dass sich Triazole als mögliche Ligandenvorläufer in der reduktiven Kupplung eignen. Dies ist insofern ungewöhnlich, als dass Triazol-abgeleitete Carbene eher als Organokatalysatoren eingesetzt werden, während Übergangsmetallkatalysatoren zumeist auf Azole zurückgreifen. Die Verwendung von chiralen NHC-Ligandenvorläufern mit Stereoinformation im Rückgrat wie **286**–**292**[145,152–154] ergaben jeweils guten Umsatz (82–100%) und exzellente Chemoselektivität zum gewünschten Kupplungsprodukt **267** (Tabelle 4.3.2, Eintrag 12–18). Als Enantiomerenüberschuss konnte allerdings maximal 30% *ee* mit **289** erreicht werden. Der Gebrauch von **293**[155] führte zwar nur zu einem geringen Umsatz von 34%, jedoch konnte mit einer Chemoselektivität **267**/**119** = 100:0 ausschließlich Kupplungsprodukt **267** mit einem bisher höchsten Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* detektiert werden (Tabelle 4.3.2, Eintrag 19). NHC-Ligandenvorläufer **294**, ebenfalls mit Stereoinformation im Rückgrat, zeigte nahezu vollen

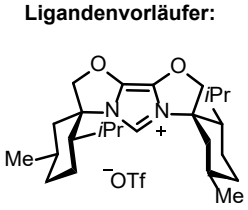
Umsatz (94%), hohe Chemoselektivität (**267**/**119** = 99:1, Tabelle 4.3.2, Eintrag 20) und moderaten Enantiomerenüberschuss (55% *ee*). Im Vergleich von **292** und **294** zeigte sich, dass bei Verwendung eines chiralen Rückgrats in den NHC-Ligandenvorläufern die *N*-Substituenten einen sehr starken Einfluss auf die Enantioselektivität der Reaktion haben. Dieser Einfluss soll nun im Weiteren diskutiert werden, um so durch Verwendung geeigneter *N*-Substituenten die Enantioselektivität zu erhöhen.

Tabelle 4.3.2: Chirale NHC-Ligandenvorläufer in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]

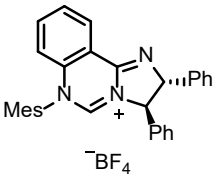


101 **80b** **267** **119**

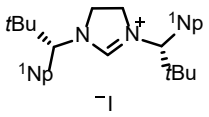
Ligandenvorläufer:



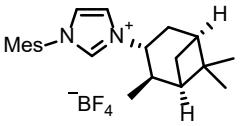
275



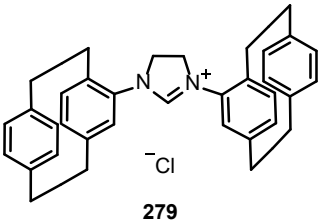
276



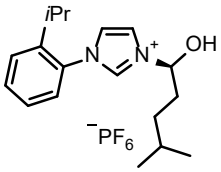
277



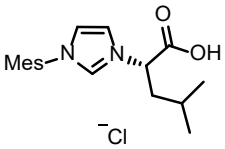
278



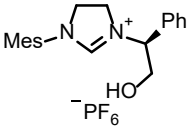
279



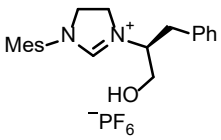
280



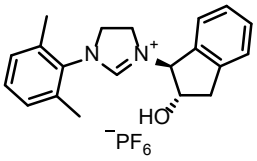
281



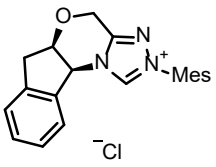
282



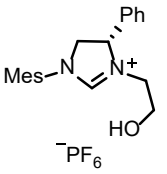
283



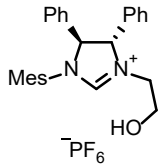
284



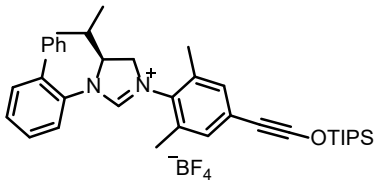
285



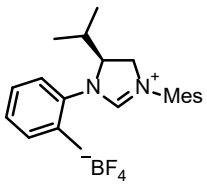
286



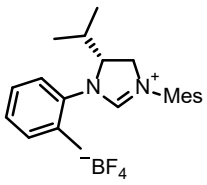
287



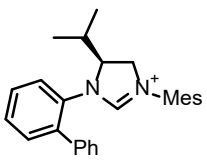
288



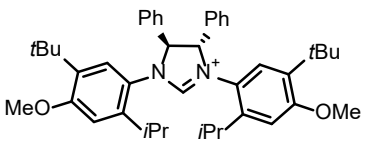
289



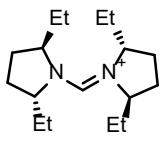
290



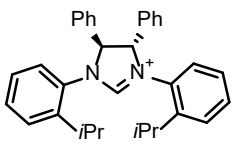
291



292



293



294

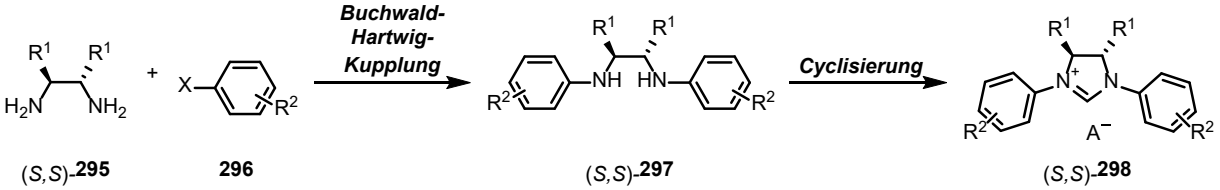
Eintrag	Ligandenvorläufer	Zeit	Umsatz[b]	267/119[b]	ee[c]
1	**275**[142]	48 h	0%	-	-
2	**276**[143]	48 h	0%	-	-
3	**277**[144]	48 h	12%	71:29	60%[h]
4[d]	**278**[146]	45 h	100%	89:11	10%[g]
5	**279**[147]	45 h	77%	95:5	4%[g]
6	**280**[145]	48 h	67%	100:0	4%[h]
7[e]	**281**[148]	48 h	35%	99:1	0%
8	**282**[149]	64 h	78%	97:3	0%
9	**283**[149]	64 h	78%	99:11	4%[g]
10	**284**[150]	64 h	75%	99:1	5%[h]
11	**285**[151]	18 h	94%	90:10	0%
12	**286**[145,152]	64 h	93%	100:0	16%[g]
13	**287**[145]	64 h	86%	100:0	11%[h]
14	**288**[145]	48 h	95%	100:0	0%
15	**289**[153]	64 h	85%	100:0	28%[h]
16	**290**[153]	64 h	86%	100:0	26%[g]
17	**291**[153]	64 h	100%	98:2	3%[g]
18[f]	**292**[154]	45 h	82%	85:15	10%[h]
19	**293**[155]	48 h	34%	100:0	60%[g]
20	**294**[145]	48 h	94%	99:1	55%[h]

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [d] 14% Kupplungsisomere detektiert; [e] 25% unidentifizierte Verbindung; [f] 5.0 mol% CuCl, 6.0 mol% Ligandenvorläufer; [g] Enantiomer A wurde gebildet ($t_{R,A}$ = 24.8 min in HPLC-Analyse); [h] Enantiomer B wurde gebildet ($t_{R,B}$ = 29.4 min in HPLC-Analyse).

4.3.2 Darstellung chiraler NHC-Ligandenvorläufer aus (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin

Um den Einfluss der *N*-Substituenten chiraler NHC-Vorläufer mit Stereoinformation im Rückgrat näher zu untersuchen, wurden im Laufe dieser Arbeit verschiedene chirale NHC-Ligandenvorläufer dargestellt. Hierbei wurden hauptsächlich Liganden mit einem chiralen Imidazoliniumsalz als NHC-Vorläufer untersucht. Die Herstellung dieser Verbindungen gelang durch eine *Buchwald-Hartwig*-Kupplung[156,157] verschiedener chiraler Diamine **295** mit

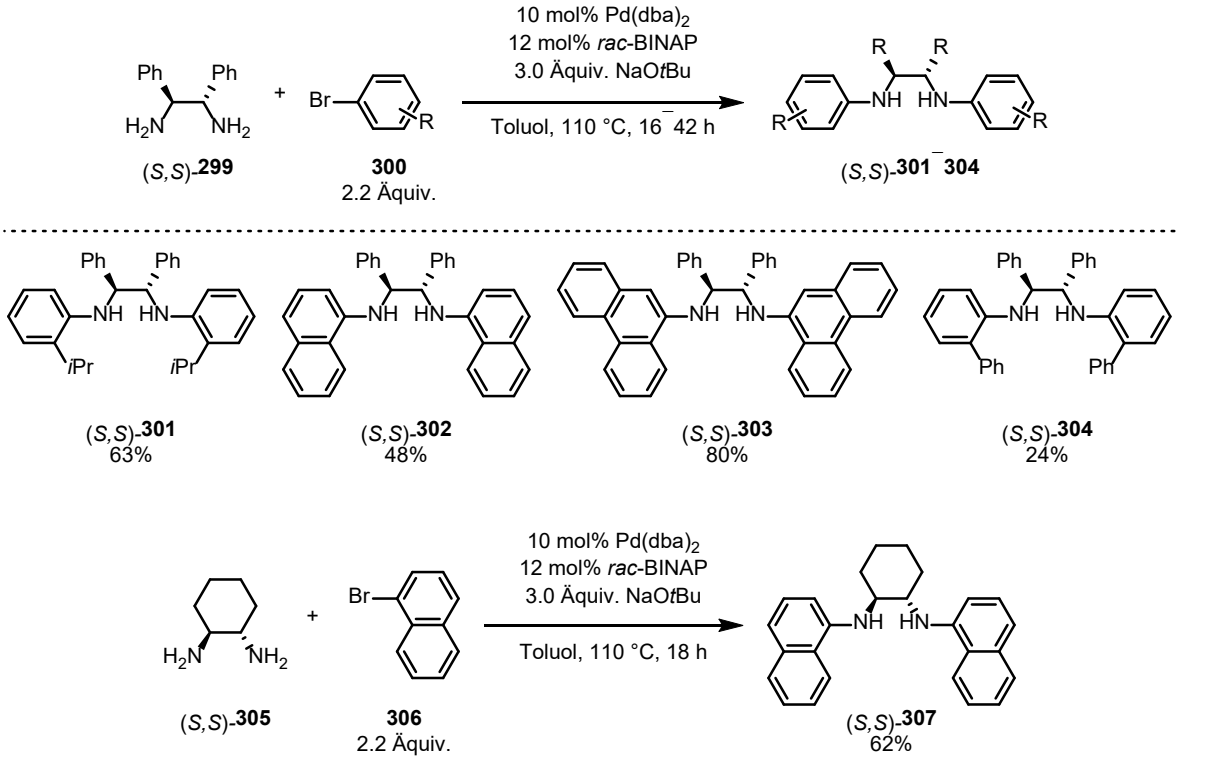
unterschiedlichen Arylhalogeniden. Das erhaltene chirale Diamin **297** wurde im Anschluss zu den entsprechenden Imidazoliniumsalzen **298** cyclisiert (Schema 4.3.1).



Schema 4.3.1: Strategie zur Darstellung verschiedener chiraler NHC-Ligandenvorläufer (X = Br oder I, A^- = Anion).

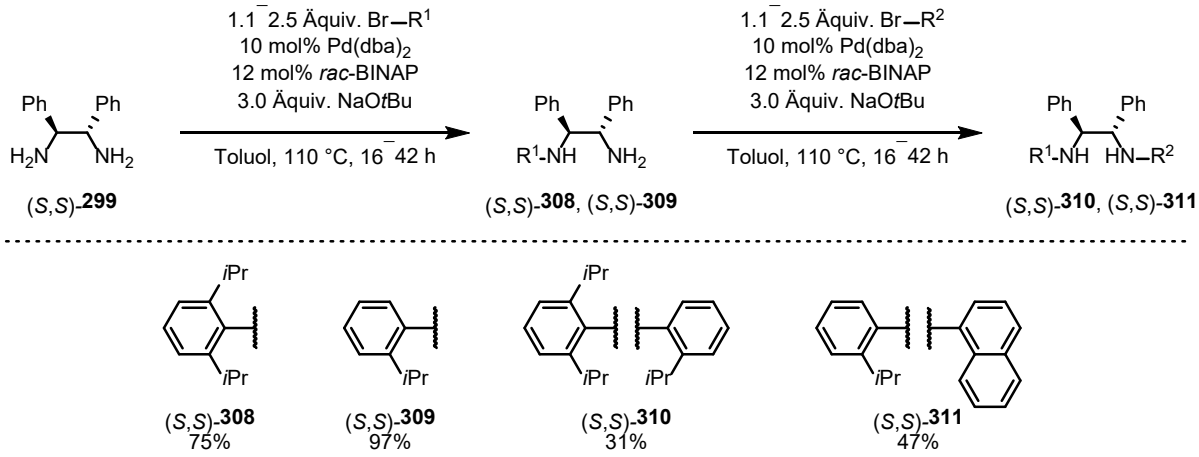
4.3.2.1 Darstellung chiraler Diamine

Um verschiedene chirale Diamine darzustellen wurde (1*S*,2*S*)-1,2-Diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-**299**) mit unterschiedlichen Arylbromiden **300** in einer *Buchwald-Hartwig*-Kupplung[156,157] umgesetzt (Schema 4.3.2, oben). Es konnten Diamine (*S*,*S*)-**301**–**304** in moderaten bis guten Ausbeuten (48–80%) erhalten werden. Diamin (*S*,*S*)-**304** wurde aufgrund von schwieriger Abtrennung des monosubstituierten Produkts nur mit einer Ausbeute von 24% als Reinprodukt erhalten. Um den Einfluss des chiralen Rückgrats zu untersuchen wurde ebenfalls (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-**305**) mit 1-Bromnaphthalen (**306**) umgesetzt (Schema 4.3.2, unten). Diamin (*S*,*S*)-**307** konnte erfolgreich mit 62% Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.3.2: Darstellung chiraler Diamine.

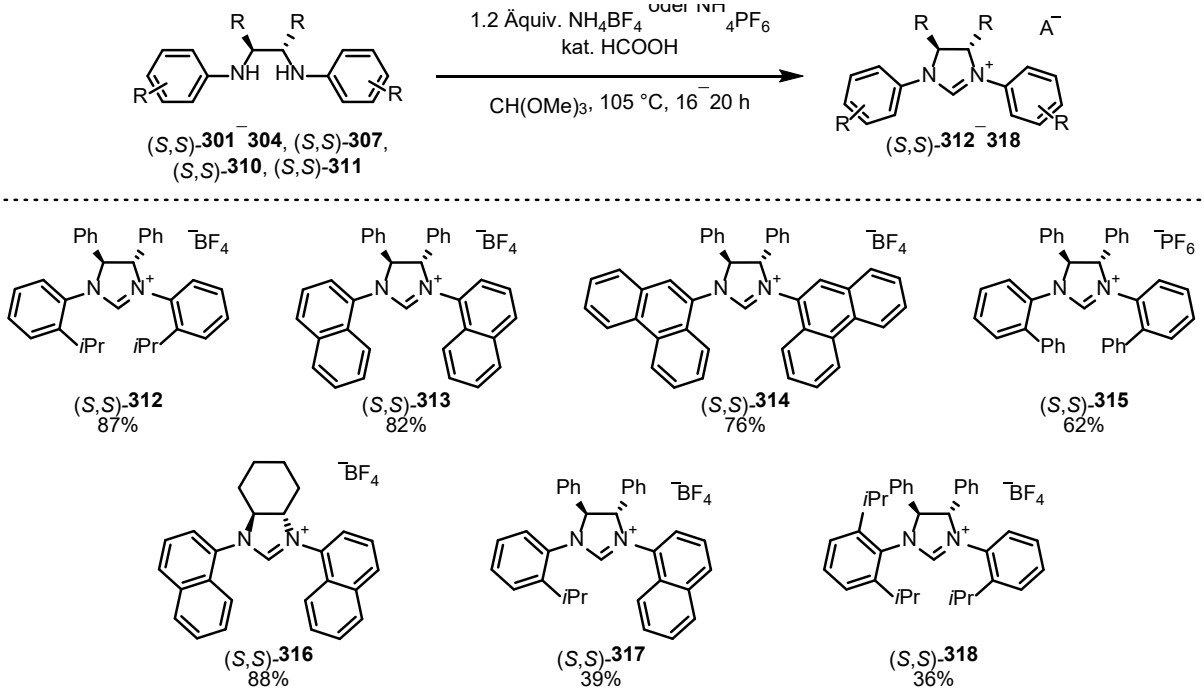
Weiterhin wurden chirale Diamine mit verschiedenen *N*-Substituenten (*S*,*S*)-**310** und (*S*,*S*)-**311** durch sequenzielle *Buchwald-Hartwig*-Kupplung dargestellt (Schema 4.3.3). Diamin (*S*,*S*)-**308** konnte mit 75% Ausbeute isoliert werden und wurde im Anschluss mit 2-Bromcumen (**306**) in einer weiteren Kupplung umgesetzt. Diamin (*S*,*S*)-**310** wurde mit 31% Ausbeute erhalten. Eine Zweifach-Substitution mit 2-Brom-1,3-diisopropylbenzol konnte nicht erreicht werden. Grund dafür könnte der zu große sterische Anspruch der beiden Isopropylgruppen sein. Als weiteren chiralen Ligandenvorläufer mit verschiedenen *N*-Substituenten wurde Diamin (*S*,*S*)-**311** über zwei Stufen mit Gesamtausbeute von 46% erhalten.



Schema 4.3.3: Darstellung chiraler Diamine mit unterschiedlicher *N*-Substitution.

4.3.2.2 Darstellung chiraler Imidazoliniumsalze als Ligandenvorläufer

Die dargestellten Diamine (S,S)-**301**–**304**, (S,S)-**307**, (S,S)-**310** und (S,S)-**311** wurden im nächsten Schritt in Trimethylorthoformiat mit Ammoniumtetrafluoroborat oder Ammoniumhexafluorophosphat zum entsprechenden Imidazoliniumsalz umgesetzt (Schema 4.3.4). Dabei konnten die verschiedenen chiralen Ligandenvorläufer (S,S)-**312**–**316** mit moderaten bis guten Ausbeuten (62%–88%) erhalten werden. Lediglich C_1-symmetrische Ligandenvorläufer (S,S)-**317** und (S,S)-**318** konnten nur mit geringen Ausbeuten (36 und 39%) isoliert werden. In allen Fällen wurde Wasser im ^{1}H-NMR-Spektrum identifiziert. Diese geringen Mengen Wasser könnten die Katalyse inhibieren und konnten durch Lösen in Benzol und anschließende Lyophilisation unter langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur entfernt werden. Für Imidazoliniumsalz (S,S)-**316** gelang auch bei tiefen Temperaturen keine Aufnahme gut aufgelöster NMR-Spektren. Grund hierfür ist wahrscheinlich das Vorliegen von Rotameren in (S,S)-**316**.[158]



Schema 4.3.4: Darstellung chiraler NHC-Vorläufer.

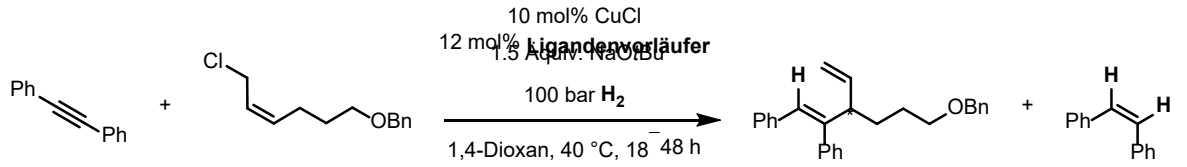
4.3.3 Asymmetrische reduktive Kupplungsreaktionen mit chiralen Imidazoliniumsalzen als NHC-Ligandenvorläufer

Die dargestellten Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**312**–**327** wurden im Anschluss in der enantioselektiven kupferkatalysierten H_2-vermittelten reduktiven Kupplung untersucht. Dabei wurden die aktiven Katalysatoren *in situ* aus CuCl und dem entsprechenden Ligandenvorläufer und NaO*t*Bu als Base dargestellt und die Reaktion unter 100 bar Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Zusätzlich werden in den folgenden Abschnitten weitere, in Bachelor- und Masterarbeiten von Darousch Asgari,[159] Gaëlle Bertrand[160] und Nico Friese[161] dargestellten NHC-Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**319**–**327** und ihre Ergebnisse zum Vergleich aufgeführt. Sehr wichtig für die Reaktivität und Selektivität dieser Reaktion ist, wie in Abschnitt 4.2 ebenfalls beobachtet, die Qualität des verwendeten Allylchlorids. Kontrollexperimente zeigten jedoch, dass die Enantioselektivität nicht von der Qualität des Allylchlorids beeinflusst wird. Zunächst wurden C_2-symmetrische Imidazoliniumsalze (*S*,*S*)-**312**–**316** und (*S*,*S*)-**319**–**322** untersucht (Tabelle 4.3.3). Mit (*S*,*S*)-**312**[162] als Ligandenvorläufer konnte das bisher beste Ergebnis von 55% *ee* aus Abschnitt 4.3.1.2 reproduziert werden (Tabelle 4.3.3, Eintrag 1). 1-Naphthylsubstituenten wie in (*S*,*S*)-**313**[163] führten zu moderatem Umsatz von 53% und ähnlichem Enantiomerenüberschuss (53% *ee*, Tabelle 4.3.3, Eintrag 2). Grund für den geringen Umsatz könnte in der Zugabe von Molsieb liegen. Dieses sollte zur Entfernung von geringen Mengen Wasser, eingebracht durch das hygroskopische Imidazoliniumsalz, dienen. Bei Verwendung von Phenanthren-substituiertem Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**314** wurde ein

geringer Umsatz (20%) und eine geringere Chemoselektivität (**267**/**119** = 90:10), aber ein erhöhter Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* beobachtet (Tabelle 4.3.3, Eintrag 3). Dies zeigt, dass sich die Größe der *N*-Substituenten positiv auf die Enantioselektivität auswirkt. Die geringe Chemoselektivität kann ebenfalls durch den großen sterischen Anspruch des Phenanthren-Substituenten erklärt werden, wodurch das kleinere Elektrophil (= Protonäquivalent) rascher mit dem Vinylkupferkomplex als das sterisch anspruchsvollere Allylchlorid reagiert und es dadurch zu einer rascheren Semihydrierung kommt. Biphenyl-substituierter Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**315**[164] erzielte nur einen geringen Enantiomerenüberschuss von 48% *ee* (Tabelle 4.3.3, Eintrag 4). Der 2-Cyclopropylphenyl-substituierte Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**319** erzielte einen Enantiomerenüberschuss von 44% *ee* (Tabelle 4.3.3, Eintrag 5). Dies zeigt, dass der leicht geringere sterische Anspruch der Cyclopropylgruppen im Vergleich zur *iso*-Propylgruppe direkt einen Verlust von 10% *ee* bedeutet. Weiterhin kann ein positiver Effekt aufgrund der Walsh-Orbitale[165] der Cyclopropylgruppen und der damit einhergehenden möglichen besonderen Bindungseigenschaften ausgeschlossen werden.[166] Höher substituierte Arylsubstituenten wie (*S*,*S*)-**320**–**322** ergaben einen guten Umsatz (85–97%, Tabelle 4.3.3, Eintrag 6–8). Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**320**[167] zeigte weiterhin eine hohe Bildung von *Z*-Stilben (**267**/**119** = 67:33) und nahezu keinen Enantiomerenüberschuss (2% *ee*, Tabelle 4.3.3, Eintrag 6). Grund hierfür kann der zu hohe sterische Anspruch des NHC-Liganden in der Reaktion sein. Die Protodecuprierung des Vinylkupferkomplexes ist aufgrund der geringen Größe des Protonäquivalents bevorzugt. Weiterhin wurde (*S*,*S*)-**320** als Gemisch verschiedener Atropisomere (Konformerenverhältnis = 50:28:22, Trennung der verschiedenen Rotamere nicht möglich) eingesetzt. Durch die eingeführte Methylgruppe ist keine freie Rotation wie in (*S*,*S*)-**320** gegeben. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein isoliertes Atropisomer enantioselektiv reagiert und nur die Verwendung des Gemisches zu einem fast racemischen Produkt führt. Im Vergleich von (*S*,*S*)-**321**[168] (3% *ee*, Tabelle 4.3.3, Eintrag 7) und (*S*,*S*)-**322** (20% *ee*, Tabelle 4.3.3, Eintrag 8) ist zu erkennen, dass der sterische Anspruch des *ortho*-Substituenten großen Einfluss auf die Enantioselektivität der Reaktion hat. Dabei scheint es, dass die Enantioselektivität umso höher ist, je sterisch anspruchsvoller der *ortho*-Substituent (*i*Pr vs. Me) ist. Weiterhin zeigt sich an diesem Ergebnis, dass sich auch zusätzliche Substitution mit einer Methylgruppe in *meta*-Position (*S*,*S*)-**322** negativ auf die Enantioselektivität auswirkt (vlg. (*S*,*S*)-**312**, 55% *ee*). Um den Einfluss der Stereoinformation im Rückgrat des Ligandenvorläufers zu untersuchen, wurde Imidazoliniumsalz (*S*,*S*)-**316** eingesetzt. Hier wurde nur ein Umsatz von 4% beobachtet, sodass eine Bestimmung des Enantiomerenüberschusses nicht möglich war (Tabelle 4.3.3, Eintrag 9). Im direkten Vergleich von (*S*,*S*)-**313** zu (*S*,*S*)-**316** zeigt sich, dass Imidazoliniumsalze mit Cyclohexylrest als chirales Rückgrat sich nicht in der enantioselektiven Kupplungsreaktion eignen. Grund hierfür könnte

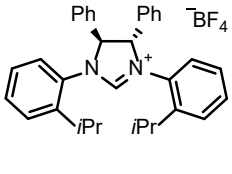
im Vorliegen verschiedener Rotamere und damit unterschiedlicher Reaktivitäten liegen. Imidazoliniumsulfonat (*S*,*S*)-**323**[169] führte zu 13% Umsatz und ausschließlicher Bildung von *Z*-Stilben (**119**) (Tabelle 4.3.3, Eintrag 10). In der Literatur hat die Sulfonat-Gruppe in *ortho*-Position häufig koordinierende Effekte und führt damit zu Erhöhung der Enantioselektivität.[32] In diesem Fall konnte dies leider nicht beobachtet werden. Die verringerte Aktivität könnte durch direkte Bindung des Sulfonatanions an das Kupferatom erklärt werden. Möglicherweise kann entlang dieser Bindung Diwasserstoff nicht mehr heterolytisch gespalten werden, was den geringen Umsatz erklärt. Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**324**–**326** tragen die Stereoinformation nicht im Rückgrat sondern an den *N*-Substituenten (Tabelle 4.3.3, Eintrag 11–13). Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**324** zeigte dabei einen geringeren Umsatz (64%), aber eine bessere Chemo- sowie Enantioselektivität (**267**/**119** = 61:39, 46% *ee,* Tabelle 4.3.3, Eintrag 11) als (*S*,*S*)-**325** (92% Umsatz, **267**/**119** = 33:67, 12%2 *ee,* Tabelle 4.3.3, Eintrag 1). Dementsprechend eigenen sich Imidazoliniumsalze mit Stereoinformation am *N*-Substituent als NHC-Vorläufer nicht. Allgemein ist der sterische Anspruch von gesättigten Liganden größer als von ungesättigten, was möglicherweise Grund für die bessere Chemo- und Enantioselektivität von Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**324** im Vergleich zu (*S*,*S*)-**325** ist.[96a,170] Weiterhin wurde (*S*,*S*)-**325** als Chloridsalz eingesetzt, während (*S*,*S*)-**324** als Tetrafluoroboratsalz verwendet wurde, was ebenfalls ein Grund für die geringere Enantioselektivität von (*S*,*S*)-**325** sein könnte (der Einfluss des Anions wurde in Abschnitt 4.3.4 näher untersucht). Alkyl-substituiertes Imidazoliniumsalz (*S*,*S*)-**326**[171] zeigte hingegen kaum Umsatz, weshalb auch kein Enantiomerenüberschuss bestimmt werden konnte (Tabelle 4.3.3, Eintrag 13). C_1-symmetrische Ligandenvorläufer wie (*S*,*S*)-**317**, (*S*,*S*)-**327** und (*S*,*S*)-**318** zeigten moderaten bis guten Umsatz (45–95%, 4.3.3, Eintrag 14–16). Während (*S*,*S*)-**317** und (*S*,*S*)-**327** moderaten Enantiomerenüberschuss von 38% *ee* und 54% *ee* aufwiesen, zeigte sich bei Verwendung von (*S*,*S*)-**318** nur ein geringer Enantiomerenüberschuss von 7% *ee*. Dies zeigt deutlich, dass eine 2,6-Substitution eines *N*-Substituenten die Enantioselektivität bereits drastisch senkt. Möglicherweise kommt es bei Verwendung von C_2-symmetrischen wie (*S*,*S*)-**312** (55% *ee*) durch sterische Abstoßung des Phenyl- und des *iso*-Propylsubstitutenten zur Ausbildung einer chiralen Tasche.[162,154] Dies ist bei Verwendung von (*S*,*S*)-**318** aufgrund der zweiten *ortho*-Substitution nicht mehr möglich, da beide *ortho*-Positionen gleich starke sterische Abschirmung aufweisen. Insgesamt wird deutlich, dass Ligandenvorläufer mit chiralem Rückgrat höhere Enantioselektivitäten erzielen als solche mit Stereoinformation am *N*-Substituent. Durch einfache Substitution des *N*-Substituenten in *ortho*-Position konnte die bisher beste Enantioselektivität erreicht werden. Eine große Rolle spielt dabei der sterische Anspruch des Substituenten.

Tabelle 4.3.3: Vergleich chiraler NHC-Ligandenvorläufer in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]

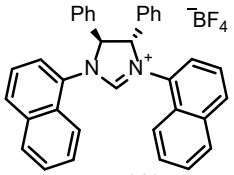


101 **80b** **267** **119**

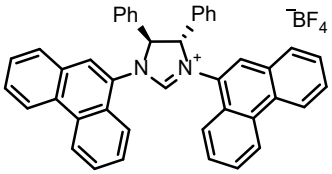
Ligandenvorläufer:



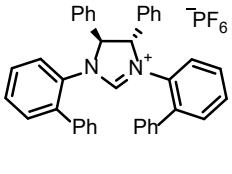
(*S*,*S*)-**312**



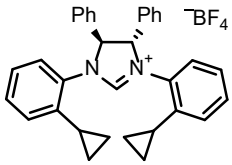
(*S*,*S*)-**313**



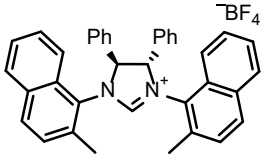
(*S*,*S*)-**314**



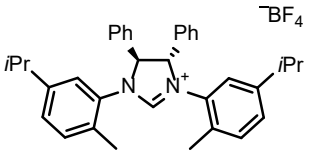
(*S*,*S*)-**315**



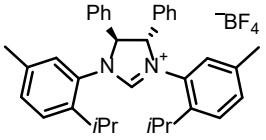
(*S*,*S*)-**319**[b]



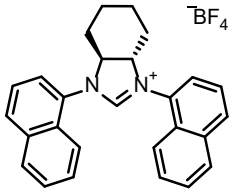
(*S*,*S*)-**320**[b]



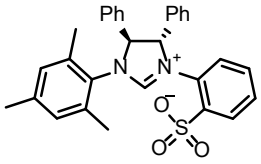
(*S*,*S*)-**321**[c]



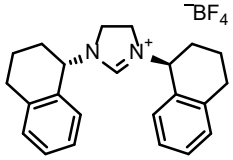
(*S*,*S*)-**322**[c]



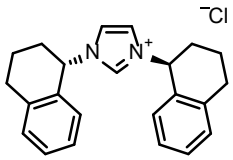
(*S*,*S*)-**316**



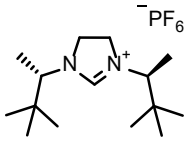
(*S*,*S*)-**323**[c]



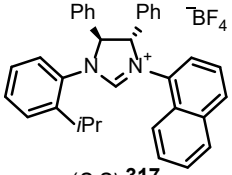
(*S*,*S*)-**324**[d]



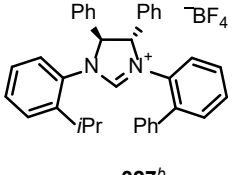
(*S*,*S*)-**325**[d]



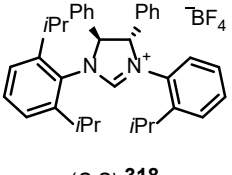
(*S*,*S*)-**326**[d]



(*S*,*S*)-**317**



(*S*,*S*)-**327**[b]



(*S*,*S*)-**318**

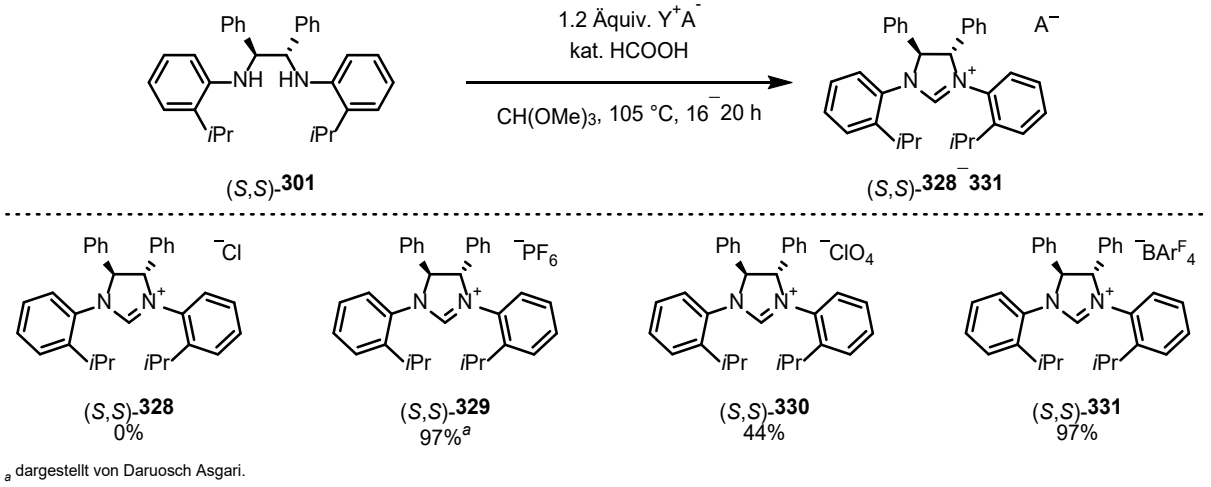
Eintrag	Ligandenvorläufer	Zeit	Umsatz[e]	267/119[e]	*ee*[f,g]
1	(*S*,*S*)-**312**[162]	18 h	94%	99:1	55%
2[h]	(*S*,*S*)-**313**[163]	48 h	53%	100:0	53%
3[i]	(*S*,*S*)-**314**	48 h	20%	90:10	60%
4	(*S*,*S*)-**315**[164]	18 h	100%	100:0	48%
5	(*S*,*S*)-**319**[b]	18 h	92%	83:17	44%
6	(*S*,*S*)-**320**[b, j,167]	18 h	94%	67:33	2%
7	(*S*,*S*)-**321**[c,168]	18 h	97%	99:1	3%

Eintrag	Ligandenvorläufer	Zeit	Umsatz[e]	267/119[e]	ee[f,g]
8	(*S*,*S*)-**322**[c]	18 h	85%	83:17	20%
9	(*S*,*S*)-**316**	24 h	4%	n.b.	n.b.
10	(*S*,*S*)-**323**[c,[169]]	18 h	13%	0:100	n.b.
11	(*S*,*S*)-**324**[d]	18 h	61%	61:39	46%
12	(*S*,*S*)-**325**[d]	18 h	92%	33:67	12%
13	(*S*,*S*)-**326**[d,[171]]	24 h	<5%	-	-
14	(*S*,*S*)-**317**	48 h	45%	100:0	54%
16	(*S*,*S*)-**327**[b]	18 h	95%	82:18	38%
15	(*S*,*S*)-**318**	48 h	55%	76:24	7%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Dargestellt und untersucht von Daruosch Asgari;[159,161] [c] Dargestellt und untersucht von Gaëlle Bertrand;[160] [d] Dargestellt und untersucht von Nico Friese;[161] [e] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [f] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [g] Enantiomer B wurde gebildet ($t_{R,B}$ = 29.4 min in HPLC-Analyse); [h] Zugabe von Molsieb zur Reaktionsmischung; [i] Druckverlust über 48 h auf 70 bar; [j] Ligandenvorläufer (*S*,*S*)-**320** liegt als Mischung der Atropisomere vor.

4.3.4 Einfluss des Anions der NHC-Vorläufer auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion

Im Verlauf der bisherigen Untersuchungen wurden verschiedene Ligandenvorläufer mit unterschiedlichen Gegenanionen verwendet. Der Einfluss der Anionen soll nun im folgenden Abschnitt unter Verwendung des *ortho*-*iso*-Propyl-substituierten Imidazoliniumkations näher betrachtet werden. Dazu sollten Imidazoliniumsalze (*S*,*S*)-**328**–**331** dargestellt werden (Schema 4.3.5). Chlorid (*S*,*S*)-**328** konnte nicht erfolgreich isoliert werden. Imidazoliniumsalz mit Hexafluorophosphatanion (*S*,*S*)-**329** und Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (*S*,*S*)-**331** ($^-BAr^F{}_4$) konnten jeweils mit sehr guter Ausbeute von 97% isoliert werden. Imidazoliniumperchlorat (*S*,*S*)-**330** wurde mit moderater Ausbeute von 44% erhalten.

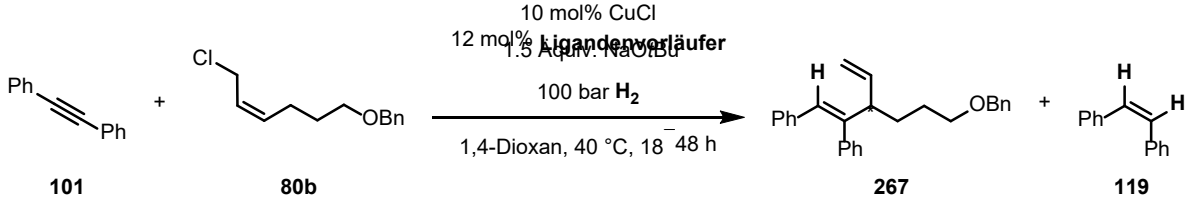


a dargestellt von Daruosch Asgari.

Schema 4.3.5: Darstellung chiraler Imidazoliniumsalze mit verschiedenen Anionen.

Die dargestellten Imidazoliniumsalze mit verschiedenen Anionen wurden in der enantioselektiven kupferkatalysierten H_2-vermitteltlen reduktiven Kupplung eingesetzt (Tabelle 4.3.4). Dabei zeigte sich, dass der Enantiomerenüberschuss bei Verwendung des PF_6-Salzes (*S*,*S*)-**329** und ClO_4-Salzes (*S*,*S*)-**330** auf 60% *ee* anstieg (Tabelle 4.3.4, Eintrag 2–3). Grund dafür könnte die weniger starke Koordination des Anions zum NHC-Vorläufer sein. Wurde die Reaktion allerdings mit einem Imidazoliumsalz mit sehr schwach koordinierenden Anion wie BAr^F in (*S*,*S*)-**331** durchgeführt, so war ein Absinken des Enantiomerenüberschusses zu beobachten (40% *ee).* Anhand dieser Ergebnisse wird deutlich, dass die Größe und Koordinationsfähigkeit des Anions einen Einfluss auf die Enantioselektivität haben. Dies scheint kein linearer Trend zu sein, da die Verwendung von sowohl schwächer als auch stärker koordinierenden Anionen einen geringeren Enantiomerenüberschuss aufwiesen. Möglicherweise ist das Anion im Übergangszustand der Reaktion beteiligt und nimmt so Einfluss auf die Enantioselektivität. Mechanistisch wird an dieser Stelle eine Chlorid-dirigierte Carbocuprierung des Allylchlorids angenommen (siehe Abschnitt 4.2.11.2), sodass andere Gegenionen mit dem Chlorid in Konkurrenz stehen könnten und somit die Enantioselektivität verringern.

Tabelle 4.3.4: Einfluss verschiedener Anionen des verwendeten NHC-Vorläufers in der enantioselektiven kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.



101 **80b** **267** **119**

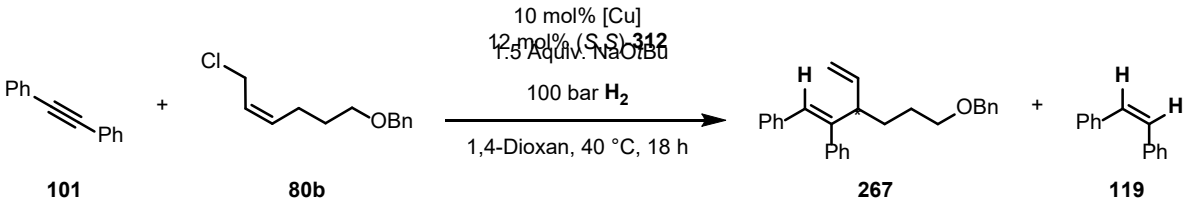
Eintrag	Ligand	Zeit	Umsatz[b]	267/119[b]	*ee*[c,d]
1	(*S*,*S*)-**312**	18 h	94%	99:1	55%
2	(*S*,*S*)-**329**	48 h	53%[f]	96:4	60%
3	(*S*,*S*)-**330**	18 h	89%	100:0	60%
4	(*S*,*S*)-**331**[e]	48 h	10%	100:0	40%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [d] Enantiomer B wurde gebildet ($t_{R,B}$ = 29.4 min in HPLC-Analyse); [e] 80 bar H_2; [f] geringer Umsatz zurückzuführen auf die Qualität des Allylchlorids.

4.3.5 Einfluss des Kupfersalzes auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion

Die eingesetzten Kupfersalze sorgen auch für einen Eintrag an Anionen in die Reaktion, weshalb für eine systematische Untersuchung auch die Kupfervorläufer untersucht werden sollten. Gerade in kupferkatalysierten Reaktionen kann das Gegenion einen starken Einfluss auf die Stereoselektivität haben.[172] Daher wurde geprüft, wie sich der Einfluss des Anions der Kupferquelle auf die Reaktion auswirkt (Tabelle 4.3.5). Dafür wurde unter Standardbedingungen Imidazoliniumsalz (*S*,*S*)-**312** mit dem entsprechenden Kupfersalz in Anwesenheit von NaO*t*Bu *in situ* zum aktiven Katalysator umgesetzt. In allen Fällen wurde voller bzw. nahezu voller Umsatz sowie exzellente Chemoselektivität erhalten. Der Enantiomerenüberschuss ist ebenfalls in allen Fällen sehr ähnlich (53–57% *ee*), sodass ein Einfluss der verwendeten Kupferquelle und damit ein Einfluss des Anions des Kupfersalzes ausgeschlossen werden kann. Hier muss allerdings angeführt werden, dass die allylische Substitution mit den benötigten Allylchloriden für den Großteil der Anionen in der Lösung sorgt (vergl. Abschnitt 4.2.2.1). Bereits dort wurde gezeigt, dass die Anionen, welche durch die Abspaltung der Abgangsgruppe generiert werden, einen erheblichen, wenn nicht entscheidenden Einfluss auf die Reaktion haben.

Tabelle 4.3.5: Vergleich verschiedener Kupfersalze in der enantioselektiven kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion.[a]



101 **80b** **267** **119**

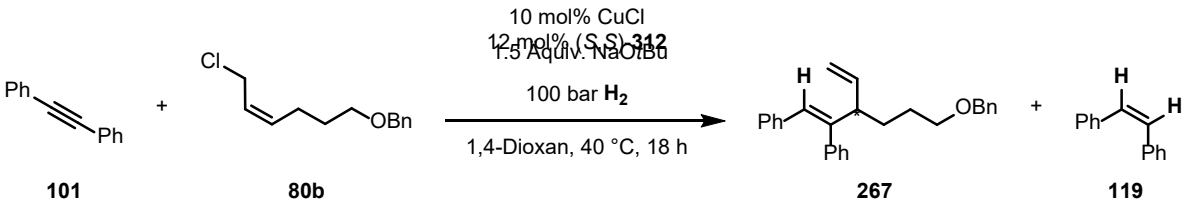
Eintrag	[Cu]	Umsatz[b]	267/119[b]	*ee*[c]
1	**CuTC**	100%	100:0	53%
2	**CuI**	92%	100:0	57%
3	**CuBr**	100%	100:0	53%
4	**CuCl**	100%	99:1	55%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*-PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar).

4.3.6 Einfluss der Konzentration und der Stöchiometrie des Allylchlorids auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion

In Abschnitt 4.2.2.2 wurde bereits ein Einfluss der Konzentration des Allylchlorids auf die Chemoselektivität der Reaktion festgestellt. Daher soll nun der Einfluss der Konzentration der Reaktionslösung sowie der Einfluss der Äquivalente des Allylchlorids auf die Enantioselektivität untersucht werden. Wie bereits zuvor beobachtet wird deutlich, dass der Umsatz sowie die Chemoselektivität durch die Menge des Allylchlorids beeinflusst wurde (Tabelle 4.3.6). Die Enantioselektivität blieb jedoch konstant bei 55% *ee*, was zeigt, dass die Äquivalente des Allylchlorids keinen Einfluss auf die Enantioselektivität haben.

Tabelle 4.3.6: Einfluss der Allylchloridmenge auf die Enantioselektivität.



101 **80b** **267** **119**

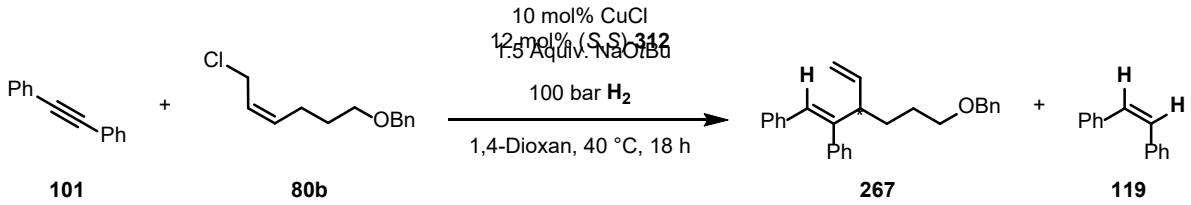
Eintrag	Allylchlorid	Umsatz	267/119[b]	*ee*[c]
1	0.67 Äquiv.	52%[d]	98:2	55%
2	1.00 Äquiv.	100%	80:20	55%

Eintrag	Allylchlorid	Umsatz	267/119[b]	*ee*[c]
3	1.50 Äquiv.	94%	99:1	55%
4	2.00 Äquiv.	50%	100:0	55%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [d] Berechnet auf Tolan (**101**, 0.3 mmol).

Weiterhin wurde der Einfluss der Konzentration der Reaktionsmischung untersucht (Tabelle 4.3.7). Dabei zeigte sich, dass bei einer geringen Konzentration (0.03M) nur 32% des Startmaterials **101** umgesetzt wurde. Jedoch wurde ein Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* detektiert (Tabelle 4.3.7, Eintrag 1). Im Fall einer höheren Konzentration (0.33M) wurde, wie auch unter Verwendung der Standardbedingungen (0.1M, Tabelle 4.3.7, Eintrag 2), 100% Umsatz und ein geringerer Enantiomerenüberschuss von 50% *ee* beobachtet (Tabelle 4.3.7, Eintrag 3). Dies zeigt, dass der Umsatz und der Enantiomerenüberschuss mit der Konzentration korrelieren. Je geringer die Konzentration, desto niedriger der Umsatz und höher der Enantiomerenüberschuss. Um vollen Umsatz zu gewährleisten, wurde mit einer 0.1M Reaktionslösung gearbeitet.

Tabelle 4.3.7: Einfluss der Konzentration auf die Enantioselektivität.



Eintrag	Konzentration	Umsatz[b]	267/119[b]	*ee*[c]
1	0.03M	32%	100:0	60%
2	0.10M	100%	100:0	55%
3	0.33M	100%	100:0	50%

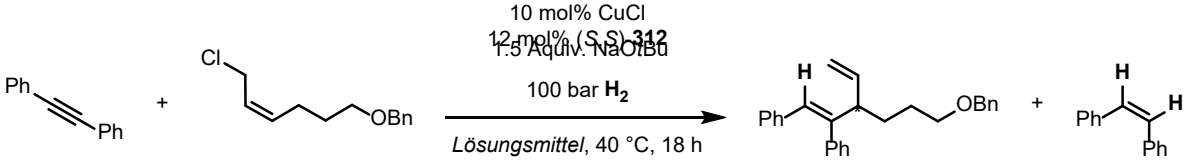
[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar).

4.3.7 Einfluss des Lösungsmittels auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion

Als weiterer Faktor wurde der Einfluss des Lösungsmittels auf die Enantioselektivität der asymmetrischen kupferkatalysierten Kupplung untersucht (Tabelle 4.3.8). Um die

Konzentration der Protonen gering zu halten, wurden keine polar protischen Lösungsmittel verwendet. DMF, EtOAc sowie chlorierte Lösungsmittel führten zu keinem bzw. geringem Umsatz (Tabelle 4.3.8, Eintrag 1–4). Bei Verwendung offenkettiger Ether konnte moderater bis guter Umsatz erzielt werden, jedoch wurde ein maximaler Enantiomerenüberschuss von 55% *ee* erreicht (Tabelle 4.3.8, Eintrag 5–6). Beim Einsatz cyclischer Ether lieferte THF einen hohen Umsatz (89%) und moderaten Enantiomerenüberschuss (55% *ee*), während die Reaktion in 2-Me-THF eine deutlich geringe Aktivität mit einem Umsatz von 35% ergab. Allerdings konnte in diesem Fall ein höherer Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* detektiert werden. Verwendung von 1,4-Dioxan oder auch eines 1,4-Dioxan/Benzol Gemisches (siehe Abschnitt 4.1) führte zu vollem Umsatz und 55% Enantiomerenüberschuss. Diese Ergebnisse zeigen, dass Ether, möglicherweise aufgrund koordinierender Eigenschaften, die bevorzugten Lösungsmittel für die angestrebte Reaktion sind. Da die Enantioselektivität in allen Fällen sehr ähnlich war, wird ebenfalls deutlich, dass die Reaktion selbst robust ist und viele verschiedene Lösungsmittel toleriert.

Tabelle 4.3.8: Untersuchungen zum Einfluss des Lösungsmittels auf die Enantioselektivität.



101 **80b** **267** **119**

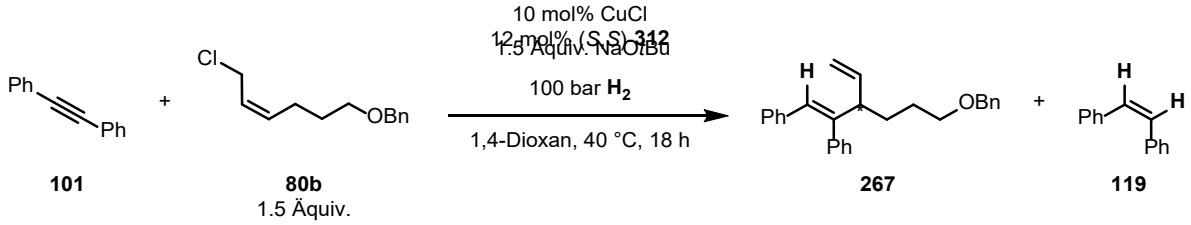
Eintrag	Lösungsmittel	Umsatz[b]	267/119[b]	*ee*[c]
1[d]	DMF	0%	-	-
2	EtOAc	0%	-	-
3	CH_2Cl_2	0%	-	-
4	1,2-Chlorbenzol	11%	100:0	-
5	Et_2O	48%	100:0	45%
6	TBME	89%	97:3	55%
7[d]	THF	89%	100:0	57%
8	4-Me-THF	35%	97:3	60%
9[d]	1,4-Dioxan / Benzol (1:1)	95%	100:0	57%
10	1,4-Dioxan	100%	99:1	55%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [d] Reaktion wurde 48 h gerührt; [e] 6% Homokupplung Tolan (**101**); [f] 10% Homokupplung Tolan (**101**).

4.3.8 Einfluss des H_2-Drucks, der Katalysatorbeladung, der Reaktionszeit und der Temperatur auf die asymmetrische reduktive Kupplungsreaktion

Im Weiteren werden weitere Testreaktionen mit verschiedenen geänderten Parametern, die bisher noch nicht betrachtet wurden, diskutiert (Tabelle 4.3.9). Verringerung des H_2-Drucks auf 50 bar führt zu weniger Umsatz (48%) und leicht geringerer Enantioselektivität (50% *ee*, Tabelle 4.3.9, Eintrag 1). Eine erhöhte Katalysatorbeladung (30 mol%), was zu einer schnelleren Bildung des Produktes führen sollte, und 2.0 Äquiv. Base ergab vollen Umsatz und 50% Enantiomerenüberschuss. Um zu untersuchen, ob eine nachträgliche Isomerisierung des Produktes stattfindet, wurde die Reaktion unter Verwendung der optimierten Bedingungen bereits nach 4 h mit unvollständigem Umsatz von 53% abgebrochen und der Enantiomerenüberschuss von 55% bestimmt. Im Verlauf der Reaktion ändert sich der *ee* also nicht, was darauf schließen lässt, dass unter den Reaktionsbedingungen keine basenvermittelte oder -katalysierte Racemisierung auftritt. Verringerung der Temperatur auf 15 °C über 48 h führte zu einem Umsatz von 70% und einer gesteigerten Enantioselektivität von 60% *ee*.

Tabelle 4.3.9: Variation verschiedener Reaktionsbedingungen und ihr Einfluss auf die Enantioselektivität.[a]



101 | **80b** 1.5 Äquiv. | **267** | **119**

Eintrag	Abweichungen von den Standardbedingungen	Umsatz	267/119[b]	*ee*[c]
1	50 bar	48%	100:0	50%
2[d]	30 mol% CuCl, 36 mol% (*S*,*S*)-**312**	100%	97:3	50%
3	4 h	53%	100:0	55%
4	bei 15 °C, 48 h	70%	100:0[d]	60%

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid **80b** in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [d] 2.0 Äquiv. NaO*t*Bu.

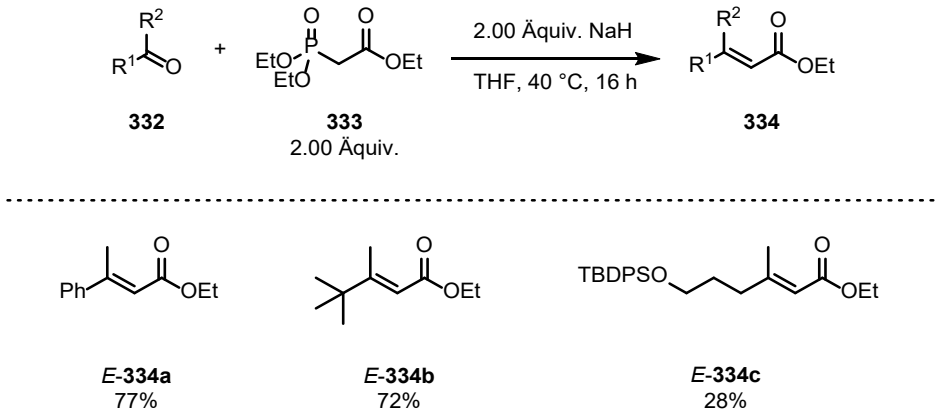
4.3.9 Orientierende Versuche zur Substratbreite

In der bisherigen Optimierung wurden als Testsubstrate Tolan (**101**) und *Z*-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (**80b**) verwendet. Daher wurde nun in ersten Versuchen die

Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie der Einfluss des Substitutionsgrades des Allylchlorids untersucht.

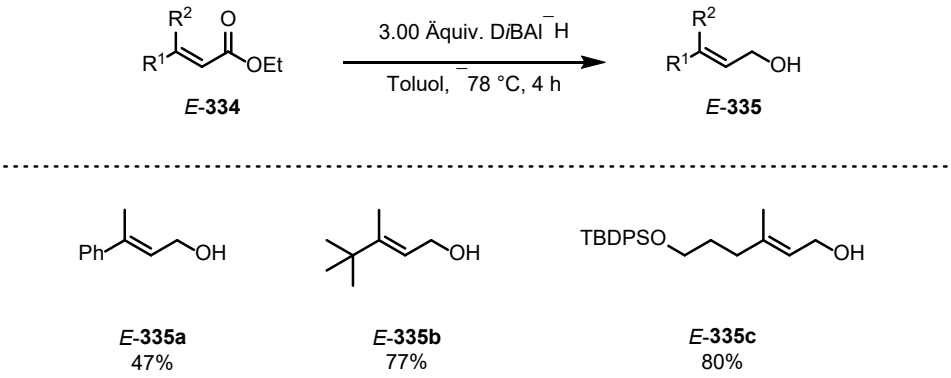
4.3.9.1 Darstellung verschiedener trisubstituierter Allylchloride

Um den Einfluss verschiedener –insbesondere trisubstituierter– Allylchloride auf die Enantioselektivität der Reaktion zu testen, wurden ausgehend von verschiedenen Ketonen über HWE-Reaktionen α,β-ungesättigte Ester *E*-**334a–c** dargestellt (Schema 4.3.6). Dies gelang mit guten Ausbeuten (72 und 77%). Lediglich *E*-**334c** lieferte aufgrund von Aufreinigungsproblemen eine geringe Ausbeute von 28%.



Schema 4.3.6: Darstellung verschiedener α,β-ungesättigter Ester.

Die α,β-ungesättigten Ester *E*-**334a–c** wurden im Anschluss mit D*i*BAl–H mit moderaten bis guten Ausbeuten zu den entsprechenden Allylalkoholen *E*-**335a–c** reduziert (47–80%) (Schema 4.3.7).



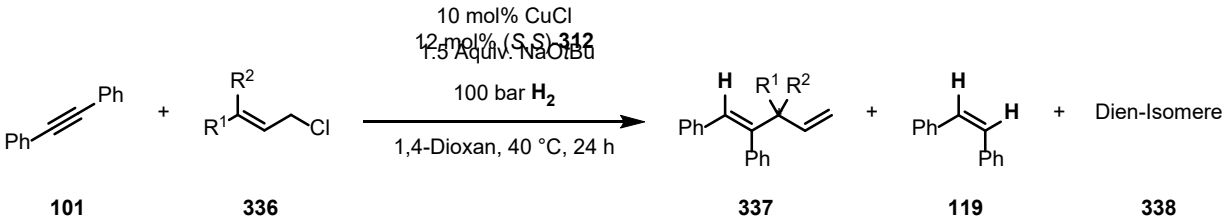
Schema 4.3.7: Darstellung verschiedener Allylalkohole.

Die entsprechenden Allylchloride wurden wie in Abschnitt 4.1.1 nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt. Dabei konnten *E*-**336a** und *E*-**336b** nicht säulenchromatographisch gereinigt werden, da sie auf Kieselgel instabil sind. Weiterhin wurde bei *E*-**336b** und *E*-**336c** bereits teilweise Eliminierung zum terminalen Alken festgestellt. Aufgrund der Instabilität der Allylchloride wurden diese direkt weiter in der Katalyse eingesetzt.

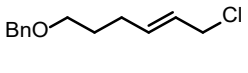
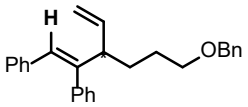
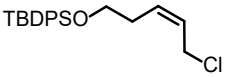
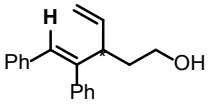
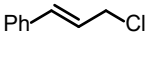
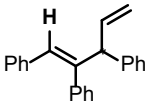
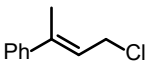
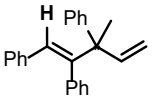
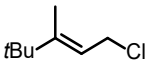
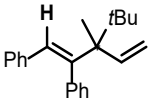
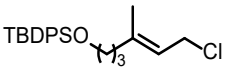
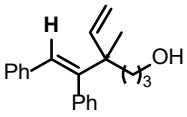
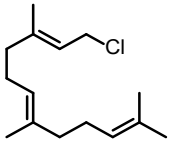
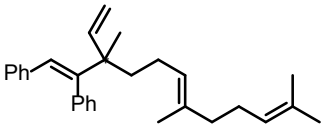
4.3.9.2 Einfluss verschiedener Allylchloride auf die Enantioselektivität

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Allylchloride wurden di- und trisubstituierte Aryl- und Alkyl-Allylchloride untersucht (Tabelle 4.3.10). Bei Änderung der Konfiguration der Doppelbindung zu *E*-Allylchlorid *E*-**80b** zeigte sich geringerer Umsatz (64%) mit leicht geringerem Enantiomerenüberschuss (50% *ee*, Tabelle 4.3.10, Eintrag 1). Variation der funktionellen Gruppe zum Silylether als auch der Länge des Alkylrestes führte zu vollem Umsatz und keiner Verringerung des Enantiomerenüberschusses (55% *ee*, Tabelle 4.3.10, Eintrag 2). Dies zeigt, dass die Reaktion robust gegenüber anderen funktionellen Gruppen ist. Bei Verwendung des Arylallylchlorids *E*-**72** steigt die Menge des gebildeten Dien-Isomers (hauptsächlich α-1,4-Dien) deutlich an, während die Enantioselektivität stark sinkt (8% *ee,* Tabelle 4.3.10, Eintrag 3). Weiterhin wurde die Möglichkeit der Bildung eines quartären Stereozentrums durch Verwendung trisubstituierter Allylchloride untersucht. Phenylmethylallylchlorid *E*-**336a** führte zu vollem Umsatz aber deutlich erhöhter Semihydrierung (**337**/**119**/**338** = 39:48:13) und einem Enantiomerenüberschuss von 30% *ee* (Tabelle 4.3.10, Eintrag 4). Als Trend ist damit ein geringerer Enaniomerenüberschuss bei Arylallylchloriden als bei Alkylallylchloriden zu beobachten. Die erhöhte Semihydrierung wurde ebenfalls bei den darauffolgenden trisubstituierten Allylchloriden und bereits in Abschnitt 4.2.9 beobachtet. Grund dafür ist vermutlich der erhöhte sterische Anspruch des Allylchlorids und damit bevorzugte Protodecuprierung. Das *tert*-Butyl-Methyl-substituierte Allylchlorid *E*-**336b** scheint sterisch zu anspruchsvoll zu sein, da in diesem Fall ausschließlich die Bildung von *Z*-Stilben (**119**) beobachtet wurde (Tabelle 4.3.10, Eintrag 5). Alkyl,Alkyl-substituierte Allylchloride *E*-**336c** und zeigten zwar Umsatz zum gewünschten Kupplungsprodukt, allerdings konnte bei 1,4-Dien **342** lediglich 8% Enantiomerenüberschuss beobachtet werden (Tabelle 4.3.10, Eintrag 6). Bei Verwendung von Farnesylchlorid (*E*,*E*-**345**) als Elektrophil konnte zwar ebenfalls voller Umsatz jedoch keine Enantioselektivität beobachtet werden (Tabelle 4.3.10, Eintrag 7). Dies zeigt, dass das Substitutionsmuster der Allylchloride großen Einfluss auf die Enantioselektivität hat. Dabei scheint es, dass je kleiner der zweite Substituent in γ-Position (H-Atom), desto größer ist die Enantioselektivität. Je ähnlicher beide Substituenten hinsichtlich ihres sterischen Anspruchs werden, desto geringer wird auch die Enantioselektivität.

Tabelle 4.3.10: Einfluss verschiedener Allylchloride auf die Enantioselektivität.



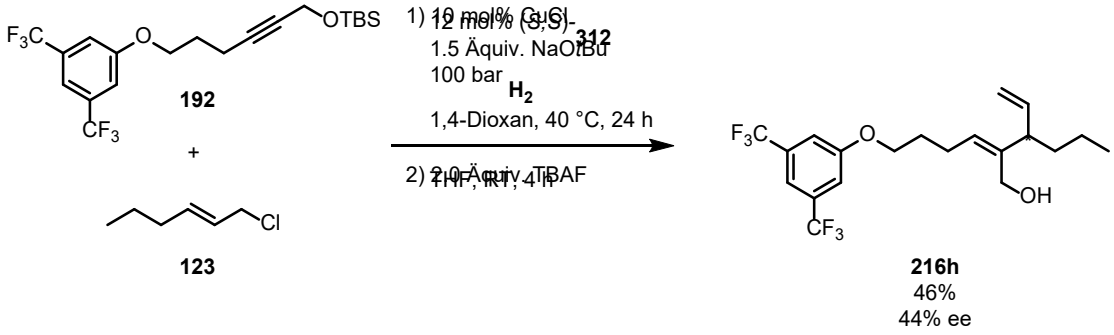
101 **336** **337** **119** **338**

Eintrag	Allylchlorid	Produkt	Umsatz[b]	337/119/338[b]	*ee*
1[c]			64%	100:0:0	50%[e]
	***E*-80b**	**267**			
2[d]			100%	72:28:0	55%[e]
	***Z*-80c**	**339**			
3			77%	59:2:39	8%[f]
	***E*-72**	**340**			
4			100%	39:48:13	30%[f]
	***E*-336a**	**341**			
5			62%	7:93:0	n.b.
	***E*-336b**	**342**			
6[d]			55%	74:26:0	8%[g]
	***E*-336c**	**343**			
7			100%	67:15:18	0%[f]
	***E,E*-345**	**344**			

[a] Alle Reaktionen wurden mit 0.2 mmol Tolan (**101**) und 0.3 mmol Allylchlorid in 2.0 mL Lösungsmittel durchgeführt; [b] Bestimmt durch GC- und/oder ^{1}H-NMR-Analyse; [c] 0.13 mmol Tolan (**101**), 48 h; [d] Zugabe 2.00 Äquiv. TBAF-Lösung nach Kupplungsreaktion; [e] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 90:10, 0.2 mL/min, 20 °C, 14 bar); [f] Bestimmt durch HPLC-Analyse (OD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 100:0, 0.5 mL/min, 20 °C, 33 bar); keine komplette Trennung der Enantiomere, α-Isomer konnte nicht abgetrennt werden; [g] Bestimmt durch HPLC-Analyse (AD-H, *n*-Heptan/*i*PrOH = 98:2, 0.5 mL/min, 20 °C, 33 bar); keine komplette Trennung der Enantiomere.

4.3.9.3 Untersuchungen zum Einfluss eines dirigierenden Effekts auf Reaktivität und Selektivitäten

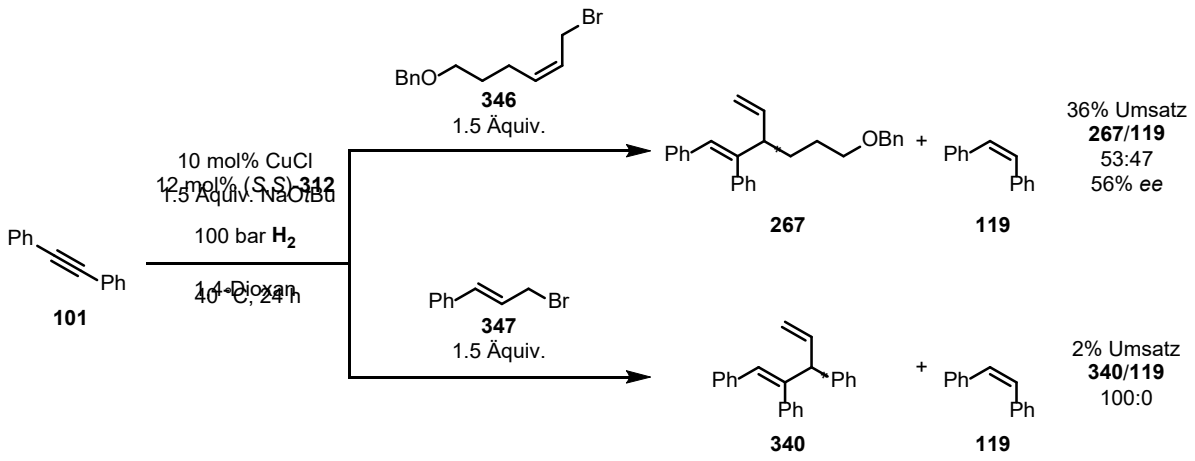
In Abschnitt 4.2.9.4 konnte der Einsatz eines Silylethers und dessen positiver Effekt auf die Regioselektivität der reduktiven Kupplung gezeigt werden. Daher wurde untersucht, ob der Einsatz eines Propargylsilylether ebenfalls Auswirkungen auf die Enantioselektivität der asymmetrischen kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion hat (Schema 4.3.8). Dafür wurde Silylether **192** mit Allylchlorid **123** umgesetzt und in einem zweiten Schritt entschützt. Es konnten 46% 1,4-Dien **216h** mit einem Enantiomerenüberschuss von 44% *ee* erhalten werden. Dementsprechend wirkt sich der induktive Effekt des Silylethers weiterhin positiv auf die Regioselektivität aus, die Enantioselektivität wird jedoch nicht positiv beeinflusst.



Schema 4.3.8: Untersuchung der Enantioselektivität bei Verwendung eines Propargylsilylethers.

4.3.10 Einfluss der Abgangsgruppe der Allylelektrophile auf die asymmetrische reduktive Kupplung

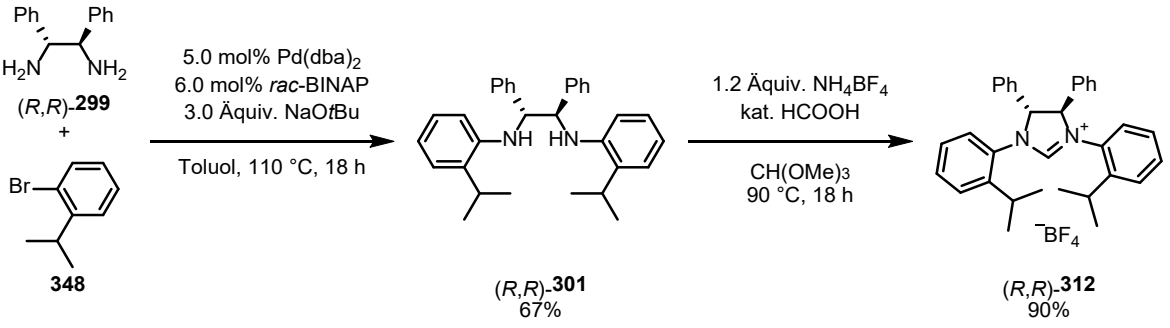
In Abschnitt 4.2.2.1 wurde bereits der Einfluss der Abgangsgruppe auf die Chemoselektivität in der racemischen Reaktionsführung untersucht. Dabei ergaben sich Allylhalogenide als beste Abgangsgruppen um eine hohe Chemoselektivität zum Kupplungsprodukt zu erhalten. Da der Einfluss von Halogenidionen auf asymmetrische kupferkatalysierte Reaktionen erheblich sein kann,[172] wurde untersucht, ob die Halogenidabgangsgruppe des Allylelektrophils einen Einfluss auf die Stereoselektivität der Reaktion hat. (Schema 4.3.9). Bei Verwendung von Alkylallylbromid **346** konnte geringer Umsatz von 36% und eine geringe Chemoselektivität (**346**/**119** = 53:47) detektiert werden. Die Enantioselektivität ist durch das Bromid als Abgangsgruppe nicht beeinflusst (56% *ee*). Im Fall des Arylallylbromids **347** konnte kaum Umsatz (2%) beobachtet werden, und dementsprechend auch kein Enantiomerenüberschuss bestimmt werden. Durch diese Ergebnisse wird deutlich, dass die Wahl der Abgangsgruppe zwar Einfluss auf die Reaktivität und Chemoselektivität der Reaktion hat, nicht aber auf die Enantioselektivität.



Schema 4.3.9: Einfluss der Halogenidabgangsgruppe auf die Enantioselektivität der reduktiven Kupplung.

4.3.11 Reaktion mit dem enantiomeren Liganden (Überprüfung auf systematische Fehler)

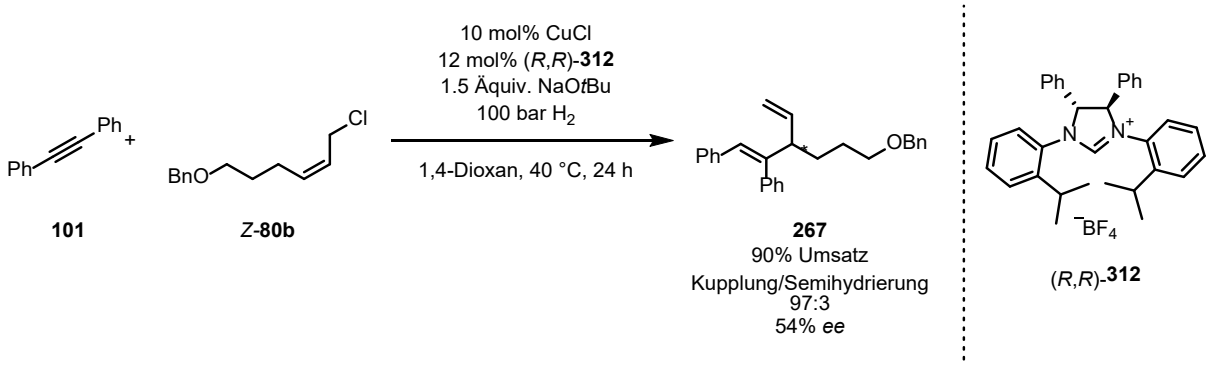
Im bisherigen Verlauf der Optimierung der asymmetrischen kupferkatalysierten H_2-vermittelten C–C-Kupplungsreaktion zeigte die Veränderung verschiedener Reaktionsparameter kaum Einfluss auf die Enantioselektivität. Daher wurde untersucht, ob ein systematischer Fehler in der Analyse der Produkte vorlag. Dazu wurde als Vergleich das Enantiomer des bisher verwendeten Ligandenvorläufers dargestellt (Schema 4.3.10). Aus (*R*,*R*)-Diamin (*R*,*R*)-**299** und 1-Brom-2-isopropylbenzol (**248**) konnte Diamin (*R*,*R*)-**301** mit guter Ausbeute von 67% erhalten und im Anschluss erfolgreich zum (*R*,*R*)-Imidazoliniumsalz (*R*,*R*)-**312**[162] (90%) umgesetzt werden.



Schema 4.3.10: Darstellung des *R*,*R*-Imidazoliniumsalzes (*R*,*R*)-**312**.

Der Einsatz des (*R*,*R*)-NHC-Vorläufers (*R*,*R*)-**312** in der enantioselektiven kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion führte zu 90% Umsatz und einem sehr guten Kupplungs/Semihydrierungsverhältnis von 97:3 (Schema 4.3.11). Es konnte ein Enantiomerenüberschuss von 54% *ee* des anderen Enantiomers beobachtet werden. Dies

zeigt, dass kein systematischer Fehler in der Analyse der Produkte vorlagt, da bei Verwendung des Enantiomers des Ligandenvorläufers (*S*,*S*)-**312** derselbe Enantiomerenüberschuss wie bei der Verwendung von (*R*,*R*)-**312** gebildet wurde.



101 *Z*-**80b** **267** 90% Umsatz Kupplung/Semihydrierung 97:3 54% *ee* (*R*,*R*)-**312**

Schema 4.3.11: Einsatz des (*R,R*)-Imidazoliniumsalzes (*R,R*)-**312** als Ligandenvorläufer in der enantioselektiven kupferkatalysieren Kupplungsreaktion.

4.3.12 Untersuchungen zu nicht-linearen Effekten in der reduktiven Kupplungsreaktion

In vielen Fällen der asymmetrischen Katalyse verhält sich der Enantiomerenüberschuss des chiralen Produktes proportional zum chiralen Katalysator oder Auxiliar. Es gibt allerdings Fälle, in denen es zur Abweichung von dieser Linearität kommt, der sogenannte nicht-lineare Effekt.[173,174] Möglich ist dieser Effekt z.B. durch Selbstassoziation oder Bildung von Mulitiligandkatalysatoren. Nicht-lineare Effekte lassen demnach Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und auf die Struktur des Katalysators zu. Um die asymmetrische kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplung auf nicht-lineare Effekte zu untersuchen, wurde (*S,S*)-Imidazoliniumsalz (*S,S*)-**312** und (*R*,*R*)-Imidazoliniumsalz (*R,R*)-**312** zu verschiedenen Teilen vermischt, um so unterschiedliche Enantiomerenüberschüsse des Ligandenvorläufers **312** unter den optimierten Bedingungen einzusetzen. Der Enantiomerenüberschuss des Ligandenvorläufers **312** wurde dann grafisch gegen den Enantiomerenüberschuss des gebildeten Produktes **267** aufgetragen. (Abbildung 4.3.1). Dabei wird deutlich, dass sich der Enantiomerenüberschuss des 1,4-Diens **267** proportional zum Enantiomerenüberschuss des verwendeten Ligandenvorläufers **312** verhält und demnach kein nicht-linearer Effekt vorliegt. Diastereomerenbildung bzw. Bildung komplexerer Katalysatorstrukturen können somit ausgeschlossen werden.

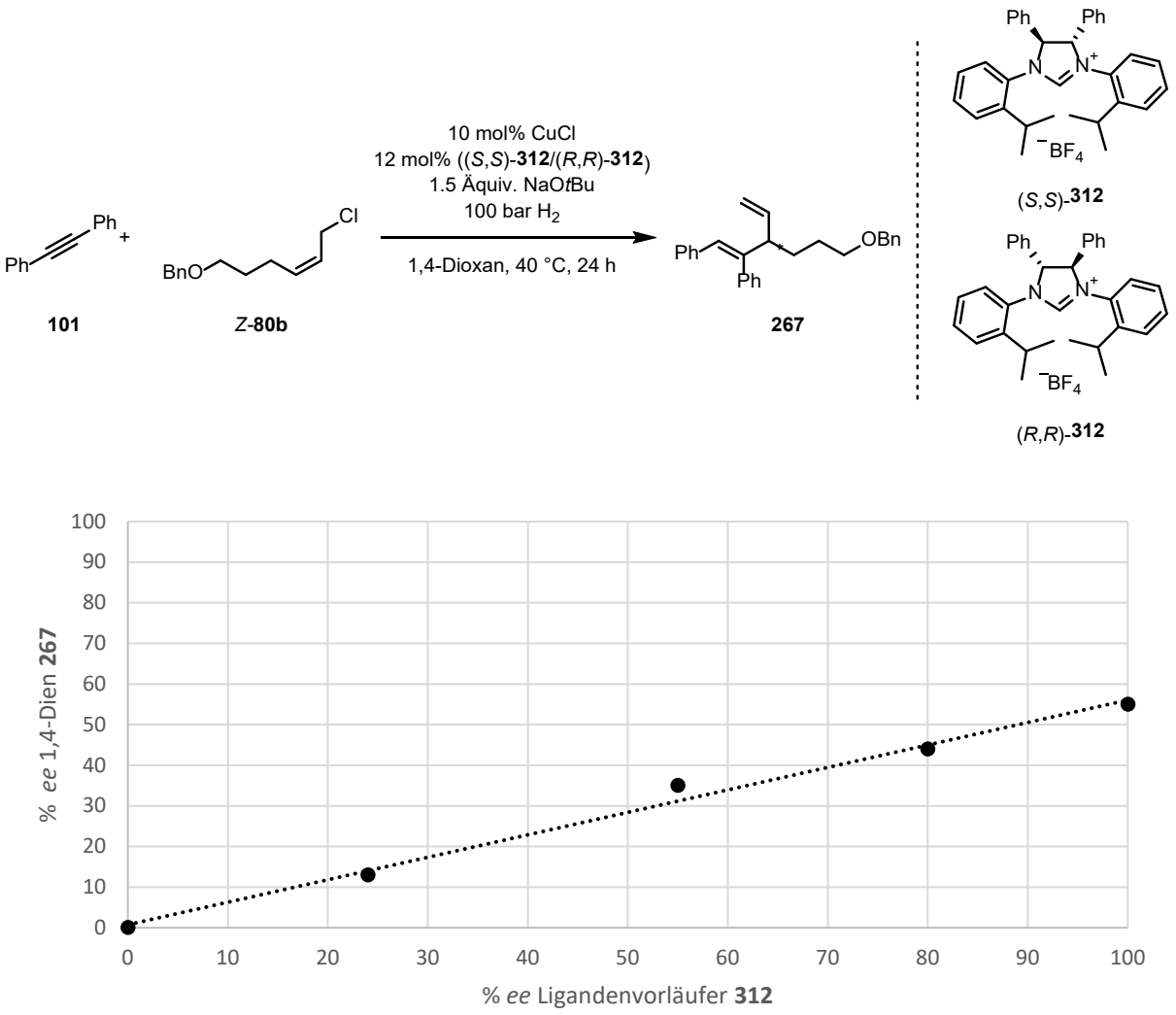
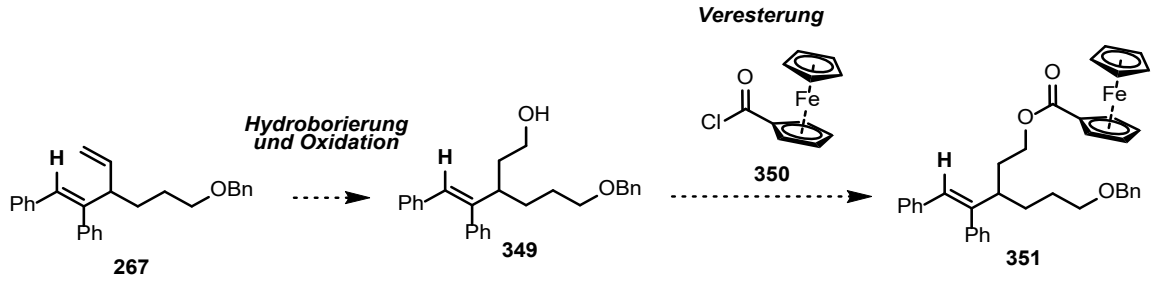


Abbildung 4.3.1: Untersuchungen zum Vorliegen eines nicht-linearen Effekts.

4.3.13 Bestimmung der absoluten Konfiguration

Bisher wurde der Enantiomerenüberschuss der asymmetrischen kupferkatalysierten H_2-vermittelten Kupplungsreaktion betrachtet. Die absolute Konfiguration des gebildeten Enantiomers konnte bis zu diesem Zeitpunkt nicht bestimmt werden. In der Literatur[32] wurden bereits ähnliche Verbindungen dargestellt. Durch Verwendung der gleichen HPLC-Bedingungen wurde dementsprechend unter Verwendung des (*S*,*S*)-Imidazoliniumsalzes (*S,S*)-**312** die Bildung des (*R*)-Enantiomers für (*R*)-**267** angenommen. Trotz dieses Vergleiches steht eine konkrete Bestimmung des gebildeten Hauptenantiomers noch aus. Durch Derivatisierung und anschließende Kristallisation sowie Röntgenstrukturanalyse des Kristalls könnte dann die absolute Stereokonfiguration bestimmt werden (Schema 4.3.12). Eine Möglichkeit dafür wäre, durch Hydroborierung und anschließende Oxidation einen chiralen Alkohol **349** zu bilden. Dieser könnte in einer Veresterung mit Ferrocensäurechlorid

350 umgesetzt werden. Ferrocenderivate kristallisieren sehr gut und bieten durch das „Schweratom“ eine erhöhte Beugungsintensität. Weiterhin erlaubt die starke anomale Röntgenstreuung durch das Ferrocen die genaue Bestimmung der absoluten Stereokonfigurationen.[175]



Schema 4.3.12: Mögliche Umsetzung des Diens zur Aufklärung der absoluten Stereokonfiguration.

4.3.14 Fazit

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine asymmetrische kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion untersucht. Dafür wurden verschiedene Liganden auf ihre Reaktivität, Chemo-, Regio- und Enantioselektivität untersucht. Dabei konnte (*S,S*)-Imidazoliniumsalz (*S,S*)-**312** als bisher bester Ligandenvorläufer identifiziert werden. Der Enantiomerenüberschuss des Kupplungsprodukts konnte bei Verwendung des Ligandenvorläufers (*S,S*)-**312** kaum durch Variation der Reaktionsbedingungen beeinflusst werden, was auf eine robuste Reaktion schließen lässt. Weiterhin zeigte sich, dass bei Einsatz disubstituierter Allylchloride deutlich höhere Enantioselektivität erreicht wurde als bei Verwendung von trisubstituierten Allylchloriden.

4.3.15 Ausblick – Datengetriebene Optimierung der Ligandenstruktur

Die erhaltenen experimentellen Daten wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe *Gensch* an der TU Berlin weiter untersucht. Durch DFT-Berechnungen wurde dabei von Amanda Barboza[176] der Einfluss der *N*-Substituenten auf die Enantioselektivität untersucht. Dabei wurde nach der MLR-Methode (*multiple linear regression*) gearbeitet.[177,178] Dies ist eine kooperative Methode im Optimierungsprozess, da hierbei strukturelle Deskriptoren mit erhalten Reaktionsergebnissen korreliert werden. Diese Technik ermöglicht ein virtuelles Screening chiraler NHC-Liganden, wodurch Vorschläge entwickelt werden können und insgesamt der Optimierungsprozess beschleunigt wird. Die DFT-Berechnung der freien Liganden ist dabei sehr aufwendig, daher wurde als Vereinfachung anstelle des Kupferatoms ein Dummy-Atom verwendet. In diesem Fall handelt es sich, aufgrund seiner ähnlichen Größe

zum Kupferatom, um ein Selenatom und damit um berechnete Selenidderivate. Aus den experimentell erhaltenen Enantiomerenüberschüssen wurden relative freie Aktivierungsenergien ($\Delta\Delta G^{\ddagger}$(exp)) berechnet. Um $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ zu berechnen, wurden vier Deskriptoren und eine Modellgleichung bestimmt. Der erste Deskriptor (Se_C) beschreibt den Abstand zwischen Selen- und Kohlenstoffatom, die nächsten zwei Deskriptoren (qvtot_NW und qvbur_dif_SE_SW) wurden durch Analyse des sterischen Anspruchs und der letzte Deskriptor (sterimol_B1) durch Sterimol-Analyse erhalten. In Abbildung 4.3.2 ist der Einfluss der verschiedenen Deskriptoren auf $\Delta\Delta G^{\ddagger}$ dargestellt.

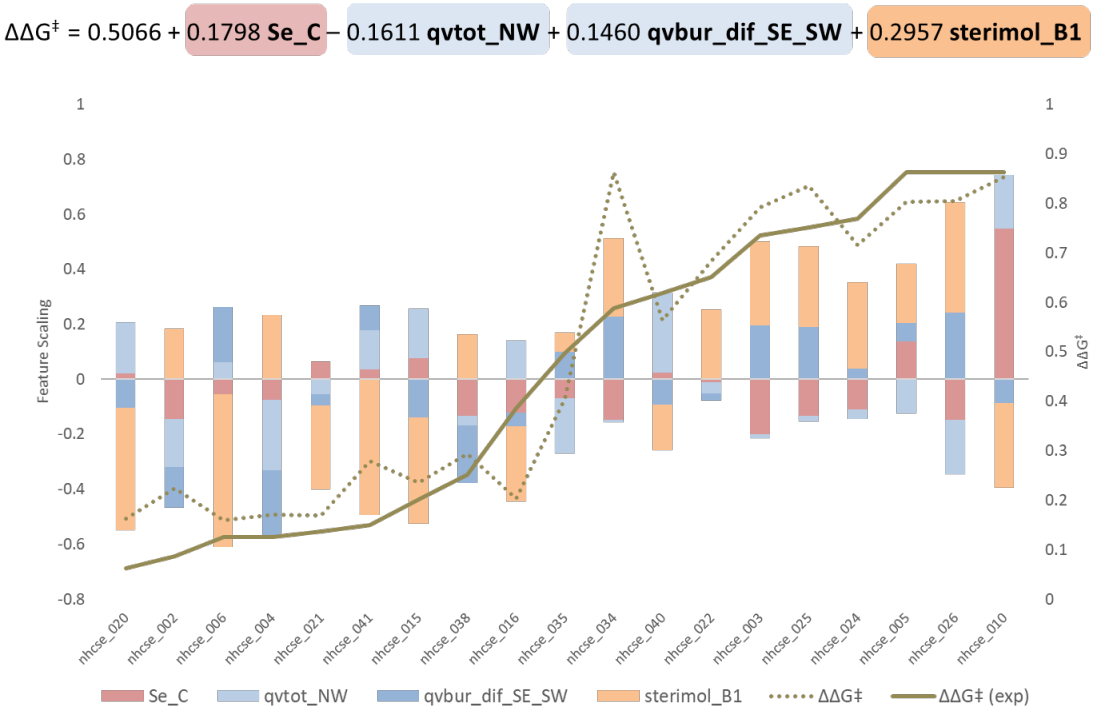


Abbildung 4.3.2: Einfluss der Verschiedenen Deskriptoren auf $\Delta\Delta G^{\ddagger}$. (Genaue Struktur der abgekürzten berechneten NHC-Ligandenvorläufer siehe Literatur[176])

Durch diese Berechnungen besteht die Vermutung, dass ein erweitertes π-System – möglicherweise durch nicht kovalente Wechselwirkungen– die Enantioselektivität der Reaktion verbessern könnte. Dabei könnten sowohl die Substituenten selbst als auch ihre Verknüpfungsposition untersucht werden (Abbildung 4.3.3).

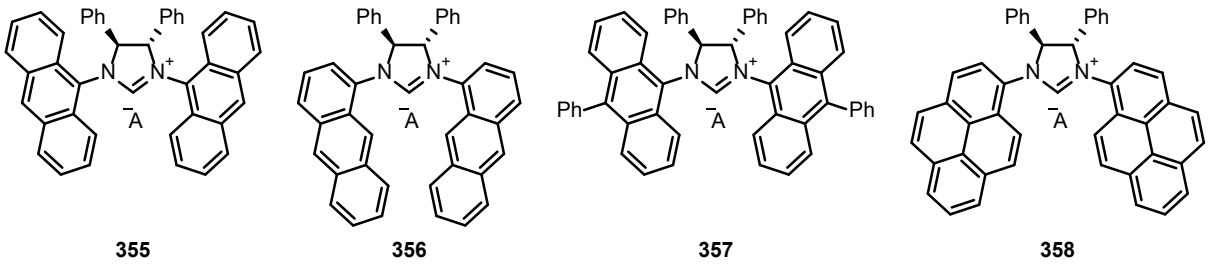


Abbildung 4.3.3: Mögliche Ligandenvorläufer für eine verbesserte Enantioselektivität.

Weiterhin wäre es interessant, ob durch Substitution des *N*-Substituenten mit einer elektronschiebenden oder -ziehenden Gruppe, wie **359** und **360**, und der damit beeinflussten elektronischen Parameter des Ligandenvorläufers die Enantioselektivität gesteuert werden kann und ob ein vergrößertes π-System im Rückgrat des NHC-Vorläufers Einfluss auf die verschiedenen Selektivitäten nimmt. (Abbildung 4.3.4).

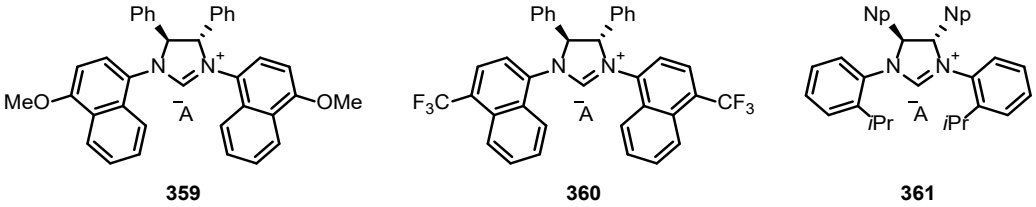


Abbildung 4.3.4: Mögliche Ligandenvorläufer zur Untersuchung der elektronischen Parameter.

In einem virtuellen Screening wurden 160 verschiedene literaturbekannte NHC-Ligandenstrukturen untersucht. Dabei wurden NHC-Ligandenvorläufer **362**–**365** als potenzielle Ligandenvorläufer, die die höchste Enantioselektivität liefern sollten, ermittelt (Abbildung 4.3.5). Die Darstellung dieser Liganden und ihre Untersuchung in der kupferkatalysierten H_2-vermittelten C–C-Kupplungsreaktion stellt einen guten Ausgangspunkt weiterer Forschungsarbeiten dar.

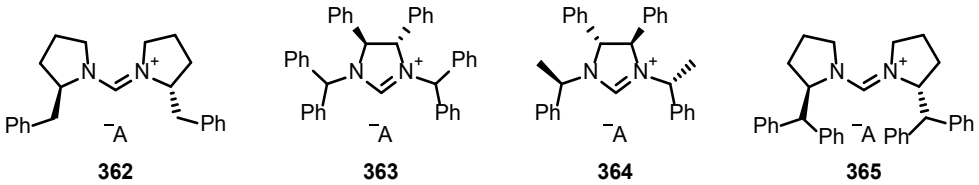
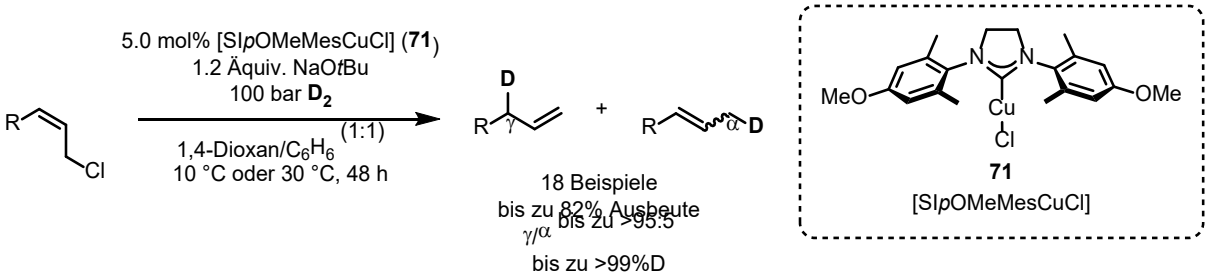


Abbildung 4.3.5: Durch virtuelles Screening als beste Ligandenvorläufer identifizierte Verbindungen (A^- = Anion).

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die katalytische Bildung von Kupferhydriden aus Diwasserstoff und ihre Verwendung in verschiedenen Reaktionen untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die katalytisch erzeugten Kupferhydridkomplexe als nucleophile Hydridreagenzien in einer allylischen Substitution (allylische Reduktion) sowie einer reduktiven Kupplungsreaktionen eingesetzt werden konnten. In beiden Reaktionen entstehen prinzipiell reaktive Alkene, die allerdings durch Einsatz von Kupfer/NHC-Komplexen keine weiteren Reaktionen eingehen.

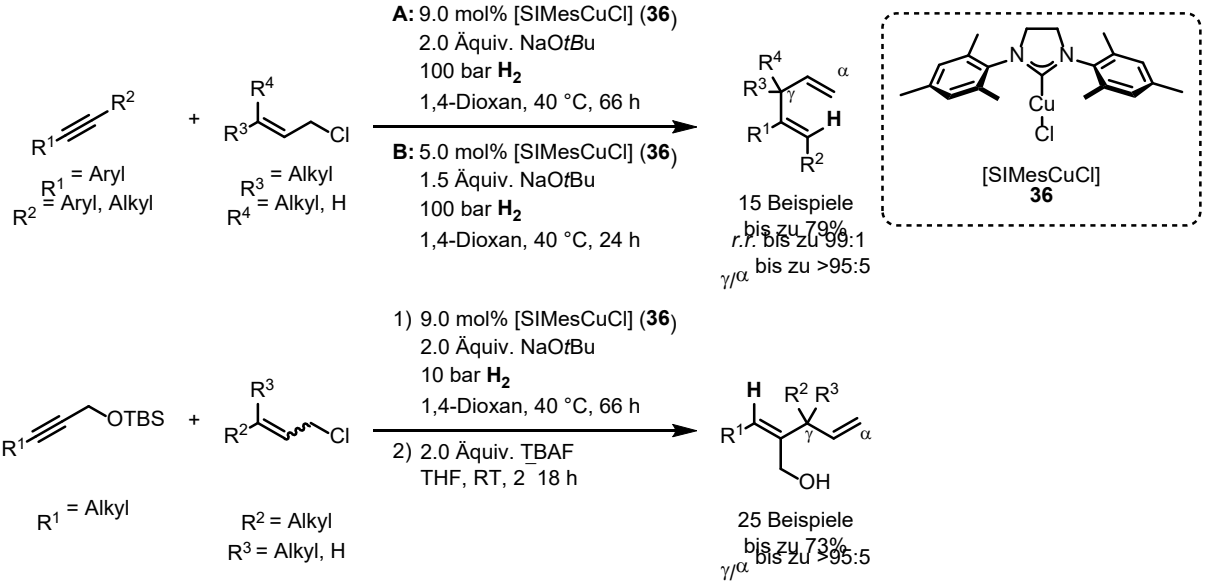
Im ersten Teil der Arbeit (Abschnitt 4.1) konnte mit der katalytischen allylischen Reduktion der indirekte Nachweis der heterolytischen H_2-Aktivierung erbracht werden. Hierbei wird Diwasserstoff heterolytisch an der Cu–O-Bindung gespalten und das gebildete Hydrid selektiv auf Allylchloride übertragen, während das Proton als Alkohol anfällt und durch eine Base abgefangen wird. Durch Verwendung von D_2 anstelle von H_2 konnten so verschiedene terminale Alkene (bis 82% Ausbeute) mit sehr guten Regioselektivitäten (bis zu γ/α >95:5) und exzellenten Deuteriuminkorporationen (bis zu >99% D) dargestellt werden (Schema 5.1). In dieser Reaktion konnten sowohl disubstituierte als auch trisubstituierte Allylchloride erfolgreich eingesetzt werden.



Schema 5.1: Allylische Reduktion von Allylchloriden mit Kupferdeuteriden aus D_2.

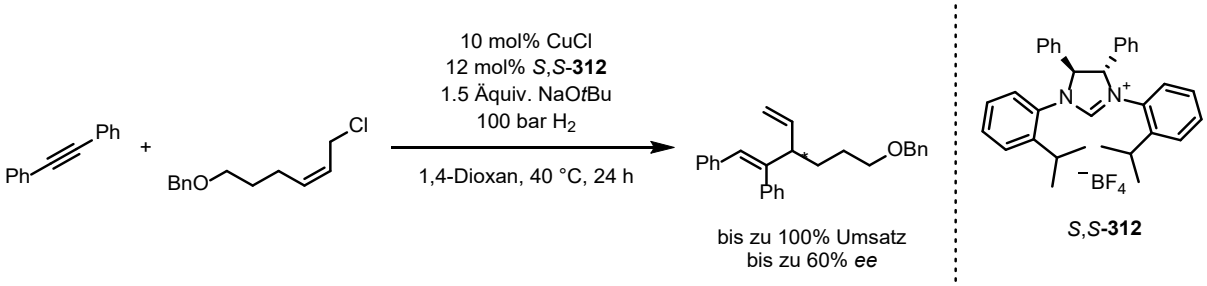
Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit (Abschnitt 4.2) konnte die Reaktivität der katalytisch aus H_2 gebildeten Kupferhydridkomplexe in einer H_2-vermittelten reduktiven Kupplungsreaktion nachgewiesen werden. Derartige C–C-Bindungsknüpfungen sind attraktiv, da sie die gewöhnlich für Kupplungsreaktionen eingesetzten stöchiometrischen Organometallreagenzien durch einen Katalysator und H_2 ersetzen. Durch Abfangen des intermediär gebildeten Vinylkupferkomplexes mit einem Allylchlorid als Elektrophil konnten stereoselektiv *Z*-1,4-Diene dargestellt werden (Schema 5.2). Beeindruckend an dieser Reaktion ist, dass das entstehende 1,4-Dien keinerlei Weiterreaktion wie Überreduktion zum Alkan oder Isomerisierung zum thermodynamisch stabileren 1,3-Dien eingeht. Weiterhin konnte durch die Wahl des Katalysators sowohl die Chemoselektivität (keine Überreduktion zum Alkan) als auch die Regioselektivität kontrolliert werden. Es konnten Aryl,Alkyl-Alkine mit

guten Ausbeuten (bis zu 79%), sehr guter Regioselektivität der *syn*-Hydrocuprierung (bis zu *r.r.* = 99:1) und sehr guter Regioselektivität des Kupplungsschrittes (bis zu γ/α >95:5) zu den entsprechenden 1,4-Dienen umgesetzt werden. Bei Verwendung silylgeschützter Propargylalkohole konnte der benötigte H_2-Druck auf 10 bar reduziert werden. Es konnten verschiedene Allylalkohole mit guten Ausbeuten (bis 73%) und sehr guten Regioselektivität (γ/α >95:5) erhalten werden. Durch mechanistische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass im Falle der reduktiven Kupplungsreaktion die Doppelbindungskonfiguration (im Gegensatz zur allylischen Reduktion) keinen Einfluss auf die Reaktion hat. Deuterierungsexperimente bestätigen die Bildung des Vinylkupferkomplexes und ein Vorschlag für einen möglichen Mechanismus über eine Halogen-dirigierte Carbocuprierung wurde formuliert.



Schema 5.2: Kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion.

Als logische Erweiterung dieser Ergebnisse konnte in Kapitel 4.3 gezeigt werden, dass eine asymmetrische Reaktionsführung der reduktiven Kupplungsreaktion prinzipiell möglich ist. Durch Verwendung eines chiralen NHC-Ligandenvorläufers kann das neu gebildete Stereozentrum kontrolliert werden (Schema 5.3). Mit einem maximalen Enantiomerenüberschuss von 60% *ee* bedarf diese Reaktion allerdings noch weiterer Optimierung, um von größerem synthetischem Nutzen zu sein. Durch die bisherigen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung von disubstituierten Allylchloriden höhere Enantiomerenüberschüsse erreichen werden als bei den entsprechend trisubstituierten Derivaten. Weiterhin scheint es sich um eine verhältnismäßig robuste Reaktion zu handeln, da die Veränderung verschiedener Reaktionsparameter kaum Einfluss auf die Enantioselektivität der Reaktion haben.



Schema 5.3: Enantioselektive kupferkatalysierte H_2-vermittelte reduktive Kupplungsreaktion.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitsweise[179]

Alle Reaktionen wurden in zuvor im Ölpumpenvakuum (<0.1 mbar) ausgeheizten Glasapparaturen unter einer Stickstoffatmosphäre (N_2) durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte und Magnetrührstäbchen wurden zur Reinigung über Nacht zunächst in ein *i*PrOH/KOH-Bad eingelegt, mit H_2O gespült und für eine weitere Nacht in ein Zitronensäure/H_2O-Bad eingelegt. Die Glasgeräte und Magnetrührstäbchen wurden anschließend mit deionisiertem H_2O gespült und in einem Ofen bei 120 °C getrocknet. Magnetrührstäbchen für die Katalyse wurden in separaten Bädern eingelegt. Nach übergangsmetallkatalysierten Reaktionen wurden die Glasgeräte und Magnetrührstäbchen zuvor in Königswasser (konz. HCl/konz. HNO_3 3:1) eingelegt (mind. 30 min). Reagenzien und Lösungsmittel wurden durch Septen mit mehrfach mit Stickstoff gespülten Einwegspritzen und -kanülen bzw. bei 120 °C gelagerten Glasspritzen und Edelstahlkanülen zugegeben. Feststoffe wurden im Stickstoffgegenstrom oder in Lösung zugefügt. Flüssige Substrate für die Katalyse wurden generell entgast (Anlegen von reduziertem Druck mittels Drehschieberpumpe für 5 min und erneutes Befüllen mit Stickstoff, 3x), wobei flüchtige Substrate zunächst mithilfe von flüssigem Stickstoff eingefroren und anschließend unter reduziertem Druck aufgetaut wurden (Drehschieberpumpe, 3x, „*Freeze-pump-thaw*-Methode“). Luftempfindliche Verbindungen wurden in einer Glovebox aufbewahrt [MB 150B-G, *MBRAUN* (N_2), MB 10 Compact, *MBRAUN* (Ar)]. Tieftemperaturreaktionen (–78 °C) wurden in einem Trockeneis/Aceton-Bad durchgeführt und für Hydrierungen bei 10 °C wurde ein Ethanol-Bad und ein Kryostat TC100E (*Huber*) verwendet.

Lösungsmittel

Tetrahydrofuran (THF), Diethylether (Et_2O), Toluol und 1,4-Dioxan wurden unter Stickstoffatmosphäre über Natrium/Benzophenon unter Rückfluss erhitzt und bei Blaufärbung abdestilliert. Dichlormethan (CH_2Cl_2) und *n*-Pentan wurden unter Stickstoffatmosphäre über CaH_2 unter Rückfluss erhitzt und abdestilliert. THF-d_8 wurde über CaH_2 gerührt, destilliert, entgast und in einer Glovebox (N_2) gelagert. Acetonitril (MeCN, 99.9%, extra trocken, *Acros*), *N*,*N*-Dimethylformamid (DMF, 99.8%, extra trocken, *Acros*), Benzol (C_6H_6, absolut, *Sigma-Aldrich*), Cyclohexan (96%, extra trocken, *Sigma-Aldrich*), *n*-Hexan (96%, extra trocken, *Acros*), *tert*-Butylmethylether (99.8%, wasserfrei, *Sigma-Aldrich*), 2-Me-THF (99%, extra trocken, *Acros*), Chlorbenzol (99.8%, extra trocken, *Acros*), 1,2-Dichlorbenzol (99.5%, extra trocken, *Acros*), Chlorform ($CHCl_3$, *Fisher Scientific*), *tert*-Butanol (99.5%, wasserfrei, *Sigma-Aldrich*) und Triethylamin (Et_3N, *Sigma-Aldrich*) wurden kommerziell bezogen und – wenn nicht anders angegeben – direkt verwendet.

Die zur Extraktion, Dünnschichtchromatographie und zur Flash-Säulenchromatographie verwendeten Lösungsmittel Cyclohexan, *tert*-Butylmethylether, Essigsäureethylester (EtOAc), CH_2Cl_2, Methanol (MeOH), Et_2O, Aceton und *n*-Pentan wurden in technischer Qualität bezogen und vor Gebrauch unter vermindertem Druck am Rotationsverdampfer destilliert. Deionisiertes Wasser wurde von der *Technischen Universität Berlin* bereitgestellt und wurde für die Herstellung sämtlicher wässrige Lösungen und bei Extraktionen verwendet.

Mikrowellenkammer

Reaktionen unter Mikrowellenbestrahlung erfolgten in gesonderten Reaktionsgefäßen und wurden in einem Initiator+ (*Biotage*) durchgeführt. Die hierbei verwendeten Reaktionsparameter finden sich bei den jeweiligen Reaktionen

Hochdruckreaktionen (H_2 bzw. D_2)

Alle Hochdruckreaktionen wurden in Gläschen (50 x 14 mm, *Schuett-Biotec*, im folgenden „Hydriergefäß“ genannt) durchgeführt, die vor der Verwendung im Trockenschrank bei 120 °C gelagert und – wenn nicht anders angegeben – direkt verwendet wurden. Die Gefäße wurden mit Magnetrührstäbchen und Septum (*Saint-Gobain Performance Plastics*) versehen. Der jeweilige Autoklav (BR-100 oder BR-300 einschließlich der zugehörigen Heizblöcke, *Berghof*) wurde mit N_2 (3 x 10 bar) gespült, bevor das Hydriergefäß unter Stickstoffgegenstrom im Autoklav platziert und das Septum mit einer Nadel (0.90 x 59 mm, *Braun*) durchstochen wurde. Anschließend wurde der Autoklav nacheinander mit N_2 (1 x 1 bar, 3 x 10 bar) und H_2 (3 x 20 bar) bzw. D_2 (3 x 5 bar) gespült, bevor der gewünschte H_2- bzw. D_2-Druck eingestellt wurde. Nun wurde der Autoklav in dem bereits vorgeheizten Heizblock bzw. in einem bereits vorgekühlten EtOH-Bad (Kryostat) platziert und das Reaktionsgemisch bei 650 rpm [Reaktionen mit MesCu(I)] bzw. 750 rpm [Reaktionen ohne MesCu(I)] gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der Autoklav auf Raumtemperatur gekühlt bzw. erwärmt und H_2- bzw. D_2-Überdruck entweichen lassen. Erneut wurde mit N_2 (3 x 10 bar) gespült, bevor die Hydriergefäße entnommen wurden. Die weitere Vorgehensweise wird in der jeweiligen Allgemeinen Arbeitsvorschrift (AAV) beschrieben. Alle Hydrierreaktionen wurden in einem gesonderten Sicherheitsraum mithilfe eines *Swagelok*-Systems durchgeführt.

Chromatographie

Qualitative **Dünnschichtchromatographie** (DC) erfolgte auf Aluminiumplatten mit Kieselgel-Beschichtung (Alugram Xtra SIL G/UV_{254}, 0.20 mm Kieselgel 60, *Macherey-Nagel*). Die Indikation der Analyten erfolgte durch verschiedene Methoden:

- Bestrahlung der DC-Platte mit UV-Licht (λ = 254 und 366 nm) bei UV-Absorption durch die Analyten.
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $12MoO_3 \cdot H_3PO_4 \cdot nH_2O$ (25 g), $Ce(SO_4)_2$ (10 g) und konz. H_2SO_4 (60 mL) in H_2O (940 mL) und anschließendem Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.[180]
- Eintauchen der DC-Platte in eine Lösung von $KMnO_4$ (4.0 g), K_2CO_3 (20 g) und KOH (0.30 g) in deion. H_2O (200 mL) und anschließendem Erwärmen mit einem Heißluftgebläse.

Als stationäre Phase für die **Flash-Säulenchromatographie** wurde Kieselgel Davisil LC60A verwendet (Korngröße 40–63 µm, Porengröße 60 Å, *Grace*). Die benötigten Mengen an Kieselgel, der Säulendurchmesser und die Fraktionsgröße richteten sich nach literaturbekannten, ausgearbeiteten Parametern[181] und wurden wenn nötig angepasst. Die Angaben im experimentellen Teil entspricht der Form „(SiO_2, A/B a:b)“, wobei „A/B“ die als mobile Phase verwendeten Lösungsmittel und „a:b“ deren Volumenverhältnis angibt.

Analytische **Gaschromatographie** (GC) von Reaktionsmischungen und Reinsubstanzen erfolgte mithilfe der Gaschromatographen GC 7820 A (*Agilent Technologies*) und 430-GC (*Varian Inc.*). Die Geräte waren mit einer SE-54-Quarzkapillarsäule (*CS-Chromatographie Service*, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.32 mm, Filmdicke der stationären Phase: 0.25 µm) bzw. einer FactorFour VF-WAXms-Kapillarsäule (*Varian Inc.*, Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0.25 mm, Filmdicke der stationären Phase: 0.25 µm) ausgestattet.
Zur Analyse wurden folgende Temperaturprogramme verwendet:

- Trägergas: N_2; Injektionstemperatur: 240 °C; Detektortemperatur: 300 °C; Durchflussrate 1.74 mL/min; Temperaturprogramm: 40 °C Starttemperatur, 10 °C/min Heizrate auf Endtemperatur 280 °C für 10 min (*Agilent Technologies*).
- Trägergas N_2; Injektionstemperatur 270 °C; Detektortemperatur 270 °C; Durchflussrate 4.0 mL/min; Temperaturprogramm: 40 °C Starttemperatur, 20 °C/min Heizrate auf 250 °C für 10 min, dann 20 °C/min Heizrate auf Endtemperatur 260 °C für 5 min (*Varian Inc.*).

Die Aufnahme der Daten erfolgte mit den Programmen EZChrom Elite Compact 3.3.2 (*Agilent Technologies*) bzw. Galaxie 1.9.302.952 (*Varian Inc.*).

Analytische **Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie** (GC-MS) von Reaktionsmischungen erfolgte mit einem 5975C-System (*Agilent Technologies*), welcher mit einer EI-Ionisationsquelle ausgestattet war. Zur Analyse wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet:

- Trägergas He, Durchflussrate 0.8 mL/min, Temperaturprogramm: 40 °C Starttemperatur, 20 °C/min Heizrate, Endtemperatur 250 °C für 10 min.

Die Aufnahme der Daten erfolgte mit dem Programm MSD ChemStation E.02.02.1432 (*Agilent Technologies*).

Physikalische Daten

Schmelzpunkte (Smp.) wurden mit einem Heiztischmikroskop des Typs Leica Galen III (Steuergerät: *Wagner & Munz*) bestimmt und wurden nicht korrigiert.
Fraktionierte Destillationen wurden mit entsprechenden Glasgeräten oder mit einer Kugelrohrdestillationsapparatur (B-580, *Büchi*) unter vermindertem Druck (bis 50 mbar: Vakuumpumpenstand MD 4C, *Vacuubrand*; <50 mbar: Drehschieberpumpe RZ 6, *Vacuubrand*) durchgeführt. Siedepunkte wurden am Destillationskopf ermittelt oder – im Falle der Kugelrohrdestillation – die Ofentemperatur angegeben, bei der die gewünschte Substanz aufgefangen wurde.

Kernspinresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte in der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* an den Geräten AvanceII 400, AvanceIII 500 und AvanceIII 700 MHz (*Bruker*). Als Lösungsmittel dienten $CDCl_3$ (*Eurisotop*), C_6D_6 (*Eurisotop*), CD_2Cl_2 (*Eurisotop*), DMSO-d_6 (*Eurisotop*) und THF-d_8 (*Eurisotop*). Die angegebenen chemischen Verschiebungen sind in den ^{1}H-NMR-Spektren auf die Resonanzlinie des im $CDCl_3$ enthaltenen $CHCl_3$ (δ = 7.26 ppm), des im C_6D_6 enthaltenen C_6D_5H (δ = 7.16 ppm), die mittlere Resonanzlinie des Deuterium-gekoppelten ^{1}H-Tripletts des im CD_2Cl_2 enthaltenen $CDHCl_2$ (δ = 5.32 ppm), die mittlere Resonanzlinie des Deuterium-gekoppelten ^{1}H-Quintetts des in DMSO-d_6 enthaltenen DMSO-d_6 (δ = 2.50 ppm) und die mittlere Resonanzlinie des Deuterium-gekoppelten ^{1}H-Multiplett des im 1,4-Dioxan-d_8 enthaltenen 1,4-Dioxan -d_7 (δ = 3.53 ppm) kalibriert. Die ^{13}C-NMR-Spektren sind auf die jeweilige mittlere Resonanzlinie der Deuterium-gekoppelten ^{13}C-Signale von $CDCl_3$ (Triplett, δ = 77.16 ppm), C_6D_6 (Triplett, δ = 128.06 ppm), CD_2Cl_2 (Triplett, δ = 53.84 ppm), DMSO-d_6 (Septett, δ = 39.52 ppm) und 1,4-Dioxan-d_8

(Quintett, δ = 66.66 ppm) kalibriert.[182] Alle anderen Kerne wurden direkt vermessen. Folgende Abkürzungen wurden zur Angabe bzw. Beschreibung der Spinmultiplizitäten verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett), m_c (zentrosymmetrisches Multiplett) und br (breit), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Bei zentrosymmetrischen-Signalen wurde der Signalschwerpunkt und bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Kopplungskonstanten in den ^{1}H-NMR-Spektren wurden jeweils über alle auftretenden Werte in dem-Signals des betreffenden Wasserstoffatoms gemittelt. Die entsprechenden Werte des Kopplungspartners wurden hierbei nicht zusätzlich berücksichtigt, weshalb unterschiedliche Werte für die Kopplung zweier Wasserstoffatome auftreten können. Die Zuordnung der Signale bezieht sich auf die Nummerierung der Atome in den Strukturabbildungen und erfolgte mithilfe von 2D-NMR-Spektroskopie – COSY [^{1}H,^{1}H-Korrelation], HMQC [^1J(^{1}H,^{13}C-Korrelation)], HMBC [$^{2,3}J$(^{1}H,^{13}C-Korrelation)], NOESY [^{1}H,^{1}H-Korrelation], TOCSY [^{1}H,^{1}H-Korrelation] – und DEPT-Spektren (DEPT 135). Die Nummerierung der Atome wurde hierbei sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen. Diastereotope Wasserstoffatome wurden mit den Indizes „A“ und „B“ versehen, wobei „A“ für das ins Hochfeld verschobene und „B“ für das ins Tieffeld verschobene Wasserstoffatom steht. Bei monosubstituierten terminalen Alkenen wurden zusätzlich die Indizes „*Z*“ und „*E*“ verwendet, die die relative Stellung zum Substituenten angeben. Bei cyclischen Substraten geben die Indizes „ax“ (axial) bzw. „äq“ (äquatorial) die räumliche Stellung der Wasserstoffatome an. War eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich, sind die zugewiesenen Atome mit „*“ gekennzeichnet und können untereinander vertauscht werden. Die Bezeichnung „Ar“ bezieht sich auf nicht näher zugeordnete Wasserstoff- oder Kohlenstoffatome eines aromatischen Systems und der Index „quart“ beschreibt nicht weiter zugeordnete quartäre Kohlenstoffatome. Die NMR-Spektren wurden mit dem Programm „Topspin 3.5“ (*Bruker*) ausgewertet. Temperaturabhängige NMR-Messungen wurden von der NMR-Abteilung des *Instituts für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* an einem AvanceIII 500 (*Bruker*) durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Infrarotspektren wurden an einem Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer Cary 630 FTIR (*Agilent Technologies*) aufgenommen. Hierbei wurden die Analyten direkt mittels ATR-Einheit (abgeschwächte Totalreflexion) vermessen. Im experimentellen Teil sind die Wellenzahlen (cm^{-1}) ausgewählter charakteristischer Banden des jeweiligen Analyten angegeben. Die Beschreibung der Bandenintensitäten erfolgte mit den Abkürzungen „w“ (schwach), „m“ (mittel), „s“ (stark) und „br“ (breit). Die Aufnahme bzw. Auswertung der Daten erfolgte mit den Programmen Microlab und ResolutionsPro 5.2.0 (*Agilent Technologies*).

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden von der Abteilung für Massenspektrometrie am *Institut für Chemie* der *Technischen Universität Berlin* durchgeführt. Exakte Massenbestimmungen erfolgten entweder durch Elektrosprayionisation (ESI) oder durch Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI) an einem LTQ Orbitrap XL (*Thermo Scientific*) oder durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) an einem MAT 95S (*Finnigan*). Die jeweils verwendete Ionisationsmethode ist in der Beschreibung der Experimente angegeben. Auf eine detaillierte Auswertung der Fragmentierung wurde verzichtet und lediglich der Molekülionenpeak oder ein anderes, charakteristisches Fragment angegeben. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Mass++ 2.7.4 (*Shimadzu Corporation* und *Eisai Co*., *Ltd*.) und *Freestyle™ 1.8SP1*.

Drehwerte

Drehwerte von optisch aktiven Substanzen wurden mit einem Polartronic H532-Polarimeter (*Schmidt+Haensch*) bestimmt. Hierfür wurde eine Lösung des Analyten (10 mg) in $CHCl_3$ (1 mL) in einer 1 dm-Küvette vermessen. Der spezifische Drehwert wurde mit der folgenden Formel berechnet:

$$[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20} = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Hierbei entspricht „20“ der Messtemperatur (in °C) und „D“ der Wellenlänge der Lichtquelle (λ = 589 nm, Natrium-D-Linie). Der am Polarimeter gemessene Drehwert wird durch „α“ dargestellt, „c“ gibt die Konzentration des Analyten (g/mL) und „l“ die Küvettenlänge (dm) an.

Reagenzien

Alle Reagenzien wurden von gängigen Lieferanten (*Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *TCI*, *Acros*, *Strem*, *Merck*, *ABCR*, *Fluka, Fisher Scientific*) bezogen und – wenn nicht anders angegeben – ohne weitere Aufreinigung verwendet. H_2-Gas (99.999%) wurde von *Air Liquide* und D_2-Gas (99.8%) von *Air Liquide* bzw. *Cambridge Isotope Laboratories, Inc.* bezogen. NaO*t*Bu wurde vor Gebrauch sublimiert und in der Glovebox (N_2) gelagert. Steroide wurden enantiomerenrein kommerziell erhalten.

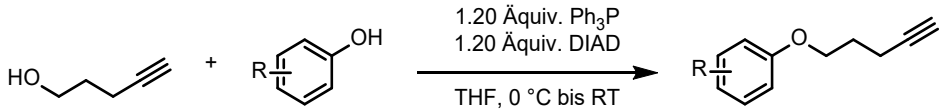
6.2 Literaturbekannte Verbindungen

Die folgenden Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften dargestellt:

1,3-Bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazole-3-iumchlorid,[183] (1,3-Dimesitylimidazolidin-2-yliden)kupfer(I)chlorid ([SIMesCuCl] (**36**)),[184] *E*-3-(Adamantan-1-yl)-but-2-en-1-ol,[185] 3,3-Diphenylprop-2-en-1-ol (**78m**),[67] *E*-3-(Naphthalen-2-yl)but-2-en-1-ol (*E*-**78p**),[67] *Z*-3-(Naphthalen-2-yl)but-2-en-1-ol (*Z*-**78p**),[67] ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**),[51] ((Hex-5-in-1-yloxy)methyl)benzol,[54] ((Hex-5-in-1-yloxy)methyl)benzol,[186] *Z*-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)benzol (*Z*-**72**),[68] (*E*)-3-Cyclopropyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (*Z*-**78n**),[185] 2-Cyclodo-decylidenethan-1ol (*Z*-**78o**),[187] Ethyl-(*E*)-3-phenylbut-2-enoat (*E*-**334a**),[188] (*E*)-3-Phenylbut-2-en-1-ol (*E*-**335a**),[189] 3-Phenylprop-2-in-1-ol (**263**)[190]

6.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften

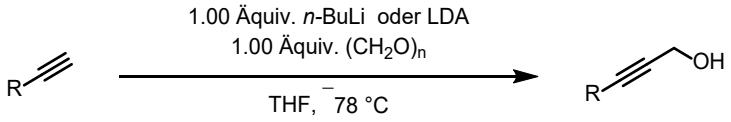
6.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Mitsunobu-Reaktion zur Darstellung terminaler Alkine (AAV1)



81 **366** **76**

Einer Literaturvorschrift[45] folgend werden Pent-4-in-1-ol (**81**, 1.00 Äquiv.), das entsprechende Phenol **366** (1.00 Äquiv.) und Ph_3P (1.20 Äquiv.) in THF gelöst (0.5M) und auf 0 °C gekühlt. DIAD (1.20 Äquiv.) wird tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT über Nacht gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen werden unter vermindertem Druck entfernt. Zum erhaltenen Rohprodukt wird *n*-Pentan (10 mL/mmol) gegeben und 1 h stark gerührt. Die erhaltene Suspension wird über wenig Kieselgel (*n*-Pentan, 10 mL/mmol) gefiltert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise aufgereinigt wird.

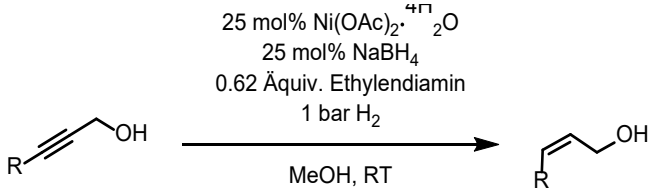
6.3.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Propargylalkoholen (AAV2)



76 **77**

Alkin **76** (1.00 Äquiv.) wird in THF (0.4M) gelöst und auf –78 °C gekühlt. Es wird wahlweise *n*-BuLi (1.00 Äquiv.) oder frisch herstellte LDA-Lösung (1.00 Äquiv. *n*-BuLi, 1.20 Äquiv. Diisopropylamin, 2M in THF) tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei –78 °C gerührt. Paraformaldehyd (1.10 Äquiv.) wird zugegeben und für weitere 15 min gerührt. Das Kühlbad wird entfernt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Nach Ablauf der entsprechenden Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von ges. wässr. NH_4Cl (1 mL/mmol) beendet und die Phasen werden separiert. Die wässrige Phase wird mit *tert*-Butylmethylether (3 x 1 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt auf die angegebene Weise gereinigt.

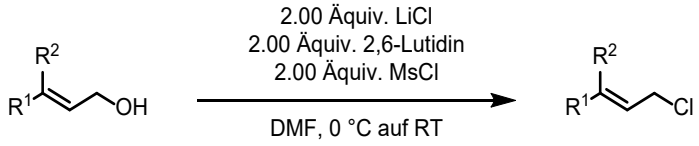
6.3.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von *Z*-Allylalkohlen (AAV3)



77 *Z*-**78**

Nach einer Literaturvorschrift[66] wird $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (25 mol%) in MeOH (0.25M) suspendiert und auf 0 °C gekühlt. $NaBH_4$ (25 mol%) wird zugegeben. Das sich bildende Gas wird durch ein mit einer Nadel durchstochenes Septum entlassen. Die Reaktionsmischung wird für 10 min bei RT gerührt. Ethylendiamin (0.62 Äquiv.) und Propargylalkohol **77** werden zugegeben und die N_2-Atmosphäre gegen eine H_2-Atmosphäre getauscht (1 bar, Ballon). Die Reaktionsmischung wird bis zum vollständigen Umsatz des Propargylalkohols bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Celite filtriert (EtOAc, 7 mL/mmol). Alle flüchtigen Verbindungen werden unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird

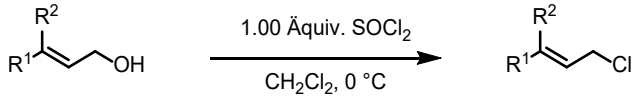
6.3.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Allylchloriden (AAV4)



78 **80**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[68] wird LiCl (2.00 Äquiv.) in DMF (0.66M) gelöst. Allylchlorid **78** (1.00 Äquiv.) wird zugegeben und die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. 2,6-Lutidin (2.00 Äquiv.) wird zugegeben und MsCl (2.00 Äquiv.) wird tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Erwärmen auf RT über Nacht gerührt. H_2O (5 mL/mmol) und *tert*-Butylmethylether (5 mL/mmol) werden zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wird mit H_2O (5 mL/mmol) und ges. wässr. NaCl-Lösung (5 mL/mmol) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

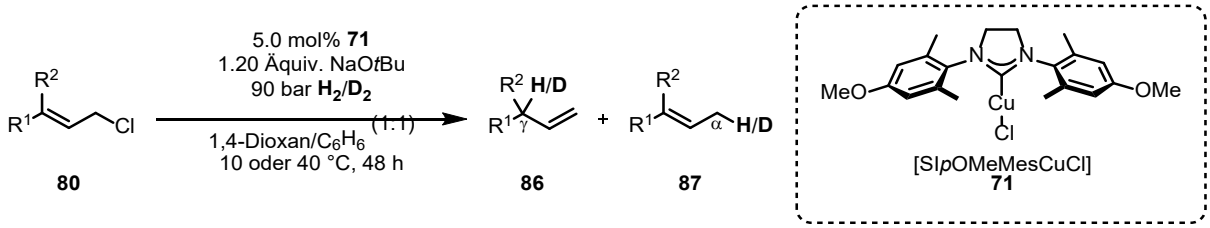
6.3.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Allylchloriden (AAV5)



78 **80**

Allylalkohol **78** (1.00 Äquiv.) wird in CH_2Cl_2 (0.5M) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Thionylchlorid (1.00 Äquiv.) wird tropfenweise über 10 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 10 min bei RT gerührt. Ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung (6 mL/mmol) wird zugegeben und die beiden Phasen separiert. Die wässrige Phase wird mit CH_2Cl_2 (3 x 6 mL/mmol). Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

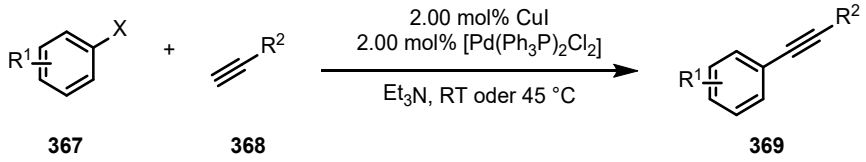
6.3.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift – NHC/Cu(I)-katalysierte, allylische Substitution von *Z*-Allylchloriden mit einem Hydrid bzw. Deuterid aus H_2 bzw. D_2 (AAV6)



80 **86** **87**

In einem Hydriergefäß wird **71** (5.0 mol%) vorgelegt und in eine Glovebox (N_2) überführt. NaO*t*Bu (1.2 Äquiv.) wird zugegeben und das Gefäß außerhalb der Glovebox mit C_6H_6 (0.35M) befüllt. Die Reaktionsmischung wird für 5 min bei 35 °C gerührt. Allylchlorid **80** (1.00 Äquiv.) wird in 1,4-Dioxan (0.35M) gelöst und der Reaktionsmischung zugegeben. Das Hydriergefäß wird im Gegenstrom in einem Autoklav platziert und das Septum mit einer Kanüle durchstochen. Die Apparatur wird nacheinander mit Stickstoff (3 x 10 bar) und Deuterium (3 x 10 bar) gespült. Es wird der entsprechende D_2-Druck eingestellt und die Reaktion bei 10 °C oder 40 °C für 48 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 25 mL). Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

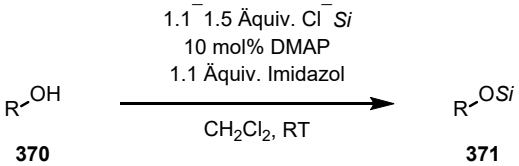
6.3.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift – *Sonogashira*-Kreuzkupplung zur Darstellung interner Alkine (AAV7)



367 **368** **369**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[191] werden $[Pd(Ph_3P)_2Cl_2]$ (2.00 mol%) und CuI (2.00 mol%) in Et_3N (0.2M) suspendiert. Das Arylhalogenid **367** (1.00–2.00 Äquiv.) und das terminale Alkin **368** (1.00–2.00 Äquiv.) werden zugegeben. Die Reaktion wird bei RT oder 45 °C über Nacht gerührt. Die Reaktionsmischung wird über wenig Kieselgel filtriert (CH_2Cl_2 oder *tert*-Butylmethylether, 20 mL/mmol). Alle flüchtigen Verbindungen werden unter vermindertem Druck entfernt. Im Falle der Verwendung Trimethylsilylacetylen als Startmaterial wird der Rückstand in THF (0.05M) aufgenommen und TBAF-Lösung (2M in THF, 2.0 Äquiv.) zugegeben und bei RT gerührt (2–66 h). Die Reaktion wird durch Zugabe von H_2O (2 mL/mmol) und ges. wässr. NH_4Cl-Lösung (2 mL/mmol) beendet. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether extrahiert (3 x 2 mL/mmol). Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird auf die angegebene Weise gereinigt. Startmaterialen für kupferkatalysierte Reaktionen werden in *tert*-Butylmethylether (2 mL/mmol) aufgenommen und polymergebundenes Ph_3P zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wird über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 3 mL/mmol) und alle flüchtigen Verbindungen entfernt.

6.3.8 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Silylschützung von Alkoholen (AAV8)

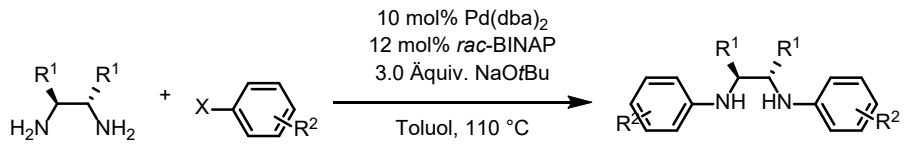


370 **371**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[44] werden der jeweilige Alkohol **370** (1.0 Äquiv.), Imidazol (1.1 Äquiv.) und DMAP (10 mol%) in CH_2Cl_2 (2.5 mL/mmol) gelöst. Das entsprechende Silylchlorid (1.1–1.5 Äquiv.) wird bei Raumtemperatur hinzugegeben. Nach Ablauf der jeweiligen Reaktionszeit wird die Reaktion durch Zugabe von H_2O (10 mL/mmol) beendet. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL/mmol) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert.

Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

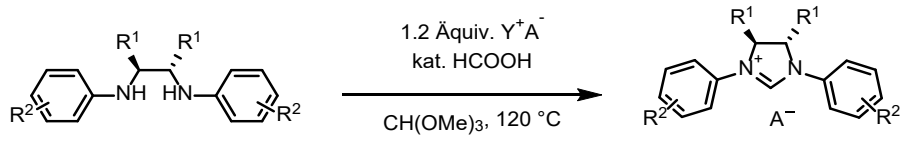
6.3.9 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Diaminen durch *Buchwald-Hartwig*-Kupplung (AAV9)



(*S,S*)-**295** **296** (*S,S*)-**297**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[158] wird $Pd(dba)_2$ oder $Pd_2(dba)_3$ (5–10 mol%), *rac*-BINAP (6–20 mol%) und NaO*t*Bu (3.00 Äquiv.) in Toluol (0.04–0.1M) gelöst und 15 min bei 110 °C gerührt. Diamin **295** (1.00 Äquiv.) und Arylhalogenid **296** (1.10–2.20 Äquiv.) werden zugegeben und die Reaktionsmischung bei 105–110 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert (CH_2Cl_2, 20 mL/mmol). Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

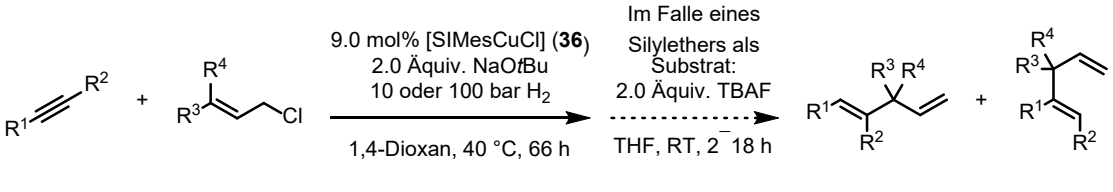
6.3.10 Allgemeine Arbeitsvorschrift – Darstellung von Imidazoliniumsalzen (AAV10)



297 **298**

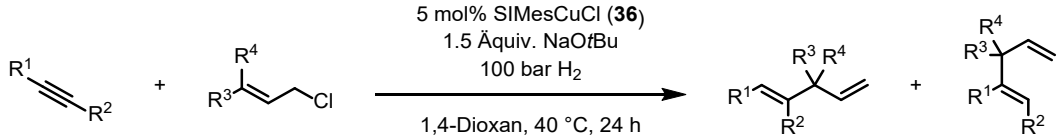
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[158] werden Diamin **297** (1.00 Äquiv.) und das entsprechende Salz Y^+A^- (1.00 Äquiv.) in einem Druckrohr in Trimethylorthoformiat (0.25–1.0M) gelöst. Ein Tropfen Ameisensäure wird zugegeben und die Reaktionsmischung bei 120 °C gerührt. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck liefert das Rohprodukt, welches auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

6.3.11 Allgemeine Arbeitsvorschrift – H_2-vermittelte kupferkatalysierte reduktive Kupplung von Alkinen mit Allylchloriden (AAV11)



In einem Hydriergefäß wird [SIMesCuCl] (**36**, 3.0 mol%) vorgelegt, sublimiertes NaO*t*Bu (1.0 Äquiv.) (in einer Glovebox) zugegeben und mit einem Septum verschlossen. 1,4-Dioxan (0.33 mL/mmol Alkin) wird außerhalb der Glovebox zugegeben und die Reaktionslösung 10 min bei 40 °C gerührt. In einem weiteren Hydriergefäß werden Alkin **372** (1.0 Äquiv.) und Allylchloride **373** (1.0 Äquiv.) vorgelegt und kurz (1 min) mit Stickstoff gespült. 1,4-Dioxan (0.33 mL/mmol Alkin) wird zugegeben und die erhaltene Lösung zur Katalysatorlösung gegeben. Das Gefäß wird im Stickstoffgegenstrom in einem Autoklav platziert und das Septum mit einer Kanüle durchstochen. Die Apparatur wird nacheinander mit Stickstoff (3 x 10 bar) und Wasserstoff (3 x 10 bar) gespült. Es wird der entsprechende Wasserstoffdruck (10 oder 100 bar) eingestellt und die Reaktion bei 40 °C für 18 h gerührt. Nach 18 h wird in einem neuen Hydriergefäß [SIMesCuCl] (**36**, 3.0 mol%) und sublimiertes NaO*t*Bu (0.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (0.1 mL/mmol Alkin) gelöst und die Katalysatorlösung 10 min bei 40 °C gerührt. In einem weiteren Hydriergefäß wird Allylchlorid **373** (0.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (0.66 mL/mmol Alkin) gelöst und zur Katalysatorlösung gegeben. Die Katalysatorlösung wird zu der Reaktionsmischung im Autoklaven gegeben und 24 h bei 40 °C bei 10 oder 100 bar Wasserstoffdruck weiter gerührt. Nach 24 h wird dieser Vorgang wird nochmals wiederholt. Nach insgesamt 66 h wird die Reaktion beendet und die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 10 mL), alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels GC-Analyse und/oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert. Im Falle der Verwendung eines Silylethers als Startmaterial wird der Rückstand in THF (0.05M) aufgenommen und TBAF-Lösung (2M in THF, 2.0 Äquiv.) zugegeben und bei RT gerührt (2–66 h). Die Reaktion wird durch Zugabe von H_2O (1 mL/mmol) und ges. wässr. NH_4Cl-Lösung (1 mL/mmol) beendet. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether extrahiert (3 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird auf die jeweils angegebene Weise gereinigt.

6.3.12 Allgemeine Arbeitsvorschrift – H_2-vermittelte NHC/Cu(I)-katalysierte reduktive Kupplung von Alkinen mit Allylchloriden (AAV12)



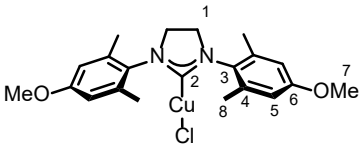
372 1.0 Äquiv. **373** 1.5 Äquiv. **374** **375**

In einem Hydriergefäß wird [SIMesCuCl] (**36**, 5.0 mol%) vorgelegt, sublimiertes NaO*t*Bu (1.50 Äquiv.) (in einer Glovebox) zugegeben und mit einem Septum verschlossen. 1,4-Dioxan (0.2M) wird außerhalb der Glovebox zugegeben und die Reaktionslösung 10 min bei 40 °C gerührt. In einem weiteren Hydriergefäß werden Alkin **372** (1.00 Äquiv.) und Allylchloride **373** (1.50 Äquiv.) vorgelegt und kurz mit Stickstoff gespült. 1,4-Dioxan (0.2M) wird zugegeben und die erhaltene Lösung zur Katalysatorlösung gegeben. Das Gefäß wird unter Gegenstrom in einem Autoklav platziert und das Septum mit einer Kanüle durchstochen. Die Apparatur wird nacheinander mit Stickstoff (3 x 10 bar) und Wasserstoff (3 x 20 bar) gespült. Es wird ein Wasserstoffdruck von 100 bar eingestellt und die Reaktion bei 40 °C für 24 h gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether), alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt mittels GC und/oder ^{1}H-NMR-Spektroskopie analysiert auf die jeweils angegebene Weise gereinigt wird.

6.4 Beschreibung der Experimente

6.4.1 Darstellung deuteriummarkierter terminaler Alkene durch allylische Reduktion

6.4.1.1 (1,3-Bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden)kupfer(I)chlorid (71)

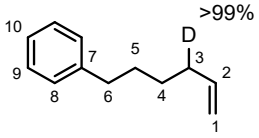


71
$C_{21}H_{26}ClCuN_2O_2$
Mw = 437.45 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[184c] wurden CuCl (99.999%, 0.158 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äquiv.), 1,3-Bis(4-methoxy-2,6-dimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (0.600 g, 1.60 mmol, 1.00 Äquiv.) und K_2CO_3 (0.442 g, 3.20 mmol, 2.00 Äquiv.) in Aceton (20 mL) suspendiert und für 24 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (CH_2Cl_2, 50 mL) und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeengt (~5 mL). *n*-Pentan (50 mL) wurde schnell zugegeben und der ausgefallene weiße Feststoff abfiltriert. Der erhaltene weiße Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst und *n*-Pentan vorsichtig tropfenweise zugegeben. Sobald eine Trübung der Lösung auftrat, wurde der Kolben kurz geschwenkt. Die ausgefallen Kristalle wurden abfiltriert und mit *n*-Pentan gewaschen (10 mL). Alle flüchtigen Verbindungen des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Vorgang nochmals wiederholt. Kupferkomplex **71** (0.378 g, 0.864 mmol, 54%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.32 (s, 12H, H-8), 3.79 (s, 6H, H-7), 3.91 (s, 4H, H-1), 6.66 (s, 4H, H-5) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.5 (C-8), 51.3 (C-1), 55.4 (C-7), 114.3 (C-5), 130.7 (C-3), 137.1 (C-6), 159.3 (C-4) ppm.
C-2 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.
HRMS (APCI) für $C_{23}H_{29}CuN_3O_2$ [(M–Cl+MeCN)$^+$]: berechnet: 442.1550, gefunden: 442.1547.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[57]

6.4.1.2 (Hex-5-en-1-yl-4-*d*)benzol (86a-d_1)



86a-d_1
$C_{12}H_{15}D$
Mw = 161.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-(6-Chlorhex-4-en-1-yl)benzol (*Z*-**80a**, 68 mg, 0.35 mmol, 1.00 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86a**-d_1 (40 mg, 0.25 mmol, 71%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.51 (SiO_2, *n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.24–1.31 (m, 2H, H-4), 1.45–1.53 (m, 2H, H-5), 1.83–1.88 (m, 1H, H-3), 2.44 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.8 Hz, 2H, H-6), 4.93–5.02 (m, 2H, H-1), 5.71 (m_c, 1H, H-2), 7.05–7.10 (m, 3H, H-8, H-10), 7.17–7.20 (m, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 28.8 (C-4), 31.3 (C-5), 33.6 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.2 Hz, C-3), 36.1 (C-6), 114.7 (C-1), 126.0 (C-10), 128.6 (C-9), 128.7 (C-8), 138.9 (C-2), 142.8 (C-7) ppm.

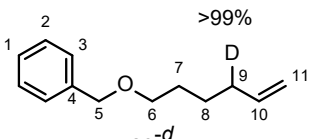
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.11 (s, 1D, D-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{15}D^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 161.1309, gefunden: 161.1313.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3078 (w), 3025 (w), 2924 (m), 2855 (m), 1537 (w), 1602 (w), 1495 (m), 1452 (m), 1029 (w), 994 (m), 908 (m), 742 (m), 696 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.91 ppm) mit H-4 (δ = 1.27 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 30 s] ermittelt.

6.4.1.3 (((Hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)methyl)benzol (83-d_1)



83-*d*$_1$
$C_{13}H_{17}DO$
Mw = 191.29 gmol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (*Z*-**80b**, 95 mg, 0.42 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (8.7 mg, 20 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.4 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (100 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **83**-d_1 (67 mg, 0.35 mmol, 83%, γ/α = 95:5) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.51 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 40:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.40 (m_c, 2H, H-8), 1.49–1.58 (m, 2H, H-7), 1.93 (m_c, 1H, H-9), 3.28 (t, $^3J_{6,7}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.32 (s, 2H, H-5), 4.97 (m_c, 1H, H-11$_Z$), 5.00 (m_c, 1H, H-11$_E$), 5.73 (ddd, $^3J_{10,11E}$ = 17.2 Hz, $^3J_{10,11Z}$ = 10.1 Hz, $^3J_{10,9}$ = 6.8 Hz, 1H, H-10), 7.10 (m_c, 1H, H-1), 7.18 (m_c, 2H, H-2), 7.30 (m_c, 2H, H-3) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.9 (C-8), 29.7 (C-7), 33.6 (t, $^1J_{9,D}$ = 19.3 Hz, C-9), 70.3 (C-6), 73.0 (C-5), 114.7 (C-11), 127.6 (C-1), 127.7 (C-3), 128.5 (C-2), 139.0 (C-10), 139.6 (C-4) ppm.

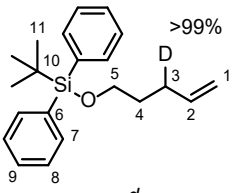
^{2}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.97 (m_c, 1D, D-9) ppm.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{16}DO^{\bullet+}$ [$(M–H)^{\bullet+}$] berechnet: 190.1337, gefunden: 190.1332.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3065 (w), 3029 (w), 2930 (m), 2854 (m), 1637 (w), 1453 (m), 1360 (m), 1203 (w), 1098 (s), 994 (m), 908 (s), 732 (s), 695 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-9 (δ = 1.93 ppm) mit H-6 (δ = 3.28 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 45 s] ermittelt.

6.4.1.4 *tert*-Butyl((pent-4-en-1-yl-3-*d*)oxy)diphenylsilan (86c-d_1)



86c-d_1
$C_{21}H_{27}DOSi$
Mw = 325.55 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-*tert*-Butyl((5-chlorpent-3-en-1-yl)oxy)diphenylsilan (*Z*-**80c**, 90 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (5.5 mg, 13 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (29 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **86c**-d_1 (61 mg, 0.19 mmol, 75%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 1.17 (s, 9H, H-11), 1.59 (m_c, 2H, H-4), 2.07 (m_c, 1H, H-3), 3.63 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.4 Hz, 2H, H-5), 4.92–5.03 (m, 2H, H-1), 5.71 (m_c, 1H, H-2), 7.20–7.27 (m, 6H, H-8, H-9), 7.74–7.80 (m, 4H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 19.5 (C-10), 27.1 (C-11), 30.5 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.3 Hz, C-3), 32.2 (C-4), 63.6 (C-5), 114.9 (C-1), 128.1 (C-9), 129.9 (C-8), 134.4 (C-6), 136.0 (C-7), 138.6 (C-2) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.18 (s, 1D, D-3) ppm.

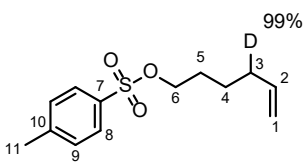
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, C_6D_6): δ = –4.6 ppm.

HRMS (EI) für $C_{17}H_{18}DOSi^{\bullet+}$ [$(M–C_4H_9)^{\bullet+}$] berechnet: 268.1263, gefunden: 268.1260.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3070 (w), 2930 (m), 2856 (m), 1637 (w), 1588 (w), 1471 (w), 1426 (m), 1387 (w), 1304 (w), 1259 (w), 1187 (w), 1105 (s), 996 (m), 910 (m), 821 (m), 778 (w), 737 (m), 698 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 2.07 ppm) mit H-4 (δ = 1.59 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 27 s] ermittelt.

6.4.1.5 (*Z*)-6-Hydroxyhex-4-en-1-yl 4-methylbenzolsulfonate (86d-d_1)



86d-d_1
$C_{13}H_{17}DO_3S$
Mw = 255.35 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-6-Chlorhex-4-en-1-yl-4-methylbenzolsulfonat (*Z*-**80d**, 60 mg, 0.22 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (4.7 mg, 11 µmol, 4.9 mol%), NaO*t*Bu (25 mg, 0.26 mmol, 1.2 Äquiv) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 40:1→20:1) lieferte **86d**-d_1 (16 mg, 63 µmol, 30%, γ/α = 95:5) als farbloses Öl.

R_f = (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 1.06 (m_c, 2H, H-5), 1.19–1.29 (m, 2H, H-4), 1.66 (m_c, 1H, H-3), 1.82 (s, 3H, H-11), 3.78 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.82–4.92 (m, 2H, H-1), 5.52 (m_c, 1H, H-2), 6.69 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.6 Hz, 2H, H-9), 7.76 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.6 Hz, 2H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 21.1 (C-11), 24.7 (C-5), 28.4 (C-4), 32.8 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.2 Hz, C-3), 70.1 (C-6), 115.9 (C-1), 128.2 (C-8), 129.8 (C-9), 134.1 (C-7), 138.1 (C-2), 144.1 (C-10) ppm. ^{13}C-

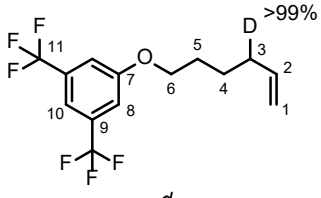
^{2}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.62 (s, 1D, D-3) ppm.

HRMS (LIFDI) for $C_{13}H_{18}DO_3S^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 256.1112, gefunden: 256.1109.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3071 (w), 2927 (w), 1637 (w), 1597 (w), 1454 (w), 1355 (s), 1173 (s), 1096 (m), 917 (s), 812 (s), 758 (m), 661 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.66 ppm) mit H-4 (δ = 1.24 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 38 s] ermittelt.

6.4.1.6 1-((Hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (86e-d_1)



86e-d_1
$C_{14}H_{13}DF_6O$
Mw = 313.26 g/mol

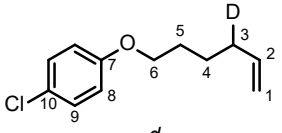
Dargestellt nach **AAV6** aus *Z*-**80e** (121 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86e**-d_1 (76 mg, 0.24 mmol, 69%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R_f = 0.53 (SiO_2, *n*-Pentan).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.23–1.31 (m, 2H, H-4), 1.36–1.43 (m, 2H, H-5), 1.84 –1.92 (m, 1H, H-3), 3.16 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.98–5.10 (m, 2H, H-1), 5.73 (m_c, 1H, H-2), 7.02–6.99 (m, 2H, H-8), 7.41 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.3 (C-4), 28.5 (C-5), 33.2 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.2 Hz, C-3), 68.2 (C-6), 113.9–114.2 (m, C-10), 114.9–115.1 (m, C-8), 115.2 (C-1), 123.9 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.5 Hz, C-11), 132.9 (q, $^1J_{9,F}$ = 33.2 Hz, C-9), 138.4 (C-2), 160.0 (C-7) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.15 (s, 1D, D-3) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, C_6D_6): δ = –62.8 (s) ppm.
HRMS (EI) für $C_{14}H_{13}DF_6O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 313.1006, gefunden: 313.1015.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2936 (w), 1612 (w), 1462 (w), 1370 (s), 1273 (s), 1170 (s), 1125 (s), 1032 (m), 998 (m), 913 (m), 869 (m), 700 (m) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.88 ppm) mit H-4 (δ = 1.27 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 32 s] ermittelt.

6.4.1.7 1-Chlor-4-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)benzol (86f-d_1)



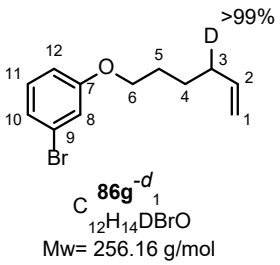
86f-d_1
$C_{12}H_{14}DClO$
Mw = 211.71 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-1-Chlor-4-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)benzol (*Z*-**80f**, 56 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (5.5 mg, 13 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (29 mg, 0.30 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86f**-d_1 (36 mg, 0.17 mmol, 68%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R_f = 0.23 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 1.32 (m_c, 2H, H-4), 1.44–1.54 (m, 2H, H-5), 1.85–1.92 (m, 1H, H-3), 3.41 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.95–5.03 (m, 2H, H-1), 5.71 (m_c, 1H, H-2), 6.52 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.07 (d, $^3J_{9,8}$ = 9.0 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.5 (C-4), 28.8 (C-5), 33.3 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.3 Hz, C-3), 67.9 (C-6), 115.0 (C-1), 116.1 (C-8), 125.7 (C-10), 129.6 (C-9), 138.6 (C-2), 158.2 (C-7) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.13 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}D^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 211.0869, gefunden: 211.0868.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3075 (w), 2934 (w), 2868 (w), 2535 (w), 2290 (w), 2144 (w), 1868 (w), 1744 (w), 1637 (w), 1595 (w), 1490 (s), 1389 (w), 1283 (m), 1240 (s), 1168 (m), 1092 (m), 1027 (w), 1002 (m), 963 (w), 910 (m), 820 (s), 663 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.88 ppm) mit H-4 (δ = 1.32 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 32 s] ermittelt.

6.4.1.8 1-Brom-3-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)benzol (86g-d_1)



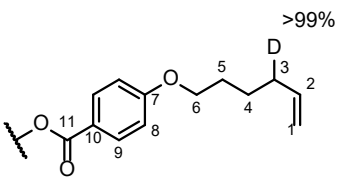
86g-d_1
$C_{12}H_{14}DBrO$
Mw= 256.16 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-1-Brom-3-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)benzol (*Z*-**80g**, 101 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86g**-d_1 (64 mg, 0.25 mmol, 71%, γ/α >95:5, 7% debromiertes Produkt ermittelt durch GC-Analyse) als farbloses Öl.

R_f = 0.30 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.26–1.32 (m, 2H, H-4), 1.41–1.48 (m, 2H, H-5), 1.86 (m_c, 1H, H-3), 3.36 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.95–5.03 (m, 2H, H-1), 5.70 (m_c, 1H, H-2), 6.62 (ddd, $^3J_{12,11}$ = 8.3 Hz, $^4J_{12,8}$ = 2.4 Hz, $^4J_{12,10}$ = 0.9 Hz, 1H, H-12), 6.74 (dd, $^3J_{11,10}$ = 8.1 Hz, $^3J_{11,12}$ = 8.1 Hz, 1H, H-11), 6.98 (ddd, $^3J_{10,11}$ = 7.8 Hz, $^4J_{10,8}$ = 1.9 Hz, $^4J_{10,12}$ = 0.9 Hz, 1H, H-10), 7.04 (dd, $^4J_{8,10}$ = 2.1 Hz, $^4J_{8,12}$ = 2.1 Hz 1H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.4 (C-4), 28.7 (C-5), 33.3 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.3 Hz, C-3), 67.8 (C-6), 114.2 (C-12), 115.0 (C-1), 117.8 (C-8), 123.3 (C-9), 123.9 (C-10), 130.8 (C-11), 138.6 (C-2), 160.5 (C-7) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, C_6D_6): δ = 1.83 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{15}D^{79}BrO^+$ [M^+] berechnet: 256.0442, gefunden: 256.0439.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3073 (w), 2933 (m), 2870 (w), 2226 (w), 2139 (w), 1916 (w), 1826 (w), 1756 (w), 1637 (w), 1588 (s), 1466 (s), 1423 (m), 1388 (m), 1282 (m), 1225 (s), 1156 (w), 1027 (m), 991 (m), 965 (m), 910 (m), 859 (m), 762 (s), 678 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.86 ppm) mit H-4 (δ = 1.29 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 60 s] ermittelt.

6.4.1.9 Methyl-4-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)benzoat (86h-d_1) und *tert*-Butyl-4-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)-benzoat (86h'-d_1)



86h-d_1
$C_{14}H_{17}DO_3$
Mw = 235.30 g/mol

86h'-d_1
$C_{17}H_{23}DO_3$
Mw = 277.38 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus *Z*-**80h** (93.4 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte eine Mischung aus **86h**-d_1 und **86h'**-d_1 (44 mg, 0.18 mmol, 52%, Me/*tert*-Bu = 84:16, γ/α = 87:13) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.29 (**86h**-d_1), 0.20 (**86h'**-d_1) (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

Spektroskopische Daten für Methyl 4-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)benzoat (**86h**-d_1):

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.27–1.34 (m, 2H, H-4), 1.45–1.52 (m, 2H, H-5), 1.84–1.91 (m, 1H, H-3), 3.45 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 3.55 (s, 3H, H-12), 4.96–5.03 (m, 2H, H-1), 5.70 (m_c, 1H, H-2), 6.69 (m_c, 2H, H-8), 8.16 (m_c, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.4 (C-4), 28.7 (C-5), 33.3 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.6 Hz, C-3), 51.4 (C-12), 67.8 (C-6), 114.4 (C-8), 115.0 (C-1), 123.3 (C-10), 132.0 (C-9), 138.5 (C-2), 163.2 (C-7), 166.4 (C-11) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.14 (s, 1D, D-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{17}DO_3^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 235.1313, gefunden: 235.1317.

Spektroskopische Daten *tert*-Butyl-4-((hex-5-en-1-yl-4-*d*)oxy)benzoat (**86h'**-d_1):

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.27–1.34 (m, 2H, H-4), 1.45–1.52 (m, 11H, H-5, H-14), 1.84–1.91 (m, 1H, H-3), 3.45 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.96–5.03 (m, 2H, H-1), 5.70 (m_c, 1H, H-2), 6.74 (m_c, 2H, H-8), 8.20 (m_c, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.4 (C-4), 28.3 (C-14), 28.7 (C-5), 33.3 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.6 Hz, C-3), 51.4 (C-12), 67.8 (C-6), 114.3 (C-8), 115.0 (C-1), 123.3 (C-10), 131.9 (C-9), 138.5 (C-2), 163.0 (C-7), 165.5 (C-11) ppm.

C-13 konnte nicht detektiert werden.

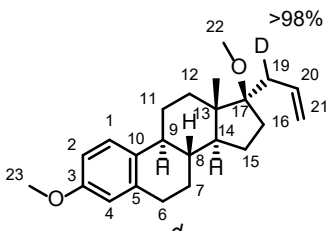
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.14 (s, 1D, D-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{17}H_{23}DO_3^+$ [$(M)^+$] berechnet: 277.1783, gefunden: 277.1788.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2943 (w), 1713 (s), 1603 (s), 1509 (m), 1433 (m), 1248 (s), 1165 (s), 1102 (w), 1007 (m), 910 (m), 845 (m), 768 (s), 695 (m) cm^{-1}.

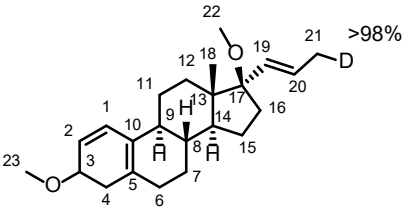
Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 1.87 ppm) mit H-6 (δ = 1.31 ppm) [^{1}H-NMR (700 M Hz, C_6D_6), d_1 = 28 s] ermittelt.

6.4.1.10 (8*R*,9*S*,13*S*,14*S*,17*R*)-17-((*S*)-Allyl-1-*d*)-3,17-dimethoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16, 17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (86i-d_1) und (8*R*,9*S*,13*S*,14*S*,17*R*)-3,17-Dimethoxy-13-methyl-17-((*E*)-prop-1-en-1-yl-3-*d*)-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren (87i-d_1)



86i-d_1
$C_{23}H_{31}DO_2$
Mw = 341.51 gmol

+



87i-d_1
$C_{23}H_{31}DO_2$
Mw = 341.51 gmol

Dargestellt nach **AAV6** aus *Z*-**80i** (131 mg, 0.350 mmol, 1.00 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 200:1→100:1→50:1) lieferte **86i**-d_1 (31 mg, 91 µmol, 26%, d.r. = 4:1) als weißen Feststoff und **87i**-d_1 (25 mg, 73 µmol, 21%) als weißen Feststoff.

γ-Produkt **86i**-d_1:

R_f = 0.20 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.96 (s, 3H, H-18), 1.15–1.44 (m, 4H, H-7_{ax}, H-8, H-14, H-15_A), 1.44–1.53 (m, 3H, H-11_{ax}, H-12_{ax}, H-15_B), 1.65 (m_c, 1H, H-$12_{äq}$), 1.71 (m_c, 1H, H-$7_{äq}$), 1.82–1.89 (m, 1H, H-16_A), 1.90–1.97 (m, 1H, H-16_B), 2.01–2.08 (m_c, 1H, H-9), 2.13–2.17 (m, 1H, H-$11_{äq}$), 2.65–2.79 (m, 3H, H-6, H-19), 3.11 (s, 3H, H-22), 3.43 (s, 3H, H-23), 5.11–5.20 (m, 2H, H-21), 6.02 (m_c, 1H, H-20), 6.71 (s, 1H, H-4), 6.83 (dd, $^3J_{2,1}$ = 8.6 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.7 Hz, 1H, H-2), 7.21 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz, 1H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 14.3 (C-18), 23.5 (C-15), 27.0 (C-11), 27.9 (C-7), 30.2 (C-6), 34.3 (C-12), 34.8 (C-16), 35.6 (t, $^1J_{19,D}$ = 19.3 Hz, C-19), 39.8 (C-8), 44.0 (C-9), 47.3 (C-13), 51.1 (C-22), 51.2 (C-14), 54.8 (C-23), 87.3 (C-17), 112.1 (C-2), 114.3 (C-4), 117.0 (C-21), 126.6 (C-1), 132.8 (C-10), 135.8 (C-20), 138.0 (C-5), 158.4 (C-3) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, C_6D_6): δ = 1.95 (s, 1D, D-19_A), 2.64 (s, 1D, D-19_B) ppm.

HRMS (EI) für $C_{23}H_{31}DO_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 341.2460, gefunden: 341.2449.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3062 (w), 2920 (s), 2848 (m), 1611 (s), 1503 (s), 1445 (m), 1375 (m), 1322 (m), 1306 (m), 1242 (s), 1147 (s), 1102 (m), 1062 (s), 1034 (s), 998 (w), 967 (w), 924 (s), 831 (m), 787 (m), 721 (w), 668 (w) cm^{-1}.

Smp.: T = 110 °C.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch den Vergleich der deuterierten und nicht-deuterierten Verbindung per Massenspektrometrie bestimmt.

α-Produkt **87i**-d_1:

R_f = 0.29 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.07 (s, 3H, H-18), 1.21 (m_c, 1H, H-7_{ax}), 1.26–1.32 (m, 1H, H-15_A), 1.34–1.44 (m, 2H, H-8, H-14), 1.44–1.52 (m, 2H, H-11_A, H-12_{ax}), 1.54–1.60 (m, 1H, H-15_B), 1.64 (m_c, 2H, H-21), 1.74–1.79 (m, 1H, H-$7_{äq}$), 1.82 (m_c, 1H, H-$12_{äq}$), 1.84–1.88 (m, 2H, H-16), 2.03 (m_c, 1H, H-9), 2.14–2.18 (m, 1H, H-11_B), 2.67–2.69 (m, 1H, H-$6_{äq}$), 2.74–2.80 (m, 1H, H-6_{ax}), 3.14 (s, 3H, H-22), 3.42 (s, 3H, H-23), 5.37–5.47 (m, 1H, H-20), 5.62 (d, $^3J_{19,20}$ = 15.8 Hz, 1H, H-19), 6.68 (d, $^4J_{4,2}$ = 2.7 Hz, 1H, H-4), 6.78 (dd, $^3J_{2,1}$ = 8.6, $^4J_{2,4}$ = 2.7 Hz, 1H, H-2), 7.16 (m_c, 1H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 14.7 (C-18), 17.9 (t, $^1J_{21,D}$ = 19.3 Hz, C-21), 23.4 (C-15), 26.9 (C-11), 28.0 (C-7), 30.2 (C-16), 30.3 (C-6), 32.8 (C-12), 39.6 (C-8), 44.3 (C-9), 47.6 (C-13), 48.4 (C-14), 51.9 (C-22), 54.8 (C-23), 88.8 (C-17), 112.0 (C-2), 114.2 (C-4), 126.7 (C-1), 126.9 (C-20), 133.0 (C-10), 135.3 (C-19), 137.9 (C-5), 158.3 (C-3) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.83 (s, 1D, D-23).

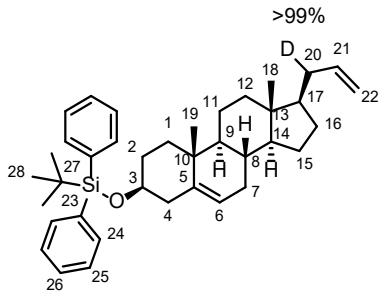
HRMS (EI) für $C_{23}H_{31}DO_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 341.2460, gefunden: 341.2454.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2924 (s), 2869 (m), 1609 (m), 1497 (s), 1463 (m), 1376 (w), 1253 (m), 1083 (s), 1038 (m), 984 (m), 901 (w), 863 (w), 811 (w), 781 (w), 723 (w) cm^{-1}.

Smp.: T = 88 °C.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch den Vergleich der deuterierten und nicht-deuterierten Verbindung per Massenspektrometrie bestimmt.

6.4.1.11 (((3*S*,8*S*,9*S*,10*R*,13*R*,14*S*,17*R*)-17-((*R*)-Allyl-1-*d*)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren-3-yl)oxy)(*tert*-butyl)diphenylsilan (86j-d_1)



86j-d_1
$C_{38}H_{51}DOSi$
Mw = 553.92 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus *Z*-**80j** (100 mg, 0.170 mmol, 1.00 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 10 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.8 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86j**-d_1 (71 mg, 0.13 mmol, 76%, γ/α >95:5, *d.r.* = 57:43) weißen Feststoff.

R_f = 0.29 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 0.51 (s, 3H, H-18), 0.72–0.82 (m, 3H, H-1_A, H-9, H-14), 0.90 (m_c, 1H, H-12_A), 0.95 (s, 3H, H-19), 1.00 (m_c, 1H, H-15_A), 1.15–1.22 (m, 1H, H-16_A), 1.25 (s, 9H, H-28), 1.27–1.43 (m, 5H, H-7_A, H-8, H-11, H-17), 1.47–1.54 (m, 2H, H-1_B, H-15_B), 1.67-1.88 (m, 6H, H-2, H-7_B, H-12_B, H-16_B, H-20_A), 2.15 (m_c, 1H, H-20_B), 2.42 (m_c, 1H, H-4_{eq}), 2.60 (m_c, 1H, H-4_{ax}), 3.78 (m_c, 1H, H-3), 5.00 (m_c, 1H, H-22_{cis}), 5.07 (m_c, 1H, H-22_{trans}), 5.20–5.23 (m, 1H, H-6), 5.80 (m_c, 1H, H-21), 5.22–5.26 (m, 6H, H-25, H-26), 7.83–7.87 (m, 4H, H-24) ppm.

H-20 spaltet als diastereotopes Proton in zwei Signale mit einem Integral 0.43 (δ = 2.15 ppm) und Integral 0.57 (Überlappung mit dem Multiplett δ = 1.67–1.88 ppm) auf.

^{13}C-NMR (175 MHz, C_6D_6): δ = 12.5 (C-18), 19.5 (C-27), 19.6 (C-19), 21.1 (C-11), 24.9 (C-15), 27.3 (C-28), 28.6 (C-16), 32.2 (C-8), 32.3 (C-7), 32.5 (C-2), 35.9 (C-20), 36.8 (C-10), 37.5 (C-1), 38.1 (C-12), 42.2 (C-13), 43.2 (C-4), 50.6 (C-17), 50.7 (C-9), 56.3 (C-14), 73.9 (C-3), 114.7 (C-22), 121.6 (C-6), 128.0 (C-25), 129.9 (C-26), 130.0 (C-26), 135.2 (C-23), 135.2 (C-23), 136.3 (C-24), 139.1 (C-21), 141.3 (C-5) ppm.

C-20 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert. C-25 überlappt mit dem Lösungsmittelsignal und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HSQC-NMR bestimmt.

^{2}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.85 (s, 1D, D-20), 2.17 (s, 1D, D-20) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –5.92 ppm.

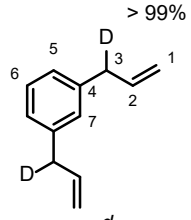
HRMS (EI) für $C_{34}H_{42}DOSi^{\bullet+}$ [$(M–C_4H_9)^{\bullet+}$] berechnet: 496.3141, gefunden: 496.3140.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3069 (w), 2930 (m), 2854 (m), 1461 (w), 1427 (m), 1379 (w), 1190 (w), 1081 (s), 997 (m), 956 (w), 907 (m), 864 (m), 821 (m), 738 (m), 700 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 84 °C.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-20 (δ = 2.15 ppm) mit H-4 (δ = 2.60 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 30 s] ermittelt.

6.4.1.12 1,3-Bis(allyl-1-d)benzol (86l-d_2)



86l-d_2
$C_{12}H_{12}D_2$
Mw = 160.26 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus 1,3-Bis((*Z*)-3-chlorprop-1-en-1-yl)benzol (*Z*-**80l**, 79 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (15.4 mg, 36 µmol, 10 mol%) NaO*t*Bu (80 mg, 0.82 mmol, 2.4 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86l**-d_2 (24 mg, 0.15 mmol, 43%, γ/γ:γ/α+α/α = 73:27) als farbloses Öl.

R_f = 0.47 (SiO_2, Cyclohexan).

^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 3.19 (br s, 2H, H-3), 4.95–5.04 (m, 4H, H-1), 5.88 (m_c, 2H, H-2), 6.93–6.98 (m, 3H, H-5, H-7), 7.11–7.16 (m, 1H, H-6) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.2 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.3 Hz, C-3), 115.7 (C-2), 126.8 (C-5), 128.8 (C-6), 129.3 (C-7), 137.9 (C-1), 140.4 (C-4) ppm.

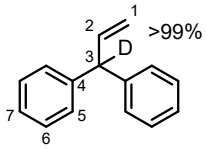
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.15 (s, 2D, D-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{12}D_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 160.1216, gefunden: 160.1207.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3385 (w), 2919 (s), 2851(s) 1684 (m), 1604 (w), 1457 (m), 1375 (m, 1279 (m), 1162 (m), 1081 (m), 1038 (m), 999 (m), 914 (s), 795 (m), 748 (m), 704 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 3.18 ppm) mit H-2 (δ = 5.88 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 35 s] ermittelt.

6.4.1.13 (Prop-2-en-1,1-diyl-1-d)dibenzol (86m-d_1)



86m-d_1
$C_{15}H_{13}D$
MW = 195.28 g/mol

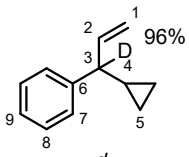
Dargestellt nach **AAV6** aus 3-Chlorprop-1-en-1,1-diyl)dibenzol (**80m**, 50 mg, 0.22 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (4.8 mg, 11 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (25 mg, 0.26 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2,

n-Pentan) lieferte **86m**-d_1 (16 mg, 0.082 mmol, 37%, γ/α = 75:25) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 4.93 (dd, $^3J_{1E,2}$ = 17.1 Hz, $^2J_{1E,1Z}$ = 1.8 Hz, 1H, H-1$_E$), 5.09 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.2 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 1.8 Hz, 1H, H-1$_Z$), 6.18 (dd, $^3J_{2,1E}$ = 17.1 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 10.2 Hz, 1H, H-2), 7.02–7.20 (m, 10H, H-5, H-6, H-7) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 55.0 (C-3), 116.2 (C-1), 126.6. (C-7), 128.7 (C-5*), 129.0 (C-6*), 141.1 (C-2), 143.7 (C-4) ppm.
C-3 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H-^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.
^{2}H-NMR (77 MHz, C_6D_6): δ = 4.52 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (EI) für $C_{15}H_{12}D^{\bullet+}$ [$(M–H)^{\bullet+}$] berechnet: 194.1076, gefunden: 194.1077.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3056 (w), 3023 (w), 2924 (w), 1658 (w), 1597 (w), 1490 (m), 1445 (m), 1405 (w), 1315 (w), 1275 (m), 1177 (w), 1074 (w), 996 (w), 916 (m), 807 (w), 754 (m), 695 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 4.28 ppm) mit H-1$_E$ (δ = 4.93 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 60 s] ermittelt.

6.4.1.14 (1-Cyclopropylallyl-1-d)benzol (86n-d_1)



86n-d_1
$C_{12}H_{13}D$
Mw = 159.25 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*E*)-(3-Chlor-1-cyclopropylprop-1-en-1-yl)benzol (*E*-**80n**, 67 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86n**-d_1 (100% Umsatz, Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung konnte keine Ausbeute bestimmt werden, γ/α = 90:10) als farbloses Öl.

R_f = 0.80 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, CH_2Cl_2): δ = 0.21 (m_c, 1H, H-5$_A$), 0.27 (m_c, 1H, H-5$_B$), 0.49 (m_c, 1H, H-5$_A$), 0.62 (m_c, 1H, H-5$_B$), 1.07 (m_c, 1H, H-4) 5.06 (dd, $^3J_{1Z,2}$ = 10.3 Hz, $^2J_{1Z,1E}$ = 1.9 Hz, 1H, H-1$_Z$), 5.12 (dd, $^3J_{1E,2}$ = 17.2 Hz, $^2J_{1E,1Z}$ = 1.9 Hz, 1H, H-1$_E$), 6.03 (dd, $^3J_{2,1E}$ = 17.2 Hz, $^3J_{2,1Z}$ = 10.3 Hz, 1H, H-2), 7.18–7.39 (m, 5H, H-8, H-9, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, CH_2Cl_2): δ = 4.2 (C-5$_A$), 4.8 (C-5$_B$), 16.2 (C-4), 53.8 (C-3) 114.4 (C-1), 126.6 (C-9), 128.2 (C-7*), 128.7 (C-8*), 141.7 (C-2), 144.7 (C-6) ppm.

C-3 konnte im ^{13}C-NMR nicht detektiert werden und wurde über Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.

^{2}H-NMR (77 MHz, CH_2Cl_2): δ = 2.57 (1D, D-3) ppm.

Die Verbindung enthält unbekannte deuterierte Verbindungen (δ = 7.41 ppm)

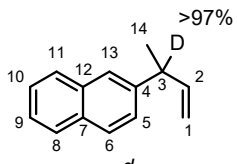
MS (EI) für $C_{12}H_{13}D^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 159.1, gefunden: 159.1.

Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung war die Analyse durch hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) nicht möglich.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3078 (w), 2924 (s), 2853 (m), 1492 (m), 1445 (m), 1366 (w), 1311 (w), 1260 (m), 1019 (m), 914 (w), 855 (w), 801 (w), 759 (w), 700 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 3.20 ppm) mit H-5$_b$ (δ = 1.23 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, CH_2Cl_2/C_6D_6), d_1 = 60 s] ermittelt.

6.4.1.15 2-(But-3-en-2-yl-2-*d*)naphthalen (86p-d_1)



86p-d_1
$C_{14}H_{13}D$
Mw = 183.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*E*)-2-(4-Chlorbut-2-en-2-yl)naphthalen (*E*-**80p**, 76 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (12 mg, 28 µmol, 8.0 mol%), NaO*t*Bu (37 mg, 0.39 mmol, 1.1 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 10 °C für 72 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86p**-d_1 (29 mg, 0.16 mmol, 45%, γ/α-E/α-*Z* = 36:62:2) als farbloses Öl.

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-2-(4-Chlorbut-2-en-2-yl)naphthalen (*Z*-**80p**, 76 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (12 mg, 28 µmol, 8.0 mol%), NaO*t*Bu (37 mg, 0.39 mmol, 1.1 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86p**-d_1 (33 mg, 0.18 mmol, 51%, γ/α-*E*/α-*Z* = 68:6:26) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, *n*-Pentan).

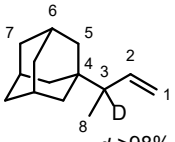
^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 1.31 (s, 3H, H-14), 5.00–5.07 (m, 2H, H-1), 6.00 (dd, $^{3}J_{2,1E}$ = 17.2 Hz, $^{3}J_{2,1Z}$ = 10.4 Hz, 1H, H-2), 7.21–7.32 (m, 2H, H-*Ar*), 7.49–7.57 (m, 1H, H-*Ar*), 7.58–7.70 (m, 4H, H-*Ar*) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 20.7 (C-14), 43.2 (t, $^{1}J_{3,D}$ = 19.3 Hz, C-3), 113.5 (C-1), 125.5 (C-*Ar*), 125.7 (C-*Ar*), 126.2 (C-*Ar*), 126.5 (C-*Ar*), 128.0 (C-*Ar*), 128.1 (C-*Ar*), 128.4 (C-*Ar*), 132.9 (C-Ar_q), 134.3 (C-Ar_q), 143.1 (C-4), 143.4 (C-2) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, C_6D_6): δ = 3.38 (s, 1D, D-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{13}D^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 183.1153, gefunden: 183.1151.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3051 (w), 2964 (m), 2924 (w), 1630 (m), 1504 (m), 1450 (w), 1409 (w), 1370 (w), 1270 (w), 1188 (w), 1143 (w), 1081 (w), 994 (m), 949 (m), 991 (m), 853 (m), 816 (s), 743 (s), 660 (w) cm^{-1}.
Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 3.43 ppm) mit H-14 (δ = 1.31 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 60 s] ermittelt.

6.4.1.16 1-(But-3-en-2-yl-2-d)adamantan (86q-d_1)



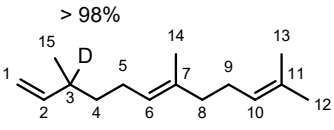
86q-d_1 >98%
$C_{14}H_{21}D$
Mw = 191.33 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus *E*-**80q** (46 mg, 0.21 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (4.4 mg, 10 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (23 mg, 0.25 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86q**-d_1 (22 mg, 0.12 mmol, 56%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R_f = 0.87 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.91 (t, $^4J_{8,2}$ = 1.0 Hz, 3H, H-8), 1.40–1.51 (m, 6H, H-5), 1.56–1.72 (m, 6H, H-7), 1.92 (s, 3H, H-6), 4.93–5.04 (m, 2H, H-1), 5.75 (m_c, 1H, H-2) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 13.8 (C-8), 29.2 (C-6), 34.5 (C-4), 37.6 (C-7), 40.0 (C-5), 48.7 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.2 Hz, C-3), 114.4 (C-1), 141.5 (C-2) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.72 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (EI) für $C_{14}H_{20}D^{\bullet+}$ [$(M–H)^{\bullet+}$] berechnet: 191.1784, gefunden: 191.1776.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3071 (w), 2897 (s), 2845 (s), 1633 (w), 1447 (m), 1360 (w), 1314 (w), 1261 (w), 1174 (w), 1101 (w), 998 (m), 908 (s), 806 (w), 756 (w), 676 (w) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch den Vergleich der deuterierten und nicht-deuterierten Verbindung per Massenspektrometrie bestimmt.

6.4.1.17 (*E*)-3,7,11-Trimethyldodeca-1,6,10-trien-2-*d* (86r-d_1)



86r-d_1
$C_{15}H_{25}D$
Mw 207.38 gmol

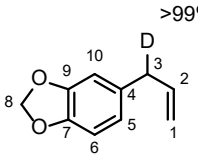
Dargestellt nach **AAV6** aus *trans*,*trans*-Farnesylchlorid (72 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch

Präparative DC (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86r**-d_1 (39 mg, 0.19 mmol, 54%, γ/α = 87:13) als farbloses Öl.

R_f = 0.87 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.96 (s, 3H, H-15), 1.33 (m_c, 2H, H-4), 1.56 (s, 3H, H-12*), 1.60 (s, 3H, H-14), 1.68 (s, 3H, H-13*), 1.97–2.23 (m, 6H, H-5, H-8, H-9), 4.94–5.02 (m, 2H, H-1), 5.20–5.31 (m, 2H, H-6, H-10), 5.67 (m_c, 1H, H-2) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 16.1 (C-14), 17.8 (C-12*), 20.3 (C-15), 25.9 (C-13*), 26.1 (C-5**), 27.2 (C-9**), 37.0 (C-4), 37.3 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.7 Hz, C-3), 40.2 (C-8), 112.9 (C-1), 125.0 (C-6***), 125.2 (C-10***), 131.2 (C-11), 134.9 (C-7), 144.8 (C-2) ppm.
^{2}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): 2.04 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (EI) für $C_{15}H_{24}D^{\bullet+}$ [$(M–H)^{\bullet+}$] berechnet: 206.2019, gefunden: 206.2007.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3400 (w), 3375 (w), 2963 (m), 2919 (s), 2855 (m), 1715 (w), 1668 (w), 1636 (w), 1450 (s), 1376 (s), 1323 (w), 1253 (w), 1169 (w), 1106 (w), 1075 (w), 994 (m), 909 (s), 836 (w), 741 (w), 673 (m) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch den Vergleich der deuterierten und nicht-deuterierten Verbindung per Massenspektrometrie bestimmt.

6.4.1.18 5-(Allyl-1-*d*)benzo[*d*][1,3]dioxol (86s-d_1)



86s-d_1
$C_{10}H_9DO_2$
Mw = 163.19 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus **80s** (*Z*/*E* = 40:60, 69 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 10 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **86s**-d_1 (18 mg, 0.11 mmol, 31%, γ/α = 55:45) als farbloses Öl.

R_f = 0.40 (SiO_2, *n*-Pentan/ *tert*-Butylmethyether = 50:1).
Spektroskopische Daten für das γ-Produkt:
^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 3.05 ($m_{cc,}$ 1H, H-3), 4.92–4.94 (m, 2H, H-1), 5.32 (s, 2H, H-8), 5.76–5.85 (m, 1H, H-2), 6.46 (m_c, 1H, H-5)*, 6.60–6.66 (m, 2H, H-6, H-10)* ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.1 (t, $^1J_{3,D}$ = 19.4 Hz, C3), 100.8 (C-8), 108.5 (C-10)*, 109.5 (C-5)*, 115.6 (C-1), 121.7 (C-6), 134.0 (C-4), 137.9 (C-2)*, 146.5 (C-7)**, 148.3 (C-9)** ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.02 (s, 1D, D-3) ppm.
Spektroskopische Daten für das α -Produkt:

^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 1.60 (m_c, 2H, H-1), 5.30 (s, 2H, H-9), 5.76–5.85 (m, 1H, H-2), 6.20 (dt, $^3J_{3,2}$ = 15.6 Hz, $^4J_{3,1}$ = 1.7 Hz, 1H, H-3), 6.60–6.66 (m, 2H, H-5, H-6), 6.90 (s, 1H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ =18.0 (t, $^1J_{1,D}$ = 19.3 Hz) 100.9 (C-8), 105.8 (C-10)*, 108.5 (C-6)*, 120.6 (C-5)*, 123.6 (C-2), 131.3 (C-3), 133.0 (C-4), 147.2 (C-7)**, 148.6 (C-9)** ppm.

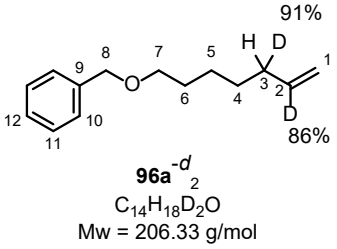
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.57 (s, 1D, D-1) ppm.

GC-MS (EI) for $C_{10}H_9DO_2^+$ [$(M)^+$]: berechnet: 163.1, gefunden: 163.1. Aufgrund der Flüchtigkeit des Produktes war eine exakte Massenbestimmungen (HRMS, EI) mit diesem Substrat nicht möglich.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2887 (w), 2774 (w), 1606 (w), 1486 (s), 1439 (s), 1354 (w), 1244 (s), 1187 (m), 1097 (w), 1037 (s), 932 (m), 869 (w), 810 (m) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 3.05 ppm) mit H-8 (δ = 5.32 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 60 s] ermittelt.

6.4.1.19 (((Hept-6-en-1-yl-5,6-*d*$_2$)oxy)methyl)benzol (96a-*d*$_2$)



96a-*d*$_2$
$C_{14}H_{18}D_2O$
Mw = 206.33 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-(((7-Chlorhept-5-en-1-yl-5,6-*d*$_2$)oxy)methyl)benzol (*Z*-**94a**-*d*$_2$, 84 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 16 h unter einer H_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **96a**-*d*$_2$ (59 mg, 0.29 mmol, 82%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R_f = 0.46 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36–1.46 (m, 4H, H-4, H-5), 1.58–1.69 (m, 2H, H-6), 2.01–2.10 (m, 1H, H-3), 3.47 (t, $^3J_{7,6}$ = 6.6 Hz, 2H, H-7), 4.51 (s, 2H, H-8), 4.92–5.03 (m, 2H, H-1), 7.26–7.32 (m, 1H, H-12), 7.32–7.37 (m, 4H, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.8 (C-5), 28.8 (C-4), 29.8 (C-6), 33.4 ($^1J_{3,D}$ = 19.2 Hz, C-3), 70.5 (C-7), 73.0 (C-8), 114.3 (C-1), 127.6 (C-12), 127.8 (C-10), 128.5 (C-11), 138.7 (C-2), 138.8 (C-9) ppm.

C-2 konnte im ^{13}C-NMR nicht detektiert werden und wurden über die Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.

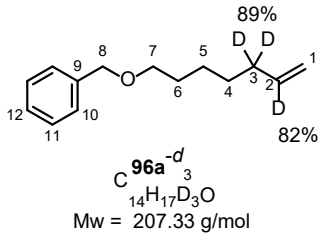
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.01–2.13 (m, 1D, D-3), 5.78–5.94 (m, 1D, D-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{19}D_2O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 207.1712, gefunden: 207.1708.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3066 (w), 3029 (w), 2927 (m), 2954 (m), 1622 (w), 1494 (w), 1453 (m), 1360 (m), 1307 (w), 1202 (w), 1098 (s), 1027 (m), 996 (w), 908 (m), 843 (w), 732 (s), 695 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.80 ppm) und H-3 (δ = 2.03 ppm) mit H-6 (δ = 1.63 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 24 s] ermittelt.

6.4.1.20 (((Hept-6-en-1-yl-5,5,6-*d*$_3$)oxy)methyl)benzol (96a-*d*$_3$)

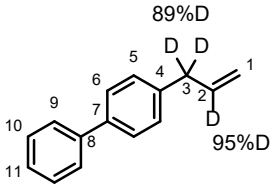


Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-(((7-Chlorhept-5-en-1-yl-5,6-*d*$_2$)oxy)methyl)benzol (*Z*-**94a**-*d*$_2$, 84 mg, 0.35 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (7.7 mg, 18 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (40 mg, 0.42 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 40 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **96a**-*d*$_3$ (54 mg, 0.26 mmol, 75%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

R$_f$ = 0.46 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.37–1.43 (m, 4H, H-4, H-5), 1.60–1.68 (m, 2H, H-6), 3.47 (t, $^3J_{7,6}$ = 6.7 Hz, 2H, H-7), 4.51 (s, 2H, H-8), 4.93–4.95 (m, 1H, H-1$_A$), 4.98–5.01 (m, 1H, H-1$_B$), 7.26–7.31 (m, 1H, H-12), 7.33–7.37 (m, 4H, H-10, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.8 (C-5), 28.7 (C-4), 29.8 (C-6), 33.0 (C-3), 70.5 (C-7), 73.0 (C-8), 114.3 (C-1), 127.6 (C-12), 127.7 (C-10), 128.5 (C-11), 138.7 (C-2), 138.8 (C-9) ppm.
C-2 und C-3 konnten im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurden über die Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.05 (s, 2D, D-3), 5.86 (s, 1D, D-2) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{18}D_3O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 208.1775, gefunden: 208.1771.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3068 (w), 3029 (w), 2927 (m), 2854 (m), 1621 (w), 1494 (w), 1453 (m), 1360 (m), 1307 (w), 1203 (w), 1097 (s), 995 (w), 909 (m), 843 (w), 732 (s), 695 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.80 ppm) und H-3 (δ = 2.04 ppm) mit H-6 (δ = 1.63 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 10 s] ermittelt.

6.4.1.21 4-(Allyl-1,1,2-d_3)-1,1'-biphenyl (96b-d_3)



96b-d_3
$C_{15}H_{11}D_3$
Mw = 197.30 g/mol

Dargestellt nach **AAV6** aus (*Z*)-4-(3-Chlorprop-1-en-1-yl-1,2-d_2)-1,1'-biphenyl (*Z*-**94b**-d_2, 52 mg, 0.22 mmol, 1.0 Äquiv.), **71** (4.9 mg, 11 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (26 mg, 0.26 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1 mL) und Benzol (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde bei 10 °C für 48 h unter einer D_2-Atmosphäre (90 bar) gerührt (55% Umsatz). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **96b**-d_3 (14 mg, 71 µmol, 31%, γ/α >95:5) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.42 (SiO_2, Cyclohexan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.99–5.03 (m, H-1), 7.01 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.4 Hz, 2H, H-5), 7.14 (tt, $^3J_{11,10}$ = 7.4 Hz, $^4J_{11,9}$ = 1.3 Hz, 1H, H-11), 7.23 (m_c, 2H, H-10), 7.45 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.4 Hz, 2H, H-6), 7.49 (m_c, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.7 (C-3), 115.8 (C-1), 127.3 (C-11), 127.4 (C-9), 127.6 (C-6), 129.1 (C-10), 129.4 (C-5), 137.5 (C-2), 139.2 (C-4), 139.7 (C-7), 141.6 (C-8) ppm.

C-2 und C-3 konnten im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HSQC-NMR identifiziert.

^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.16 (s, 1D, D-3), 5.89 (m_c, 1D, D-2) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{18}D_3O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 197.1278, gefunden: 197.1277.

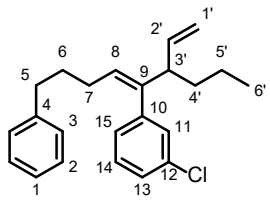
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3459 (w), 3029 (w), 2921 (m), 2851 (m), 2226 (w), 2116 (w), 1942 (w), 1911 (w), 1678 (s), 1603 (s), 1592 (w), 1529 (w), 1486 (s), 1405 (m), 1280 (m), 1230 (m), 1175 (m), 1114 (m), 1006 (m), 953 (w), 837 (m), 759 (s), 697 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.88 ppm) und H-3 (δ = 3.20 ppm) mit H-1 (δ = 5.01 ppm) [^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6), d_1 = 43 s] ermittelt

.

6.4.2 Darstellung von 1,4-Dienen über die kupferkatalysierte H_2-vermittelte Kupplungsreaktion

6.4.2.1 (*Z*)-1-Chlor-3-(1-phenyl-6-vinylnon-4-en-5-yl)benzol (135)



135
$C_{23}H_{27}Cl$
Mw = 338.92 g/mol

Dargestellt in Anlehnung an **AAV12** 1-Chlor-3-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (**153**, 76 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.), (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.), **71** (6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO2, *n*-

Pentan) lieferte **135** (1,4-Dien **135**/Semihydrierung = 95:5, *r.r.* = 97:3, γ/α = 98:2, 96 mg, 0.28 mmol, 94%) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, *n*-Pentan).

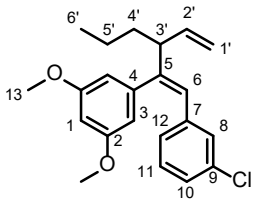
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6') 1.26–1.40 (m, 3H, H4'$_A$, H5'), 1.40–1.48 (m, 1H, H4'$_B$), 1.59–1.69 (m, 2H, H-6), 1.90 (m_c, 2H, H-7), 2.52 (m_c, 2H, H-5), 2.84–2.93 (m, 1H, H-3'), 4.93–5.02 (m, 2H, H-1'), 5.50 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.3 Hz, 1H, H-8), 5.68 (m_c, 1H, H-2'), 6.91–6.98 (m, 1H, H-15), 7.06–7.13 (m, 3H, H-3, H-11*), 7.13–7.31 (m, 5H, H-1, H-2, H-14, H-13*) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-5'), 28.6 (C-7), 31.8 (C-6), 35.4 (C-4'), 35.5 (C-5), 51.9 (C-3'), 114.6 (C-1'), 125.8 (C-1*), 126.7 (C-11*), 127.4 (C-15), 128.2 (C-8), 128.4 (C-2**), 128.5 (C-3**), 129.0 (C-13*), 129.2 (C-14*), 133.7 (C-12), 141.4 (C-2'), 142.5 (C-4), 142.8 (C-9***), 142.9 (C-10***) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{23}H_{28}{}^{35}Cl^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 339,1874, gefunden: 339,1875.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3447 (w), 3062 (w), 3025 (w), 2927 (m), 2859 (m), 2651 (w), 2340 (w), 2101 (w), 1939 (w), 1869 (w), 1718 (m), 1592 (m), 1561 (m), 1453 (m), 1410 (w), 1376 (w), 1289 (w), 1176 (w), 1088 (m), 997 (m), 912 (m), 786 (m), 744 (m), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.2 (*Z*)-1-(1-(3-Chlorphenyl)-3-vinylhex-1-en-2-yl)-3,5-dimethoxybenzol (130g)



130g
$C_{22}H_{25}ClO_2$
Mw = 356.89 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1-((3-Chlorphenyl)ethinyl)-3,5-dimethoxybenzol (**129g**, 82 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.), (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.), **71** (6.6 mg, 15 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (43.2 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 40 °C unter H_2-Atmosphäre (100 bar). Reinigung durch präparative DC (10 x Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 150:1) lieferte **130g** als farbloses Öl (1,4-Dien/1,3-Dien = 77:23, 50 mg, 0.14 mmol, 47%)

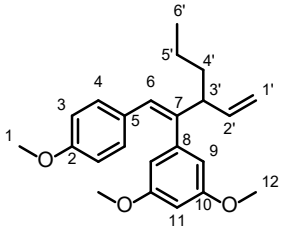
R_f = 0.56 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.29–1.51 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.54–1.6 (m, 1H, H-4'$_B$), 3.04 (m_c, 1H, H-3'), 3.72 (s, 6H, H-13), 5.02–5.11 (m, 2H, H-1'), 5.79 (m_c, 1H, H-2'), 6.26 (d, $^4J_{3,1}$ = 2.3 Hz, 2H, H-3), 6.32 (s, 1H, H-6), 6.39 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.3 Hz, 1H, H-1), 6.75–6.79 (m, 1H, H-12), 6.92–7.05 (m, 3H, H-8, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 35.5 (C-4'), 53.3 (C-3'), 55.5 (C-13), 99.3 (C-1), 107.0 (C-3), 115.2 (C-1'), 125.5 (C-6), 126.4 (C-10*), 127.1 (C-12), 129.1 (C-8*), 129.2 (C-11), 133.7 (C-9), 139.3 (C-7), 140.9 (C-2'), 142.5 (C-4), 147.2 (C-5), 161.0 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{26}{}^{35}ClO_2{}^+$[(M+H)$^+$] berechnet: 357.1616, gefunden: 357.1614.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3173 (w), 3072 (w), 2929 (m), 2869 (w), 2654 (w), 2486 (w), 2268 (w), 2106 (w), 2090 (w), 1936 (w), 1586 (s), 1453 (m), 1419 (m), 1375 (w), 1332 (w), 1309 (w), 1202 (m), 1151 (s), 1061 (m), 994 (w), 909 (w), 831 (m), 779 (m), 685 (m) cm^{-1}.

6.4.2.3 (*Z*)-1,3-Dimethoxy-5-(4-methoxyphenyl)-3-vinylhex-1-en-2-yl)benzol (130k)

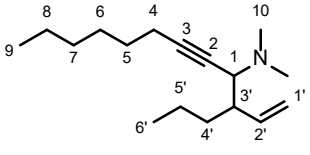


130k
$C_{23}H_{28}O_3$
Mw = 352.47 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1,3-Dimethoxy-5-((4-methoxyphenyl)ethinyl)benzol (27 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.), (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 18 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.), **71** (6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (14 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 40 °C bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **130k**/1,4-Dien **131k**/Dien-Isomere = 9:63:25:3). Reinigung durch präparative DC (4 x *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **130k** (15 mg, 0.04 mmol, 43%) als farbloses Öl.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.31–1.49 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.50–1.63 (m, 1H, H-4'$_B$), 3.00 (m$_c$, 1H, H-3'), 3.72–3.72 (m, 9H, H-1, H-12), 5.00–5.09 (m, 2H, H-1'), 5.80 (m$_c$, 1H, H-2'), 6.29 (d, $^3J_{9,11}$ = 2.3 Hz, 2H, H-9), 6.32 (s, 1H, H-6), 6.38 (t, $^3J_{11,9}$ = 2.3 Hz, 1H, H-11), 6.64 (d, $^3J_{3,4}$ = 8.9 Hz, 2H, H-3), 6.86 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.9 Hz, 2H, H-4) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 35.5 (C-4'), 53.4 (C-3'), 55.3 (C-1), 55.4 (C-12), 99.0 (C-11), 107.2 (C-9), 113.4 (C-3), 114.7 (C-1'), 126.2 (C-6), 130.0 (C-5), 130.3 (C-4), 141.5 (C-2'), 143.3 (C-8), 158.1 (C-2), 160.9 (C-10) ppm.
C-7 konnte nicht detektiert werden.
HRMS (APCI) für $C_{23}H_{29}O_3{}^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 353.2111, gefunden: 353.2111.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3175 (w), 3072 (w), 2926 (m), 2479 (w), 2097 (w), 1886 (w), 1733 (w), 1586 (s), 1508 (s), 1454 (m), 1418 (m), 1379 (w), 1332 (w), 1281 (w), 1246 (s), 1202 (m), 1151 (s), 1062 (m), 1032 (m), 912 (w), 871 (w), 824 (m), 781 (w), 697 (w) cm^{-1}.

6.4.2.4 *N*,*N*-Dimethyl-4-vinyltridec-6-in-5-amin (150a)



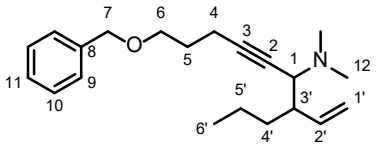
150a
$C_{17}H_{31}N$
Mw = 249.44 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *N*,*N*-Dimethylnon-2-in-1-amin (**149a**, 50 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-

Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 3:1 + 1 Vol% Et_3N) lieferte **150a** (32 mg, 0.13 mmol, 43%) leicht gelbes Öl.

R_f = 0.34 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85–0.94 (m, 6H, H-6', H-9), 1.11–1.47 (m, 9H, H-4$_A$', H-5', H-6, H-7, H-8), 1.47–1.56 (m, 2H, H-5), 1.70–1.80 (m, 1H, H-4$_B$'), 2.08–2.16 (m, 1H, H-3'), 2.20 (s, 6H, H-10), 2.23 (td, $^3J_{4,5}$ = 6.9 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4), 3.11 (dt, $^3J_{1,3'}$ = 10.4 Hz, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 1H, H-1), 4.98 (m_c, 1H, H-1'$_A$), 5.08 (m_c, 1H, H-1'$_B$), 5.56 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'*), 14.2 (C-9*), 18.8 (C-4), 20.1 (C-5'), 22.7 (C-8*), 28.6 (C-5**), 29.3 (C-6**), 31.5 (C-7*), 34.5 (C-4'), 41.4 (C-10), 48.0 (C-3'), 62.5 (C-1), 76.0 (C-2), 86.6 (C-3), 115.2 (C-1'), 140.4 (C-2') ppm.
HRMS (APCI) für $C_{17}H_{32}N^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 250.2529, gefunden: 250.2526.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3073 (w), 2928 (s), 2857 (m), 2777 (m), 2271 (w), 2117 (w), 1815 (w), 1639 (w), 1457 (m), 1377 (w), 1324 (w), 1259 (w), 1238 (w), 1185 (w), 1107 (w), 1034 (m), 987 (m), 905 (s), 832 (w), 724 (w), 688 (w) cm-1.

6.4.2.5 10-(Benzyloxy)-*N*,*N*-dimethyl-4-vinyldec-6-in-5-amin (150b)



150b
$C_{21}H_{31}NO$
Mw = 313.49 g/mol

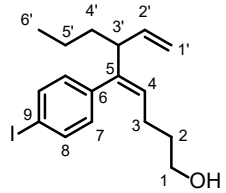
Dargestellt nach **AAV11** aus 6-(Benzyloxy)-*N*,*N*-dimethylhex-2-in-1-amin (**149b**, 69 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 3:1 + 1 Vol% Et_3N) lieferte **150b** (46 mg, 0.15 mmol, 49%) gelbes Öl.

R_f = 0.23 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1)
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.11–1.28 (m, 2H, H-4'$_A$, H-5'$_A$), 1.33–1.47 (m, 1H, H-5'$_B$), 1.67–1.78 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.84 (m_c, 2H, H-5), 2.06–2.16 (m, 1H, H-3'), 2.18 (s, 6H, H-12), 2.37 (td, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.0 Hz, 2H, H-4), 3.19 (dt, $^3J_{1,3'}$ = 10.4 Hz, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 1H, H-1), 3.60 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.52 (s, 2H, H-7), 4.85 (m_c, 1H, H-1'$_A$), 5.08 (m_c, 1H, H-1'$_B$), 5.55 (m_c, 1H, H-2'), 7.26–7.37 (m, 5H, H-9, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ =14.3 (C-6'), 15.7 (C-4), 20.1 (C-5'), 29.6 (C-5), 34.5 (C-4'), 41.4 (C-12), 47.9 (C-3'), 62.4 (C-1), 69.4 (C-6), 73.2 (C-7), 76.4 (C-2), 85.8 (C-3), 115.3 (C-1'), 127.7 (C-11), 127.7 (C-9), 128.5 (C-10), 138.6 (C-8), 140.3 (C-2') ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{32}NO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 314.2478, gefunden: 314.2475.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3066 (w), 2030 (m), 2857 (m), 2776 (w), 2339 (w), 2124 (w), 1954 (w), 1810 (w), 1713 (w), 1639 (w), 1452 (m), 1363 (m), 1271 (w), 1186 (w), 1103 (s), 1030 (m), 988 (m), 905 (m), 833 (w), 734 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.6 (*Z*)-5-(4-Iodphenyl)-6-vinylnon-4-en-1-ol (198a)

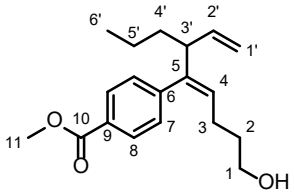


198a
$C_{17}H_{23}IO$
Mw = 370.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus *tert*-Butyl((5-(4-iodphenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (**164**, 136 mg, 0.260 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.7 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.8 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (85% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **198a**/1,4-Dien **198a'** = 7:89:4). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **198a** (*r.r.* = 97:3, γ/α = 98:2, 67 mg, 0.18 mmol, 69%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.24 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.2 Hz, 3H, H-6'), 1.12 (s, 1H, –OH), 1.24–1.36 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.36–1.45 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.57 (m_c, 2H, H-2),1.91 (m_c, 2H, H-3), 2.86 (m_c, 1H, H-3'), 3.55 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 2H, H-1), 4.93–5.00 (m, 2H, H-1'), 5.47 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-4), 5.65 (m_c, 1H, H-2'), 6.82 (m_c, 2H, H-7), 7.63 (m_c, 2H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.6 (C-5'), 25.3 (C-3), 32.9 (C-2), 35.3 (C-4'), 52.0 (C-3'), 62.6 (C-1), 92.2 (C-9), 114.7 (C-1'), 127.4 (C-4), 131.1 (C-7), 137.1 (C-8), 140.2 (C-6), 141.3 (C-2'), 143.4 (C-5) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{17}H_{24}IO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 371.0866, gefunden: 371.0868.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3566 (w), 3325 (w), 3072 (w), 2925 (m), 2865 (m), 2284 (w), 2081 (w), 1900 (w), 1633 (w), 1580 (w), 1479 (m), 1381 (m), 1166 (w), 1056 (m), 1004 (s), 910 (s), 820 (s), 756 (m), 726 (m), 694 (m) cm^{-1}.

6.4.2.7 Methyl-(*Z*)-4-(1-hydroxy-6-vinylnon-4-en-5-yl)benzoat (198b)

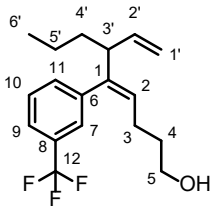


198b
$C_{19}H_{26}O_3$
Mw = 302.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus Methyl-4-(5-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)pent-1-in-1-yl)benzoat (**163**, 137 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (80% Umsatz) Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 5:1) lieferte **198b** (33 mg, 0.11 mmol, 37%) als farbloses Öl.

R_f = 0.58 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.0 Hz, 3H, H-6'), 1.13 (s, 1H, –OH), 1.24–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.38–1.49 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.58 (m_c, 2H, H-2), 1.91 (m_c, 2H, H-3), 2.90 (m_c, 1H, H-3'), 3.54 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 2H, H-1), 3.91 (s, 3H, H-11), 4.90–5.07 (m, 2H, H-1'), 5.50 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.4 Hz, 1H, H-4), 5.66 (m_c, 1H, H-2'), 7.15 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.0 Hz, 2H, H-7), 7.99 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz, 2H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.7 (C-5'), 25.3 (C-3), 32.9 (C-2), 35.7 (C-4'), 51.9 (C-3'), 52.2 (C-11), 62.6 (C-1), 114.8 (C-1'), 127.5 (C-4), 128.5 (C-9), 129.1 (C-7), 129.4 (C-8), 141.2 (C-2'), 143.8 (C-5), 146.0 (C-6), 167.2 (C-10) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{19}H_{27}O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 303.1955, gefunden: 303.1956.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3421 (w), 3364 (w), 2927 (m), 2866 (m), 2318 (w), 2083 (w), 1931 (w), 1720 (s), 1606 (m), 1561 (w), 1434 (m), 1401 (w), 1272 (s), 1177 (m), 1101 (m), 1052 (w), 911 (m), 859 (w), 776 (w), 715 (m) cm^{-1}.

6.4.2.8 (*Z*)-5-(3-(Trifluormethyl)phenyl)-6-vinylnon-4-en-1-ol (198c)



198c
$C_{18}H_{23}F_3O$
Mw = 312.38 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldiphenyl((5-(3-(trifluormethyl)phenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)silan (**165**, 140 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 140 mg, 1.2 mmol, 2.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198c**/1,4-Dien Isomere = 13:80:7). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch

Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198c** (*r.r* = 97:3, γ/α = 97:3, 74 mg, 0.24 mmol, 79%) als farbloses Öl.

R_f = 0.53 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.15 (s, 1H, –OH), 1.23–1.47 (m, 4H, H-4', H-5'), 1.59 (m, 2H, H-4), 1.90 (m_c, 2H, H-3), 2.90 (m_c, 1H, H-3'), 3.55 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.5 Hz, 2H, H-5), 4.90–5.02 (m, 2H, H-1'), 5.53 (t, $^3J_{2,3}$ = 7.4 Hz, 1H, H-2), 5.66 (m_c, 1H, H-2'), 7.25 (d, $^3J_{11,10}$ = 7.5 Hz, 1H, H-11*), 7.32 (s, 1H, H-7), 7.43 (m_c, 1H, H-10), 7.51 (d, $^3J_{9,10}$ = 7.8 Hz, 1H, H-10*) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.4 (C-5'), 25.3 (C-3), 32.9 (C-4), 35.3 (C-4'), 52.0 (C-3'), 62.5 (C-5), 115.0 (C-1'), 123.5 (m_c, C-9*), 125.7 (m_c, C-7), 128.0 (C-2), 128.5 (C-10), 130.4 (q, $^2J_{8,F}$ = 32.1 Hz, C-8), 132.5 (C-11*), 141.1 (C-2'), 141.6 (C-6), 143.2 (C-1) ppm.

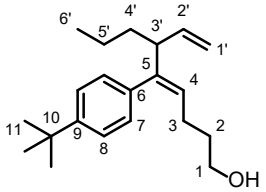
C-12 konnte nicht detektiert werden.

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

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{22}F_3^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 295.1668, gefunden: 295.1675.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3075 (w), 2929 (w), 286 (w), 2316 (w), 2213 (w), 2131 (w), 1899 (w), 1722 (w), 1635 (w), 1433 (w), 1377 (w), 1323 (s), 1162 (m), 1122 (s), 1071 (m), 997 (w), 912 (m), 804 (m), 753 (w), 702 (m) cm^{-1}.

6.4.2.9 (*Z*)-5-(4-(*tert*-Butyl)phenyl)-6-vinylnon-4-en-1-ol (198d)



198d
$C_{21}H_{32}O$
Mw = 300.49 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (**168**, 136 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198d**/1,4-Dien-Isomere = 31:61:8). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198d** (*r.r.* = 89:11, 56 mg, 0.19 mmol, 63%) als farbloses Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.11 (s, 1H, –OH), 1.22–1.40 (m, 12H, H-4'$_B$, H-5', H-11), 1.40–1.50 (m, 1H, H-4'$_A$), 1.57 (m_c, 2H, H-2), 1.95 (m_c, 2H, H-3), 2.89 (m_c, 1H, H-3'), 3.55 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.1 Hz, 2H, H-1), 4.93–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.42 (t, $^3J_{4,3}$ =

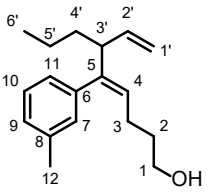
7.3 Hz, 1H, H-4), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.99 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.2 Hz, 2H, H-7), 7.30 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-5'), 25.1 (C-3), 31.5 (C-11), 32.9 (C-2), 34.6 (C-10), 35.7 (C-4'), 52.3 (C-3'), 62.5 (C-1), 114.1 (C-1'), 124.8 (C-8), 126.6 (C-4), 128.6 (C-7), 137.7 (C-6), 141.9 (C-2'), 144.6 (C-5), 149.3 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{33}O$+ [$(M+H)^+$] berechnet: 301.2526, gefunden: 301.2527.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3347 (w), 3077 (w), 2955 (s), 2867 (m), 2336 (w), 2128 (w), 2091 (w), 1906 (w), 1716 (w), 1634 (w), 1509 (w), 1460 (m), 1395 (w), 1362 (m), 1268 (m), 1200 (w), 1110 (w), 910 (s), 833 (s), 770 (w), 707 (m) cm^{-1}.

6.4.2.10 (*Z*)-5-(*m*-Tolyl)-6-vinylnon-4-en-1-ol (198e)



198e
$C_{18}H_{26}O$
Mw = 258.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldiphenyl((5-(*m*-tolyl)pent-4-in-1-yl)oxy)silan (**166**, 136 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (75% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **198e**/1,4-Dien-Isomere = 6:85:9). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198e** (*r.r.* = 91:9, 48 mg, 0.19 mmol, 63%) als farbloses Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

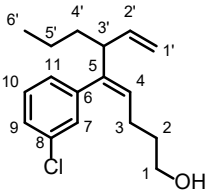
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.0 Hz, 3H, H-6'), 1.16 (s, 1H, –OH), 1.24–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.40–1.50 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.57 (m_c, 2H, H-2), 1.94 (m_c, 2H, H-3), 2.34 (s, 3H, H-12), 2.89 (m_c, 1H, H-3'), 3.55 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, 2H, H-1), 4.92–5.00 (m, 2H, H-1'), 5.43 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-4), 5.71 (m_c, 1H, H-2'), 6.84–6.90 (m, 2H, H-7, H-11), 7.05 (d, $^3J_{9,10}$ = 7.5 Hz, 1H, H-9), 7.20 (m_c, 1H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-5'), 21.7 (C-12), 25.2 (C-3), 32.9 (C-2), 35.6 (C-4'), 52.2 (C-3'), 62.6 (C-1), 114.3 (C-1'), 126.1 (C-11), 126.6 (C-4), 127.3 (C-9), 127.9 (C-10), 129.6 (C-7), 137.5 (C-8), 140.8 (C-6), 141.8 (C-2'), 144.8 (C-5) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{27}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 259.2056, gefunden: 259.2055.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3324 (m), 3032 (w), 2925 (m), 2865 (m), 2340 (w), 2121 (w), 1934 (w), 1633 (w), 1600 (w), 1453 (m), 1376 (m), 1163 (w), 1053 (m), 996 (m), 909 (s), 839 (w), 7889 (m), 749 (m), 709 (s) cm^{-1}.

6.4.2.11 (*Z*)-5-(3-Chlorphenyl)-6-vinylnon-4-en-1-ol (198f)



198f
$C_{17}H_{23}ClO$
Mw = 278.82 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus *tert*-Butyl((5-(3-chlorphenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (**167**, mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **198f** (*r.r.* = 97:3, γ/α = 99:1). 57 mg, 0.21 mmol, 69%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

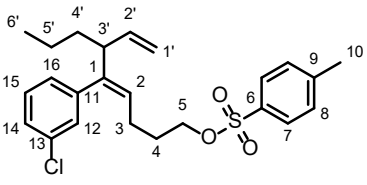
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6‘), 1.15 (s, 1H, –OH), 1.23–1.38 (m, 3H, H-4’$_A$, H-5’), 1.36–1.48 (m, 1H, H-4’$_B$), 1.58 (m_c, 2H, H-2), 1.93 (m_c, 2H, H-3), 2.87 (m_c, 1H, H-3’), 3.55 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 2H, H-1), 4.92–5.03 (m, 2H, H-1’), 5.48 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-4), 5.66 (m_c, 1H, H-2’), 6.93–6.97 (m, 1H, H-11), 7.06–7.08 (m, 1H, H-7), 7.20–7.25 (m, 2H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6’), 20.7 (C-5’), 25.3 (C-3), 32.9 (C-2), 35.4 (C-4’), 52.0 (C-3’), 62.6 (C-1), 114.8 (C-1’), 126.8 (C-9), 127.3 (C-11), 127.6 (C-4), 129.0 (C-7), 129.3 (C-10), 133.9 (C-8), 141.2 (C-2’), 142.7 (C-6), 143.3 (C-5) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{24}{}^{35}ClO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 279.1510, gefunden: 279.1511.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3338 (m), 3074 (w), 2927 (m), 2867 (m), 2349 (w), 2103 (w), 1933 (w), 1633 (w), 1591 (m), 1560 (m), 1469 (m), 1409 (m), 1376 (m), 1293 (w), 1219 (w), 1164 (w), 1053 (m), 995 (m), 912 (s), 787 (s), 723 (m), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.2.12 (*Z*)-5-(3-Chlorphenyl)-6-vinylnon-4-en-1-yl-4-methylbenzolsulfonat (198g)



198g
$C_{24}H_{29}ClO_3S$
Mw = 433.00 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-yl-4-methylbenzolsulfonat (**172**, 0.13 g, 0.37 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.2 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 4.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.2 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Analyse des Rohprodukts nicht möglich). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **198g** (*r.r.* = 97:3, γ/α = 91:9, 55 mg, 0.13 mmol, 35%) als farbloses Öl.

R_f = 0.27 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

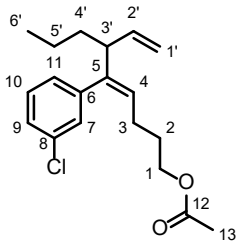
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.0 Hz, 3H, H-6'), 1.20–1.40 (m, 4H, H-4', H-5'), 1.63 (m_c, 2H, H-4), 1.84 (m_c, 2H, H-3), 2.44 (s, 3H, H-10), 2.83 (m_c, 1H, H-3'), 3.93 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.6 Hz, 2H, H-5), 4.88–5.00 (m, 2H, H-1'), 5.34 (t, $^3J_{2,3}$ = 7.0 Hz, 1H, H-2), 5.60 (m_c, 1H, H-2'), 6.88 (m_c, 1H, H-16*), 6.97–7.00 (m, 1H, H-12), 7.20–7.24 (m, 2H, H-14*, H-15*), 7.32 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.3 Hz, 2H, H-8), 7.73 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.3 Hz, 2H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.6 (C-5'), 21.8 (C-10), 24.8 (C-3), 29.1 (C-4), 35.3 (C-4'), 51.9 (C-3'), 69.9 (C-5), 114.9 (C-1'), 126.1 (C-2), 126.9 (C-14*), 127.3 (C-15*), 128.0 (C-7), 128.8 (C-12), 129.3 (C-16*), 129.9 (C-8), 133.2 (C-6), 133.9 (C-13), 141.0 (C-2'), 142.3 (C-11), 144.2 (C-1), 144.8 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{30}{}^{35}ClO_3S^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 433.1599, gefunden: 433.1596.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3065 (w), 2956 (w), 2925 (w), 2888 (w), 2113 (w), 1917 (w), 1634 (w), 1593 (m), 1560 (m), 1465 (w), 1359 (m), 1291 (w), 1174 (s), 1096 (m), 964 (m), 915 (m), 812 (m), 730 (m), 611 (m) cm^{-1}.

6.4.2.13 (*Z*)-5-(3-Chlorphenyl)-6-vinylnon-4-en-1-yl-acetat (198h)



198h
$C_{19}H_{25}ClO_2$
Mw = 320.86 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-yl-acetat (**171**, 130 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198h**/1,4-Dien-Isomere = 14:76:10). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **198h** (*r.r.* = 99:1, γ/α = 96:4, 50 mg, 0.16 mmol, 53%) als farbloses Öl.

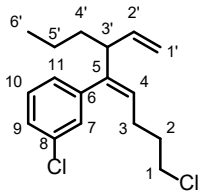
R_f = 0.34 (SiO_2, Cyclohexan/ *tert*-Butylmethylether).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.21–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.38–1.46 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.63 (m_c, 2H, H-2), 1.91 (m_c, 2H, H-3), 1.97 (s, 3H, H-13), 2.87 (m_c, 1H, H-3'), 3.97 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 2H, H-1), 4.91–5.02 (m, 2H, H-1'), 5.44 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-4), 5.65 (m_c, 1H, H-2'), 6.91–6.96 (m, 1H, H-11), 7.03–7.06 (m, 1H, H-7), 7.20–7.25 (m, 2H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.7 (C-5'), 21.0 (C-13), 25.3 (C-3), 28.8 (C-2), 35.4 (C-4'), 52.0 (C-3'), 63.8 (C-1), 114.9 (C-1'), 126.8 (C-9*), 127.0 (C-4), 127.3 (C-11), 129.0 (C-7), 129.3 (C-10*), 133.8 (C-8), 141.1 (C-2'), 142.6 (C-6), 143. 8 (C-5), 171.3 (C-12) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{26}{}^{35}ClO_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 321.1616, gefunden: 321.1620.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3474 (w), 3074 (w), 2955 (m), 2928 (m), 2869 (w), 2727 (w), 1737 (s), 1634 (w), 1591 (w), 1560 (w), 1468 (w), 1232 (s), 1039 (m), 913 (m), 789 (m), 725 (m) cm^{-1}.

6.4.2.14 (*Z*)-1-Chlor-3-(1-chlor-6-vinylnon-4-en-5-yl)benzol (198i)

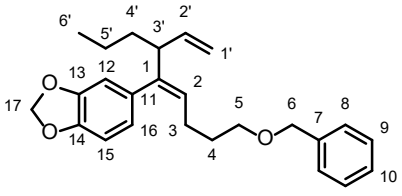


198i
$C_{17}H_{22}Cl_2$
Mw = 296.26 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1-Chlor-3-(5-chlorpent-1-in-1-yl)benzol (**173**, 89 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **198i** (Semihydrierung/1,4-Dien **198i**/1,4-Dien **198i'** = 12:83:5, 60 mg, 0.20 mmol, 68%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.44 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6'), 1.22–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.38–1.48 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.78 (m_c, 2H, H-2), 1.98 (m_c, 2H, H-3), 2.87 (m_c, 1H, H-3'), 3.43 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.7 Hz, 2H, H-1), 4.93–5.03 (m, 2H, H-1'), 5.43 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.3 Hz, 1H, H-4), 5.66 (m_c, 1H, H-2'), 6.92–6.97 (m, 1H, H-11), 7.04–7.08 (m, 1H, H-7), 7.22–7.25 (m, 2H, H-9, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.7 (C-5'), 26.3 (C-3), 32.9 (C-2), 35.4 (C-4'), 44.5 (C-1), 52.0 (C-3'), 114.9 (C-1'), 126.5 (C-4), 126.9 (C-9), 127.3 (C-11), 129.0 (C-7), 129.3 (C-10), 133.9 (C-8), 141.1 (C-2'), 142.5 (C-6), 144.1 (C-5) ppm
HRMS (APCI) für $C_{17}H_{23}{}^{35}Cl_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 297.1171, gefunden: 297.1174.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3073 (w), 2955 (m), 2928 (m), 2868 (m), 2336 (w), 2094 (w), 1932 (w), 1701 (w), 1633 (w), 1591 (m), 1560 (m), 1469 (m), 1410 (m), 1287 (w), 1227 (w), 1161 (w), 1077 (m), 995 (m), 913 (s), 787 (s), 723 (s) cm^{-1}.

6.4.2.15 (*Z*)-5-(1-(Benzyloxy)-6-vinylnon-4-en-5-yl)benzo[*d*][1,3]dioxol (198j)



198j
$C_{25}H_{30}O_3$
Mw = 378.51 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 5-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)benzo[*d*][1,3]dioxol (**162**, 88 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (85% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **198j**/1,4-Dien Isomere = 0:90:10). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2,

n-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **198j** (*r.r.* = 90:10, 56 mg, 0.15 mmol, 50%) als farbloses Öl.

R_f = 0.63 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

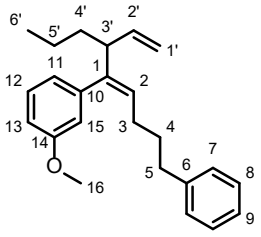
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.2 Hz, 3H, H-6'), 1.22–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.39–1.49 (m, 1H, H-4'$_B$), 1.63 (m_c, 2H, H-4), 1.97 (m_c, 2H, H-), 2.85 (m_c, 1H, H-3'), 3.40 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.6 Hz, 2H, H-5), 4.44 (s, 2H, H-6), 4.92–5.00 (m, 2H, H-1'), 5.41 (t, $^3J_{2,3}$ = 7.1 Hz, 1H, H-2), 5.69 (m_c, 1H, H-2'), 5.93 (s, 2H, H-17), 6.51 (dd, $^3J_{16,15}$ = 8.0 Hz, $^4J_{16,12}$ = 1.7 Hz, 1H, H-16), 6.57 (d, $^4J_{12,16}$ = 1.7 Hz, 1H, H-12), 6.74 (d, $^3J_{15,16}$ = 8.0 Hz, 1H, H-15), 7.24–7.36 (m, 5H, H-8, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-5'), 25.6 (C-3), 30.1 (C-4), 35.5 (C-4'), 52.3 (C-3'), 70.0 (C-5), 72.9 (C-6), 100.9 (C-17), 107.9 (C-15), 109.7 (C-12), 114.2 (C-1'), 122.3 (C-16), 127.4 (C-2), 127.6 (C-10), 127.7 (C-8), 128.4 (C-9), 134.7 (C-11), 138.8 (C-7), 141.9 (C-2'), 143.8 (C-1), 146.1 (C-14), 147.2 (C-13) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{25}H_{31}O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 379.2268, gefunden: 379.2274.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3065 (w), 2926 (m), 2858 (m), 2565 (w), 2319 (w), 2117 (w), 1944 (w), 1844 (w), 1633 (w), 1485 (s), 1432 (m), 1362 (m), 1328 (m), 1233 (s), 1099 (m), 1038 (s), 908 (m), 867 (w), 810 (m), 732 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.16 (*Z*)-1-Methoxy-3-(1-phenyl-6-vinylnon-4-en-5-yl)benzol (198k)



198k
$C_{24}H_{30}O$
Mw = 334.50 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus 1-Methoxy-3-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (**156**, mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198k**/1,4-Dien **198k'** = 17:78:5). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198k** (Semihydrierung/1,4-Dien **198k**/1,4-Dien **198k'** = 22:74:4, 78 mg, entspricht 0.19 mmol, 64%) als farbloses Öl.

R_f = 0.73 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.2 Hz, 3H, H-6'), 1.23–1.38 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.38–1.51 (m, 1H, H-4'$_B$). 1.63 (m, 2H, H-4), 1.93 (m_c, 2H, H-3), 2.52 (m_c, 2H, H-5) 2.90 (m_c, 1H, H-3'), 3.80 (s, 3H, H-16), 4.94–5.00 (m, 2H, H-1'), 5.45 (t, $^3J_{2,3}$ = 7.2 Hz, 1H, H-2), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.62–6.70 (m, 2H, H-11, H-13), 6.77–6.82 (m, 1H, H-15), 7.07–7.26 (m, 6H, H-7, H-8, H-9, H-12) ppm.

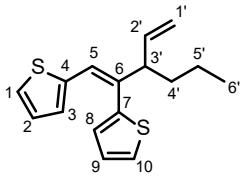
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.7 (C-5'), 28.7 (C-3), 32.0 (C-4), 35.6 (C-4'*),

35.6 (C-5*), 52.1 (C-3‘), 55.3 (C-16), 111.6 (C-11**), 114.2 (C-1‘), 114.9 (C-15), 121.7 (C-13**), 125.7 (C-9), 127.4 (C-2), 128.3 (C-7***), 128.5 (C-8***), 128.8 (C-12), 141.9 (C-2‘), 142.5 (C-10), 142.8 (C-6), 143.9 (C-1), 159.2 (C-14) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{31}O^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 335.2369, gefunden: 335.2370.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3061 (w), 3024 (w), 2926 (m), 2855 (w), 2293 (w), 1927 (w), 1574 (m), 1485 (m), 1453 (m), 1375 (w), 1252 (m), 1154 (m), 1045 (m), 994 (w), 909 (m), 877 (w), 784 (m), 744 (m), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.17 (*Z*)-2,2'-(3-vinylhex-1-ene-1,2-diyl)dithiophen (198l)



198l
$C_{16}H_{18}S_2$
Mw = 274.44 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (**129j**, 57 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198l**/Dien-Isomere = 4:88:6). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **198l** (Semihydrierung/1,4-Dien = 6:94, γ/α = 96:4, 65 mg, 0.24 mmol, 79%) als farbloses Öl.

R_f = 0.41 (SiO_2, *n*-Pentan).

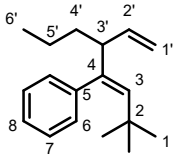
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6’), 1.31–1.48 (m, 3H, H-4’$_A$, H-5’), 1.51–1.59 (m, 1H, H-4’$_B$), 3.04 (m_c, 1H, H-3’), 5.04–5.13 (m, 2H, H-1’), 5.79 (m_c, 1H, H-2’), 6.78 (s, 1H, H-5), 6.84–6.88 (m, 3H, H-3, H-8, H-10), 7.04 (m_c, 1H, H-9), 7.09 (dd, $^3J_{2,1}$ = 5.1 Hz, $^3J_{2,3}$ = 3.4 Hz, 1H, H-2), 7.42 (dd, $^3J_{1,2}$ = 5.2 Hz, $^4J_{1,3}$ = 1.1 Hz, 1H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6‘), 20.7 (C-5‘), 35.0 (C-4‘), 53.4 (C-3‘), 115.4 (C-1‘), 124.7 (C-5), 126.0 (C-8*), 126.3 (C-9), 126.6 (C-1), 127.4 (C-2), 127.8 (C-10*), 128.3 (C-3), 135.1 (C-6), 139.1 (C-4), 140.4 (C-2‘), 140.5 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{19}S_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 275.0923, gefunden: 275.0922.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3923 (w), 3820 (w), 3070 (w), 2925 (m), 2866 (m), 2666 (w), 2594 (w), 2278 (w), 2085 (w), 1897 (w), 1830 (w), 1792 (w), 1635 (m), 1524 (w), 1458 (m), 1375 (m), 1216 (m), 1137 (w), 1047 (m), 992 (m), 913 (m), 849 (m), 744 (m), 690 (s) cm^{-1}.

6.4.2.18 (*Z*)-(2,2-Dimethyl-5-vinyloct-3-en-4-yl)benzol (198m)



198m
$C_{18}H_{26}$
Mw = 242.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus (3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)benzol (**171**, 48 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 53 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198m** (*r.r* = 96:4, γ/α = 97:3, 41 mg, 0.17 mmol, 57%) farbloses Öl.

R_f = 0.62 (SiO_2, *n*-Pentan)

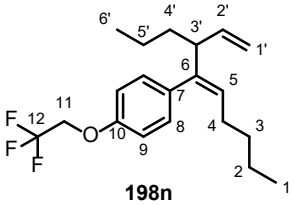
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (s, 9H, H-1), 0.91 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6‘), 1.24–1.48 (m, 4H, H-4’, H-5’), 2.77 (m_c, 1H, H-3’), 4.91–5.00 (m, 2H, H-1’), 5.45 (s, 1H, H-3), 5.64 (m_c, 1H, H-2’), 7.04–7-09 (m, 2H, H-7), 7.22–7.31 (m, 3H, H-6, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6’), 20.7 (C-5’), 31.6 (C-1), 33.5 (C-2), 35.3 (C-4’), 54.6 (C-3’), 113.9 (C-1’), 126.3 (C-8), 127.2 (C-6), 130.1 (C-7), 137.9 (C-3), 140.7 (C-5), 140.8 (C-4), 141.9 (C-2’) ppm.

HRMS (EI) für $C_{18}H_{26}^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 242.2029, gefunden: 242.2030.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3075 (w), 2954 (m), 2866 (m), 2121 (w), 1943 (w), 1822 (w), 1635 (w), 1598 (w), 1460 (m), 1360 (m), 1268 (w), 1218 (w), 1111 (w), 1071 (w), 1028 (w), 996 (w), 910 (s), 768 (m), 704 (s) cm^{-1}.

6.4.2.19 (*Z*)-1-(2,2,2-Trifluorethoxy)-4-(4-vinyldec-5-en-5-yl)benzol (198n)



198n
$C_{20}H_{27}F_3O$
Mw = 340.43 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus 1-(Hex-1-in-1-yl)-4-(2,2,2-trifluorethoxy)benzol (77 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (75% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **198n**/1,4-Dien Isomere = 6:84:10). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **198n** (43 mg, 0.13 mmol, 43%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.54 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.2 Hz, 3H, H-1), 0.86 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.1 Hz, 3H, H-6’), 1.17–1.36 (m, 7H, H-2, H-3, H-4’$_A$, H-5’), 1.37–1.47 (m, 1H, H-4’$_B$), 1.83 (m_c, 2H, H-4), 2.87 (m_c, 1H, H-3’), 4.33 (q, $^2J_{11,F}$ = 8.2 Hz, 2H, H-11), 4.90–5.01 (m, 2H, H-1’), 5.43 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-5), 5.69 (m_c, 1H, H-2’), 6.88 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.7 Hz, 2H, H-9), 7.03 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.7 Hz, 2H, H-8) ppm.

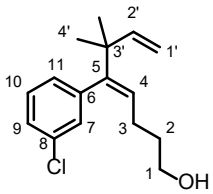
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-1*), 14.2 (C-6'*), 20.7 (C-5'), 22.4 (C-2), 28.7 (C-4), 32.3 (C-3), 35.5 (C-4'), 52.2 (C-3'), 66.1 (q, $^2J_{11,F}$ = 35.4 Hz, C-11), 114.2 (C-1'), 114.3 (C-9), 123.6 (q, $^1J_{12,F}$ = 275.5 Hz, C-12), 128.4 (C-5), 130.5 (C-8), 135.4 (C-7), 141.9 (C-2'), 142.6 (C-6), 156.0 (C-10) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –74.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{28}F_3O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 341.2087, gefunden: 341.2087

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2959 (m), 2927 (m), 2870 (w), 2422 (w), 2119 (w), 1886 (w), 1606 (w), 1507 (m), 1458 (m), 1378 (w), 1283 (m), 1232 (s), 1160 (w), 1080 (w), 975 (m), 975 (m), 911 (m), 864 (m), 832 (m), 756 (w), 689 (w) cm^{-1}.

6.4.2.20 (*Z*)-5-(3-Chlorphenyl)-6,6-dimethylocta-4,7-dien-1-ol (198o)



198o
$C_{16}H_{21}ClO$
Mw = 264.79 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus *tert*-Butyl((5-(3-chlorphenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (**167**, 130 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1-Chlor-3-methylbut-2-en (47 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.0 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **198o**/1,4-Dien-Isomere = 42:44:14). Das Rohprodukt wurde in THF (5 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 14 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **198o** (*r.r.* = 93:7, γ/α = 75:25, 37 mg, 0.14 mmol, 47%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

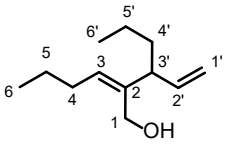
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (s, 6H, H-4'), 1.14 (s, 1H, –OH), 1.50–1.61 (m, 2H, H-2), 1.73 (m_c, 2H, H-3), 3.52 (t, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 2H, H-1), 4.87–5.01 (m, 2H, H-1'), 5.57 (t, $^3J_{4,3}$ = 7.2 Hz, 1H, H-4), 5.86 (dd, $^3J_{2',1'A}$ = 17.5 Hz, $^3J_{2',1'B}$ = 10.6 Hz, 1H, H-2'), 6.86–6.90 (m, 1H, H-11), 6.99–7.01 (m, 1H, H-7), 7.20–7.24 (m, 2H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.7 (C-3), 26.8 (C-4'), 32.8 (C-2), 42.3 (C-3'), 62.6 (C-1), 111.5 (C-1'), 126.3 (C-4), 126.7 (C-10*), 128.2 (C-11), 128.9 (C-9*), 129.9 (C-7), 133.5 (C-6), 142.1 (C-8), 147.0 (C-2'), 147.8 (C-5) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{22}{}^{35}ClO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 265.1354, gefunden: 265.1354.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2232 (w), 3081 (w), 2928 (m), 2868 (m), 2327 (w), 2116 (w), 2105 (w), 1936 (w), 1761 (w), 1699 (w), 1635 (w), 1591 (m), 1559 (m), 1469 (m), 1408 (m), 1375 (m), 1354 (m), 1226 (w), 1173 (m), 1050 (s), 999 (s), 911 (s), 789 (s), 741 (m), 701 (s) cm^{-1}.

6.4.2.21 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216a)

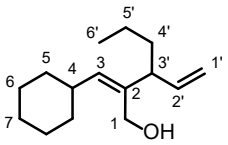


216a
$C_{12}H_{22}O$
Mw = 182.31 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl(hex-2-in-1-yloxy)dimethylsilan (**176**, 74 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (87% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216a**/1,4-Dien **216a'** = 0:83:17). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 14 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 15:1) lieferte **216a** (28 mg, 0.15 mmol, 51%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.28 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (m_c, 6H, H-6, H-6'), 1.13 (s, 1H, –OH), 1.20–1.56 (m, 6H, H-4', H-5, H-5'), 2.11 (m_c, 2H, H-4), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 4.08 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.8 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.8 Hz, 1H, H-1_B), 4.96–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.37 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.74 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.9 (C-6*), 14.2 (C-6'*), 20.8 (C-5'), 23.3 (C-5), 30.0 (C-4), 35.2 (C-4'), 49.2 (C-3'), 59.9 (C-1), 114.3 (C-1'), 129.9 (C-3), 140.6 (C-2), 142.6 (C-2') ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{21}^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 165.1638, gefunden: 165.1636.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3324 (w), 3075 (w), 2956 (s), 2927 (m), 2869 (m), 2352 (w), 2123 (w), 1887 (w), 1823 (w), 1633 (w), 1458 (m), 1377 (w), 1237 (w), 1175 (w), 993 (s), 909 (s), 802 (w), 741 (w), 674 (w) cm^{-1}.

6.4.2.22 (*Z*)-2-(Cyclohexylmethylen)-3-vinylhexan-1-ol (216b)



216b
$C_{15}H_{26}O$
Mw = 222.37 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((3-cyclohexylprop-2-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (**175**, mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (93% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216b**/1,4-Dien **216b'** = 8:84:8). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216b** (**216b**/TBDPSOH = 45:55, 111 mg, entspricht 0.21 mmol, 70% des reinen Produkts) als farbloses Öl.

R_f = 0.49 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

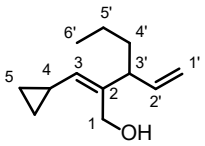
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.02–1.37 (m, 8H, H-5_A, H-5', H-6_A, H-7), 1.47 (m_c, 2H, H-4'), 1.54–1.78 (m, 4H, H-5_B, H-6_B), 2.17 (s, 1H, –OH), 2.32 (m_c, 1H, H-4), 2.76 (m_c, 1H, H-3'), 4.07 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.6 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.6 Hz, 1H, H-1_B), 4.93–5.09 (m, 2H, H-1'), 5.21 (t, $^3J_{3,4}$ = 9.5 Hz, 1H, H-3), 5.74 (m_c, 1H, H-2') ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-7), 26.0 (C-6), 26.1 (C-5'), 34.0 (C-5), 35.2 (C-4'), 37.0 (C-4), 48.9 (C-3'), 60.2 (C-1), 114.3 (C-1'), 136.3 (C-3), 138.5 (C-2), 142.7 (C-2') ppm.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{25}^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 205.1951, gefunden: 205.1953.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3366 (w), 3070 (w), 2924 (m), 2852 (m), 2316 (w), 2205 (w), 2103 (w), 1948 (w), 1886 (w), 1819 (w), 1633 (w), 1588 (w), 1465 (w), 1260 (w), 1187 (w), 1110 (m), 997 (m), 911 (w), 819 (m), 738 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.2.23 (*Z*)-2-(Cyclopropylmethylen)-3-vinylhexan-1-ol (216c)



216c
$C_{12}H_{20}O$
Mw = 180.29 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((3-cyclopropylprop-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**178**, 63 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216c**/1,4-Dien **216c'** = 7:58:35). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216c** (**216c**/TBSOH = 75:25, 36 mg, entspricht 0.14 mmol, 46% reines Produkt) als farbloses Öl.

R_f = 0.33 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.36 (m_c, 2H, H-5_A), 0.77 (m_c, 2H, H-5_B), 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6'), 1.20–1.35 (m, 3H, H-5', –OH), 1.35–1.54 (m, 2H, H-4'), 1.63 (m_c, 1H, H-4), 2.75 (m_c, 1H, H-3'), 4.20 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.8 Hz, 1H, H-1_A), 4.27 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.8 Hz, 1H, H-1_B), 4.71 (d, $^3J_{3,4}$ = 9.9 Hz, 1H, H-3), 4.97–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.71 (m_c, 1H, H-2') ppm

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.4 (C-5), 10.0 (C-4), 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 35.1 (C-4'), 49.1 (C-3'), 60.5 (C-1), 114.5 (C-1'), 134.1 (C-3), 139.3 (C-2), 142.3 (C-2') ppm.

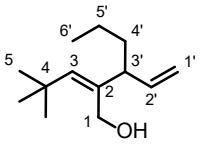
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Spuren von Diethylether.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{19}^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 163.1481, gefunden: 163.1480

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3324 (w), 3078 (w), 3003 (w), 2926 (m), 2857 (m), 2660 (w), 2329 (w), 2110 (w),

2087 (w), 1894 (w), 1821 (w), 1710 (w), 1634 (w), 1461 (m), 1409 (w), 1342 (w), 1014 (s), 986 (m), 909 (w), 873 (s), 834 (s), 773 (m), 668 (m) cm^{-1}.

6.4.2.24 (*Z*)-2-(2,2-Dimethylpropyliden)-3-vinylhexan-1-ol (216d)

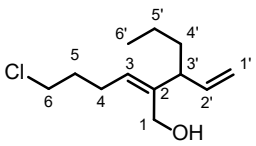


216d
$C_{13}H_{24}O$
Mw = 196.33 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((4,4-dimethylpent-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**191**, 63 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216d**/1,4-Dien **216d'** = 16:72:12). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216d** (**216d**/TBSOH = 66:44, 60 mg, entspricht 0.21 mmol, 70% des reinen Produkts) als farbloses Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.15 (s, 9H, H-5), 1.23–1.36 (m, 3H, H-5', –OH), 1.39–1.54 (m, 2H, H-4'), 2.73 (m_c, 1H, H-3'), 4.14 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_A), 4.26 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_B), 4.95–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.38 (s, 1H, H-3), 5.75 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 31.9 (C-5), 32.9 (C-4), 35.6 (C-4'), 50.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 114.2 (C-1'), 139.1 (C-2), 140.5 (C-3), 143.0 (C-2') ppm.
^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR Spektrum enthalten Spuren von 1,4-Dioxan.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{23}^+$ [$(M–OH)^+$] berechnet: 179.1794, gefunden: 179.1791.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3347 (w), 3076 (w), 2954 (s), 2859 (m), 2124 (w), 1900 (w), 1633 (w), 1465 (m), 1362 (m), 1253 (m), 1200 (w), 1123 (w), 1008 (m), 910 (m), 861 (s), 833 (s), 772 (s), 667 (m) cm^{-1}.

6.4.2.25 (*Z*)-6-Chlor-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216e)



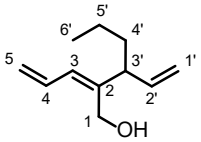
216e
$C_{12}H_{21}ClO$
Mw = 216.75 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-chlorhex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**180**, 74 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216e**/1,4-Dien **216e'** = 4:78:18). Das Rohprodukt wurde in THF

(6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 16 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte **216e** (42 mg, 0.21 mmol, 70%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.21–1.38 (m, 3H, H-5', –OH), 1.40–1.57 (m, 2H, H-4'), 1.86 (m_c, 2H, H-5), 2.31 (m_c, 2H, H-4), 2.81 (m_c, 1H, H-3'), 3.54 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.5 Hz, 2H, H-6), 4.09 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.9 Hz, 1H, H-1_A), 4.16 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.9 Hz, 1H, H-1_B), 4.98–5.07 (m, 2H, H-1'), 5.32 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.6 Hz, 1H, H-3), 5.73 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.9 (C-4), 32.6 (C-5), 35.2 (C-4'), 44.5 (C-6), 49.2 (C-3'), 59.7 (C-1), 114.6 (C-1'), 127.5 (C-3), 142.2 (C-2'), 142.4 (C-2) ppm.
^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Spuren von *tert*-Butylmethylether.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{20}{}^{35}Cl^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 199.1248, gefunden: 199.1249.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3364 (w), 3075 (w), 2955 (m), 2928 (m), 2869 (m), 2359 (w), 2120 (w), 1825 (w), 1633 (w), 1456 (m), 1377 (w), 995 (s), 911 (s), 724 (m) cm^{-1}.

6.4.2.26 (*Z*)-2-Allyliden-3-vinylhexan-1-ol (216f)



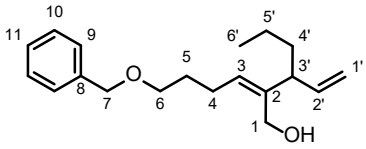
216f
$C_{11}H_{18}O$
Mw = 166.26 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus ((5-Brompent-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**186**, 83 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+1.0+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 66 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216f** (22 mg, 0.06 mmol, 20%) als farbloses Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6'), 1.21–1.40 (m, 2H, H-5'), 1.33 (s, 1H, –OH), 1.41–1.62 (m, 2H, H-4'), 2.77 (m_c, 1H, H-3'), 4.20 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.3 Hz, 1H, H-1_A), 4.27 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.3 Hz, 1H, H-1_B), 5.00–5.29 (m, 4H, H-1', H-5), 5.74 (m_c, 1H, H-2'), 6.00 (d, $^3J_{3,4}$ = 11.2 Hz, 1H, H-3), 6.72 (m_c, 1H, H-4) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 35.1 (C-4'), 49.2 (C-3'), 60.0 (C-1), 115.1 (C-1'), 118.2 (C-4), 129.1 (C-3), 132.4 (C-5), 141.5 (C-2'), 143.4 (C-2) ppm.
Aufgrund der Flüchtigkeit des Produkts enthält das ^{1}H-NMR-Spektrum Spuren von 1,4-Dioxan, *tert*-Butylmethylether und TBSOH.
HRMS (APCI) für $C_{11}H_{17}^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 149.1325, gefunden: 149.1327.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3428 (w), 2296 (w), 3055 (w), 2928 (m), 2870 (w), 2308 (w), 2120 (w), 2100 (w),

1842 (w), 1696 (w), 1634 (w), 1459 (w), 1377 (w), 1265 (m), 997 (m), 915 (m), 801 (w), 734 (s) cm^{-1}.

6.4.2.27 (*Z*)-6-(Benzyloxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216g)



216g
$C_{19}H_{28}O_2$
Mw = 288.43 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**184**, 96 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216g**/1,4-Dien **216g'** = 9:76:15). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1→5:1) lieferte **216g** (50 mg, 0.19 mmol, 65%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

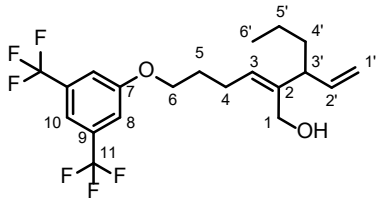
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.21–1.37 (m, 2H, H-5'), 1.39–1.55 (m, 2H, H-4'), 1.71 (m_c, 2H, H-5), 1.76 (s, 1H, –OH), 2.27 (m_c, 2H, H-4), 2.83 (m_c, 1H, H-3'), 3.49 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.04 (dd, $^2J_{1A,1B}$ = 11.7 Hz, $^3J_{1A,OH}$ = 3.2 Hz, 1H, H-1_A), 4.11 (dd, $^2J_{1B,1A}$ = 11.9 Hz, $^3J_{1B,OH}$ = 3.3 Hz, 1H, H-1_B), 4.49 (s, 2H, H-7), 4.96–5.06 (m, 2H, H-1'), 5.33 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.6 Hz, 1H, H-3), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 7.26–7.31 (m, 1H, H-11), 7.31–7.38 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.4 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.6 (C-3'), 59.6 (C-1), 69.0 (C-6), 72.9 (C-7), 114.3 (C-1'), 127.8 (C-11), 127.9 (C-9), 128.5 (C-10), 128.7 (C-3), 138.4 (C-8), 141.8 (C-2), 142.3 (C-2') ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{29}O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 289.2162, gefunden: 289.2160.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3065 (w), 2926 (m), 2861 (m), 2336 (w), 2108 (w), 1809 (w), 1734 (w), 1633 (w), 1453 (m), 1363 (m), 1306 (w), 1203 (w), 1098 (s), 995 (s), 908 (s), 817 (w), 733 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.28 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216h)



216h
$C_{20}H_{24}F_6O_2$
Mw = 410.40 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**192**, 132 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216h**/1,4-Dien-Isomere = 4:79:17). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216h** (90 mg, 0.22 mmol, 73%) als farbloses Öl.

R_f = 0.22 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.39 (m, 3H, H-5', –OH), 1.41–1.57 (m, 2H, H-4'), 1.92 (m_c, 2H, H-5), 2.37 (m_c, 2H, H-4), 2.81 (m_c, 1H, H-3'), 4.05 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.09 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_A), 4.15 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_B), 4.98–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.40 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.73 (m_c, 1H, H-2'), 7.29 (s, 2H, H-8), 7.45 (s, 1H, H-10) ppm.

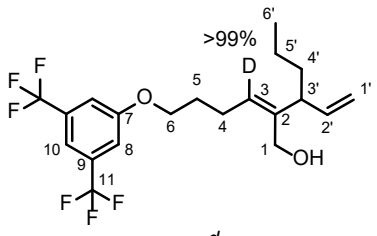
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.1 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.4 (C-3'), 59.7 (C-1), 69.1 (C-6), 114.4 (m_c, C-10), 114.7 (C-1'), 114.9 (m_c, C-8), 123.2 (q, $^1J_{11,F}$ = 271.3 Hz, C-11), 128.1 (C-3), 134.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.6 Hz, C-9), 142.1 (C-2, C-2'), 159.7 (C-7) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{25}F_6O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 411.1753, gefunden: 411.1745.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3382 (w), 3368 (w), 3076 (w), 2931 (w), 2873 (w), 2643 (w), 2330 (w), 2121 (w), 1727 (w), 1611 (w), 1462 (m), 1371 (s), 1274 (s), 1171 (s), 1127 (s), 1034 (m), 1000 (m), 914 (m), 869 (m), 700 (m) cm^{-1}.

6.4.2.29 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-3-d-1-ol (216h-d_1)



C **216h**-d_1
$C_{20}H_{23}DF_6O_2$
Mw = 411.41 g/mol

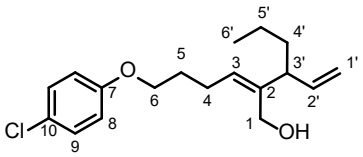
Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)-hex-2-yn-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethyl-silan (**192**, 132 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar D_2-Atmosphäre gerührt (87% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216h**-d_1/1,4-Dien Isomer **216h'**-d_1 = 0:78:22). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M, in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216h**-d_1 (69 mg, 0.17 mmol, 56%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.39 (m, 3H, H-5', –OH), 1.40–1.56 (m, 2H, H-4'), 1.92 (m_c, 2H, H-5), 2.36 (m_c, 2H, H-4), 2.81 (m_c, 1H, H-3'), 4.05 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.09 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_A), 4.15 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_B), 4.98–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.73 (m_c, 1H, H-2'), 7.29 (s, 2H, H-8), 7.45 (s, 1H, H-10) ppm.

^{2}H-NMR (107 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.43 (s, 1D, D-3) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.1 (C-4), 29.1 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 68.1 (C-6), 114.4 (m_c, C-10), 114.7 (C-1'), 115.0 (m_c, C-8), 123.2 (q, $^1J_{11,F}$ = 271.7 Hz, C-11), 127.7 (t, $^1J_{3,D}$ = 22.7 Hz, C-3), 133.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.3 Hz, C-9), 142.0 (C-2), 142.1 (C-2'), 159.7 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{20}H_{22}DF_6O^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 394.1710; gefunden: 394.1706.
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3395 (w), 3078 (w), 2929 (w), 2873 (w), 2326 (w), 2121 (w), 1856 (w), 1611 (w), 1462 (m), 1371 (s), 1274 (s), 1171 (s), 1127 (s), 1034 (m), 990 (m), 914 (m), 870 (m), 700 (m) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 5.41 ppm) mit H-4 (δ = 2.36 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$), d_1 = 35 s] ermittelt.

6.4.2.30 (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216i)

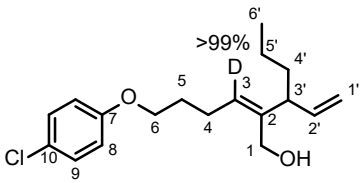


216i
$C_{18}H_{25}ClO_2$
Mw = 308.85 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-chlorphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**193**, 101 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216i**1,4-Dien **216i'** = 0:79:21). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216i** (53 mg, 0.17 mmol, 57%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cylcohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.36 (m, 3H, H-5', –OH), 1.39–1.55 (m, 2H, H-4'), 1.86 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 3.93 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.07 (dd, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, $^3J_{1A,OH}$ = 4.3 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (dd, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, $^3J_{1B,OH}$ = 4.1 Hz, 1H, H-1_B), 4.97–5.06 (m, 2H, H-1'), 5.38 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.6 Hz, 1H, H-3), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.81 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$= 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.2 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 67.3 (C-6), 114.5 (C-1'), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 128.3 (C-3), 129.5 (C-9), 142.0 (C-2), 142.2 (C-2'), 157.6 (C-7) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{18}H_{24}{}^{35}ClO^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 291.1510, gefunden: 291.1505.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3378 (w), 3078 (w), 2926 (m), 2866 (m), 2298 (w), 2092 (w), 1869 (w), 1595 (w), 1490 (s), 1390 (w), 1283 (m), 1240 (s), 1168 (m), 1092 (m), 1002 (s), 911 (m), 821 (s), 742 (w), 664 (m) cm^{-1}.

6.4.2.31 (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-3-d-1-ol (216i-d_1)



216i-d_1
$C_{18}H_{24}DClO_2$
Mw = 309.85 g/mol

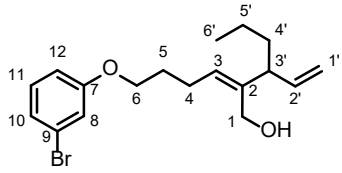
Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-chlorphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**193**, 102 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar D_2-Atmosphäre gerührt (91% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216i**-d_1/1,4-Dien Isomer **216i'**-d_1 = 0:78:22). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL)

aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216i**-d_1 (52 mg, 0.17 mmol, 56%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.36 (m, 3H, H-5', –OH), 1.39–1.55 (m, 2H, H-4'), 1.86 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 3.93 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.07 (dd, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, $^3J_{1A,OH}$ = 4.3 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (dd, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, $^3J_{1B,OH}$ = 4.1 Hz, 1H, H-1_B), 4.97–5.06 (m, 2H, H-1'), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.81 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$= 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm
^{2}H-NMR (107 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.43 (s, 1D, D-3) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.1 (C-4), 29.2 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 67.3 (C-6), 114.5 (C-1'), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 127.9 (t, $^1J_{3,D}$ = 23.1 Hz, C-3), 129.5 (C-9), 141.9 (C-2), 142.2 (C-2'), 157.6 (C-7) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{18}H_{25}D^{35}ClO_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 310.1679, gefunden: 310.1678.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3405 (w), 3074 (w), 2925 (m), 2868 (m), 2223 (w), 2083 (w), 1868 (w), 1734 (w), 1632 (w), 1595 (w), 1490 (s), 1389 (w), 1283 (m), 1240 (s), 1169 (m), 1092 (m), 1002 (m), 911 (m), 821 (s), 747 (w), 663 (m) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 5.41 ppm) mit H-2' (δ = 5.72 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$), d_1 = 25 s] ermittelt.

6.4.2.32 (*Z*)-6-(3-Bromphenoxy)-2-(hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (216j)



216j
$C_{18}H_{25}BrO_2$
Mw =353.30 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3-Bromphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**194**, 115 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **216j**/1,4-Dien Isomere = 0:78:22). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 2 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216j** (68 mg, 0.19 mmol, 64%) als farbloses Öl.

R_f = 0.30 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.19–1.37 (m, 3H, H-5', –

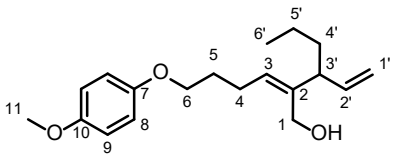
OH), 1.39–1.56 (m, 2H, H-4'), 1.86 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 3.95 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.5 Hz, 2H, H-6), 4.07 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.9 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.9 Hz, 1H, H-1_B), 4.97–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.39 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.82 (m_c, 1H, H-12), 7.03–7.08 (m, 2H, H-8, H-10), 7.13 (m_c, 1H, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.2 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 67.3 (C-6), 113.7 (C-12), 114.6 (C-1'), 117.9 (C-8), 123.0 (C-9), 123.9 (C-10), 128.3 (C-3), 130.7 (C-11), 142.0 (C-2), 142.2 (C-2'), 159.8 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{24}{}^{79}BrO^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 335.1005, gefunden: 335.1005.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3393 (w), 3072 (w), 2925 (m), 2868 (m), 2340 (w), 2117 (w), 1914 (w), 1828 (w), 1704 (w), 1632 (w), 1588 (s), 1465 (s), 1424 (m), 1388 (m), 1282 (m), 1242 (s), 1157 (w), 992 (s), 911 (m), 859 (m), 764 (s), 679 (s) cm^{-1}.

6.4.2.33 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-en-1-ol (216k)



216k
$C_{19}H_{28}O_3$
Mw w= 304.43 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**195**, 100 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (94% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216k**/1,4-Dien **216k'** = 4:76:20). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 9:1) lieferte **216k** (62 mg, 0.20 mmol, 68%) als farbloses Öl.

R_f = 0.27 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6'), 1.20–1.38 (m, 2H, H-5'), 1.38–1.56 (m, 3H, H-4', –OH), 1.84 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 3.76 (s, 3H, H-11), 3.93 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.07 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_A), 1.14 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_B), 4.94–5.07 (m, 2H, H-1'), 5.38 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.73 (m_c, 1H, H-2'), 6.83 (s, 4H, H-8, H-9) ppm.

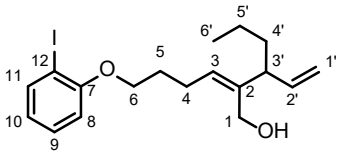
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.3 (C-5), 35.2 (C-4'), 49.4 (C-3'), 55.9 (C-11), 59.7 (C-1), 67.6 (C-6), 114.4 (C-1'), 114.9 (C-8*), 115.7 (C-9*), 128.5 (C-3), 141.9 (C-2), 142.3 (C-2'),153.1 (C-7), 154.0 (C-10) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{27}O_2^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 278.2006, gefunden: 278.2003.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3071 (w), 2928 (m), 2868 (m), 2338 (w), 2119 (w), 2061 (w), 1843 (w), 1632 (w),

1505 (s), 1465 (m), 1390 (w), 1287 (w), 1226 (s), 1106 (w), 1036 (m), 997 (m), 910 (m), 822 (m), 738 (m) cm^{-1}.

6.4.2.34 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-6-(2-iodphenoxy)hex-2-en-1-ol (216l)



216l
$C_{18}H_{25}IO_2$
Mw = 400.30 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(2-iodphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**196**, 129 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (97% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216l**/1,4-Dien-Isomere = 0:73:27). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 9:1) lieferte **216l** (62 mg, 0.15 mmol, 51%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.32 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

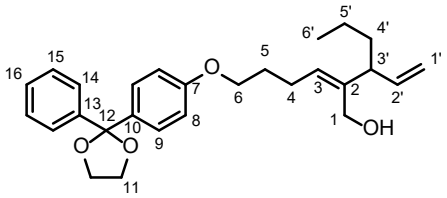
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6'), 1.15–1.38 (m, 3H, H-5', –OH), 1.40–1.57 (m, 2H, H-4'), 1.92 (m_c, 2H, H-5), 2.42 (m_c, 2H, H-4), 2.82 (m_c, 1H, H-3'), 4.02 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.0 Hz, 2H, H-6), 4.07 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 11.6 Hz, 1H, H-1_A), 4.14 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 11.6 Hz, 1H, H-1_B), 4.94–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.41 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.7 Hz, 1H, H-3), 5.74 (m_c, 1H, H-2'), 6.70 (m_c, 1H, H-10), 6.78 (dd, $^3J_{8,9}$ = 8.3 Hz, $^4J_{8,10}$ = 1.3 Hz, 1H, H-8), 7.27 (m_c, 1H, H-9), 7.77 (dd, $^3J_{11,10}$ = 7.9 Hz, $^4J_{11,9}$ = 1.6 Hz, 1H, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.4 (C-4), 29.5 (C-5), 35.2 (C-4'), 49.2 (C-3'), 59.8 (C-1), 68.2 (C-6), 86.8 (C-12), 112.2 (C-8), 114.4 (C-1'), 122.6 (C-10), 128.3 (C-3), 129.6 (C-9), 139.6 (C-11), 142.0 (C-2), 142.3 (C-2'), 157.6 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{24}IO^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 383.0866, gefunden: 383.0863.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3566 (w), 3392 (w), 3377 (w), 3067 (w), 2925 (m), 2868 (m), 2319 (w), 2228 (w), 2090 (w), 1891 (w), 1632 (w), 1580 (m), 1461 (s), 1386 (m), 1273 (m), 1244 (s), 1161 (w), 1120 (m), 1014 (s), 910 (m), 843 (w), 744 (s), 705 (w) cm^{-1}.

6.4.2.35 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-6-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (216m)



216m
$C_{27}H_{34}O_4$
Mw = 422.57g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldimethyl((6-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)silan (**182**, 136 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (88% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216m**/1,4-Dien Isomere = 0:75:25). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 5:1→3:1→1:1) lieferte **216m** (51 mg, 0.12 mmol, 41%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.16 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

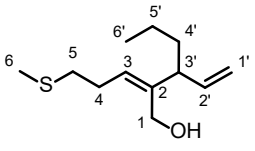
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.6 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.37 (m, 3H, H-5', –OH), 1.38–1.54 (m, 2H, H-4'), 1.85 (m_c, 2H, H-5), 2.32 (m_c, 2H, H-4), 2.79 (m_c, 1H, H-3'), 3.95 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.00–4.18 (m, 6H, H-1, H-11), 4.96–5.07 (m, 2H, H-1'), 5.41 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 6.83 (m_c, 2H, H-8), 7.27–7.35 (m, 3H, H-15, H-16), 7.39 (m_c, 2H, H-9), 7.47–7.53 (m, 2H, H-14) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.8 (C-5'), 24.2 (C-4), 29.2 (C-5), 35.1 (C-4'), 49.3 (C-3'), 59.7 (C-1), 65.0 (C-11), 66.9 (C-6), 109.5 (C-12), 114.2 (C-8), 114.5 (C-1'), 126.4 (C-14), 127.8 (C-9), 128.1 (C-16), 128.2 (C-15), 128.4 (C-3), 134.4 (C-10), 141.9 (C-2), 142.2 (C-2'), 142.3 (C-13), 158.8 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{35}O_4^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 423.2530, gefunden: 423.2524.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3400 (w), 3061 (w), 2952 (m), 2871 (m), 2319 (w), 2088 (w), 1884 (w), 1607 (m), 1509 (m), 1468 (w), 1300 (w), 1242 (s), 1170 (s), 1074 (s), 990 (s), 944 (m), 829 (s), 747 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.2.36 (*Z*)-2-(3-(Methylthio)propyliden)-3-vinylhexan-1-ol (216n)



216n
$C_{12}H_{22}OS$
Mw = 214.37 g/mol

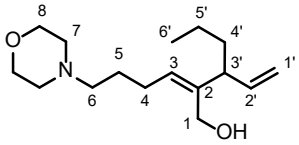
Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldimethyl((5-(methylthio)pent-2-in-1-yl)oxy)silan (**189**, 78 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Verhältnis der

Isomere konnte aufgrund von Überlagerung der Signale in der GC nicht bestimmt werden). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch präparative DC (SiO_2, 2 x Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte **216n** (28 mg, 0.13 mmol, 44%) als farbloses Öl.

R_f = 0.25 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.18–1.60 (m, 4H, H-4', H-5'), 1.68 (t, $^3J_{OH,1}$ = 6.0 Hz, 1H, –OH), 2.12 (s, 3H, H-6), 2.40–1.48 (m, 2H, H-4), 2.52–2.59 (m, 2H, H-5), 2.82 (m_c, 1H, H-3'), 4.06 (dd, $^2J_{1A,1B}$ = 11.8 Hz, $^3J_{1A,OH}$ = 5.9 Hz, 1H, H-1_A), (dd, $^2J_{1B,1A}$ = 11.8 Hz, $^3J_{1B,OH}$ = 5.9 Hz, 1H, H-1_B), 4.97–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.35 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.73 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ = 14.2 (C-6'), 15.9 (C-6), 21.0 (C-5'), 28.1 (C-4), 34.6 (C-5), 35.5 (C-4'), 49.7 (C-3'), 59.4 (C-1), 114.3 (C-1'), 127.4 (C-3), 142.5 (C-2'), 143.1 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{23}OS^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 215.1464, gefunden: 215.1463.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3379 (m), 3074 (w), 2919 (m), 2868 (m), 2352 (w), 2121 (w), 2107 (w), 1825 (w), 1717 (w), 1633 (w), 1422 (m), 1376 (m), 1279 (m), 1221 (w), 1102 (w), 993 (s), 910 (s), 741 (w), 681 (w) cm^{-1}.

6.4.2.37 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-6-morpholinhex-2-en-1-ol (216o)



216o
$C_{16}H_{29}NO_2$
Mw = 267.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus 4-(6-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)hex-4-in-1-yl)morpholin (**190**, 89 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (93% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216o**/1,4-Dien **216o'** = 5:85:10). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 12 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte **216o** (51 mg, 0.19 mmol, 63%) als farbloses Öl.

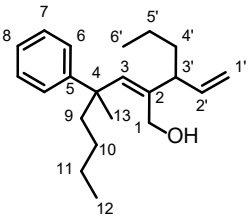
R_f = 0.37 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.13–1.35 (m, 3H, H-5', –OH), 1.37–1.58 (m, 2H, H-4'), 1.60–1.74 (m, 2H, H-5), 2.25 (m_c, 2H, H-4), 2.30–2.48 (m, 6H, H-6, H-7), 2.73 (m_c, 1H, H-3'), 3.72 (t, $^3J_{8,7}$ = 4.9 Hz, 4H, H-8), 4.01 (m_c, 2H, H-1), 4.92–5.04 (m, 2H, H-1'), 5.22 (t, $^3J_{3,4}$ = 8.0 Hz, 1H, H-3), 5.73 (m_c, 1H, H-2') ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-6'), 20.9 (C-5'), 24.0 (C-5), 24.3 (C-4), 35.0 (C-4'), 50.9 (C-3'), 53.4 (C-7), 55.9 (C-6), 59.2 (C-1), 66.4 (C-8), 114.2 (C-1'), 128.1 (C-3), 141.9 (C-2'), 143.4 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{28}NO^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 250.2165, gefunden: 250.2157.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3397 (w), 3074 (w), 2926 (m), 2860 (m), 2811 (m), 2336 (w), 2213 (w), 2111 (w), 1715 (w), 1633 (w), 1458 (m), 1357 (w), 1301 (m), 1268 (m), 1224 (w), 1115 (s), 1070 (m), 1099 (m), 910 (m), 862 (m), 762 (w), 734 (m) cm^{-1}.

6.4.2.38 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-4-methyl-4-phenyloct-2-en-1-ol (216p)



216p
$C_{21}H_{32}O$
Mw = 300.49 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldimethyl((4-methyl-4-phenyloct-2-in-1-yl)oxy)silan (**183**, 99 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (86% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216p**/1,4-Dien Isomere = 40:59:1). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216p** als Diastereomerengemisch (31 mg, 0.10 mmol, 34%) als farbloses Öl.

R_f = 0.69 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

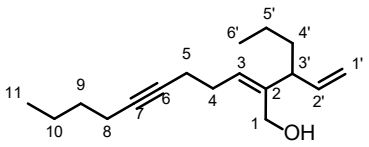
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.51–0.63 (m, 1H, –OH), 0.83 (m_c, 3H, H-12), 0.93 (m_c, 3H, H-6'), 0.96–1.12 (m, 1H, H-10$_A$) 1.12–1.28 (m, 3H, H-10$_B$, H-11), 1.28–1.40 (m, 2H, H-5'), 1.42–1.59 (m, 5H, H-4', H-13), 1.61–1.79 (m, 2H, H-9), 2.80 (m_c, 1H, H-3'), 3.60 (m_c, 2H, H-1), 4.93–5.10 (m, 2H, H-1'), 5.67–5.82 (m, 2H, H-2', H-3), 7.14–7.21 (m, 1H, H-8), 7.27–7.37 (m, 4H, H-6, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.3 (C-6'**), 14.4 (C-12**), 21.0 (C-5'), 21.0 (C-5'), 23.5 (C-11), 23.5 (C-11), 26.8 (C-10), 26.8 (C-10), 27.4 (C-13), 27.7 (C-13), 35.9 (C-4'), 35.9 (C-4'), 43.0 (C-4), 46.0 (C-9), 46.3 (C-9), 48.9 (C-3'), 49.1 (C-3'), 60.4 (C-1), 60.5 (C-1), 114.2 (C-1'), 114.3 (C-1'), 125.9 (C-8), 126.0 (C-8), 126.8 (C-6*), 126.9 (C-6*), 128.4 (C-7*), 128.4 (C-7*), 139.2 (C-3), 139.4 (C-3), 141.4 (C-2), 141.5 (C-2), 142.8 (C-2'), 142.9 (C-2'), 150.4 (C-5), 150.5 (C-5) ppm.

Aufgrund des vorliegen Diastereomerengemisches liegt ein doppelter Signalsatz im ^{13}C-NMR-Spektrum vor. Die einzelnen Signale konnten keinem spezifischen Diastereomer zugeordnet werden.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{31}^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 283.2420, gefunden: 283.2423.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3568 (w), 3057 (w), 2928 (m), 2862 (m), 2355 (w), 2108 (w), 1672 (w), 1632 (w), 1599 (w), 1460 (m), 1376 (m), 1255 (w), 1156 (w), 1009 (m), 964 (m), 909 (m), 855 (w), 765 (m), 699 (s) cm^{-1}.

6.4.2.39 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)undec-2-en-6-in-1-ol (216q)

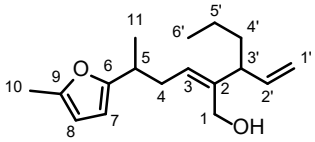


216q
$C_{17}H_{28}O$
Mw = 248.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldimethyl(undeca-2,6-diin-1-yloxy)silan (**185**, 82 mg, 0.29 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt (85% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216q**/1,4-Dien **216q'** = 4:74:22). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 6 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **216q** (37 mg, 0.15 mmol, 50%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.50 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87–0.93 (m, 6H, H-6', H-11), 1.24–1.57 (m, 9H, H-4', H-5', H-9, H-10, –OH), 2.13 (m_c, 2H, H-8), 2.22–2.35 (m, 4H, H-4, H-5), 2.81 (m_c, 1H, H-3'), 4.05 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1$_A$), 4.12 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1$_B$), 4.95–5.09 (m, 2H, H-1'), 5.38 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.74 (m_c, 1H, H-2') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (C-6'*), 14.2 (C-11*), 18.5 (C-8), 19.4 (C-5), 20.7 (C-5'), 22.1 (C-10), 27.5 (C-4), 31.3 (C-9), 35.1 (C-4'), 49.6 (C-3'), 59.5 (C-1), 80.0 (C-6), 81.4 (C-7), 114.5 (C-1'), 128.2 (C-3), 142.2 (C-2*), 142.4 (C-2'*) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{17}H_{29}O^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 249.2213, gefunden: 249.2214.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2249 (w), 3075 (w), 2927 (s), 2861 (m), 2135 (w), 1821 (w), 1711 (w), 1633 (w), 1461 (m), 1378 (w), 1330 (w), 1252 (w), 993 (s), 911 (s), 871 (m), 824 (s), 773 (m), 668 (m) cm^{-1}.

6.4.2.40 (*Z*)-2-(Hex-1-en-3-yl)-5-(5-methylfuran-2-yl)hex-2-en-1-ol (216r)



216r
$C_{17}H_{26}O_2$
Mw = 262.39 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyldimethyl((5-(5-methylfuran-2-yl)hex-2-in-1-yl)oxy)silan (**188**, 88 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (90% Umsatz). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **216r** als Diastereomerengemisch (44 mg, 0.17 mmol, 57%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.46 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.87 (m_c, 3H, H-6'), 0.97 (s, 1H, –OH), 1.15–1.30 (m, 5H, H-5', H-11), 1.44 (m_c, 2H, H-4'), 2.24 (s, 3H, H-10), 2.29–2.40 (m, 1H, H-4_A), 2.41–2.52 (m, 1H, H-4_B), 2.74–2.82 (m, 1H, H-3'), 2.82–2.91 (m, 1H, H-5), 3.92–4.12 (m, 2H, H-1), 4.92–5.06 (m, 2H, H-1'), 5.35 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.6 Hz, 1H, H-3), 5.71 (m_c, 1H, H-2'), 5.83 (s, 2H, H-7, H-8) ppm.

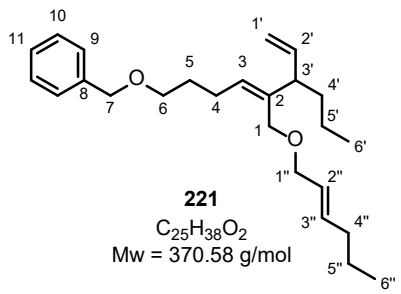
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (C-10), 14.3 (C-6'), 18.9 (C-11), 18.9 (C-11), 20.8 (C-5'), 33.9 (C-5), 34.3 (C-4), 34.3 (C-4), 35.3 (C-4'), 49.2 (C-3'), 49.3 (C-3'), 59.8 (C-1), 59.9 (C-1), 104.8 (C-7), 105.9 (C-8), 114.3 (C-1'), 127.3 (C-3), 127.4 (C-3), 142.1 (C-2), 142.5 (C-2'), 142.5 (C-2'), 150.5 (C-9), 158.2 (C-6) ppm.

Aufgrund des vorliegen Diastereomerengemisches liegt ein doppelter Signalsatz im ^{13}C-NMR-Spektrum vor. Die einzelnen Signale konnten keinem spezifischen Diastereomer zugeordnet werden.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{25}O^+$ [$(M–OH)^+$] berechnet: 245.1900, gefunden: 2245.1901.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3386 (w), 3075 (w), 2957 (m), 2870 (m), 2354 (w), 2115 (w), 1901 (w), 1633 (w), 1563 (w), 1454 (w), 1377 (w), 1219 (m), 1180 (w), 996 (s), 910 (s), 777 (s), 680 (w) cm^{-1}.

6.4.2.41 ((((*Z*)-5-((((*E*)-Hex-2-en-1-yl)oxy)methyl)-6-vinylnon-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (221)



Dargestellt nach **AAV11** aus 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (**77b**, 61 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **221** (*r.r* = 92:8, 39 mg, 0.11 mmol, 37%) als farbloses Öl.

R_f = 0.36 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether).

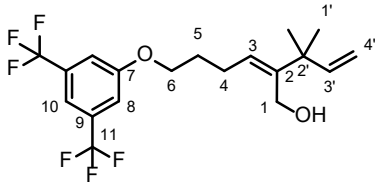
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85–0.94 (m, 6H, H-6', H-6''), 1.17–1.53 (m, 6H, H-4', H-5', H-5''), 1.68 (m_c, 2H, H-5), 2.01 (m_c, 2H, H-4''), 2.29 (m_c, 2H, H-4), 2.77 (m_c, 1H, H-3'), 3.46 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 3.80–4.04 (m, 4H, H-1, H-1''), 4.49 (s, 2H, H-7), 4.91–5.02 (m, 2H, H-1'), 5.39 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.4 Hz, 1H, H-3), 5.48–5.59 (m, 1H, H-2''), 5.60–5.74 (m, 2H, H-2', H-3''), 7.26–7.39 (m, 5H, H-9, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (C-6'*), 14.2 (C-6''*), 20.8 (C-5'), 22.4 (C-5''), 24.5 (C-4), 30.1 (C-5), 34.5 (C-4''), 35.4 (C-4'), 48.6 (C-3'), 66.2 (C-1), 69.8 (C-6), 70.2 (C-1''), 73.0 (C-7), 114.0 (C-1'), 126.9 (C-2''), 127.6 (C-11), 127.7 (C-9), 128.5 (C-10), 129.2 (C-3), 134.5 (C-3''), 138.8 (C-8), 138.9 (C-2), 142.3 (C-2') ppm.

HRMS (APCI) für $C_{25}H_{38}O_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 371.2945, gefunden: 371.2945.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926 (m), 2857 (m), 2332 (w), 1863 (w), 1732 (w), 1633 (w), 1453 (w), 1361 (w), 1305 (w), 1258 (w), 1205 (w), 1100 (s), 1069 (s), 968 (m), 908 (m), 817 (w), 733 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.2.42 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)-2-(2-methylbut-3-en-2-yl)hex-2-en-1-ol (225a)

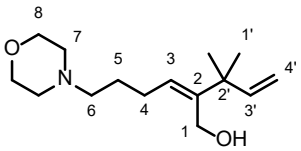


Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)-phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**192**, 132 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1-Chlor-3-methylbut-2-en (63 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **225a**/1,4-Dien Isomere = 38:42:20). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL)

aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 9:1) lieferte **225a** (γ/α = 81:19, 50 mg, 0.12 mmol, 41%) als farbloses Öl.

R_f = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (s, 6H, H-1'), 1.55 (s, 1H, –OH), 1.94 (m_c, 2H, H-5), 2.39 (m_c, 2H, H-4), 4.06 (t, $^3J_{6,5}$ = 4.6 Hz, 2H, H-6), 4.12 (s, 2H, H-1), 4.96–5.06 (m, 2H, H-4'), 5.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.81 (dd, $^3J_{3',4A'}$ = 17.7 Hz, $^3J_{3',4B'}$ = 10.3 Hz, 1H, H-3'), 7.29 (s, 2H, H-8), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.7 (C-4), 26.4 (C-1'), 29.2 (C-5), 42.4 (C-2'), 58.5 (C-1), 68.2 (C-6), 111.8 (C-4'), 114–114.5 (m, C-10), 114.9 (C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 278.2 Hz, C-11), 127.6 (C-3), 132.9 (q, $^1J_{10,F}$ = 33.0 Hz, C-9), 145.9 (C-2), 147.2 (C-3'), 159.6 (C-7) ppm
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{19}H_{23}F_6O_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 397.1597, gefunden: 397.1596.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3405 (w), 3082 (w), 2934 (w), 2326 (w), 2125 (w), 1863 (w), 1611 (w), 1462 (m), 1371 (m), 1274 (s), 1171 (m), 1127 (s), 1035 (m), 1002 (m), 915 (m), 869 (m), 700 (m) cm^{-1}.

6.4.2.43 (*Z*)-2-(2-Methylbut-3-en-2-yl)-6-morpholinhex-2-en-1-ol (225b)



225b
$C_{15}H_{27}NO_2$
Mw = 253.39 g/mol

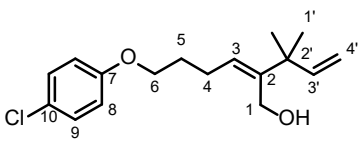
Dargestellt nach **AAV11** aus 4-(6-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)hex-4-in-1-yl)morpholin (**190**, 89 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und 1-Chlor-3-methylbut-2-en (63 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **225b**/1,4-Dien-Isomere = 38:48:14). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1) lieferte **225b** (31 mg, 0.12 mmol, 41%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.17 (s, 6H, H-1'), 1.69 (m_c, 2H, H-5), 2.25 (m_c, 2H, H-4), 2.28–2.44 (m, 6H, H-6, H-7), 3.71 (t, $^3J_{8,7}$ = 4.6 Hz, 4H, H-8), 4.03 (s, 2H, H-1), 4.93–4.99 (m, 2H, H-4'), 5.33 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.8 Hz, 1H, H-3), 5.80 (m_c, 1H, H-3') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9 (C-5), 24.6 (C-4), 26.5 (C-1'), 42.6 (C-2'), 53.4 (C-7), 55.9 (C-6), 58.1 (C-1), 66.4 (C-8), 111.3 (C-4'), 126.4 (C-3), 147.2 (C-3'), 147.4 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{28}NO_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 254.2115, gefunden: 254.2107.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3227 (w), 3080 (w), 2985 (m), 2862 (m), 2812 (m), 2316 (w), 2202 (w), 2110 (w), 1968 (w), 1718 (w), 1633 (w), 1459 (m), 1358 (w), 1301 (m), 1269 (m), 1115 (s), 1070 (w), 1002 (m), 910 (m), 863 (m), 808 (w), 731 (m), 696 (w) cm^{-1}.

6.4.2.44 (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)-2-(2-methylbut-3-en-2-yl)hex-2-en-1-ol (225c)



225c
$C_{17}H_{23}ClO_2$
Mw = 294.82 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-chlorphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**193**, 102 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1-Chlor-3-methylbut-2-en (63 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **225c**/1-4-Dien Isomere = 43:38:19. Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **225c** (γ/α = 80:20, 36 mg, 0.12 mmol, 41%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.19 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

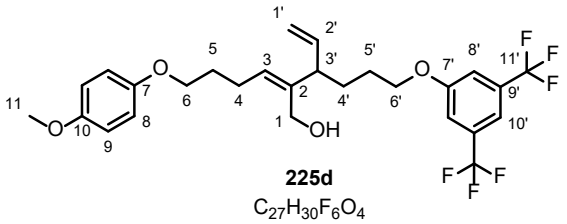
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.17 (s, 6H, H-1'), 1.88 (m_c, 2H, H-5), 2.36 (m_c, 2H, H-4), 3.95 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.10 (s, 2H, H-1), 4.93 – 5.06 (m, 2H, H-4'), 5.54 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.80 (m_c, 1H, H-3'), 6.81 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.5 Hz, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.6 (C-4), 26.5 (C-1'), 29.2 (C-5), 42.4 (C-2'), 58.5 (C-1), 67.5 (C-6), 111.7 (C-4'), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 127.8 (C-3), 129.5 (C-9), 145.8 (C-2), 147.3 (C-3'), 157.5 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{24}{}^{35}ClO_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 295.1459, gefunden: 295.1463

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3398 (w), 2926 (m), 2870 (m), 2310 (w), 2127 (w), 2088 (w), 1868 (w), 1733 (w), 1595 (m), 1490 (s), 1389 (m), 1283 (m), 1240 (s), 1168 (m), 1092 (m), 1039 (m), 1002 (s), 912 (m), 821 (s), 732 (m), 665 (m) cm^{-1}.

6.4.2.45 (*Z*)-2-(6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-1-en-3-yl)-6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-en-1-ol (225d)



225d
$C_{27}H_{30}F_6O_4$
Mw = 532.52 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**195**, 100 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-1-((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-3,5-bis(trifluor-methyl)-benzol (**S1**, 209 mg, 0.600 mmol, 1.00+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde für 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (57% Umsatz). Das erhaltene Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 8 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **225d** (45 mg, 84 µmol, 28%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.40 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.49 (s, 1H, –OH), 1.61–1.93 (m, 6H, H-4', H-5, H-5'), 2.36 (m_c, 2H, H-4), 2.87 (m_c, 1H, H-3'), 3.75 (s, 3H, H-11), 3.94 (t, $^3J_{6',5'}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 3.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6'), 4.09 (d, $^2J_{1A,1B}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1$_A$), 4.15 (d, $^3J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1$_B$), 5.03–5.12 (m, 2H, H-1'), 5.42 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.75 (m_c, 1H, H-2'), 6.82 (m_c, 4H, H-8, H-9), 7.28 (s, 2H, H-8'), 7.44 (s, 1H, H-10') ppm.

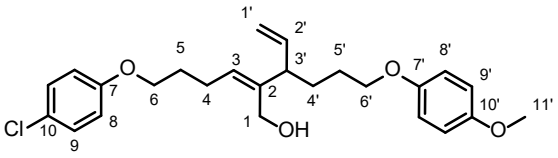
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.2 (C-4), 27.2 (C-5'), 29.2 (C-4'*), 29.2 (C-5*), 49.3 (C-3'), 55.8 (C-11), 59.5 (C-1), 67.5 (C-6), 68.9 (C-6'), 114.2 (C-10'), 114.8 (C-8**), 114.9 (C-8'), 115.2 (C-1'), 115.6 (C-9**), 123.4 (q, $^1J_{11',F}$ = 276.0 Hz, C-11'), 129.0 (C-3), 132.9 (q, $^2J_{9',F}$ = 33.2 Hz, C-9'), 141.4 (C-2), 141.5 (C-2'), 153.0 (C-7), 154.1 (C-10), 159.8 (C-7') ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{31}F_6O_4^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 533.2121, gefunden: 533.2104.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3427 (w), 3071 (w), 2935 (w), 2131 (w), 1848 (w), 187 (s), 1611 (w), 1506 (m), 1463 (m), 1379 (m), 1275 (s), 1228 (m), 1171 (s), 1127 (s), 1032 (m), 916 (m), 870 (m), 823 (m), 727 (m), 700 (m) cm^{-1}.

6.4.2.46 (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)-2-(6-(4-methoxyphenoxy)hex-1-en-3-yl)hex-2-en-1-ol (225e)

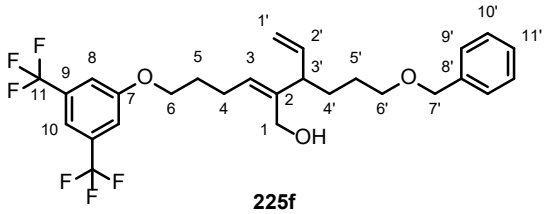


225e
$C_{25}H_{31}ClO_4$
Mw = 430.97 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-chlorphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**193**, 102 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*Z*)-1-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-4-methoxybenzol (**S6**, 0.14 g, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde für 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (89% Umsatz). Das erhaltene Rohprodukt in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 4 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **225e** (80 mg, 0.19 mmol, 62%) als farbloses Öl.

R_f = 0.37 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.42 (s, 1H, –OH), 1.58–1.82 (m, 4H, H-4', H-5'), 1.87 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 2.85 (m_c, 1H, H-3'), 3.76 (s, 3H, H-11'), 3.90 (t, $^3J_{6',5'}$ =5.7 Hz, 2H, H-6'), 3.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.09 (d, $^3J_{1A,1B}$ = 11.7 Hz, 1H, H-1_A), 4.15 (d, $^3J_{1B,1A}$ = 11.7 Hz, 1H, H-1_B), 5.01–5.10 (m, 2H, H-1'), 5.42 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.4 Hz, 1H, H-3), 5.74 (m_c, 1H, H-2'), 6.78–6.86 (m, 6H, H-8, H-8', H-9'), 7.20 (m_c, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.2 (C-4), 27.5 (C-5'), 29.1 (C-4'*), 29.2 (C-5*), 49.4 (C-3'), 55.9 (C-11'), 59.5 (C-1), 67.3 (C-6), 68.6 (C-6'), 114.8 (C-8'**), 115.0 (C-1'), 115.5 (C-9'**), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 128.9 (C-3), 129.5 (C-9), 141.5 (C-2), 141.7 (C-2'), 153.3 (C-7'), 153.9 (C-10'), 157.5 (C-7) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{25}H_{32}ClO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 431.1984, gefunden: 431.1973.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3432 (w), 3070 (w), 2932 (m), 2867 (m), 2059 (w), 1845 (w), 1632 (w9, 1594 (w), 1505 (s), 1390 (w), 1287 (w), 1226 (s), 1169 (m), 1091 (w), 1035 (m), 1002 (m), 913 (m), 821 (w), 742 (m), 664 (m) cm^{-1}.

6.4.2.47 (*Z*)-2-(6-(Benzyloxy)hex-1-en-3-yl)-6-(3,5-bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (225f)



225f
$C_{27}H_{30}F_6O_3$
Mw = 516.52 g/mol

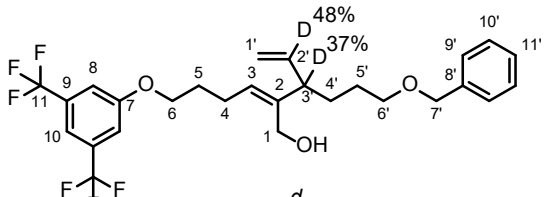
Dargestellt aus *Z*-Allylchlorid *Z*-**80b**:
Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**192**, 132 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*Z*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (*Z*-**80b**, 135 mg, 0.600 mmol, 1.00+0.500+0.500 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **225f**/1,4-Dien **225f'** = 0:88:12). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **225f** (99 mg, 0.19 mmol, 64%) als farbloses Öl.

Dargestellt aus *E*-Allylchlorid *E*-**80b**:
Dargestellt nach **AAV11** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**192**, 132 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (*E*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (*E*-**80b**, 135 mg, 0.600 mmol, 1.00+0.500+0.500 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde 66 h bei 10 bar H_2 gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **225f**/1,4-Dien **225f'** = 0:84:16). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **225f** (105 mg, 0.20 mmol, 68%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.48 (s, 1H, –OH), 1.52–1.70 (m, 4H, H-4', H-5'), 1.91 (m_c, 2H, H-5), 2.35 (m_c, 2H, H-4), 2.81 (m_c, 1H, H-3'), 3.47 (m_c, 2H, H-6'), 4.00–4.10 (m, 3H, H-1_A, H-6), 4.13 (d, $^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1_B), 4.49 (s, 2H, H-7'), 4.98–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.40 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3) 5.72 (m_c, 1H, H-2'), 7.26–7.30 (m, 3H, H-8, H-11'), 7.30–7.36 (m, 4H, H-9', H-10'), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.2 (C-4), 27.8 (C-5'*), 29.2 (C-5*), 29.4 (C-4'*), 49.4 (C-3'), 59.5 (C-1), 68.1 (C-6), 70.4 (C-6'), 73.1 (C-7'), 114–114.4 (m, C-10), 114.9 (C-1'), 114.9 (m, C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.4 Hz, C-11), 127.7 (C-11'), 127.8 (C-9'), 128.5 (C-10'), 128.6 (C-3), 132.9 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.2 Hz, C-9), 138.4 (C-8'), 141.8 (C-2), 141.8 (C-2'), 159.7 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{31}F_6O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 517.2172, gefunden: 517.2158.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3066 (w), 2935 (w), 2869 (w), 2860 (w), 264 (w), 2329 (w), 2121 (w), 1867 (w), 1611 (w), 1461 (w), 1371 (m), 1274 (s), 1171 (m), 1127 (s), 1030 (m), 913 (m), 869 (m), 729 (m), 698 (m) cm^{-1}.

6.4.2.48 (*Z*)-2-(6-(Benzyloxy)hex-1-en-3-yl-2,3-*d*$_2$)-6-(3,5-bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (225f-*d*$_2$)



225f-*d*$_2$
$C_{27}H_{28}D_2F_6O_3$
Mw = 518.54 g/mol

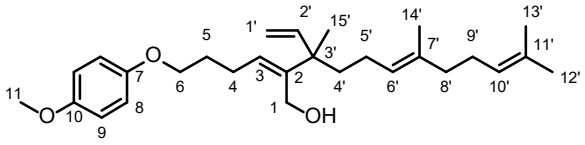
Dargestellt nach **AAV12** aus ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (**192**, 132 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.), (*E*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl-4,5-*d*$_2$)oxy)methyl)benzol (*E*-**80b**-*d*$_2$, 68 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.), (*Z*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)-benzol (*Z*-**80b**, 67 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 6.0 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 10 bar H_2 gerührt (83% Umsatz, Semihydrierung/1,4-Dien **216h**-*d*$_2$/1,4-Dien **216h'**-*d*$_2$ = 0:87:13). Das Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 3 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1→10:1→6:1) lieferte **216h**-*d*$_2$ (81 mg, 0.16 mmol, 52%) als farbloses Öl.

R$_f$ = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.48–1.70 (m, 5H, H-4', H-5'), 1.91 (m$_c$, 2H, H-5), 2.36 (m$_c$, 2H, H-4), 2.81 (m$_c$, 1H$^{\#}$, H-3'), 3.47 (m$_c$, 2H, H-6'), 4.00–4.10 (m, 3H, H-1$_A$, H-6), 4.13 ($^2J_{1B,1A}$ = 12.0 Hz, 1H, H-1$_B$), 4.49 (s, 2H, H-7'), 4.98–5.08 (m, 2H, H-1'), 5.40 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.72 (m$_c$, 1H$^{\#}$, H-2'), 7.26–7.30 (m, 3H, H-8, H-11'), 7.30–7.36 (m, 4H, H-9', H-10'), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{2}H-NMR (107 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.80 (s, 1D, D-3'), 5.77 (s, 1D, D-2') ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.2 (C-4), 27.8 (C-5'*), 29.1 (C-5*), 29.3 (C-4'*), 49.4 (C-3'), 59.5 (C-1), 68.1 (C-6), 70.3 (C-6'), 73.1 (C-7'), 114.3 (m$_c$, C-10), 114.7 (C-1'), 114.8–115.1 (m, C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.4 Hz, C-11), 127.7 (C-11'), 127.8 (C-9'), 128.5 (C-10'), 128.6 (C-3), 132.9 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.2 Hz, C-9), 138.6 (C-8'), 141.7 (C-2), 141.8 (C-2'), 159.7 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{27}H_{29}D_2F_6O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 519.2297, gefunden: 519.2278.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3233 (w), 2929 (w), 2858 (w), 2124 (w), 1865 (w), 1727 (w), 1611 (s), 1461 (m), 1371 (s), 1274 (s), 1171 (s), 1127 (s), 1030 (m), 914 (m), 869 (m), 729 (m), 698 (m) cm^{-1}.

[#] Integral der Signale von H-3' und H-2' im ^{1}H-NMR-Spektrum aufgrund der Deuteriuminkorpora-tion geringer.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3' (δ = 2.81 ppm) und H-2' (δ = 5.72 ppm) mit H-7' (δ = 4.49 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$), d_1 = 35 s] ermittelt.

6.4.2.49 (2*Z*,6*E*)-2-(4-(4-Methoxyphenoxy)butyliden)-3,3,7,11-tetramethyldodeca-6,10-dien-1-ol (225g)



225g
$C_{28}H_{42}O_3$
Mw = 426.64 g/mol

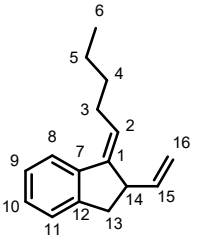
Dargestellt nach **AAV11** aus *tert*-Butyl((6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (**195**, 100 mg, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und (2*E*,6*E*)-1-Chlor-3,7,11-trimethyldodeca-2,6,10-trien (144 mg, 0.600 mmol, 1.00+0.500+ 0.500 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL). Die Reaktion wurde für 66 h bei 10 bar H_2 gerührt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in THF (6 mL) aufgenommen, TBAF-Lösung (2M in THF, 0.30 mL, 0.60 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben und 40 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1) lieferte **225g** (39 mg, 95 µmol, 32%) als farbloses Harz.

R_f = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.15 (s, 3H, H-15'), 1.41–1.65 (m, 8H, H-4', H-13', H-14'), 1.68 (s, 3H, H-12'), 1.80–2.11 (m, 8H, H-5, H-5', H-8', H-9'), 2.39 (m_c, 2H, H-4), 3.76 (s, 3H, H-11), 3.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.10 (s, 2H, H-1), 4.95–5.14 (m, 4H, H-1', H-6', H-10'), 5.51 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.5 Hz, 1H, H-3), 5.81 (dd, $^3J_{2',1'A}$ = 17.6 Hz, $^3J_{2',1'B}$ = 10.8 Hz, 1H, H-2'), 6.82 (m_c, 4H, H-8, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.1 (C-14'), 17.8 (C-13'), 23.1 (C-15'), 23.3 (C-5'), 24.7 (C-4), 25.9 (C-12'), 26.9 (C-9'), 29.3 (C-5), 38.3 (C-4'), 39.8 (C-8'), 45.6 (C-3'), 55.9 (C-11), 58.5 (C-1), 67.6 (C-6), 112.5 (C-1'), 114.8 (C-8*), 115.7 (C-9*), 124.5 (C-10'), 124.7 (C-6'), 129.1 (C-3), 131.5 (C-11'), 135.1 (C-7'), 144.6 (C-2), 146.5 (C-2'), 153.0 (C-7), 154.0 (C-10) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{41}O_2^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 409.3101, gefunden: 409.3094.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3462 (w), 2918 (m), 2342 (w), 2130 (w), 2061 (w), 1844 (w), 1719 (w), 1631 (w), 1506 (s), 1440 (m), 1377 (m), 1287 (w), 1227 (w), 1106 (m), 1039 (m), 1000 (m), 912 (m), 822

(s), 736 (m) cm^{-1}.

6.4.2.50 (*Z*)-1-Pentyliden-2-vinyl-2,3-dihydro-1*H*-inden (249)



249
$C_{16}H_{20}$
Mw = 212.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1-(2-Chlorbut-3-en-1-yl)-2-(hex-1-in-1-yl)benzol (**247**,27 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.), [SIMesCuCl] (**36**, 6.1 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) und NaO*t*Bu (43 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 40 °C bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch präparative DC (Cyclohexan) lieferte **249** (1,4-Dien **249**/(**250**+**251**) = 66:34, 49 mg, 0.23 mmol, 76%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.86 (SiO_2, Cyclohexan).

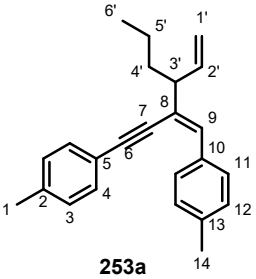
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.2 Hz, 3H, H-6), 1.21–1.62 (m, 4H, H-4, H-5), 2.42–2.54 (m, 2H, H-3), 2.80 (dd, $^2J_{13A,13B}$ = 16.0 Hz, $^3J_{13,14}$ = 6.4 Hz, 1H, H-13_A), 3.15 (dd, $^2J_{13A,13B}$ = 16.0 Hz, $^3J_{13,14}$ = 8.6 Hz, 1H, H-13_B), 3.52 (m_c, 1H, H-14), 5.04–5.15 (m, 2H, H-16), 5.46 (td, $^3J_{2,3}$ = 7.1 Hz, $^4J_{2,14}$ = 2.1 Hz, 1H, H-2), 5.82 (m_c, 1H, H-15), 7.14–7.23 (m, 3H, H-8*, H-9*, H-10*), 7.55–7.62 (m, 1H, H-11*) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6), 22.7 (C-4*), 28.5 (C-3), 32.3 (C-5*), 37.8 (C-13), 50.3 (C-14), 115.1 (C-16), 124.8 (C-8***), 125.2 (C-9***), 125.6 (C-2), 126.5 (C-10***), 127.5 (C-11***), 140.6 (C-1**), 141.6 (C-15), 142.8 (C-7**), 145.7 (C-12**) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 213.1638, gefunden: 213.1641.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3067 (w), 3016 (w), 2923 (s), 2855 (m), 1903 (w), 1701 (w), 1638 (w), 1601 (w), 1459 (m), 1376 (w), 1298 (w), 1093 (w), 991 (m), 910 (m), 844 (w), 734 (s) cm^{-1}.

6.4.2.51 (*Z*)-4,4'-(2-(Hex-1-en-3-yl)but-1-en-3-in-1,4-diyl)bis(methylbenzol) (253a)



253a
$C_{24}H_{26}$
Mw = 314.47 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus 1,4-Di-*p*-tolylbuta-1,3-diin (69 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 11 mg, 27 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.0+0.50+0.50 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL), wobei in diesem Fall das Diin zusammen mit [SIMesCuCl] (**36**) und NaO*t*Bu vorgelegt wurde. Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Enin/Dienin/Trien = 8:85:7). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **253a** (Dienin/Trien = 88:12, 68 mg, 0.22 mmol, 72%) als farbloses Harz.

R_f = 0.34 (SiO_2, *n*-Pentan).

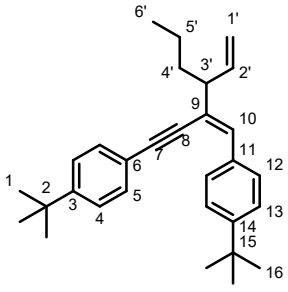
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.95 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6'), 1.30–1.47 (m, 2H, H-5'), 1.53–1.67 (m, 1H, H-4'$_A$), 1.73–1.86 (m, 1H, H-4'$_B$), 2.36 (s, 3H, H-14), 2.36 (s, 3H, H-1), 2.97 (m_c, 1H, H-3'), 5.03–5.20 (m, 2H, H-1'), 6.01 (m_c, 1H, H-2'), 6.58 (s, 1H, H-9), 7.14–7.19 (m, 4H, H-3, H-12), 7.39 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.2 Hz, 2H, H-4), 7.80 (d, $^3J_{11,12}$ = 8.0 Hz, 2H, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.6 (C-5'), 21.5 (C-1*), 21.7 (C-14*), 36.0 (C-4'), 52.7 (C-3'), 88.0 (C-7), 97.0 (C-6), 114.5 (C-1'), 120.8 (C-5), 124.2 (C-8), 128.7 (C-11), 129.0 (C-12), 129.3 (C-3), 131.5 (C-4), 134.1 (C-9), 134.3 (C-10), 137.7 (C-13), 138.5 (C-2), 141.0 (C-2') ppm.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{27}^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 315.2107, gefunden: 315.2113.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3022 (w), 2954 (m), 2865 (m), 2188 (w), 2206 (w), 1901 (w), 1636 (w), 1606 (w), 1507 (s), 1458 (m), 1417 (w), 1376 (w), 1304 (w), 1181 (m), 1105 (w), 1038 (w), 991 (m), 910 (m), 874 (m), 810 (w), 744 (w), 708 (w) cm^{-1}.

6.4.2.52 (*Z*)-4,4'-(2-(Hex-1-en-3-yl)but-1-en-3-in-1,4-diyl)bis(*tert*-butylbenzol) (253b)



253b
$C_{30}H_{38}$
Mw = 398.63 g/mol

Dargestellt nach **AAV11** aus 1,4-Bis(4-(*tert*-butyl)phenyl)buta-1,3-diin (86 mg, 0.25 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 71 mg, 0.60 mmol, 1.2+0.60+0.60 Äquiv.) mithilfe von [SIMesCuCl] (**36**, 9.0 mg, 22 µmol, 3.0+3.0+3.0 mol%) und NaO*t*Bu (58 mg, 0.60 mmol, 1.2+0.60+0.60 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (3.0+0.5+0.5 mL), wobei in diesem Fall das Diin zusammen mit [SIMesCuCl] (**36**) und NaO*t*Bu vorgelegt wurde. Die Reaktion wurde 66 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **253b** (Dienin/Trien = 84:16, 95 mg, 0.24 mmol, 79%) als farbloses Harz.

R_f = 0.32 (SiO_2, Cyclohexan).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.5 Hz, 3H, H-6'), 1.21–1.37 (m, 20 H, H-1, H-5', H-16), 1.45–1.56 (m, 1H, H-4'$_A$), 1.66–1.78 (m, 1H, H-4'$_B$), 2.89 (m_c, 1H, H-3'), 4.94–5.98 (m, 2H, H-1'), 5.93 (m_c, 1H, H-2'), 6.50 (s, 1H, H-10), 7.26–7.34 (m, 4H, H-4, H-13), 7.35–7.39 (m, 2H, H-5), 7.78 (m_c, 2H, H-12) ppm.

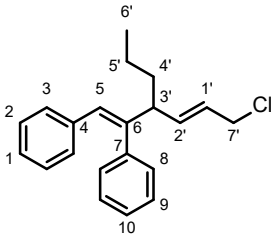
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.6 (C-5'), 31.3 (C-1*), 31.4 (C-16*), 34.8 (C-2**), 35.0 (C-15**), 35.9 (C-4'), 52.8 (C-3'), 88.0 (C-8), 97.1 (C-7), 114.4 (C-1'), 120.9 (C-6***),124.1 (C-11***) 125.2 (C-4****), 125.5 (C-13****), 128.5 (C-12), 131.4 (C-5), 133.9 (C-10), 134.2 (C-9), 141.0 (C-2'), 151.0 (C-14), 151.6 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{30}H_{39}^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 399.3046, gefunden: 399.3049.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2956 (s), 2866 (m), 2651 (w), 2374 (w), 2319 (w), 2082 (w), 1906 (w), 1738 (m),

1605 (w), 1508 (m), 1459 (m), 1408 (w), 1362 (m), 1266 (m), 1107 (m), 1017 (m), 991 (m), 911 (m), 878 (m), 831 (s), 737 (w) cm^{-1}.

6.4.2.53 ((1*Z*,4*E*)-6-Chlor-3-propylhexa-1,4-dien-1,2-diyl)dibenzol (258)



258
$C_{21}H_{23}Cl$
Mw = 310.88 g/mol

(*Z*)-(3-Vinylhex-1-en-1,2-diyl)dibenzol (**124**, 80 mg, 0.31 mmol, 1.0 Äquiv.) und (*E*)-1,4-Dichlorbut-2-en (**209**, 0.187 g, 1.50 mmol. 5.00 Äquiv.) wurden in Toluol (3 mL) gelöst. *Hoveyda-Grubbs II-Katalysator* (1.9 mg, 3.0 µmol, 1.0 mol%) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei 80 °C gerührt. *Hoveyda-Grubbs II-Katalysator* (1.9 mg, 3.0 µmol, 1.0 mol%) wurde erneut zugegeben und weitere 10 h bei 80 °C gerührt. Es wurde nochmal *Hoveyda-Grubbs II-Katalysator* (2.8 mg, 4.4 µmol, 1.5 mol%) zugegeben und für weitere 16 h bei 80 °C gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **258** (76 mg, 0.24 mmol, 81%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan).

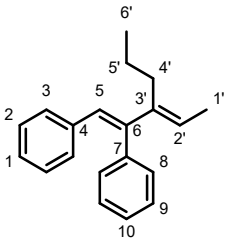
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.91 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.2 Hz, 3H, H-6'), 1.33–1.51 (m, 3H, H-4'$_A$, H-5'), 1.53–1.43 (m, 1H, H-4'$_B$), 3.11 (m_c, 1H, H-3'), 4.06 (d, $^3J_{7',1'}$ = 6.9 Hz, 2H, H-7'), 5.60–5.70 (m, 1H, H-1'), 5.72–5.81 (m, 1H, H-2'), 6.42 (s, 1H, H-5), 6.87 (m_c, 2H, H-3*), 7.02–7.14 (m, 5H, H-1*, H-2*, H-8*), 7.27–7.36 (m, 3H, H-9*, H-10*) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 20.7 (C-5'), 35.5 (C-4'), 45.4 (C-7'), 51.8 (C-3'), 126.4 (C-1'*), 126.5 (C-1*), 127.1 (C-10*), 127.4 (C-5), 128.0 (C-3**), 128.6 (C-2**), 129.2 (C-8**), 129.2 (C-9**), 137.2 (C-6*), 138.1 (C-2'), 140.6 (C-7), 144.9 (C-4*) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{23}{}^{35}Cl^+$ [$(M)^+$] berechnet: 310.1483, gefunden: 310.1477.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3021 (w), 2954 (m), 2926 (m), 2866 (w), 2691 (w), 2340 (w), 2108 (w), 1943 (w), 1878 (w), 1801 (w), 1751 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1441 (m), 1377 (w), 1250 (m), 1156 (w), 1073 (w), 1027 (w), 966 (m), 916 (m), 869 (w), 755 (m), 693 (s) cm^{-1}.

6.4.2.54 ((1*Z*,3*E*)-3-Ethylidenhex-1-en-1,2-diyl)dibenzol (262)



262
$C_{20}H_{20}$
Mw = 262.40 g/mol

(*Z*)-(3-Vinylhex-1-en-1,2-diyl)dibenzol (**124**, 26 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.), NaO*t*Bu (14 mg, 0.15 mmol, 1.5 Äquiv.), 15-Krone-5 (0.04 mL, 0.20 mmol, 2.00 Äquiv.) wurden in 1,4-Dioxan (1.0 mL) gelöst und 18 h bei 40 °C gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **262** (11 mg, 0.04 mmol, 40%) als farbloses Öl.

R_f = 0.49 (SiO_2, Cyclohexan).

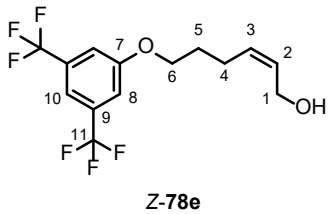
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.96 (t, $^3J_{6',5'}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6'), 1.52 (m_c, 2H, H-5'), 1.71 (d, $^3J_{1',2'}$ = 7.0 Hz, 3H, H-1'), 2.32 (m_c, 2H, H-4'), 5.41 (q, $^3J_{2',1'}$ = 7.0 Hz, 1H, H-2'), 6.62 (s, 1H, H-5), 6.82–6.89 (m, 2H, H-3), 6.99–7.14 (m, 5H, H-1, H-2, H-8), 7.19–7.39 (m, 3H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-6'), 14.4 (C-1'), 22.0 (C-5'), 29.7 (C-4'), 125.3 (C-5), 126.2 (C-1), 126.5 (C-2'), 127.0 (C-10), 127.9 (C-2), 128.5 (C-9), 129.5 (C-3), 130.2 (C-8), 137.9 (C-4), 140.5 (C-7), 143.5 (C-3'), 144.7 (C-6) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{21}^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 261.1638, gefunden: 261.1638.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3020 (w), 2955 (m), 2926 (m), 2867 (m), 2341 (w), 2105 (w), 1943 (w), 1873 (w), 1596 (m), 1491 (m), 1442 (m), 1375 (m), 1259 (w), 1070 (w), 1025 (w), 913 (w), 873 (w), 820 (w), 752 (m), 692 (s) cm^{-1}.

6.4.2.55 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-78e)



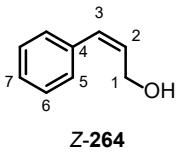
Z-**78e**
$C_{14}H_{14}F_6O_2$
Mw = 328.25 g/mol

In einem Hydriergefäß wurde [SIMesCuCl] (6.0 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) vorgelegt und in einer Glovebox (N_2) sublimiertes NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Außerhalb der Glovebox wurde 1,4-Dioxan (1.5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 10 min bei 40 °C gerührt. In einem zweiten Hydriergefäß wurde 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77e**, 98 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1.5 mL) gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Autoklav platziert und 18 h unter einer Wasserstoffatmosphäre (10 bar) bei 40 °C gerührt (Umsatz 39%). Es wurde ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (0.1 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 20 mL) und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte ein Gemisch von Allylalkohol *Z*-**78e**

/Propargylalkohol **77e** = 61:39 (72 mg, entspricht 0.09 mmol, 29% des reinen Produktes) als farbloses Öl.

R_f = 0.53 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.52 (br s, 1H, -OH), 1.91 (m_c, 2H, H-5), 2.31 (m_c, 2H, H-4), 4.04 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.21 (m_c, 2H, H-1), 5.54–5.62 (m, 1H, H-3), 5.66–5.74 (m, 1H, H-2), 7.29 (m, 2H, H-8), 7.46 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9 (C-4), 28.8 (C-5), 58.6 (C-1), 67.9 (C-6), 114.3–114.5 (m, C-10), 115.0 (m_c, C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.5 Hz, C-11), 130.0 (C-3), 131.3 (C-2), 133.0 (q, $^2J_{10,F}$ = 33.3 Hz, C-9), 159.6 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = −63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{13}F_6O^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 311.0865, gefunden: 311.0867.
Die analytischen Daten entsprechen den Daten von *Z*-**78e** in Abschnitt 6.4.3.2.6.

6.4.2.56 (*Z*)-3-Phenylprop-2-en-1-ol (*Z*-264)

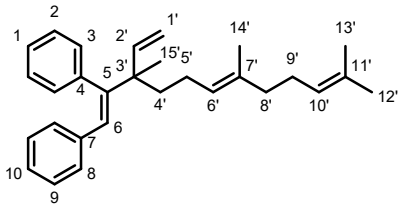


Z-**264**
$C_9H_{10}O$
Mw = 134.18 g/mol

In einem Hydriergefäß wurde [SIMesCuCl] (6.0 mg, 15 µmol, 5.0 mol%) vorgelegt und in einer Glovebox (N_2) sublimiertes NaO*t*Bu (43 mg, 0.45 mmol, 1.5 Äquiv.) zugegeben. Außerhalb der Glovebox wurde 1,4-Dioxan (1.5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung für 10 min bei 40 °C gerührt. In einem zweiten Hydriergefäß wurde 3-Phenylprop-2-in-1-ol (**263**, 40 mg, 0.30 mmol, 1.0 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (1.5 mL) gelöst und zur Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde in einem Autoklav platziert und 18 h unter einer Wasserstoffatmosphäre (10 bar) bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 20 mL) und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte *Z*-**264** (36 mg, 0.27 mmol, 89%) als farbloses Öl.

R_f = 0.22 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.57 (s, 1H, –OH), 4.45 (dd, $^3J_{1,2}$ = 6.5 Hz, $^4J_{1,3}$ = 1.7 Hz, 2H, H-1), 5.88 (dt $^3J_{2,3}$ = 11.8 Hz, $^3J_{2,1}$ = 6.4 Hz, 1H, H-2), 6.58 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.7 Hz, 1H, H-3), 7.18–7.23 (m, 2H, H-5), 7.24–7.30 (m, 1H, H-7), 7.32–7.38 (m, 2H, H-6) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 59.9 (C-1), 127.4 (C-7), 128.4 (C-6), 128.9 (C-5), 131.2 (C-2*), 131.3 (C-3*), 136.7 (C-4) ppm.
HRMS (APCI) für $C_9H_{11}O^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 135.0804, gefunden: 135.0806.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[192]

6.4.2.57 ((1*Z*,6*E*)-3,7,11-trimethyl-3-vinyldodeca-1,6,10-trien-1,2-diyl)dibenzol (S3)



S3
$C_{29}H_{36}$
Mw = 384.61 g/mol

Dargestellt nach **AAV12** aus 1,2-Diphenylethin (36 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äquiv.), (2*E*,6*E*)-1-Chlor-3,7,11-trimethyldodeca-2,6,10-trien (72 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äquiv.), **71** (4.4 mg, 15 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (29 mg, 0.30 mmol, 1.5 Äquiv.) in 1,4-Dioxan (2.0 mL). Die Reaktion wurde 24 h bei 100 bar H_2-Atmosphäre gerührt (Semihydrierung/1,4-Dien **S3**/1,4-Dien Isomere = 24:64:12). Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **S3** (γ/α = 86:14, 37 mg, 0.10 mmol, 48%) als farbloses Harz.

$\mathbf{R_f}$ = 0.14 (SiO_2, *n*-Pentan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (s, 3H, H-15'), 1.47–1.62 (m, 8H, H-4', H-14', H-13'**), 1.68 (s, 3H, H-12'**), 1.91–2.14 (m, 6H, H-5', H-8', H-9'), 5.00–5.17 (m, 4H, H-1', H-6', H-10'), 5.98 (dd, $^3J_{2',1'A}$ = 17.6 Hz, $^3J_{2',1'B}$ = 10.8 Hz, 1H, H-2'), 6.55 (s, 1H, H-6), 6.72–6.81 (m, 2H, H-8), 6.99–7.07 (m, 3H, H-9, H-1*), 7.07–7.12 (m, 2H, H-3), 7.23–7.33 (m, 3H, H-2, H-10*) ppm.

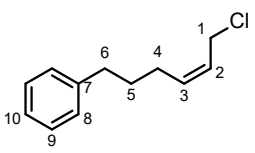
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.2 (C-14'), 17.8 (C-12'**), 23.3 (C-15'*), 23.4 (C-9'*), 25.9 (C-13'**), 26.8 (C-5'), 38.9 (C-4'), 39.9 (C-8'), 46.6 (C-3'), 112.6 (C-1'), 124.5 (C-10') 124.8 (C-6'), 126.3 (C-10***), 126.8 (C-1***), 127.2 (C-6), 127.9 (C-9), 128.2 (C-2), 129.2 (C-8), 130.1 (C-3), 131.5 (C-11'), 135.0 (C-7'), 137.6 (C-7), 140.2 (C-4), 146.3 (C-2'), 148.7 (C-5) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{29}H_{37}^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 385.2890, gefunden: 358.2888.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3421 (w), 3053 (w), 2970 (m), 2928 (m), 2650 (w), 2316 (w), 2104 (w), 1945 (w), 1875 (w), 1718 (m), 1597 (w), 1491 (w), 1444 (m), 1376 (m), 1264 (m), 1072 (w), 1027 (w), 913 (m), 596 (s) cm^{-1}.

6.4.3 Darstellung der verwendeten Startmaterialien

6.4.3.1 Darstellung der Allylchloride

6.4.3.1.1 (*Z*)-(6-Chlorhex-4-en-1-yl)benzol (*Z*-80a)



Z-**80a**
$C_{12}H_{15}Cl$
Mw = 194.70 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-Phenylhex-2-en-1-ol (*Z*-**78a**, 0.352 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 64 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte *Z*-**80a** (0.327 g, 1.68 mmol, 84%) als farbloses Öl.

R_f = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan).

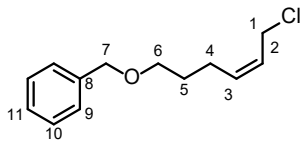
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.38–1.50 (m, 2H, H-5), 1.77 (m_c, 2H, H-4), 2.32–2.39 (m, 2H, H-6), 3.67 (d, $^3J_{1,2}$ = 0.9 Hz, 2H, H-1), 5.20–5.35 (m, 1H, H-3), 5.38–5.52 (m, 1H, H-2), 7.00–7.03 (m, 2H, H-8), 7.04–7.09 (m, 1H, H-10), 7.14–7.19 (m, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 26.6 (C-4), 31.1 (C-5), 35.4 (C-6), 39.3 (C-1), 126.1 (C-3), 126.2 (C-10), 128.7 (C-9), 128.7 (C-8), 134.6 (C-2), 142.2 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{15}{}^{35}Cl^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 194.0857, gefunden: 194.0847.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3024 (m), 2930 (m), 2856 (m), 2334 (w), 1943 (w), 1869 (w), 1803 (w), 1747 (w), 1650 (w), 1599 (w), 1541 (w), 1494 (w), 1452 (m), 1348 (w), 1249 (m), 1204 (w), 1152 (w), 1085 (w), 1029 (w), 966 (w), 909 (w), 856 (w), 739 (s), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.2 (*Z*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (*Z*-80b)



Z-**80b**
$C_{13}H_{17}ClO$
Mw = 224.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-(Benzyloxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**78b**, 1.25 g, 6.06 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.513 g, 12.1 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.93 mL, 12.1 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (1.38 mL, 12.1 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (18 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *Z*-**80b** (1.14 g, 5.08 mmol, 84%) als farbloses Öl.

R_f = 0.08 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

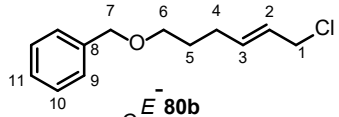
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.69–1.78 (m, 2H, H-5), 2.23–2.28 (m, 2H, H-4), 3.50 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.11 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 2H, H-1), 4.52 (s, 2H, H-7), 5.60–5.72 (m, 2H, H-2, H-3), 7.28–7.33 (m, 1H, H-11), 7.35–7.39 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.8 (C-4), 29.3 (C-5), 39.5 (C-1), 69.4 (C-6), 73.1 (C-7), 126.0 (C-2), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 134.6 (C-3), 138.6 (C-8) ppm.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{17}{}^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 224.0962, gefunden: 224.0957.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3026 (w), 2937 (w), 2854 (m), 2334 (w), 2114 (w), 1949 (w), 1870 (w), 1731 (w), 1650 (w), 1605 (w), 1494 (w), 1452 (m), 1362 (m), 1249 (m), 1203 (w), 1098 (s), 906 (w), 733 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.3 (*E*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)methyl)benzol (*E*-80b)



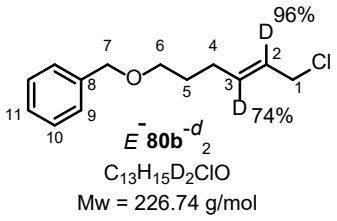
E-**80b**
$C_{13}H_{17}ClO$
Mw = 224.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*E*)-6-(Benzyloxy)hex-2-en-1-ol (*E*-**78b**, 0.397 g, 1.92 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.254 g, 6.00 mmol, 3.12 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.46 mL, 6.0 mmol, 3.1 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.70 mL, 6.0 mmol, 3.12 Äquiv.) in

DMF (6 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *E*-**80b** (0.362 g, 1.61 mmol, 84%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.72 (m_c, 2H, H-5), 2.17 (m_c, 2H, H-4), 3.48 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.02 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 2H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-7), 5.57–5.68 (m, 1H, H-2), 5.72–5.83 (m, 1H, H-3), 7.26–7.31 (m, 1H, H-11), 7.31–7.39 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.7 (C-4), 29.0 (C-5), 45.4 (C-1), 69.6 (C-6), 73.0 (C-7), 126.5 (C-2), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 135.5 (C-3), 138.7 (C-8) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{16}{}^{35}ClO^+$ [(M–H)$^+$] berechnet: 223.0884, gefunden: 223.0885.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3029 (w), 2939 (w), 2852 (m), 2330 (w), 2120 (w), 1872 (w), 1718 (w), 1665 (w), 1601 (w), 1491 (w), 1451 (m), 1362 (m), 1308 (w), 1250 (m), 1202 (w), 1098 (s), 1027 (m), 965 (s), 908 (w), 817 (w), 734 (s), 696 (s), 672 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.4 (*E*)-(((6-Chlorhex-4-en-1-yl-4,5-d_2)oxy)methyl)benzol (*E*-80b-d_2)



E-**80b**-d_2
$C_{13}H_{15}D_2ClO$
Mw = 226.74 g/mol

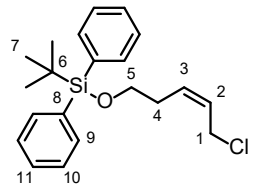
Dargestellt nach **AAV4** aus ((*E*)-6-(Benzyloxy)hex-2-en-2,3-d_2-1-ol (*E*-**78b**-d_2, 0.208 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (85 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.15 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.32 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *E*-**80b**-d_2 (0.177 g, 0.781 mmol, 78%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.71 (m_c, 2H, H-5), 2.17 (m_c, 2H, H-4), 3.48 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.02 (s, 2H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-7), 7.26–7.31 (m, 1H, H-11), 7.31–7.39 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.7 (C-4), 29.0 (C-5), 45.4 (C-1), 69.6 (C-6), 73.1 (C-7), 126.1 (t, $^1J_{2,D}$ = 23.8 Hz, C-2), 127.7 (C-11), 127.5 (C-9), 128.5 (C-10), 135.0 (t, $^1J_{3,D}$ = 23.2 Hz, C_D-3)$^{\#}$, 135.4 (C_H-3)$^{\#\#}$, 138.7 (C-8) ppm.
$^{\#}$ das Signal entspricht dem ^{13}C-Signal der deuterierten Verbindung, $^{\#\#}$ das Signal entspricht dem ^{13}C-Signal der nicht deuterierten Verbindung
^{2}H-NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.66 (s, 1D, D-2), 5.81 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{16}D_2{}^{35}ClO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 227.1166, gefunden: 227.1166.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3029 (w), 2035 (w), 2852 (m), 2222 (w), 2103 (w), 1951 (w), 1873 (w), 1631 (w),

1541 (w), 1494 (w), 1452 (m), 1362 (m), 1307 (w), 1259 (m), 1203 (w), 1099 (s), 1026 (m), 907 (w), 841 (w), 732 (s), 696 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 5.62 ppm) und H-2 (δ = 5.77 ppm) mit H-4 (δ = 2.17 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$), d_1 = 35 s] ermittelt.

6.4.3.1.5 (*Z*)-*tert*-Butyl((5-chlorpent-3-en-1-yl)oxy)diphenylsilan (*Z*-80c)

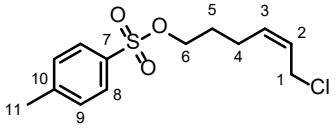


***Z*-80c**
$C_{21}H_{27}ClOSi$
Mw = 358.98 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pent-2-en-1-ol (*Z*-**78c**, 0.681 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 200:1) lieferte *Z*-**80c** (0.270 g, 0.752 mmol, 38%).als farbloses Öl.

R_f = 0.35 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ =1.14 (s, 9H, H-7), 2.03–2.11 (m, 2H, H-4), 3.50 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.6 Hz, 2H, H-5), 3.69 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.6 Hz, 2H, H-1), 5.37–5.45 (m, 1H, H-3), 5.46–5.58 (m, 1H, H-2), 7.21–7.26 (m, 6H, H-10, H-11), 7.70–7.74 (m, 4H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.4 (C-6), 27.1 (C-7), 30.7 (C-4), 39.3 (C-1), 63.2 (C-5), 127.5 (C-2), 128.1 (C-10), 130.0 (C-11), 131.3 (C-3), 134.1 (C-8), 136.0 (C-9) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, C_6D_6): δ = –3.9 ppm.
HRMS (EI) for $C_{17}H_{18}ClOSi^+$ $[(M–C_4H_9)]^+$ berechnet: 301.0810, gefunden: 301.0804.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3048 (w), 2929 (w), 2856 (w), 1727 (w), 1653 (w), 1588 (w), 1470 (w), 1426 (m), 1396 (w), 1251 (w), 1170 (w), 1105 (s), 1005 (w), 936 (m), 822 (m), 735 (s), 699 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.6 (*Z*)-6-Chlorhex-4-en-1-yl-4-methylbenzolsulfonat (*Z*-80d)



***Z*-80d**
$C_{13}H_{17}ClO_3S$
Mw = 288.79 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-Hydroxyhex-4-en-1-y-4-methylbenzolsulfonat (*Z*-**78d**, 0.130 g, 0.555 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (46.6 mg, 1.10 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.09 mL, 1.1 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.13 mL, 3.4 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte *Z*-**80d** (93 mg, 0.322 mmol, 58%) als farblose Flüssigkeit. *Z*-**80d** enthielt 23% unbekannte Verunreinigung.

R_f = 0.30 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1).

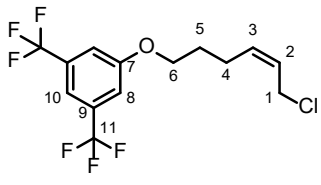
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.20 (m_c, 2H, H-5), 1.64 (m_c, 2H, H-4), 1.84 (s, 3H, H-11), 3.58 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, H-1), 3.71 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6) 4.97–5.05 (m, 1H , H-3), 5.32–5.39 (m, 1H, H-2), 6.72 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.2 Hz, 2H, H-9), 7.75 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.1 (C-11), 22.9 (C-4), 28.5 (C-5), 39.0 (C-1), 69.3 (C-6), 126.9 (C-2), 128.1 (C-8), 129.9 (C-9), 132.8 (C-3), 134.5 (C-7), 144.3 (C-10) ppm.

HRMS (APCI) for $C_{13}H_{18}ClO_3S^+$ [$(M+H)^+$] calculated: 289.0660, found: 289.0655.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2956 (w), l2278 (w), 1724 (w), 1597 (w), 1451 (w), 1357 (s), 1250 (m), 1173 (s), 1096 (m), 926 (m), 812 (s), 748 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.7 (*Z*)-1-((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (*Z*-80e)



***Z*-80e**
$C_{14}H_{13}ClF_6O$
Mw = 346.70 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-(3,5-bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**78e**, 0.477 g, 1.45 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.76 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.00 mmol, 2.76 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.00 mmol, 2.76 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *Z*-**80e** (0.397 g, 1.15 mmol, 79%) als gelbliches Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.29–1.39 (m, 2H, H-5), 1.78–1.87 (m, 2H, H-4), 3.10 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 3.68 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, H-1), 5.19–5.25 (m, 1H, H-3), 5.41–5.51 (m, 1H, H-2), 7.02 (s, 2H, H-8), 7.41 (s, 1H, H-10) ppm.

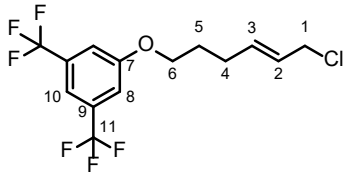
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.3 (C-4), 28.4 (C-5), 38.9 (C-1), 67.4 (C-6), 114.1–114.3 (m, C-10) 114.9–115.1 (m, C-8), 123.9 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.4 Hz, C-11), 126.8 (C-2) 132.9 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.1 Hz, C-9), 133.4 (C-3), 159.9 (C-7) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.7 (s) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{13}{}^{35}ClF_6O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 346.0554, gefunden: 346.0564.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2949 (w), 1612 (w), 1462 (w), 1371 (m), 1273 (s), 1169 (m), 1124 (s), 1025 (m), 981 (w), 869 (m), 756 (w), 700 (m), 680 (m) cm^{-1}.

6.4.3.1.8 (*E*)-1-((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (*E*-80e)



E-**80e**
$C_{14}H_{13}ClF_6O$
Mw = 346.70 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*E*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*E*-**78e**, 0.656 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *E*-**80e** (0.441 g, 1.27 mmol, 64%) als farbloses Öl.

R_f = 0.19 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 200:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.92 (m_c, 2H, H-5), 2.26 (m_c, 2H, H-4), 3.97–4.11 (m, 4H, H-1, H-6), 5.63–5.74 (m, 1H, H-2), 5.78–5.87 (m, 1H, H-3), 7.29 (s, 2H, H-8), 7.45 (s, 1H, H-10) ppm.

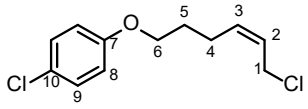
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.3 (C-5), 28.5 (C-4), 45.1 (C-1), 68.0 (C-6), 114.4 (m_c, C-10), 115.0 (C-8), 123.4 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.5 Hz, C-11), 127.4 (C-2), 133.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.3 Hz, C-9), 134.3 (C-3), 159.7 (C-7) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{14}{}^{35}ClF_6O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 347.0632, gefunden: 347.0636.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2949 (w), 2883 (w), 2128 (w), 2001 (w), 1611 (m), 1462 (m), 1371 (m), 1274 (s), 1169 (m), 1123 (s), 1036 (m), 965 (m), 870 (m), 679 (m) cm^{-1}.

6.4.3.1.9 (*Z*)-1-Chlor-4-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)benzol (*Z*-80f)



Z-**80f**
$C_{12}H_{14}Cl_2O$
Mw = 245.14 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**78f**, 0.453 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 15 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *Z*-**80f** (0.430 g, 1.75 mmol, 88%) als farbloses Öl.

R_f = 0.74 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

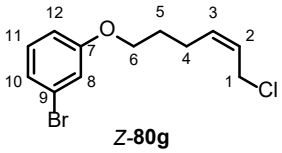
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = δ 1.85–1.91 (m, 2H, H-5), 2.29–2.36 (m, 2H, H-4), 3.93 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.09 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz, 2H, H-1), 5.69 (m_c, 2H, H-2, H-3), 6.82 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.6 (C-4), 28.7 (C-5), 39.3 (C-1), 67.2 (C-6), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 126.5 (C-2), 129.4 (C-9), 134.0 (C-3), 157.7 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}{}^{35}Cl_2O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 244.0416, gefunden: 244.0411.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3025 (w), 2926 (w), 2870 (w), 1595 (w), 1489 (s), 1390 (w), 1282 (m), 1239 (s), 1169 (m), 1091 (m), 1023 (m), 964 (w), 821 (s), 763 (m), 662 (m) cm^{-1}.

6.4.3.1.10 (*Z*)-1-Brom-3-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)benzol (*Z*-80g)

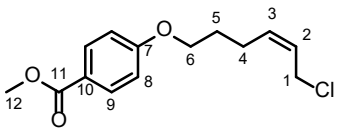


***Z*-80g**
$C_{12}H_{14}BrClO$
Mw = 289.60 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-(3-Bromphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**78g**, 0.542 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (3.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte *Z*-**80g** (0.438 g, 1.51 mmol, 76%) als farbloses Öl.

R_f = 0.79 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.34 (m_c, 2H, H-5), 1.85 (m_c, 2H, H-4), 3.28 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 3.69 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.9, 2H, H-1), 5.17–5.25 (m, 1H, H-3), 5.44 (m_c, 1H, H-2), 6.60 (ddd, $^3J_{12,11}$ = 8.4 Hz, $^4J_{12,8}$ = 2.5 Hz, $^4J_{12,10}$ = 0.9 Hz, 1H, H-12), 6.74 (dd, $^3J_{11,10}$ = 8.1 Hz, $^3J_{11,12}$ = 8.1 Hz 1H, H-11), 6.98 (ddd, $^3J_{10,11}$ = 7.9 Hz, $^4J_{10,8}$ = 1.8 Hz, $^4J_{10,12}$ = 0.9 Hz, 1H, H-10), 7.02 (dd, $^4J_{8,10}$ = 2.1 Hz, $^4J_{8,12}$ = 2.1 Hz, 1H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 23.5 (C-4), 28.6 (C-5), 39.1 (C-1), 66.9 (C-6), 114.1 (C-12), 117.8 (C-8), 123.3 (C-9), 124.1 (C-10), 126.6 (C-2), 130.8 (C-11), 133.7 (C-3), 160.3 (C-7) ppm.
HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}{}^{80}Br^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 287.9911, gefunden: 287.9919.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3024 (w), 2939 (w), 2873 (w), 1587 (s), 1465 (s), 1424 (w), 1388 (w), 1282 (m), 1242 (s), 1157 (w), 1022 (s), 965 (w), 857 (m), 761 (s), 678 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.11 Methyl-(*Z*)-4-((6-chlorhex-4-en-1-yl)oxy)benzoat (*Z*-80h)



***Z*-80h**
$C_{14}H_{17}ClO_3$
Mw = 268.74 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus Methyl-(*Z*)-4-((6-hydroxyhex-4-en-1-yl)oxy)benzoat (*Z*-**78h**, 0.250 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (85 mg, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.15 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.23 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 15 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte *Z*-**80h** (0.201 g, 0.748 mmol, 75%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.80 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.38–1.44 (m, 2H, H-5), 1.79–1.92 (m, 2H, H-4), 3.38 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 3.55 (s, 3H, H-12), 3.70 (d, $^2J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, H-1), 5.18–5.26 (m, 1H,

H-3), 5.42–4.69 (m, 1H, H-2), 6.68 (d, $^{3}J_{8,9}$ = 8.8 Hz, 2H, H-8), 8.15 (d, $^{3}J_{9,8}$ = 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm.

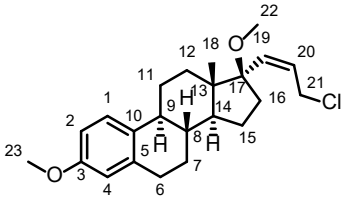
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 23.5 (C-4), 28.6 (C-5) 39.0 (C-1), 51.4 (C-12), 66.9 (C-6), 114.4 (C-8), 123.5 (C-10), 126.7 (C-2), 132.0 (C-9), 133.7 (C-3), 163.0 (C-7), 166.5 (C-11) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{17}{}^{35}ClO_3{}^{\bullet+}$ [$M^{\bullet+}$] berechnet: 268.0861, gefunden: 268.0851.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3020 (w), 2954 (w), 2877 (w), 1704 (s), 1603 (s), 1509 (m), 1432 (m), 1312 (m), 1246 (s), 1160 (s), 1105 (s), 1017 (m), 968 (m), 842 (m), 763 (s), 694 (m), 661 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 29 °C.

6.4.3.1.12 (8*R*,9*S*,13*S*,14*S*,17*R*)-17-((*Z*)-3-Chlorprop-1-en-1-yl)-3,17-dimethoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren (*Z*-80i)



Z-**80i**
$C_{23}H_{31}ClO_2$
Mw = 374.95 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus *Z*-**78i** (0.600 g, 1.68 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.143 g, 3.37 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.26 mL, 3.37 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.39 mL, 3.37 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (3.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 15 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1→50:1) lieferte *Z*-**80i** (0.575 g, 1.53 mmol, 91%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.43 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (s, 3H, H-18), 1.05–1.24 (m, 3H, H-7$_{ax}$, H-14, H-15$_A$), 1.31 (m$_c$, 1H, H-13), 1.36–1.53 (m, 3H, H-11$_{ax}$, H-12$_{ax}$, H-15$_B$), 1.56–1.63 (m, 2H, H-12$_{äq}$, H-16$_A$), 1.69 (m$_c$, 1H, H-7$_{äq}$), 1.78 (td, $^{3}J_{16,15}$ = 12.7 Hz, $^{4}J_{16,14}$ = 4.4 Hz, 1H, H-16$_B$), 2.00 (m$_c$, 1H, H-9), 2.11–2.16 (m, 1H, H-11$_{äq}$), 2.67–2.80 (m, 2H, H-6), 3.03 (s, 3H, H-22), 3.42 (s, 3H, H-23), 4.15 (ddd, $^{3}J_{21A,21B}$ = 11.9 Hz, $^{2}J_{21A,20}$ = 7.1 Hz, $^{4}J_{21A,19}$ = 1.4 Hz, 1H, H-21$_A$), 4.41 (ddd, $^{3}J_{21B,21A}$ = 11.8 Hz, $^{2}J_{21B,20}$ = 8.0 Hz, $^{4}J_{21B,19}$ = 1.2 Hz, 1H, H-21$_B$), 5.02 (ddd, $^{3}J_{19,20}$ = 11.7 Hz, $^{4}J_{19,21A}$ = 1.4 Hz, $^{4}J_{19,21B}$ = 1.4 Hz, 1H, H-19), 5.65 (ddd, $^{3}J_{20,19}$ = 11.6 Hz, $^{3}J_{20,21B}$ = 8.0 Hz, $^{3}J_{20,21A}$ = 7.1 Hz, 1H, H-20), 6.71 (d, $^{4}J_{4,2}$ = 2.7 Hz, 1H, H-4), 6.80 (dd, $^{3}J_{2,1}$ = 8.6 Hz, $^{4}J_{2,4}$ = 2.8 Hz, 1H, H-2), 7.18 (d, $^{3}J_{1,2}$ = 1.0 Hz, 1H, H-1) ppm.

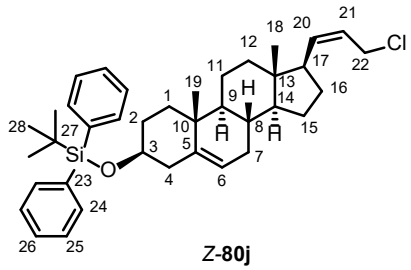
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.2 (C-18), 23.2 (C-15), 26.9 (C-11), 27.9 (C-7), 30.2 (C-6), 33.1 (C-12), 34.7 (C-16), 39.8 (C-8), 41.3 (C-21), 44.1 (C-9), 49.0 (C-13), 49.7 (C-14), 52.3 (C-22), 54.8 (C-23), 90.0 (C-17), 112.0 (C-2), 114.3 (C-4), 126.8 (C-1), 129.6 (C-20), 132.7 (C-10), 133.9 (C-19), 137.8 (C-5), 158.3 (C-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{23}H_{31}{}^{35}ClO_2{}^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 374.2007, gefunden: 374.2001.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3030 (w), 2930 (s), 2873 (m), 1610 (m), 1501 (s), 1447 (m), 1372 (w), 1319 (m), 1287 (m), 1250 (s), 1088 (s), 1032 (s), 966 (w), 902 (m), 842 (m), 830 (m), 764 (s), 725 (m), 673 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 53 °C.

6.4.3.1.13 *tert*-Butyl(((10*R*,13*R*,17*R*)-17-((*Z*)-3-chloroprop-1-en-1-yl)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren-3-yl)oxy)diphenylsilan (*Z*-80j)



Z-**80j**
$C_{38}H_{51}ClOSi$
Mw = 587.36 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus *Z*-**78j** (0.350 g, 0.615 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (52 mg, 1.2 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.10 mL, 1.2 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.14 mL, 1.2 mmol, 1.00 Äquiv.) in DMF (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, (*n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1,) lieferte *Z*-**80j** (0.348 g, 0.592 mmol, 96%) als weißen Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.52 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}**H-NMR** (700 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.64 (s, 3H, H-18), 0.83–0.90 (m, 2H, H-1*), 1.00 (s, 3H, H-19), 1.01–1.08 (m, 11H, H-2*, H-28), 1.24 (m_c, 1H, H-8*), 1.39 (m_c, 1H, H-14*), 1.43–1.55 (m, 4H, H-7*, H-11*), 1.57–1.66 (m, 2H, H-12*), 1.66–1.76 (m, 3H, H-15*, H-16_A*), 1.82 (m_c, 1H, H-16_B*), 1.90–1.98 (m, 1H, H-9*), 2.13–2.18 (m, 1H, H-17*), 2.28–2.39 (m, 2H, H-4*), 3.53 (m_c, 1H, H-3), 4.04–4.09 (m, 1H, H-22_A), 4.11–4.16 (m, 1H, H-22_B), 5.13–5.17 (m, 1H, H-6), 5.53 (m_c, 1H, H-20), 5.67 (dt, $^3J_{21,20}$ = 10.8 Hz, $^3J_{21,22}$ = 7.9 Hz, 1H, H-21), 7.35–7.40 (m, 4H, H-25), 7.40–7.44 (m, 2H-26), 7.66–7.70 (m, 4H, H-24) ppm.

^{13}**C-NMR** (175 MHz, CD_2Cl_2): δ = 12.8 (C-18), 19.4 (C-27), 19.6 (C-19), 21.1 (C-1**), 25.5 (C-2**), 27.2 (C-28), 29.3 (C-4**), 32.3 (C-7**), 32.4 (C-11**), 32.4 (C-17*), 37.0 (C-10***), 37.7 (C-15**), 38.1 (C-16**), 40.5 (C-22), 42.9 (C-12**), 45.0 (C-13***), 48.9 (C-14*), 50.8 (C-9*), 56.4 (C-8*), 73.8 (C-3), 121.4 (C-6), 126.4 (C-21), 127.9 (C-25), 129.9 (C-26), 135.2 (C-23), 136.2 (C-24), 137.2 (C-20), 141.8 (C-5) ppm.

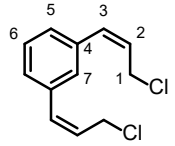
^{29}**Si-DEPT-NMR** (99 MHz, CD_2Cl_2): δ = –6.4 ppm.

HRMS (EI) für $C_{34}H_{43}O_2Si^+$ [$(M–C_4H_9)^+$] berechnet: 511.3027, gefunden: 511.302.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3065 (w), 2937 (m), 2896 (m), 1453 (w), 1377 (m), 1253 (w), 1190 (w), 1100 (s), 1011 (m), 955 (w), 8632 (m), 823 (m), 783 (m), 740 (m), 700 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 94 °C.

6.4.3.1.14 1,3-Bis((*Z*)-3-chlorprop-1-en-1-yl)benzol (*Z*-80l)



Z-**80l**
$C_{12}H_{12}Cl_2$
Mw = 227.13 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** (2*Z*,2'*Z*)-3,3'-(1,3-Phenylen)bis(prop-2-en-1-ol) (*Z*-**78l**, 0.182 g, 0.957 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 4.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äquiv.) in DMF (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte *Z*-**80l** (0.163 g, 0.740 mmol, 77%) als farbloses Öl.

R_f = 0.18 (SiO_2, *n*-Pentan).

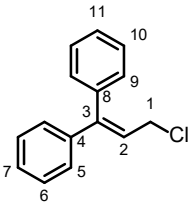
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.86–3.90 (m, 4H, H-1), 5.61 (m_c, 2H, H-2), 6.26 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.3 Hz, 2H, H-3), 6.97–7.03 (m, 3H, H-5, H-6), 7.05 (s, 1H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.6 (C-1), 127.9 (C-2) 128.2 (C-6), 128.9 (C-5), 129.3 (C-7), 132.9 (C-3), 126.3 (C-4) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{12}{}^{35}Cl_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 226.0311, gefunden: 226.0312.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3023 (w), 2962 (w), 1636 (w), 1594 (w), 1480 (w), 1448 (w), 1385 (w), 1309 (w), 1254 (s), 1163 (w), 1089 (w), 1027 (w), 974 (w), 903 (m), 810 (s), 767 (s), 701 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.15 (3-Chlorprop-1-ene-1,1-diyl)dibenzol (80m)



Z-**80m**
$C_{15}H_{13}Cl$
Mw = 228.72 g/mol

Dargestellt nach **AAV5** aus 3,3-Diphenylprop-2-en-1-ol (0.198 g, 0.942 mmol, 1.00 Äquiv.) und $SOCl_2$ (0.07 mL, 1.0 mmol, 1.1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. Allylchlorid **80m** (0.193 g, 0.844 mmol, 90%) wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weiter Reinigung verwendet.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.83 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.1 Hz, 2H, H-1), 6.05 (t, $^3J_{2,1}$ = 8.1 Hz, 1H, H-2), 7.00–7.15 (m, 10H, H-5, H-6, H-7, H-9, H-10, H-11) ppm.

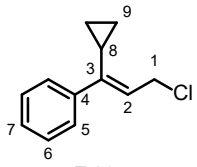
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 42.6 (C-1), 124.2 (C-2), 128.1 (C-5**), 128.1 (C-6**), 128.2 (C-7**), 128.5 (C-9**), 128.7 (C-10**), 130.0 (C-11**), 138.7 (C-4*), 141.6 (C-8*), 146.4 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{13}{}^+$ [$(M–Cl)^+$]: berechnet: 193.1017 gefunden: 193.1008.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3024 (w), 2956 (w), 1656 (w), 1622 (w), 1491 (m), 1442 (m), 1357 (m), 1245 (m), 1166 (w), 1073 (m), 1029 (m), 917 (w), 868 (m), 760 (s), 694 (s) cm^{-1}.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[193]

6.4.3.1.16 (*E*)-(3-Chlor-1-cyclopropylprop-1-en-1-yl)benzol (*E*-80n)



***E*-80n**
$C_{12}H_{13}Cl$
Mw = 192.69 g/mol

Dargestellt nach **AAV5** aus (*E*)-3-Cyclopropyl-3-phenylprop-2-en-1-ol (0.174 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und $SOCl_2$ (0.08 mL, 1.1 mmol, 1.1 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. ***E*-80n** (0.169 g, 0.877 mmol, 88%) wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weiter Reinigung verwendet.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

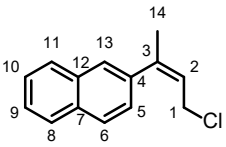
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.32−0.38 (m, 2H, H-9_A), 0.38−0.44 (m, 2H, H-9_B), 1.33 (m_c, 1H, H-8), 3.71 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.1 Hz, 2H, H-1), 5.51 (td, $^3J_{2,1}$ = 8.1 Hz,$^4J_{1,8}$ = 0.9 Hz, 1H, H-2), 7.01−7.14 (m, 5H, H-5, H-6, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 6.0 (C-9), 18.6 (C-8), 42.3 (C-1), 121.0 (C-2), 127.7 (C-7), 128.4 (C-5*), 128.8 (C-6*), 138.4 (C-4), 148.1 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{13}^+$ [$(M–Cl)^+$]: berechnet: 157.1017, gefunden: 157.1012.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3054 (w), 3018 (w), 2958 (w), 1720 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1442 (m), 1385 (w), 1297 (w), 1227 (w), 1173 (w), 1072 (m), 1025 (m), 990 (m), 915 (m), 867 (m), 763 (s), 699 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.17 (*Z*)-2-(4-Chlorbut-2-en-2-yl)naphthalen (*Z*-80p)



***Z*-80p**
$C_{14}H_{13}Cl$
Mw = 216.71 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-3-(Naphthalen-2-yl)but-2-en-1-ol (*Z*-**78p**, 0.148 g, 0.750 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (64 mg, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.11 mL, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.17 mL, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (2.2 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 8 h gerührt. Das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 25 mL) und lieferte *Z*-**80p** (*Z*/*E* = 80:20, 0.110 g, 0.508 mmol, 68%) als gelbes Öl, welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

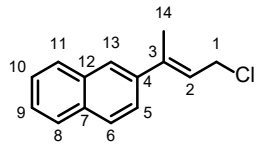
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.86 (m_c, 3H, H-14), 3.79 (dq, $^3J_{1,2}$ = 8.1 Hz, $^5J_{1,14}$ = 0.8 Hz, 2H, H-1), 5.58 (tq, $^3J_{2,1}$ = 8.1 Hz, $^4J_{2,1}$ = 1.5 Hz, 1H, H-2), 7.18 (m_c, 1H, H-5), 7.25 (m_c, 2H, H-8*, H-10*), 7.54–7.65 (m, 4H, H-6, H-9*, H-11*, H-13) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 25.3 (C-14), 42.5 (C-1), 123.8 (C-2), 126.0 (C-5), 126.3 (C-6*), 126.6 (C-8*), 126.8 (C-9*), 128.0 (C-10*), 128.3 (C-11*), 128.5 (C-13*), 133.2 (C-7), 133.8 (C-12), 137.8 (C-4), 142.3 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{13}{}^{35}Cl^+$ [$(M)^+$]: berechnet: 216.0706, gefunden: 216.0699.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3053 (w), 2965 (w), 1676 (w), 1636 (w), 1596 (w), 1502 (w), 1434 (m), 1376 (w), 1247 (m), 1159 (w), 1128 (w), 1092 (w), 1000 (w), 950 (w), 895 (m), 857 (m), 816 (s), 745 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.18 (*E*)-2-(4-Chlorbut-2-en-2-yl)naphthalen (*E*-80p)



E-**78p**
$C_{14}H_{13}Cl$
Mw = 216.71 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*E*)-3-(Naphthalen-2-yl)but-2-en-1-ol (*E*-**78p**, 0.148 g, 0.750 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (64 mg, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.11 mL, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.17 mL, 1.5 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (2.2 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 8 h gerührt. Das Rohprodukt wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 25 mL) und *E*-**80p** (0.155 g, 0.715 mmol, 95%) als gelbes Öl erhalten, welches ohne weitere Reinigung umgesetzt wurde.

R_f = Zersetzung auf SiO_2

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.81 (m_c, 3H, H-14), 3.89 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.0 Hz, 2H, H-1), 5.93 (tq, $^3J_{2,1}$ = 8.1 Hz, $^4J_{1,14}$ = 1.4 Hz, 1H, H-2), 7.26 (m_c, 2H, H-10, H-8), 7.33 (dd, $^3J_{5,6}$ = 8.6 Hz, $^4J_{5,13}$ = 1.9 Hz, 1H, H-5), 7.56 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.5 Hz, 1H, H-6), 7.59–7.65 (m, 3H, H-9, H-11, H-13) ppm.

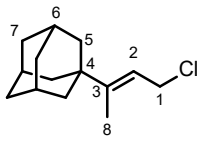
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 15.6 (C-14), 41.0 (C-1), 123.8 (C-2), 124.5 (C-5), 125.3 (C-13**), 126.3 (C-8*), 126.5 (C-10*), 127.9 (C-9**), 128.2 (C-6**), 128.6 (C-11**), 133.5 (C-7), 133.9 (C-12), 139.9 (C-4), 140.8 (C-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{13}{}^{35}Cl^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$]: berechnet: 216.0706, gefunden: 216.0702.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3050 (w), 2998 (w), 2913 (w), 2104 (w), 1920 (w), 1672 (w), 1628 (w), 1592 (w), 1502 (w), 1438 (w), 1384 (w), 1255 (m), 1197 (w), 1164 (w), 1126 (w), 1089 (w), 1011 (w), 956 (w), 892 (w), 854 (s), 715 (s), 738 (s), 690 (m), 664 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 57 °C.

6.4.3.1.19 1-((*E*)-4-Chlorbut-2-en-2-yl)adamantan (*E*-80q)



E-**80q**
$C_{14}H_{21}Cl$
Mw = 224.77 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*E*)-3-Adamantan-1-yl)but-2-en-1-ol (0.110 g, 0.500 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (42 mg, 1.0 mmol, 2.0 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.08 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.12 mL, 1.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (0.8 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 19 h gerührt und lieferte *E*-**80q** (93.0 mg, 0.414 mmol, 83%) als gelbes Öl, welches aufgrund von Zersetzung auf SiO_2 ohne weiter Reinigung verwendet wurde.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

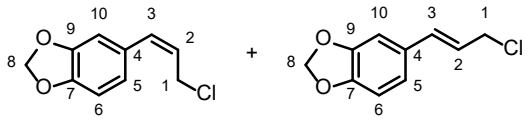
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.43 (s, 3H, H-8), 1.49 (d, $^3J_{5,6}$ = 2.8 Hz, 6H, H-5), 1.51–1.65 (m, 6H, H-7), 1.87 (s, 3H, H-6), 3.86 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.8 Hz, 2H, H-1), 5.37 (tq, $^3J_{2,1}$ = 7.8 Hz, $^4J_{2,8}$ = 1.3 Hz, 1H, H-2) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.5 (C-8), 28.9 (C-6), 37.1 (C-7), 38.2 (C-4), 40.6 (C-5), 41.5 (C-1), 118.4 (C-2), 150.4 (C-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{21}{}^{35}Cl^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 224.1326, gefunden: 224.1317.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2899 (s), 2847 (s), 2676 (w), 1643 (w), 1448 (m), 1252 (m), 1181 (w), 1088 (w), 973 (w), 917 (w), 853 (w) cm^{-1}.

6.4.3.1.20 5-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)benzo[d][1,3]dioxol (80s)



80s
$C_{10}H_9ClO_2$
Mw = 196.63 g/mol

Dargestellt nach **AAV5** aus (*Z*)-3-(Benzo[d][1,3]-dioxol-5-yl)prop-2-en-1-ol (0.140 g, 0.786 mmol, 1.00 Äquiv.) und $SOCl_2$ (0.07 mL, 1.00 mmol, 1.27 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. **80s** (*E*/*Z* = 60:40, 0.136 g, 0.692 mmol, 88%) wurde als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Reinigung verwendet.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

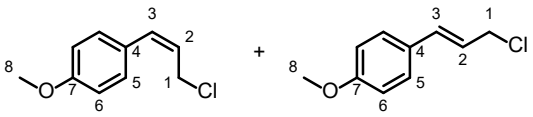
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.72 (d, $^3J_{1,2E}$ = 7.2 Hz, 2H, H-1$_E$), 3.88 (d, $^3J_{1,2Z}$ = 8.0 Hz, 2H, H-1$_Z$), 5.27 (s, 2H, H-8), 5.52 (dt, $^3J_{2Z,3Z}$ = 11.3 Hz, $^3J_{2Z,1Z}$ = 8.0 Hz, 1H, H-2$_Z$), 5.77 (dt, $^3J_{2E,3E}$ = 15.5 Hz, $^3J_{2E,1E}$ = 7.3 Hz, 1H, H-2$_E$), 6.11 (d, $^3J_{3E,2E}$ = 15.6 Hz, 1H, H-3$_E$), 6.18 (d, $^3J_{3Z,2Z}$ = 11.3 Hz, 1H, H-3$_Z$), 6.46–6.58 (m, 2H, H-5*, H-6*), 6.68–6.74 (m, 1H, H-10*) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, C_6D_6): δ = 40.8 (C-1$_Z$), 45.5 (C-1$_E$), 101.2 (C-8), 106.3 (C-10$_E$*), 108.5 (C-6$_Z$**), 108.6 (C-6$_E$**), 109.3 (C-10$_Z$*), 122.0 (C-5$_E$*), 123.1 (C-5$_Z$*), 123.4 (C-2$_E$), 126.3 (C-2$_Z$), 130.0 (C-4$_Z$), 130.8 (C-4$_E$), 133.1 (C-3$_Z$), 133.9 (C-3$_E$), 147.7 (C-7$_Z$***), 148.2 (C-9$_Z$***), 148.3 (C-7$_E$***), 148.6 (C-9$_E$***) ppm.

HRMS (EI) für $C_{10}H_{11}{}^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$]: berechnet: 196.0282, gefunden: 196.0286.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2888 (w), 2777 (w), 2690 (w), 2600 (w), 2118 (w), 2059 (w), 1846 (w), 1647 (w), 1486 (s), 1441 (s), 1355 (m), 1239 (s), 1190 (m), 1097 (m), 1034 (s), 962 (m), 927 (s), 861 (m), 800 (m), 672 (m) cm^{-1}.

6.4.3.1.21 1-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)-4-methoxybenzol (80t)



80t
$C_{10}H_{11}ClO$
Mw = 182.65 g/mol

Dargestellt nach **AAV5** aus (*Z*)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol (92 mg, 0.65 mmol, 1.00 Äquiv.) und $SOCl_2$ (0.05 mL, 0.66 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. **80t** wurde als Gemisch (*E*/*Z* = 64:36, 0.100 g, 0.547 mmol, 84%) wurde als leicht gelbes Feststoff erhalten und ohne weitere Reinigung verwendet.

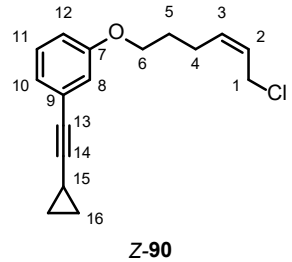
Dargestellt nach **AAV5** aus (*E*)-3-(4-methoxyphenyl)prop-2-en-1-ol (0.122 g, 0.743 mmol, 1.00 Äquiv.) und $SOCl_2$ (0.06 mL, 0.743 mmol, 1.0 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 5 min gerührt. *E*-**80t** (0.130 mg, 0.711 mmol, 96%) wurde als leicht rosa Feststoff erhalten und ohne weiter Reinigung verwendet.

R_f = Zersetzung auf SiO_2.

(*E*)-1-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)-4-methoxybenzol (*E*-**80t**)
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.27 (s, 3H, H-8), 3.79 (t, $^3J_{1,2}$ = 7.3 Hz, 2H, H-1), 5.91 (dt, $^3J_{2,3}$ = 15.6 Hz, $^3J_{2,1}$ = 7.3 Hz, 1H, H-2), 6.23 (d, $^3J_{3,2}$ = 15.6 Hz, 1H, H-3), 6.69 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.8 Hz, 2H, H-6), 7.05 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.8 Hz, 2H, H-5) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 45.8 (C-1), 54.8 (C-8), 114.4 (C-6), 123.0 (C-2), 128.3 (C-5), 129.1 (C-4), 133.9 (C-3), 160.3 (C-7) ppm.
HRMS (EI) für $C_{10}H_{11}{}^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$]: berechnet: 182.0493, gefunden: 182.0489.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3002 (w), 2955 (w), 2835 (w), 2549 (w), 2310 (w), 2111 (w), 2052 (w), 1998 (w), 1894 (w), 1648 (w), 1604 (m), 1509 (s), 1287 (m), 1241 (s), 1174 (s), 1110 (m), 1077 (w), 1029 (s), 968 (m), 806 (s), 752 (s) cm^{-1}

(*Z*)-1-(3-Chlorprop-1-en-1-yl)-4-methoxybenzol (*Z*-**80t**):
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 3.27 (s, 3H, H-8), 3.97 (t, $^3J_{1,2}$ = 8.1 Hz, 2H, H-1), 5.91 (dt, $^3J_{2,3}$ = 11.3 Hz, $^3J_{2,1}$ = 8.1 Hz, 1H, H-2), 6.32 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.3 Hz, 1H, H-3), 6.69 (d, $^3J_{6,5}$ = 8.9 Hz, 2H, H-6), 7.09 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.7 Hz, 2H, H-5) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 41.1 (C-1), 54.8 (C-8), 114.3 (C-6), 125.7 (C-2), 128.3 (C-5), 129.1 (C-4), 133.3 (C-3), 159.7 (C-7) ppm.

6.4.3.1.22 (*Z*)-1-((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-3-(cyclopropylethinyl)benzol (*Z*-90)



Z-**90**
$C_{17}H_{19}ClO$
Mw = 274.79 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-6-(3-(Cyclopropylethinyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**89**, 0.225 g, 0.878 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (74 mg, 1.8 mmol, 2.0 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.14 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.20 mL, 2.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (1.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte *Z*-**90** (0.160 g, 0.582 mmol, 66%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.36 (SiO_2, *n*-Pentan).

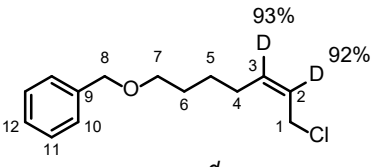
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 0.44 (m_c, 2H, H-16$_A$), 0.69 (m_c, 2H, H-16$_B$), 1.21 (m_c, 1H, H-15), 1.49 (m_c, 2H, H-5), 1.86 (m_c, 2H, H-4), 3.40 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 3.69 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.9 Hz, 2H, H-1), 5.21 (m_c, 1H, H-3), 5.44 (m_c, 1H, H-2), 6.72 (m_c, 1H, H-12), 6.96 (m_c, 1H, H-11), 7.12–7.17 (m, 2H, H-8, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 0.7 (C-15), 8.7 (C-16), 23.5 (C-4), 28.8 (C-5), 39.1 (C-1), 66.7 (C-6), 76.7 (C-13), 93.7 (C-14), 115.1 (C-12), 117.5 (C-8*), 124.6 (C-10*), 125.9 (C-9), 126.5 (C-2), 129.7 (C-11), 133.9 (C-3), 159.3 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{17}H_{19}{}^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$]: berechnet: 274.1119, gefunden: 274.1112.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3070 (w), 3012 (w), 2941 (w), 2871 (w), 2477 (w), 2225 (w), 1094 (w), 1920 (w), 1845 (w), 1748 (w), 1651 (w), 1571 (s), 1470 (m), 1428 (m), 1284 (s), 1203 (s), 1161 (s), 1027 (s), 958 (w), 886 (m), 761 (s), 685 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.23 (*Z*)-(((7-Chlorhept-5-en-1-yl-5,6-d_2)oxy)methyl)benzol (*Z*-94a-d_2)



Z-**94a**-d_2
$C_{14}H_{17}D_2ClO$
Mw = 240.77 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** (*Z*)-7-(Benzyloxy)hept-2-en-2,3-d_2-1-ol (*Z*-**93a**-d_2, 0.278 g, 1.25 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.106 g, 2.50 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.19 mL, 2.50 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.29 mL, 2.50 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (1.9 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 14 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte *Z*-**94a**-d_2 (0.226 g, 0.939 mmol, 75%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.11 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.24–1.32 (m, 2H, H-5), 1.39–1.48 (m, 2H, H-6), 1.80 (t, $^3J_{4,5}$ = 7.3 Hz, 2H, H-4), 3.23 (t, $^3J_{7,6}$ = 6.3 Hz, 2H, H-7), 3.71 (s, 2H, H-1), 4.31 (s, 2H, H-8),

7.08–7.13 (m, 1H, H-12), 7.19 (dd, $^3J_{11,10}$ = 7.6 Hz, $^3J_{11,12}$ = 7.6 Hz, 2H, H-11), 7.30 (d, $^3J_{10,11}$ = 7.6 Hz, 2H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 26.2 (C-5), 26.8 (C-4), 29.6 (C-6), 39.3 (C-1), 70.1 (C-7), 73.0 (C-8), 125.4 (t, $^1J_{2,D}$ = 24.7 Hz, C-2), 127.7 (C-12), 127.8 (C-10), 128.6 (C-11), 134.5 (t, $^1J_{3,D}$ = 23.4 Hz, C-3), 139.5 (C-9) ppm.

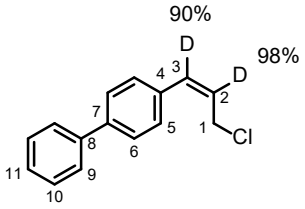
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.68 (s, 2D, D-2, D-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{17}D_2O^+$ [(M–Cl)$^+$] berechnet: 205.1556, gefunden: 205.1550.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3029 (w), 2932 (m), 2855 (m), 1452 (m), 1360 (w), 1262 (m), 1203 (w), 1098 (s) 816 (w), 733 (m), 695 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-3 (δ = 5.40 ppm) und H-2 (δ = 5.56 ppm) mit H-7 (δ = 4.42 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 42 s] ermittelt.

6.4.3.1.24 (*Z*)-4-(3-Chlorprop-1-en-1-yl-1,2-*d*$_2$)-1,1'-biphenyl (*Z*-94b-*d*$_2$)



Z-**94b**-*d*$_2$
$C_{15}H_{11}D_2Cl$
Mw = 230.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (*Z*)-3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)prop-2-en-2,3-*d*$_2$-1-ol (*Z*-**93b**-*d*$_2$, 0.083 g, 0.424 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.035 g, 0.848 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.07 mL, 0.848 mmol, 2.00 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.10 mL, 0.848 mmol, 2.00 Äquiv.) in DMF (1.2 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. *Z*-**94b**-*d*$_2$ (0.090 g, 0.390 mmol, 92%) wurde ohne weitere Reinigung aufgrund von Zersetzung auf SiO_2 als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.24 (SiO_2, *n*-Pentan). *Z*-**94b**-*d*$_2$ zersetzt sich auf SiO_2.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.35 (s, 2H, H-1), 7.38 (m_c, 1H, H-11), 7.42 (m_c, 2H, H-5), 7.47 (m_c, 2H, H-10), 7.63–7.67 (m, 4H, H-9, H-6) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 41.3 (C-1), 127.1 (t, $^1J_{2,D}$ = 24.4 Hz, C-2), 127.3 (C-9), 127.5 (C-6), 127.9 (C-11), 129.3 (C-10), 129.7 (C-5), 132.9 (t, $^1J_{3,D}$ = 24.0 Hz, C-3), 135.1 (C-4), 140.8 (C-7, C-8) ppm.

^{2}H-NMR (77 MHz, CD_2Cl_2): δ = 5.98 (s, 1D, D-2), 6.75 (s, 1D, D-3) ppm.

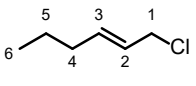
HRMS (EI) für $C_{15}H_{10}D_2{}^{35}Cl^{\bullet+}$ [(M–H)$^{\bullet+}$] berechnet: 229.0748, gefunden: 229.0757.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3031 (w), 2920 (w), 1611 (w), 1519 (w), 1482 (m), 1448 (w), 1401 (m), 1339 (w), 1242 (m), 1172 (w), 1128 (w), 1075 (w), 1039 (w), 1002 (w), 917 (w), 871 (w), 841 (m), 763 (s), 688 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 41 °C.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.94 ppm) und H-3 (δ = 6.70 ppm) mit H-1 (δ = 4.34 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6), d_1 = 42 s] ermittelt.

6.4.3.1.25 (*E*)-1-Chlorhex-2-en (123)

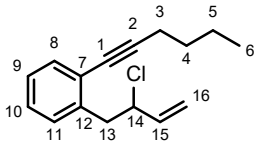


123
$C_6H_{11}Cl$
Mw = 118.60 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[194] wurde NCS (13.4 g, 100 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (150 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dimethylsulfid (7.30 mL, 100 mmol, 2.00 Äquiv.) wurde tropfenweise über 30 min zugegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei 0 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf –20 °C gekühlt und (*E*)-Hex-2-en-1-ol (5.01 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.) tropfenweise über 30 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt und über wenig Kieselgel (CH_2Cl_2, 50 mL) filtriert. Von der erhalten Lösung wurde CH_2Cl_2 abdestilliert und der erhalten Rückstand durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) gereinigt. (*E*)-1-Chlorhex-2-en (**123**, 3.09 g, 26.0 mmol, 52%) wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

R_f = 0.70 (SiO_2, Cyclohexan).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{5,6}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6), 1.41 (m_c, 2H, H-5), 2.04 (m_c, 2H, H-4), 4.04 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.1 Hz, 2H, H-1), 5.57–5.66 (m, 1H, H-2), 5.73–5.83 (m, 1H, H-3) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (C-6), 22.1 (C-5), 34.2 (C-4), 45.4 (C-1), 126.2 (C-2), 135.9 (C-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_6H_{10}{}^{35}Cl^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 117.0466, gefunden: 117.0469.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[194]

6.4.3.1.26 1-(2-Chlorbut-3-en-1-yl)-2-(hex-1-in-1-yl)benzol (247)



247
$C_{16}H_{19}Cl$
Mw = 246.78 g/mol

Allylalkohol **246** (0.228 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (2.0 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. $SOCl_2$ (0.07 mL, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.) wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei 0 °C gerührt. Ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung (5 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **247** (0.138 g, 0.547 mmol, 55%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.55 (SiO_2, *n*-Pentan).

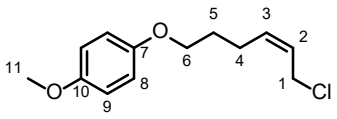
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.96 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6), 1.45–1.57 (m, 2H, H-5), 1.57–1.67 (m, 2H, H-4), 2.46 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, 2H, H-3), 3.27 (m_c, 2H, H-13), 4.75 (m_c, 1H, H-14), 5.11 (m_c, 1H, H-16$_A$), 5.19 (m_c, 1H, H-16$_B$), 5.95 (m_c, 1H, H-15), 7.14–7.25 (m, 3H, H-8*, H-9*, H-10*), 7.37–7.43 (m, 1H, H-11*) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (C-6), 19.4 (C-3), 22.2 (C-5), 31.0 (C-4), 43.8 (C-13), 62.3 (C-14), 79.0 (C-1), 95.2 (C-2), 116.9 (C-16), 124.1 (C-7*), 126.9 (C-8**), 127.6 (C-9**), 130.5 (C-11), 132.4 (C-10**), 138.3 (C-15), 139.1 (C-12*) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{20}{}^{35}ClO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 247.1248, gefunden: 247.1251.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2929 (m), 2225 (w), 1921 (w), 1447 (m), 1326 (w), 1233 (w), 1102 (w), 1047 (w), 983 (m), 924 (m), 754 (s) cm^{-1}.

6.4.3.1.27 (*Z*)-1-((6-Chlorhex-4-en-1-yl)oxy)-4-methoxybenzol (S6)



S6
$C_{13}H_{17}ClO_2$
Mw = 240.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus (Z)-6-(4-Methoxyphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-**S7**, 0.444 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **S6** (0.612 g, 1.50 mmol, 75%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.21 (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.86 (m_c, 2H, H-5), 2.32 (m_c, 2H, H-4), 3.77 (s, 3H, H-11), 3.92 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.10 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 2H, H-1), 5.68 (m_c, 2H, H-2, H-3), 6.83 (s, 4H, H-8, H-9) ppm.

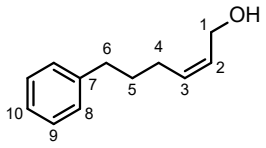
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.8 (C-4), 29.1 (C-5), 39.5 (C-1), 56.0 (C-11), 67.7 (C-6), 114.9 (C-8), 115.7 (C-9), 126.5 (C-2), 134.3 (C-3), 153.3 (C-7), 154.1 (C-10) ppm**.**

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{18}{}^{35}ClO_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 241.0990, gefunden: 241.0989.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3928 (m), 2336 (w), 2059 (w), 1847 (w), 1733 (w), 1650 (w), 1590 (w), 1504 (s), 1466 (m), 1390 (w), 1287 (w), 1225 (s), 1106 (m), 1035 (s), 964 (w), 822 (s), 741 (m) cm^{-1}.

6.4.3.2 Darstellung der Allylalkohole

6.4.3.2.1 (*Z*)-6-Phenylhex-2-en-1-ol (*Z*-78a)



***Z*-78a**
$C_{12}H_{16}O$
Mw = 176.26 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 6-Phenylhex-2-in-1-ol (**77a**, 0.839 g, 4.82 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (0.299 g, 1.20 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ 0.045 g, 1.2 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.20 mL, 3.0 mmol, 63 mol%) in MeOH (18 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte *Z*-**78a** (0.769 g, 4.36 mmol, 90%) als farbloses Öl.

R_f = 0.53 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

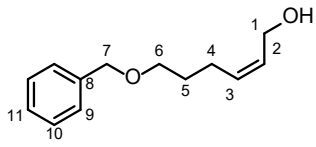
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.38 (s, 1H, -OH), 1.68–1.76 (m, 2H, H-5), 2.08–2.17 (m, 2H, H-4), 2.60–2.66 (m, 2H, H-6), 4.15–4.18 (m, 2H, H-1), 5.53–5.67 (m, 2H, H-2, H-3), 7.15–7.21 (m, 3H, H-8, H-10), 7.26–7.31 (m, 2H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.0 (C-4), 31.3 (C-5), 35.4 (C-6), 58.7 (C-1), 125.9 (C-10), 128.4 (C-9), 128.5 (C-8), 129.0 (C-2), 132.6 (C-3), 142.2 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{16}O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 176.1196, gefunden: 176.1203.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3309 (m), 3061 (w), 3021 (w), 2926 (m), 2855 (m), 2678 (w), 2126 (w), 1654 (w), 1602 (w), 1494 (m), 1452 (m) 1311 (w), 1219 (w), 1153 (w), 1026 (m), 847 (w), 804 (w), 742 (w), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.2.2 (*Z*)-6-(Benzyloxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-78b)



***Z*-78b**
$C_{13}H_{18}O_2$
Mw = 206.29 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus Methyl-4-((6-hydroxyhex-4-in-1-yl)oxy)benzoat (**77b**, 1.30 g, 6.36 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (0.424 g, 1.71 mmol, 27.0 mol%), $NaBH_4$ (0.065 g, 1.7 mmol, 27 mol%) und Ethylendiamin (0.28 mL, 4.3 mmol, 67 mol%) in MeOH (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte *Z*-**78b** (1.29 g, 6.25 mmol, 98%) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (*n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

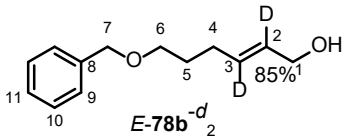
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.50 (t, $^3J_{OH,1}$ = 5.8 Hz, 1H, –OH), 1.67–1.72 (m, 2H, H-5), 2.23–2.19 (m, 2H, H-4), 3.49 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.17 (t, $^3J_{1,2}$ = 5.8 Hz, 2H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-7), 5.50–5.56 (m, 1H, H-3), 5.63–5.69 (m, 1H, H-2), 7.27–7.37 (m, 5H, H-Ar) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.0 (C-4), 29.4 (C-5), 58.5 (C-1), 69.3 (C-6), 73.0 (C-7), 127.8 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 129.5 (C-2), 132.4 (C-3), 138.5 (C-8) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)]^+$ berechnet: 207.1380, gefunden: 207.1377.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[195]

6.4.3.2.3 (*E*)-6-(Benzyloxy)hex-2-en-2,3-d_2-1-ol (*E*-78b-d_2)



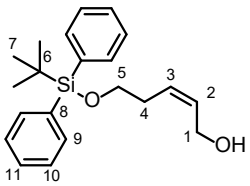
E-**78b**-d_2
$C_{13}H_{16}D_2O_2$
Mw = 208.30 g/mol

$LiAlD_4$ (84 mg, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (20 mL) gelöst. 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (**77b**, 0.409 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in THF (4 mL) gelöst und langsam zur $LiAlD_4$-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Es wurde nochmals $LiAlD_4$ (42 mg, 1.00 mmol, 0.50 Äquiv.) zugegeben und weitere 18 h bei 60 °C gerührt. D_2O (2 mL) wurde zugeben. Nach Zugabe von Kalium-Natriumtatrat-Lösung (5 mL) wurden die beiden Phasen separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organische Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *E*-**78b**-d_2 (0.285 g, 0.1.37 mmol, 68%) als farbloses Öl.

R_f = 0.27 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.71 (m_c, 2H, H-5), 2.14 (m_c, 2H, H-4), 3.48 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.5 Hz, 2H, H-6), 4.06 (s, 2H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-7), 7.26–7.38 (m, 5H, H-9, H-10, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.7 (C-4), 29.2 (C-5), 63.7 (C-1), 69.7 (C-6), 73.0 (C-7), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 129.2 (m_c, C-2), 132.1 (t, $^1J_{3,D}$ = 22.9 Hz, C_D-3)$^{\#}$, 135.4 (C_H-3)$^{\#\#}$, 138.7 (C-8) ppm.
$^{\#}$ das Signal entspricht dem ^{13}C-Signal der deuterierten Verbindung, $^{\#\#}$ das Signal entspricht dem ^{13}C-Signal der nicht deuterierten Verbindung
^{2}H-NMR (76 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.52–5.84 (m, 2D, D-2, D-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{15}D_2O^+$ [$(M–OH)^+$] berechnet: 191.1399, gefunden: 191.1403.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3380 (w), 3028 (w), 2927 (m), 2852 (m), 2332 (w), 2220 (2), 2108 (w), 1874 (w), 1637 (w), 1452 (m), 1363 (m), 1307 (w), 1204 (w), 1072 (s), 991 (s), 907 (w), 865 (w), 818 (w), 734 (s), 696 (s) cm^{-1}.
Für die undeuterierte Verbindung sind NMR-Daten in $CDCl_3$ in der Literatur beschrieben.[196]

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 und H-3 (δ = 5.56–5.71ppm) mit H-6 (δ = 3.48 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$), d_1 = 35 s] ermittelt.

6.4.3.2.4 (Z)-5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pent-2-en-1-ol (*Z*-78c)



Z-**78c**
$C_{21}H_{28}O_2Si$
Mw = 340.54 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pent-2-in-1-ol (**77c**, 3.90 g, 11.5 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot H_2O$ (0.715 g, 2.88 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (0.109 g, 2.88 mmol, 25.0 mol%) und Ethylendiamin (0.46 mL, 7.1 mmol, 62 mol%) in MeOH (43 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 5:1) lieferte *Z*-**78c** (2.92 g, 8.57 mmol, 75%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.45 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-7), 1.72 (s, 1H, -OH), 2.34–2.41 (m, 2H, H-4) 3.68 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.4 Hz, 2H, H-5), 4.15 (d, $^3J_{1,2}$ = 7.0 Hz, 2H, H-1), 5.56–5.64 (m, 1H, H-3), 5.71–5.83 (m, 1H, H-2), 7.37–7.47 (m, 6H, H-10, H-11), 7.66–7.71 (m, 4H, H-9) ppm.

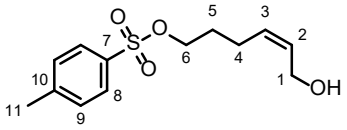
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.3 (C-6), 26.9 (C-7), 30.9 (C-4), 58.5 (C-1), 63.3 (C-5), 127.8 (C-10), 129.5 (C-3), 129.8 (C-11), 130.7 (C-2), 133.7 (C-8), 135.7 (C-9) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –3.6 ppm.

HRMS (EI) für $C_{17}H_{19}O_2Si^{\bullet+}$ [$(M–C_4H_9)^{\bullet+}$] berechnet: 283.1149, gefunden: 283.1143.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[195]

6.4.3.2.5 (*Z*)-6-Hydroxyhex-4-en-1-yl 4-methylbenzolsulfonat (*Z*-78d)



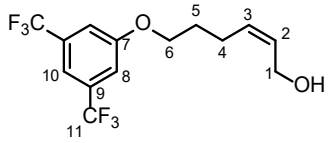
Z-**78d**
$C_{13}H_{18}O_4S$
Mw = 270.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Pent-4-in-1-yl-4-methylbenzolsulfonate (**76d**, 1.43 g, 6.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 2.4 mL, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.180 g, 6.60 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/ *tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte Propargylalkohol **77d** (0.525 g, 1.96 mmol, 33%) als farbloses Öl, welches, aufgrund von Zersetzung an Kieselgel, ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Nach **AAV3** wurden **77d** (0.349, 1.30 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (81 mg, 0.33 mmol, 25 mol%), $NaBH_4$ (12 mg, 0.33 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.05 mL, 0.81 mmol, 62 mol%) in MeOH (5 mL) 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *Z*-**78d** (0.169 g, 0.625 mmol, 16%, über 2 Stufen) als weißen Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.27 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.58 (br s, 1H, OH), 1.73 (m_c, 2H, H-5), 2.16 (m_c, 2H, H-4), 2.45 (s, 3H, H-11), 4.04 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.15–4.23 (m, 2H, H-1), 5.40 (m_c, 1H, H-3), 5.66 (m_c, 1H, H-2), 7.35 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.1 Hz, 2H, H-9), 7.79 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.1 Hz, 2H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 21.8 (C-11), 23.3 (C-4), 28.6 (C-5), 58.5 (C-1), 69.6 (C-6), 128.0 (C-8), 130.0 (C-9), 130.3 (C-3), 130.6 (C-2), 133.2 (C-7), 145.0 (C-10) ppm.
HRMS (APCI) for $C_{13}H_{19}O_4S^+$ [$(M)^+$] calculated: 271.0999, found: 271.0993.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3545 (w), 3366 (w), 2925 (w), 1774 (w), 1654 (w), 1597 (w), 1448 (w), 1350 (m), 1171 (s), 1096 (m), 1017 (m), 918 (m), 812 (m), 738 (m), 661 (s) cm^{-1}.

6.4.3.2.6 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-78e)

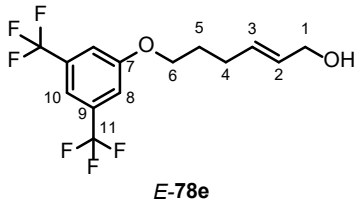


***Z*-78e**
$C_{14}H_{14}F_6O_2$
Mw = 328.25 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77e**, 1.35 g, 4.14 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (0.261 g, 1.05 mmol, 25 mol%), $NaBH_4$ (0.040 g, 1.05 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.17 mL, 2.59 mmol, 62 mol%) in MeOH (19 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *Z*-**78e** (1.23 g, 3.75 mmol, 91%) als weißer Feststoff.

R_f = 0.53 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.52 (br s, 1H, -OH), 1.95–1.85 (m, 2H, H-5), 2.35–2.26 (m, 2H, H-4), 4.04 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.20 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.8 Hz, 2H, H-1), 5.53–5.60 (m, 1H, H-3), 5.64–5.73 (m, 1H, H-2), 7.27–7.31 (m, 2H, H-8), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.8 (C-4), 28.8 (C-5), 58.5 (C-1), 67.9 (C-6), 114.2–114.4 (m, C-10), 114.8–115.0 (m, C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.9 Hz, C-11), 130.0 (C-3), 131.2 (C-2), 132.9 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.3 Hz, C-9), 159.7 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = −63.1 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{13}F_6O_2^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 327.0814, gefunden: 327.0812.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3341 (w), 2937 (w), 1611 (w), 1462 (m), 1371 (m), 1273 (s), 1169 (m), 1123 (s), 1032 (m), 868 (m), 700 (m) cm^{-1}.
Smp.: T = 31 °C.

6.4.3.2.7 (*Z*)-6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*E*-78e)

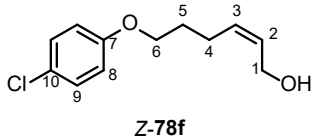


E-**78e**
$C_{14}H_{14}F_6O_2$
Mw = 328.25 g/mol

$LiAlH_4$ (0.114 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (60 mL) gelöst. 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77e**, 0.778 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in THF (6 mL) gelöst und langsam zur $LiAlH_4$-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 4 h bei 60 °C gerührt. H_2O (5 mL) und Kalium-Natriumtartrat-Lösung (5 mL) wurden zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *E*-**78e** (0.758 g, 2.31 mmol, 77%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.14 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (s, 1H, –OH), 1.92 (m_c, 2H, H-5), 2.26 (m_c, 2H, H-4), 4.05 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.12 (d, $^3J_{1,2}$ = 4.0 Hz, 2H, H-1), 5.72 (m_c, 2H, H-2, H-3), 7.29 (s, 2H, H-8), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.6 (C-4, C-5), 63.7 (C-1), 68.1 (C-6), 114.3 (m_c, C-10), 115.0 (C-8), 123.4 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.5 Hz, C-11), 130.4 (C-2), 131.4 (C-3), 133.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.2 Hz, C-9), 159.7 (C-7) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{13}F_6O^+$ [$(M–OH)^+$] berechnet: 311.0865, gefunden: 311.0867.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3333 (w), 2941 (w), 2880 (w), 2328 (w), 2127 (w), 1886 (w), 1764 (w), 1612 (m), 1462 (m), 1371 (m), 1273 (s), 1169 (m), 1123 (s), 1018 (m), 967 (m), 869 (m), 700 (m) cm^{-1}.

6.4.3.2.8 (*Z*)-6-(4-Chlorphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-78f)



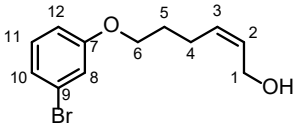
Z-**78f**
$C_{12}H_{15}ClO_2$
Mw = 226.70 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 6-(4-Chlorphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77f**, 1.00 g, 4.45 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2{\cdot}4H_2O$ (0.276 g, 1.11 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (0.042 g, 1.1 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.18 mL, 2.8 mmol, 62 mol%) in MeOH (18 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 2:1) lieferte *Z*-**78f** (0.814 g, 3.59 mmol, 81%) als farbloses Öl.

R_f = 0.46 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.50 (s, 1H, -OH), 1.89–1.80 (m, 2H, H-5), 2.22–2.31 (m, 2H, H-4), 3.92 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.18 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.8 Hz, 2H, H-1), 5.52–5.58 (m, 1H, H-3), 5.63–5.70 (m, 1H, H-2), 6.81 (d, $^3J_{8,9}$ = 9.0 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$ = 9.0 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.8 (C-4), 28.9 (C-5), 58.5 (C-1), 67.2 (C-6), 115.9 (C-8), 125.6 (C-10), 129.4 (C-9), 129.8 (C-2), 131.6 (C-3), 157.6 (C-7) ppm.
HRMS (EI) für $C_{12}H_{15}{}^{35}ClO_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 226.0755, gefunden: 226.0757.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3355 (w), 2936 (w), 2869 (w), 15959 (w), 1489 (s), 1390 (w), 1283 (m), 1239 (s), 1169 (m), 1091 (m), 1003 (m), 943 (w), 821 (s), 698 (w), 663 (m) cm^{-1}.

6.4.3.2.9 (*Z*)-6-(3-Bromphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-78g)

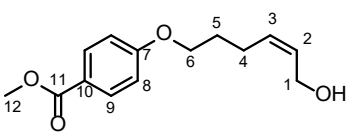


***Z*-78g**
$C_{12}H_{15}BrO_2$
Mw = 271.15 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 6-(3-Bromphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77g**, 4.00 g, 14.9 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2{\cdot}4\ H_2O$ (0.928 g, 3.73 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (0.14 g, 3.7 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.61 mL, 9.2 mmol, 62 mol%) in MeOH (65 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte ***Z*-78g** (2.85 g, 10.6 mmol, 71%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 2:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (s, 1H, -OH), 1.82–1.88 (m, 2H, H-5), 2.24–3.32 (m, 2H, H-4), 3.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.17–4.21 (m, 2H, H-1), 5.53–5.61 (m, 1H, H-3), 5.64–5.72 (m, 1H, H-2), 6.82 (ddd, $^3J_{12,11}$ = 8.2 Hz, $^4J_{12,8/10}$ = 2.4 Hz, $^4J_{12,8/10}$ = 1.0 Hz, 1H, H-12), 7.04–7.08 (m, 2H, H-8, H-10), 7.13 (t, $^3J_{11,10/12}$ = 8.0 Hz, 1H, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9 (C-4), 28.9 (C-5), 58.6 (C-1), 67.1 (C-6), 113.7 (C-12), 117.8 (C-8), 123.0 (C-9), 123.9 (C-10), 129.8 (C-2), 130.7 (C-11), 131.6 (C-3), 159.8 (C-7) ppm.
HRMS (EI) für $C_{12}H_{15}{}^{79}BrO_2^{\bullet+}$ [$M^{\bullet+}$] berechnet: 270.0250, gefunden: 270.0244.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3322 (w), 3013 (w), 2933 (w), 2870 (w), 1587 (s), 1465 (s), 1423 (m), 1388 (w), 1283 (m), 1225 (s), 1157 (w), 1031 (s), 1008 (s), 946 (m), 857 (m), 763 (s), 678 (s) cm^{-1}.

6.4.3.2.10 Methyl-(*Z*)-4-((6-hydroxyhex-4-en-1-yl)oxy)benzoat (*Z*-78h)



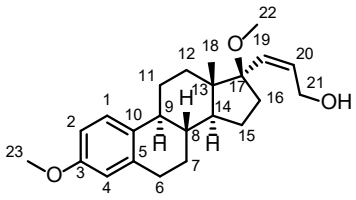
***Z*-78h**
$C_{14}H_{18}O_4$
Mw = 250.12 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus Methyl-4-((6-Hydroxyhex-4-in-1-yl)oxy)benzoat (**77h**, 0.632 g, 2.62 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2{\cdot}4\ H_2O$ (0.16 g, 0.66 mmol, 25 mol%), $NaBH_4$ (25 mg, 0.66 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.11 mL, 1.6 mmol, 63 mol%) in MeOH (12 mL). Die Reaktionsmischung wurde für

2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 2:1) lieferte ***Z*-78h** (0.528 g, 2.11 mmol, 81%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.84–1.91 (m, 2H, H-5), 2.26–2.32 (m, 2H, H-4), 3.88 (s, 3H, H-12), 4.01 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.18 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 2H, H-1), 5.52–5.60 (m, 1H, H-3), 5.72–5.63 (m, 1H, H-2), 6.90 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.9 Hz, 2H, H-8), 7.97 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9 (C-4), 28.9 (C-5), 52.0 (C-12), 58.6 (C-1), 67.1 (C-6), 114.2 (C-8), 122.7 (C-10), 129.9 (C-2), 131.5 (C-3), 131.7 (C-9), 162.8 (C-7), 167.0 (C-11) ppm.
HRMS (EI) für $C_{14}H_{18}O_4^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 250.1199, gefunden: 250.1190.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3429 (w), 3013 (w), 2946 (w), 2873 (w), 1710 (s), 1603 (s), 1509 (m), 1434 (m), 1248 (s), 1166 (s), 1103 (s), 1007 (s), 845 (m), 768 (s), 695 (m) cm^{-1}.

6.4.3.2.11 (*Z*)-3-((8*R*,9*S*,13*S*,14*S*,17*R*)-3,17-Dimethoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren-17-yl)prop-2-en-1-ol (*Z*-78i)



Z-**78i**
$C_{23}H_{32}O_3$
Mw = 356.51 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 3-((13*S*,17*S*)-3,17-Dimethoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta-[a]phenanthren-17-yl)prop-2-in-1-ol (**77i**, 0.650 g, 1.83 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (0.114 g, 0.458 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (0.017 g, 0.458 mmol, 25.0 mol%) und Ethylendiamin (0.068 g, 1.14 mmol, 62.0 mol%) in MeOH (7 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 144 h bei 40°C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte ***Z*-78i** (0.634 g, 1.79 mmol, 98%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.23 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (700 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.93 (s, 3H, H-18), 1.26–1.35 (m, 1H, H-7_{ax}), 1.38–1.52 (m, 4H, H-8, H-$11_{ax,}$ H-14, H-15_A) 1.66 (td, $^3J_{12,11}$ = 12.9 Hz, $^4J_{12,14}$ = 4.3 Hz, 1H, H-12_{ax}), 1.73–1.80 (m, 2H, H-$12_{äq}$, H-15_B), 1.87 (m_c, 1H, H-$7_{äq}$), 1.90–1.95 (m, 1H, H-16_A), 2.04 (td, $^3J_{16,15}$ = 12.6 Hz, $^4J_{16,14}$ = 4.3 Hz, 1H, H-16_B), 2.13 (m_c, 1H, H-9), 2.29 (m_c, 1H, H-$11_{äq}$), 2.80–3.00 (m, 3H, H-6, -OH), 3.25 (s, 3H, H-22), 3.77 (s, 3H, H-23), 4.29–4.38 (m, 2H, H-21), 5.42 (dt, $^3J_{19,20}$ = 12.3 Hz, $^4J_{19,21}$ = 1.9 Hz, 1H, H-19), 5.76 (dt, $^3J_{20,19}$ = 12.3 Hz, $^3J_{20,21}$ = 5.4 Hz, 1H, H-20), 6.62 (d, $^4J_{4,2}$ = 2.8 Hz, 1H, H-4), 6.71 (dd, $^3J_{2,1}$ = 8.6 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.8 Hz, 1H, H-2), 7.19 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz, 1H) ppm.
^{13}C-NMR (176 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (C-18), 23.0 (C-15), 26.6 (C-11), 27.5 (C-7), 29.9 (C-6), 33.2 (C-12), 34.8 (C-16), 39.5 (C-8), 43.7 (C-9), 48.3 (C-13), 49.8 (C-14), 52.5 (C-22), 55.3

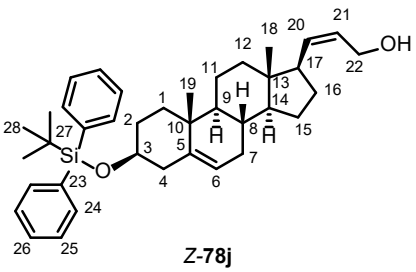
(C-23), 60.7 (C-21), 90.0 (C-17), 111.6 (C-2), 113.9 (C-4), 126.5 (C-1), 131.2 (C-19), 132.2 (C-20), 132.7 (C-10), 138.0 (C-5), 157.5 (C-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{23}H_{32}O_3^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 356.2346, gefunden: 356.2333.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3266 (w), 2932 (m), 2867 (w), 1611 (m), 1503 (m), 1445 (m), 1374 (w), 1321 (m), 1288 (w), 1251 (m), 1072 (s), 1032 (s), 904 (m), 832 (m), 788 (m), 708 (m) cm^{-1}.

Mp: T = 88 °C.

6.4.3.2.12 (*Z*)-3-((3*S*,10*R*,13*R*,17*R*)-3-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]-phenanthren-17-yl)prop-2-en-1-ol (*Z*-78j)



Z-**78j**
$C_{38}H_{52}O_2Si$
Mw = 568.92 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus **77j** (0.700 g, 1.23 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2 \cdot 4\ H_2O$ (77 mg, 0.31 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (12 mg, 0.31 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.05 mL, 0.76 mmol, 62 mol%) in MeOH (4.5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 8 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 12:1) lieferte *Z*-**78j** (0.429 g, 0.754 mmol, 61%) als weißen Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.58 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}**H-NMR** (700 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.62 (s, 3H, H-18), 0.84 (m_c, 2H, H-1*), 0.95–1.02 (m, 4H, H-14*, H-19), 1.06 (s, 9H, H-28), 1.13 (m_c, 1H, H-8*), 1.21 (m_c, 1H, H-9*), 1.37 (m_c, 1H, H-17*), 1.41–1.51 (m, 5H, H-2*, H-15*, –OH*), 1.56–1.63 (m, 2H, H-7*), 1.64–1.73 (m, 3H, H-11*, H-12_A*), 1.80 (m_c, 1H, H-12_B*), 1.93 (m_c, 1H, H-16_A*), 2.14 (m_c, 1H, H-16_B*), 2.26 (m_c, 1H, H-4_A*), 2.33 (m_c, 1H, H-4_B*), 3.54 (m_c, 1H, H-3), 4.08–4.14 (m, 1H H-22_A), 4.19–4.24 (m, 1H, H-22_B), 5.11–5.15 (m, 1H, H-6), 5.44 (m_c, 1H, H-20), 5.56 (m_c, 1H, H-21), 7.34–7.38 (m, 4H, H-25), 7.39–7.43 (m, 2H, H-26), 7.66–7.70 (m, 4H, H-24) ppm.

^{13}**C-NMR** (175 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.8 (C-18), 19.3 (C-27), 19.6 (C-19), 20.8 (C-1**), 25.3 (C-2**), 27.2 (C-28), 29.2 (C-4**), 32.0, (C-7**) 32.1 (C-11**), 32.1 (C-8*), 36.8 (C-13***), 37.4 (C-12**), 37.7 (C-15**), 42.6 (C-16**), 44.6 (C-10***), 48.9 (C-9*), 50.4 (C-14*), 56.1 (C-17*), 59.0 (C-22), 73.4 (C-3), 121.1 (C-6), 127.6 (C-25), 129.4 (C-21), 129.6 (C-26), 134.8 (C-20), 135.0 (C-23), 135.9 (C-24), 141.5 (C-5) ppm.

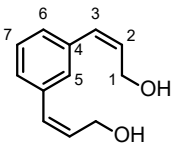
^{29}**Si-DEPT-NMR** (99 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.8 ppm.

HRMS (EI) für $C_{34}H_{43}O_2Si^+$ [$(M–C_4H_9)^+$] berechnet: 511.3027, gefunden: 511.302.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3303 (w), 2930 (m), 2852 (m), 2329 (w), 1461 (w), 1427 (m), 1378 (w), 1251 (w), 1192 (w), 1106 (s), 1081 (s), 1026 (m), 957 (w), 864 (m), 821 (m), 738 (m), 700 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 154 °C.

6.4.3.2.13 (2*Z*,2'*Z*)-3,3'-(1,3-Phenylene)bis(prop-2-en-1-ol) (*Z*-78l)



Z-**78l**
$C_{12}H_{14}O_2$
Mw = 90.24 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 3,3'-(1,3-Phenylene)bis(prop-2-in-1-ol) (**77l**, 0.824 g, 4.43 mmol, 1.00 Äquiv.), $Ni(OAc)_2{\cdot}4\,H_2O$ (0.551 g, 2.21 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (0.043 g, 1.14 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.18 mL, 2.75 mmol, 62.0 mol%) in MeOH (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 1:1 → 1:2) lieferte *Z*-**78l** (0.443 g, 2.32 mmol, 52%) als weißer Feststoff.

R_f = 0.10 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (br s, 2H, -OH), 4.39–4.45 (m, 4H, H-1), 5.87–5.94 (m, 2H, H-2), 6.58 (d, $^3J_{3,2}$ = 11.7 Hz, 2H, H-3) 7.08–7.13 (m, 2H, H-6), 7.15 (s, 1H, H-5), 7.32 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.7 Hz, 1H, H-7) ppm.

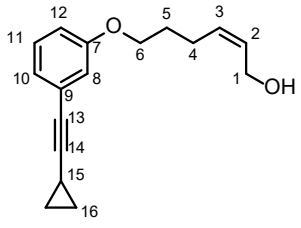
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 59.6 (C-1), 127.9 (C-6), 128.4 (C-7), 129.2 (C-5), 131.3 (C-2), 131.4 (C-3), 136.6 (C-4) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}O_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 190.0988, gefunden: 190.0980.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3239 (m), 3018 (w), 2908 (w), 2849 (w), 1482 (m), 1438 (w), 1410 (w), 1333 (w), 1301 (w), 1197 (w), 1156 (w), 1014 (s), 976 (m), 909 (m), 805 (m), 695 (m), 664 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 46 °C.

6.4.3.2.14 (*Z*)-6-(3-(Cyclopropylethynyl)phenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-89)



Z-**89**
$C_{17}H_{20}O_2$
Mw = 256.35 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *Z*-**78g** (0.610 g, 2.25 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.079 g, 0.113 mmol, 5.00 mol%), CuI (0.021 g, 0.113 mmol, 5.00 mol%) Cyclopropylacetylen (0.29 mL, 3.4 mmol, 1.5 Äquiv.), in Et_3N (11 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 Tage bei 40 °C gerührt. Es wurde nochmals Cyclopropylacetylen (0.29 mL, 3.38 mmol, 1.50 Äquiv.) zugegeben und für weiter 24 h bei 40 °C gerührt. Aufgrund unvollständigen Umsatzes wurde nochmals $Pd(PPh_3P)_2Cl_2]$ (0.079 g, 0.11 mmol, 5.0 mol%) und CuI (0.021 g, 0.11 mmol, 5.0 mol%) zugegeben und weiter 73 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 5:1) und) lieferte *Z*-**89** (0.348 g, 1.36 mmol, 60%) als braunes Öl.

R_f = 0.25 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.77–0.82 (m, 2H, H-16$_{anti}$), 0.82–0.89 (m, 2H, H-16$_{syn}$), 1.29–1.35 (m, 1H, -OH), 1.41–1.48 (m, 1H, H-15), 1.80–1.89 (m, 2H, H-5), 2.24–2.30 (m, 2H, H-4), 3.94 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.18 (t, $^3J_{1,2}$ = 5.8 Hz, 2H, H-1), 5.52–5.59 (m, 1H, H-3), 5.63–

5.70 (m, 1H, H-2), 6.80 (ddd, $^{3}J_{12,11}$ = 8.3 Hz, $^{4}J_{12,8}$ = 2.7 Hz, $^{4}J_{12,10}$ = 0.9 Hz, 1H, H-12), 6.88–6.91 (m, 1H, H-8), 6.94–6.97 (dt, $^{2}J_{10,11}$= 7.6 Hz, $^{4}J_{10,8/12}$ = 1.2 Hz, 1H, H-10), 7.15 (t, $^{3}J_{11,10/12}$ = 8.0 Hz, 1H, H-11) ppm.

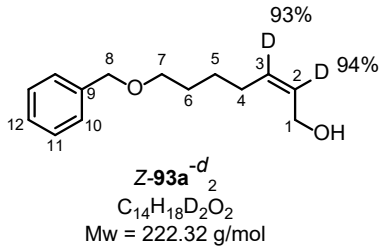
^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Spuren von *tert*-Butylmethylether.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.3 (C-15), 8.7 (C-16), 23.9 (C-4), 28.9 (C-5), 58.6 (C-1), 66.8 (C-6), 75.8 (C-14), 93.4 (C-13), 114.8 (C-12), 117.2 (C-8), 124.3 (C-10), 125.1 (C-9), 129.4 (C-11), 129.8 (C-2), 131.7 (C-3), 158.7 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{17}H_{20}O_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 256.1458, gefunden: 256.1453.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3325 (w), 3010 (w), 2935 (w), 2869 (w), 2225 (s), 1571 (s), 1470 (m), 1427 (m), 1284 (s), 1203 (s), 1162 (m), 1030 (s), 888 (m), 777 (s), 685 (s) cm^{-1}.

6.4.3.2.15 (*Z*)-7-(Benzyloxy)hept-2-en-2,3-d_2-1-ol (*Z*-93a-d_2)



Z-**93a**-d_2
$C_{14}H_{18}D_2O_2$
Mw = 222.32 g/mol

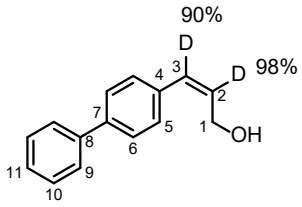
Nach einer Literaturvorschrift[72] wurde in einem durch ein Septum verschlossenem Hydriergefäß CuCl (99.99%, 11 mg, 0.11 mmol, 10 mol%) und 3-(2-Hydroxyethyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-hexafluorophosphat (62 mg, 0.16 mmol, 15 mol%) vorgelegt und mit N_2 gespült. THF (1 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min bei RT gerührt. *n*-BuLi (1.3M in Hexan, 0.25 mL, 0.32 mmol, 30 mol%) wurde zugegeben und nochmals 5 min bei RT gerührt. ((7-(Benzyloxy)hept-2-in-1-yl)oxy)triisopropylsilan (**92a**, 0.405 g, 1.08 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (0.5 mL) gelöst und zur Reaktionsmischung gegeben. Das Hydriergefäß wurde unter N_2-Gegenstrom in einem Autoklaven platziert und das Septum mit einer Nadel durchstochen. Der Autoklav wurde mit D_2 (2 x 5 bar) gespült. Es wurde ein D_2-Druck von 90 bar eingestellt und Reaktionsmischung für 48 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 25 mL) und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in THF (2.3 mL) aufgenommen und TBAF-Lösung (1M in THF, 2.2 mL, 2.2 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt. H_2O (5 mL) wurde zugegeben und die beiden Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte *Z*-**93a**-d_2 (0.161 g, 0.724 mmol, 68%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.42–1.50 (m, 2H, H-5), 1.58–1.66 (m, 3H, -OH, H-6), 2.10 (t, $^3J_{4,5}$ = 7.4 Hz, 2H, H-4), 3.48 (t, $^3J_{7,6}$ = 6.5 Hz, 2H, H-7), 4.14 (s, 2H, H-1), 4.48 (s, 2H, H-8), 7.25–7.32 (m, 1H, H-12) , 7.32–7.37 (m, 4H, H-10, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 26.7 (C-5), 27.4 (C-4), 29.7 (C-6), 58.6 (C-1), 70.7 (C-7), 73.2 (C-8), 127.8 (C-12), 128.0 (C-10), 128.6 (C-11), 129.0 (t, $^1J_{3,D}$ = 23.6 Hz, C-3), 132.2 (t, $^1J_{2,D}$ = 23.3 Hz, C-2), 139.5 (C-9) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.58 (s, 1D, D-2), 5.66 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{14}H_{17}D_2O^+$ [$(M–OH)^+$] berechnet: 205.1561, gefunden: 205.1550.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3371 (w), 3029 (w), 2931 (m), 2855 (m), 1452 (m), 1361 (m), 1307 (w), 1204 (w), 1097 (s), 1007 (s), 907 (w), 808 (w), 733 (s), 696 (s) cm^{-1}.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.58 ppm) und H-3 (δ = 5.52 ppm) mit H-4 (δ = 2.10 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), d_1 = 49 s] ermittelt.

6.4.3.2.16 (*Z*)-3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)prop-2-en-2,3-d_2-1-ol (*Z*-93b-d_2)



Z-**93b**-d_2
$C_{15}H_{12}D_2O$
Mw = 212.29 g/mol

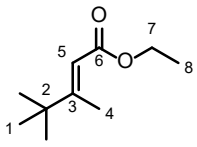
Nach einer Literaturvorschrift[72] wurde in einem durch ein Septum verschlossenem Hydriergefäß CuCl (99.99%, 11 mg, 0.109 mmol, 10 mol%) und 3-(2-Hydroxyethyl)-1-mesityl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-hexafluorophosphat (62 mg, 0.16 mmol, 15 mol%) vorgelegt und mit N_2 gespült. THF (1 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 5 min bei RT gerührt. *n*-BuLi (1.29M in Hexan, 0.25 mL, 0.32 mmol, 30 mol%) wurde zugegeben und nochmals 5 min bei RT gerührt. 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)prop-2-in-1-ol (**92b**, 0.399 g, 1.09 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (0.5 mL) gelöst und zur Reaktionsmischung gegeben. Das Hydriergefäß wurde unter N_2-Gegenstrom in einem Autoklaven platziert und das Septum mit einer Nadel durchstochen. Der Autoklav wurde mit D_2 (2 x 5 bar) gespült. Es wurde ein D_2-Druck von 90 bar eingestellt und Reaktionsmischung für 48 h bei 40 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (*tert*-Butylmethylether, 25 mL) und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in THF (2.3 mL) aufgenommen und TBAF-Lösung (1M in THF, 2.2 mL, 2.2 mmol, 2.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei RT gerührt. H_2O (5 mL) wurde zugegeben und die beiden Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-

Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte *Z*-**93b**-d_2(0.109 g, 0.514 mmol, 47%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 1.74 (s, 1H, OH), 4.47 (s, 2H, H-1), 7.30–7.34 (m, 2H, H-5), 7.34–7.38 (m, 1H, H-11), 7.43–7.48 (m, 2H, H-10), 7.60–7.65 (m, 4H, H-6, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, CD_2Cl_2): δ = 60.0 (C-1), 127.2 (C-9), 127.3 (C-6), 127.8 (C-11), 129.2 (C-10), 129.7 (C-5), 130.0 (t, $^1J_{3,D}$ = 23.8 Hz, C-3), 131.7 (t, $^1J_{2,D}$ = 23.8 Hz, C-2), 136.0 (C-4), 140.2 (C-7), 140.9 (C-8) ppm.
^{2}H-NMR (77 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.77 (s, 1D, D-2), 6.47 (s, 1D, D-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{15}H_{11}D_2^+$ [(M–OH)$^+$] berechnet: 195.1143, gefunden: 195.1138.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3213 (w), 1479 (w), 1446 (w), 1398 (m), 1359 (w), 1230 (w), 1156 (w), 1126 (w), 1042 (w), 1003 (m), 911 (w), 869 (w), 837 (s), 758 (s), 729 (s), 690 (s) cm^{-1}.
Smp.: T = 113 °C.

Die Deuteriuminkorporation wurde durch Vergleich der Integrale des entsprechenden ^{1}H-NMR-Signals H-2 (δ = 5.89 ppm) und H-3 (δ = 6.59 ppm) mit H-1 (δ = 4.47 ppm) [^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2), d_1 = 42 s] ermittelt.

6.4.3.2.17 Ethyl-(*E*)-3,4,4-trimethylpent-2-enoat (*E*-334b)



E-**334b**
$C_{10}H_{18}O_2$
Mw = 170.25 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[67] wurde NaH (60 Gew.-% in Mineralöl, 1.60 g, 40.0 mmol, 2.00 Äquiv.) in THF (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und Triethylphosphonoacetat (8.0 mL, 40 mmol, 2.0 Äquiv.) langsam über ca. 10 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde 3,3-Dimethylbutan-2-on (2.00 g, 20.0 mmol, 1.00 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei 40 °C gerührt. H_2O (40 mL) wurde zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässrige NaCl-Lösung (60 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und lieferte *E*-**334b** (2.44 g, 14.4 mmol, 72%) als farbloses Öl.

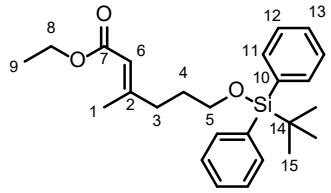
R_f = 0.28 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (s, 9H, H-1), 1.28 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.1 Hz, 3H, H-8), 2.16 (d, $^5J_{4,5}$ = 1.2 Hz, 3H, H-4), 4.14 (q, $^3J_{7,8}$ = 7.1 Hz, 2H, H-7), 5.73 (q, $^5J_{5,4}$ = 1.2 Hz, 1H, H-5) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.5 (C-8), 15.3 (C-4), 28.7 (C-1), 38.1 (C-2), 59.6 (C-7), 113.1 (C-5), 167.4 (C-3), 167.7 (C-6) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{10}H_{19}O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet. 171.1380, gefunden: 171.1377.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[197]

6.4.3.2.18 Ethyl-(*E*)-6-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-3-methylhex-2-enoat (*E*-334c)



***E*-334c**
$C_{25}H_{34}O_3Si$
Mw = 410.63 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[67] wurde in einem ausgeheizten Schlenkkolben NaH (60 Gew.-% in Mineralöl, 0.400 g, 10.0 mmol 2.00 Äquiv.) in THF (12 mL) suspendiert. Die Suspension wurde auf 0 °C gekühlt und Triethylphosphonoacetat (2.0 mL, 10.0 mmol, 2.0 Äquiv.) langsam über ca. 10 min zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde 5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pentan-2-on (**S5**, 1.70 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung 18 h bei 40 °C gerührt. H_2O (10 mL) wurde zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässrige NaCl-Lösung (15 mL) gewaschen und über $MgSO_4$, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 200:1) und lieferte ***E*-334c** (0.575 g, 1.40 mmol, 28%) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05 (s, 9H, H-15), 1.28 (t, $^3J_{9,8}$ = 7.1 Hz, 3H, H-9), 1.72 (m_c, 2H, H-4), 2.14 (d, $^4J_{1,6}$ = 1.1 Hz, 3H, H-1), 2.24 (m_c, 2H, H-3), 3.66 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.2 Hz, 2H, H-5), 4.15 (q, $^3J_{8,9}$ = 7.1 Hz, 2H, H-8), 5.67 (d, $^4J_{6,1}$ = 1.1 Hz, 1H, H-6), 7.35–7.45 (m, 6H, H-12, H-13), 7.66 (m_c, 4H, H-11) ppm.

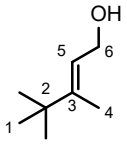
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.5 (C-9), 18.9 (C-1), 19.4 (C-14), 27.0 (C-15), 30.5 (C-4), 37.4 (C-3), 59.6 (C-8), 63.2 (C-5), 115.8 (C-6), 127.8 (C-12), 129.8 (C-13), 134.0 (C-10), 135.7 (C-11), 159.8 (C-2), 167.0 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.3 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{25}H_{35}O_3Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 411.2350, gefunden: 411.2352.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[198]

6.4.3.2.19 (*E*)-3,4,4-Trimethylpent-2-en-1-ol (*E*-335b)

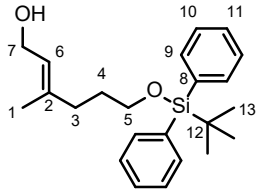


E-**335b**
$C_8H_{16}O$
Mw = 128.22 g/mol

Ethyl-(*E*)-6-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-3-methylhex-2-enoat (*E*-**334b**, 1.70 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in THF (50 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. DiBAl-H (2M, 15.0 mL, 30.0 mmol, 3.00 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT 6 h gerührt. Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung (2M, 20 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Die zwei Phasen wurden separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck und Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *E*-**335b** (0.992 g, 7.73 mmol, 77%) farbloses Öl.

R_f = 0.25 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, C_6D_6): δ = 1.04 (s, 9H, H-1), 1.65 (s, 3H, H-4), 4.17 (d, $^3J_{6,5}$ = 6.6 Hz, 2H, H-6), 5.45 (t, $^3J_{5,6}$ = 6.5 Hz, 1H, H-5) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, C_6D_6): δ = 13.0 (C-2), 29.0 (C-1), 36.3 (C-4), 60.2 (C-6), 120.5 (C-5), 147.3 (C-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_8H_{17}O^+$ [$(M+H)^+$]: berechnet: 129.1274, gefunden: 129.1274.

6.4.3.2.20 (*E*)-6-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-3-methylhex-2-en-1-ol (*E*-335c)



E-**335c**
$C_{23}H_{32}O_2Si$
Mw = 368.59 g/mol

Ethyl-(*E*)-6-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)-3-methylhex-2-enoat (***E*-334c**, 0.533 g, 1.30 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden in THF (5.0 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. DIBAl-H (2M in Toluol, 2.0 mL, 3.9 mmol 3.0 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 6 h gerührt. Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung (2M, 3 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h gerührt. Die zwei Phasen wurden separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck und Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte *E*-**335c** (0.385 g, 1.94 mmol, 80%) als farbloses Öl.

R_f = 0.23 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05 (s, 9H, H-13), 1.65 (s, 3H, H-1) 1.68 (m_c, 2H, H-4), 2.10 (m_c, 2H, H-3), 3.66 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.4 Hz, 2H, H-5), 4.12 (d, $^3J_{7,2}$ = 7.0 Hz, 2H, H-7) 5.39 (tq, $^3J_{6,7}$ = 7.0 Hz, $^3J_{6,1}$ = 1.4 Hz, 1H, H-6), 7.34–7.45 (m, 6H, H-10, H-11), 7.67 (m_c, 4H, H-9) ppm.

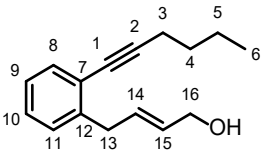
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-1), 19.4 (C-12), 27.0 (C-13), 30.8 (C-4), 35.8 (C-3), 59.5 (C-7), 63.5 (C-5), 123.6 (C-6), 127.7 (C-10), 129.7 (C-11), 134.2 (C-8), 135.7 (C-9), 139.7 (C-2) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, J = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.7 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{23}H_{31}O_2Si^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 367.2088, gefunden: 367.2090.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[198]

6.4.3.2.21 (*E*)-4-(2-(Hex-1-in-1-yl)phenyl)but-2-en-1-ol (*E*-246)



***E*-246**
$C_{16}H_{20}O$
Mw = 228.34 g/mol

Nach einer Literaturvorschrift[129] wurden in einem Schlenkkolben $Pd(dba)_2$ (29 mg, 50 µmol, 5.0 mol%), CuI (10 mg, 50 µmol, 5.0 mol%) und CsF (0.456 g, 3.00 mmol, 3.00 Äquiv.) vorgelegt. Toluol (4.0 mL) und MeCN (4.0 mL) wurden zugegeben. Hex-1-in (82 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv.), 2-(Trimethylsilyl)phenyltrifluormethansulfonat (0.328 g, 1.10 mmol, 1.10 Äquiv.) und 2-Vinyloxiran (91 mg, 1.3 mmol, 1.3 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung für 20 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (4 x 2 cm, CH_2Cl_2, 50 mL) und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte ***E*-246** (0.115 g, 0.500 mmol, 50%) als farbloses Öl.

R_f = 0.35 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

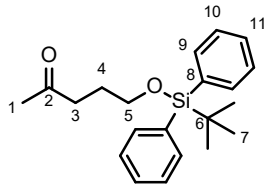
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.96 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.3 Hz, 3H, H-6), 1.29 (t, $^3J_{OH,16}$ = 5.4 Hz, 1H, –OH), 1.44–1.55 (m, 2H, H-5), 1.56–1.65 (m, 2H, H-4), 2.45 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.54 (d, $^3J_{13,14}$ = 6.4 Hz, 2H, H-13), 4.12 (m_c, 2H, H-16), 5.67–5.76 (m, 1H, H-15), 5.83–5.93 (m, 1H, H-14), 7.10–7.24 (m, 3H, H-8*, H-9*, H-10*), 7.38 (dd, $^3J_{11,10}$ = 7.6 Hz, $^4J_{11,9}$ = 1.3 Hz, 1H, H-11*) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.8 (C-6), 19.4 (C-3), 22.2 (C-5), 31.0 (C-4), 37.4 (C-13), 63.8 (C-16), 79.2 (C-1), 94.6 (C-2), 123.7 (C-7**), 126.2 (C-8*), 127.9 (C-9*), 128.8 (C-10*), 130.4 (C-15), 131.1 (C-14), 132.4 (C-11**), 141.8 (C-12) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{21}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 229.1587, gefunden: 229.1585.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[129]

6.4.3.2.22 5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pentan-2-on (S5)



S5
$C_{21}H_{28}O_2Si$
Mw = 340.54 g/mol

5-Hydroxypentan-2-on (1.53 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (1.07 g, 15.8 mmol, 1.05 Äquiv.) und DMAP (0.367 g, 3.00 mmol, 20.0 mol%) wurden in CH_2Cl_2 (85 mL) gelöst und TBDPSCl (4.30 mL, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei RT gerührt. H_2O (30 mL) wurde zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit *tert*-Butylmethylether extrahiert (3 x 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) und lieferte **S5** (4.56 g, 13.8 mmol, 89%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.28 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.05 (s, 9H, H-7), 1.84 (m_c, 2H, H-4), 2.13 (s, 3H, H-1) 2.54 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.3 Hz, 2H, H-3), 3.67 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 7.32–7.45 (m, 6H, H-10*, H-11), 7.62–7.68 (m, 4H, H-9*) ppm.

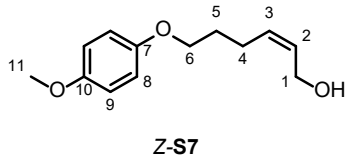
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.4 (C-6), 26.7 (C-4), 27.1 (C-7), 30.1 (C-1), 40.3 (C-3), 63.1 (C-5), 127.8 (C-9*), 129.8 (C-8**), 135.0 (C-11**), 135.7 (C-10*), 209.0 (C-2) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{29}O_2Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet. 341.1931, gefunden: 341.1933.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[198]

6.4.3.2.23 (*Z*)-6-(4-Methoxyphenoxy)hex-2-en-1-ol (*Z*-S7)



Z-**S7**
$C_{13}H_{18}O_3$
Mw = 222.28 g/mol

Dargestellt nach **AAV3** aus 6-(4-Methoxyphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77v**, 0.661 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) $Ni(OAc)_2{\cdot}4\ H_2O$ (0.186 g, 0.747 mmol, 25.0 mol%), $NaBH_4$ (28 mg, 0.75 mmol, 25 mol%) und Ethylendiamin (0.12 mL, 1.9 mmol, 0.62 Äquiv.) in MeOH (6 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte *Z*-**S7** (0.643 g, 2.89 mmol, 96%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.16 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

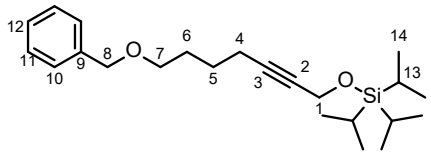
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.43 (s, 1H, –OH), 1.83 (m_c, 2H, H-5), 1.28 (m_c, 2H, H-4), 3.76 (s, 3H, H-11), 3.92 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.19 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.6 Hz, 2H, H-1), 5.51–5.61 (m, 1H, H-3), 5.63–5.73 (m, 1H, H-2), 6.83 (s, 4H, H-8, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.9 (C-4), 29.1 (C-5), 55.9 (C-11), 58.6 (C-1), 67.6 (C-6), 114.9 (C-8*), 115.6 (C-9*), 129.7 (C-2), 131.8 (C-3), 153.2 (C-7), 154.0 (C-10) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{18}O_3^+$ [$(M)^+$] berechnet: 222.1250, gefunden: 222.1253.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3054 (w), 3021 (w), 2955 (m), 2926 (m), 2867 (w), 2340 (w), 2109 (w), 1944 (w), 1877 (w), 1801 (w), 1632 (w), 1597 (w), 1491 (m), 1442 (m), 1277 (w), 1307 (w), 1072 (w), 994 (w), 912 (m), 869 (w), 752 (m), 691 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3 Darstellung der Propargylsilylethern

6.4.3.3.1 ((7-(Benzyloxy)hept-2-in-1-yl)oxy)triisopropylsilan (92a)

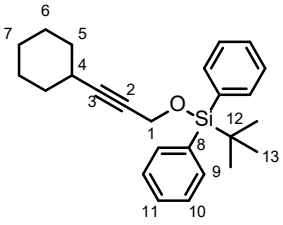


92a
$C_{23}H_{38}O_2Si$
374.64 g/mol

7-(Benzyloxy)hept-2-in-1-ol (**77k**, 0.92 g, 4.2 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde in DMF (10 mL) gelöst. DMAP (28 mg, 0.23 mmol, 5.5 mol%) und Imidazol (0.378 g, 5.58 mmol, 1.32 Äquiv.) wurden zugegeben. TIPSCl (0.897 g, 4.65 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. H_2O (100 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (20 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **92a** (1.41 g, 3.77 mmol, 90%) als farbloses Öl.

R_f = 0.21 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06–1.15 (m, 21H, H-13, H-14), 1.57–1.65 (m, 2H, H-5), 1.68–1.77 (m, 2H, H-6), 2.23 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.49 (t, $^3J_{7,6}$ = 6.3 Hz, 2H, H-7), 4.36 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 4.50 (s, 2H, H-8), 7.25–7.31 (m, 1H, H-12), 7.30–7.37 (m, 4H, H-10, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 12.2 (C-13), 18.1 (C-14), 18.7 (C-4), 25.5 (C-5), 29.0 (C-6), 52.3 (C-1), 70.0 (C-7), 73.0 (C-8), 79.2 (C-2), 84.9 (C-3), 127.6 (C-12), 127.7 (C-10), 128.5 (C-11), 138.8 (C-9) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$) δ = 16.0 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{23}H_{39}O_2Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 375.2714, gefunden: 375.2709.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2940 (m), 2863 (m), 1456 (m), 1367 (m), 1328 (w), 1262 (w), 1204 (w), 1064 (s), 997 (m), 918 (w), 881 (s), 733 (m), 680 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.2 *tert*-Butyl((3-cyclohexylprop-2-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (175)



175
$C_{25}H_{32}OSi$
Mw = 376.62 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 3-Cyclohexylprop-2-in-1-ol (**77m**, 0.415 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.225 g, 3.30 mmol, 1.10 Äquiv.), TBDPSCl (0.86 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äquiv.) mithilfe von DMAP (36 mg, 0.30 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (7 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) lieferte Silylether **175** (1.06 g, 2.81 mmol, 93%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.31 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06 (s, 9H, H-13), 1.18–1.55 (m, 6H, H-5*, H-7*), 1.60–1.80 (m, 4H, H-6*), 2.34 (m_c, 1H, H-4), 4.33 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1), 7.34–7.46 (m, 6H, H-10, H-11), 7.73 (m_c, 4H, H-9) ppm.

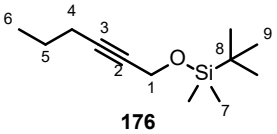
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.3 (C-12), 25.0 (C-5*), 26.0 (C-6*), 26.9 (C-13), 29.2 (C-4), 32.6 (C-7*), 53.2 (C-1), 78.5 (C-2**), 90.0 (C-3**), 127.7 (C-10), 129.8 (C-11), 133.6 (C-8), 135.8 (C-9) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –1.4 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{25}H_{33}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 377.2295, gefunden: 377.2298.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3069 (w), 2927 (m), 2853 (m), 2233 (w), 2082 (w), 1953 (w), 1887 (w), 1824 (w), 1588 (w), 1447 (w), 1370 (m), 1315 (w), 1260 (w), 1188 (w), 1151 (m), 1107 (m), 1059 (s), 995 (m), 937 (w), 858 (w), 822 (m), 789 (w), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.3 *tert*-Butyl(hex-2-in-1-yloxy)dimethylsilan (176)



176
$C_{12}H_{24}OSi$
Mw = 213.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus Hex-2-in-1-ol (0.196 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 200:1→100:1) lieferte Silylether **176** (0.236 g, 1.11 mmol, 56%) als farblose Flüssigkeit.

$\mathbf{R_f}$ = 0.21 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-7), 0.91 (s, 9H, H-9), 0.97 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.4 Hz, 3H, H-6), 1.51 (m_c, 2H, H-5), 2.18 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1) ppm.

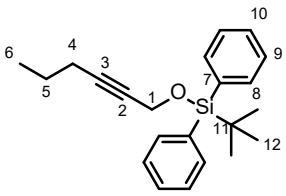
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-7), 13.6 (C-6), 18.5 (C-8), 20.9 (C-4), 22.2 (C-5), 26.0 (C-9), 52.2 (C-1), 78.9 (C-2), 85.5 (C-3) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.0 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{25}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 213.1669, gefunden: 213.1672.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[199]

6.4.3.3.4 *tert*-Butyl(hex-2-in-1-yloxy)diphenylsilan (177)



177
$C_{22}H_{28}OSi$
Mw = 336.55 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus Hex-2-in-1-ol (0.196 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBDPSCl (0.57 mL, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **177** (0.676 g, 1.93 mmol, 97%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.80 (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.96 (s, 3H, H-6), 1.06 (s, 9H, H-12), 1.50 (m_c, 2H, H-5), 2.15 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4), 4.33 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1), 7.36–7.46 (m, 6H, H-9, H-10), 7.71–7.76 (m, 4H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.6 (C-6), 19.3 (C-11), 20.9 (C-4), 22.1 (C-5), 26.9 (C-12), 53.1 (C-1), 78.6 (C-2), 85.8 (C-3), 127.8 (C-9), 129.8 (C-10), 133.5 (C-7), 135.8 (C-8) ppm.

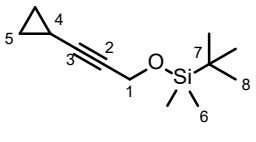
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –1.4 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{29}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 337.1982, gefunden: 337.1983.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3070 (w), 2930 (m), 2857 (m), 2237 (w), 2087 (w), 1958 (w), 1889 (w), 1825 (w), 1718 (w), 1654 (w), 1588 (w), 1460 (w), 1462 (m), 1362 (w), 1335 (w), 1259 (w), 1192 (w), 1143 (m), 1107 (m), 1063 (s), 997 (m), 938 (w), 821 (m), 793 (w), 738 (m), 698 (s) cm^{-1}.

Die analytischen ^{1}H-NMR-Daten entsprechen der Literatur.[200]

6.4.3.3.5 *tert*-Butyl((3-cyclopropylprop-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (178)



178
$C_{12}H_{22}OSi$
Mw = 210.39 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 3-Cyclopropylprop-2-in-1-ol (**77n**, 0.192 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 19 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **178** (0.307 g, 1.46 mmol, 73%) als farbloses Öl.

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 6H, H-6), 0.64–0.70 (m, 2H, H-5_A), 0.70–0.78 (m, 2H, H-5_B), 0.90 (s, 9H, H-8), 1.24 (m_c, 1H, H-4), 4.27 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1) ppm.

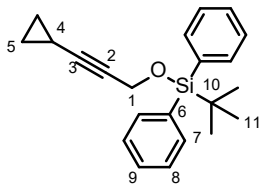
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.9 (C-6), –0.3 (C-4), 8.1 (C-5), 18.5 (C-7), 26.0 (C-8), 52.2 (C-1), 74.2 (C-2), 88.6 (C-3) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.0 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{21}OSi^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 209.1356, gefunden: 209.1358.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3345 (w), 3012 (w), 2929 (m), 2856 (m), 2249 (w), 2123 (w), 18897 (w), 1691 (w), 1535 (w), 1468 (m), 1361 (w), 1314 (w), 1253 (m), 1159 (w), 1082 (m), 1027 (w), 953 (w), 832 (s), 775 (s), 670 (w) cm^{-1}.

6.4.3.3.6 *tert*-Butyl((3-cyclopropylprop-2-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (179)



179
$C_{22}H_{26}OSi$
Mw = 334.53 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 3-Cyclopropylprop-2-in-1-ol (**77n**, 0.288 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.225 g, 3.30 mmol, 1.10 Äquiv.), TBDPSCl (0.86 mL, 3.30 mmol, 1.10 Äquiv.) mithilfe von DMAP (36 mg, 0.30 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (7 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) lieferte Silylether **179** (0.280 g, 2.49 mmol, 83%) als farbloses Öl.

R_f = 0.34 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.59 (m_c, 2H, H-5_A), 0.71 (m_c, 2H, H-5_B), 1.06 (s, 9H, H-11), 1.21 (m_c, 1H, H-4), 4.29 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1), 7.35–7.46 (m, 6H, H-8, H-9), 7.71 (m_c, 4H, H-7) ppm.

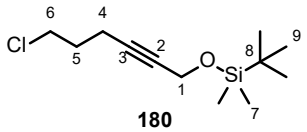
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.3 (C-4), 8.1 (C-5), 19.3 (C-10), 26.9 (C-11), 53.1 (C-1), 73.9 (C-2), 89.0 (C-3), 127.7 (C-8), 129.8 (C-9), 133.6 (C-6), 135.8 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –1.5 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{27}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 335.1826, gefunden: 335.1828.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3069 (w), 3012 (w), 2929 (w), 2856 (m), 2710 (w), 2642 (w), 2249 (w), 1095 (w), 1953 (w), 1891 (w), 1825 (w), 1471 (w), 1426 (m), 1372 (m), 1260 (w), 1188 (w), 1158 (w), 1070 (s), 1025 (m), 938 (w), 879 (w), 821 (m), 738 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.7 *tert*-Butyl((6-chlorhex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (180)

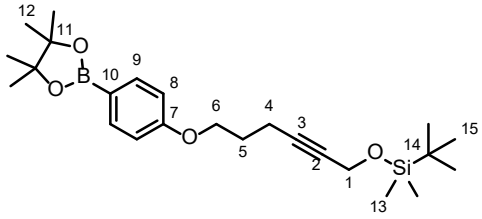


180
$C_{12}H_{23}ClOSi$
Mw = 246.85 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-Chlorhex-2-in-1-ol (**77o**, 0.265 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **180** (0.454 g, 1.84 mmol, 92%) als farbloses Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 6H, H-7), 0.91 (s, 9H, H-9), 1.97 (m_c, 2H, H-5), 2.41 (tt, $^3J_{4,5}$ = 6.8 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.64 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.4 Hz, 2H, H-6), 4.29 (t, $^3J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-7), 16.4 (C-4), 18.5 (C-8), 2.60 (C-9), 31.5 (C-5), 43.8 (C-6), 52.0 (C-1), 79.9 (C-2), 83.4 (C-3) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.3 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{22}{}^{35}ClOSi^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 245.1123, gefunden: 245.1127.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[44]

6.4.3.3.8 *tert*-Butyldimethyl((6-(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)silan (181)



181
$C_{24}H_{39}BO_4Si$
Mw = 430.47 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77p**, 0.652 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **181** (0.767 g, 1.74 mmol, 87%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 6H, H-13), 0.90 (s, 9H, H-15), 1.33 (s, 12H, H-12), 1.98 (m_c, 2H, H-5), 2.42 (m_c, 2H, H-4), 4.07 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1), 6.88 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8), 7.75 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.5 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-13), 15.7 (C-4), 18.5 (C-14), 25.0 (C-12), 26.0 (C-15), 28.4 (C-5), 52.1 (C-1), 66.3 (C-6), 79.5 (C-2), 83.7 (C-11), 84.2 (C-3), 114.0 (C-8), 120.8 (C-10) 136.6 (C-9), 161.7 (C-7) ppm.

C-10 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

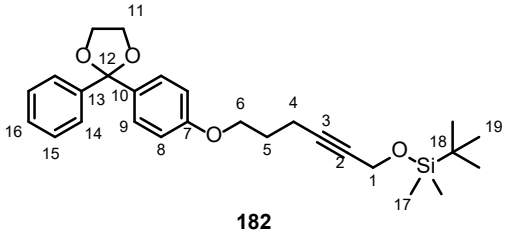
^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.3 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{24}H_{40}BO_4Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 431.2783, gefunden: 431.2778.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3206 (w), 2927 (m), 2855 (m), 2301 (w), 2234 (w), 2090 (w), 1603 (m), 1465 (m), 1354 (s), 1318 (m), 1246 (s), 1177 (m), 1139 (s), 1047 (s), 959 (m), 834 (s), 774 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 65 °C.

6.4.3.3.9 *tert*-Butyldimethyl((6-(4-(2-phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)silan (182)



182
$C_{27}H_{36}O_4Si$
Mw = 452.67 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(4-(2-Phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77q**, 0.423 g, 1.25 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.090g, 1.32 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.271g, 1.80 mmol, 1.44 Äquiv.) mithilfe von DMAP (15 mg, 0.12 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (3 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **182** (0.464 g, 1.03 mmol, 82%) als farbloses Öl.

R_f = 0.28 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 6H, H-17), 0.90 (s, 9H, H-19), 1.96 (m_c, 2H, H-5), 2.40 (tt, $^{3}J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^{5}J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 4.00–4.08 (m, 6H, H-6, H-11), 4.29 (t, $^{3}J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1), 6.84 (m_c, 2H, H-8), 7.26–7.30 (m, 1H, H-16), 7.30–7.35 (m, 2H, H-15), 7.39 (m_c, 2H, H-9), 7.48–7.52 (m, 2H, H-14) ppm.

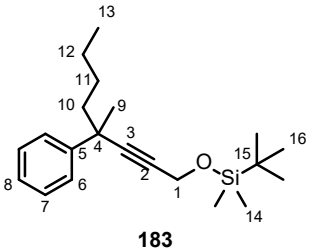
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-17), 15.7 (C-4), 18.5 (C-18), 26.0 (C-19), 28.4 (C-5), 52.1 (C-1), 65.0 (C-11), 66.5 (C-6), 79.5 (C-2), 84.3 (C-3), 109.6 (C-12), 114.2 (C-8), 126.4 (C-14), 127.7 (C-9), 128.1 (C-16), 128.2 (C-15), 134.5 (C-10), 142.4 (C-13), 158.9 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 7 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{37}O_4Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 453.2456, gefunden: 453.2446.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2928 (m), 2885 (m), 2855 (m), 2235 (w), 2089 (w), 1887 (w), 1653 (w), 1607 (m), 1509 (m), 1469 (m), 1371 (w), 1301 (w), 1244 (m), 1206 (m), 1170 (m), 1138 (m), 1071 (s), 993 (m), 941 (m), 830 (s), 774 (s), 607 (s), 664 (w) cm^{-1}.

6.4.3.3.10 *tert*-Butyldimethyl((4-methyl-4-phenyloct-2-in-1-yl)oxy)silan (183)



183
$C_{21}H_{34}OSi$
Mw = 330.59 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 4-Methyl-4-phenyloct-2-in-1-ol (**77y**, 0.433 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) lieferte Silylether **183** (0.644 g, 1.95 mmol, 97%) als farbloses Öl.

R_f = 0.63 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.15 (s, 6H, H-14), 0.84 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.3 Hz, 3H, H-13), 0.93 (s, 9H, H-16), 1.08–1.16 (m, 1H, H-11$_A$), 1.20–1.29 (m, 2H, H-12), 1.46–1.31 (m, 1H, H-11$_B$), 1.56 (s, 3H, H-9), 1.77 (m_c, 2H, H-10), 4.44 (s, 2H, H-1), 7.18–7.24 (m, 1H, H-8), 7.28–7.34 (m, 2H, H-7), 7.49–7.54 (m, 2H, H-6) ppm.

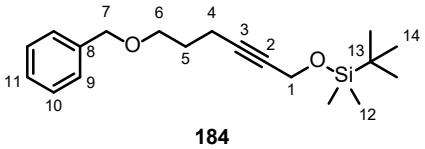
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.8 (C-14), 14.1 (C-13), 18.4 (C-15), 23.1 (C-12), 26.0 (C-16), 27.9 (C-11), 30.4 (C-9), 40.7 (C-4), 44.1 (C-10), 52.2 (C-1), 82.2 (C-2), 90.3 (C-3), 126.2 (C-6), 126.3 (C-8), 128.2 (C-7), 145.8 (C-5) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.1 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{33}OSi^+$ [(M–H)$^+$] berechnet: 329.2295, gefunden: 329.2296.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2929 (m), 2856 (m), 2243 (w), 2121 (w), 1599 (w), 1461 (m), 1366 (m), 1313 (w), 1251 (m), 1186 (w), 1097 (s), 1000 (m), 938 (w), 832 (s), 775 (s), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.11 ((6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (184)



184
$C_{19}H_{30}O_2Si$
Mw = 318.20 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (**77b**, 0.408 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte Silylether **184** (0.387 g, 1.21 mmol, 61%) als farbloses Öl.

R_f = 0.94 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 6H, H-12), 0.91 (s, 9H, H-14), 1.81 (m_c, 2H, H-5), 2.33 (m_c, 2H, H-4), 3.56 (t, $^3J_{6,5}$ = 5.9 Hz, 2H, H-6), 4.51 (s, 2H, H-7), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.3 Hz, 2H, H-1), 7.26–7.30 (m, 1H, H-11), 7.31–7.37 (m, 4H ,H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.9 (C-12), 15.8 (C-4), 18.5 (C-13), 26.0 (C-14), 28.9 (C-5), 52.1 (C-1), 69.1 (C-6), 73.1 (C-7), 79.1 (C-2), 84.8 (C-3), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 138.7 (C-8) ppm.

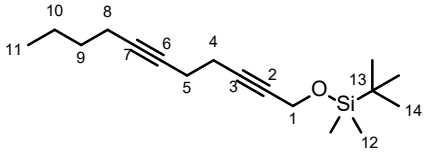
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.1 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{29}O_2Si^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 317.1931, gefunden: 317.1931.

C-8 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC -NMR identifiziert.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[201]

6.4.3.3.12 *tert*-Butyldimethyl(undeca-2,6-diin-1-yloxy)silan (185)



185
$C_{17}H_{30}OSi$
Mw = 278.51 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus Undeca-2,6-diin-1-ol (**77r**, 0.299 g, 1.84 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.21 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.65 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 11 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **185** (0.256 g, 0.920 mmol, 51%) als farbloses Öl.

R_f = 0.18 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-12), 0.88–0.93 (m, 12H, H-11, H-14), 1.34–1.50 (m, 4H, H-9, H-10), 2.14 (m_c, 2H, H-8), 2.37 (m_c, 4H, H-4, H-5), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1) ppm.

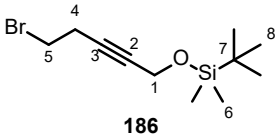
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-12), 13.8 (C-11), 18.5 (C-8), 18.6 (C-13), 19.1 (C-4*), 19.7 (C-5*), 22.1 (C-10), 26.0 (C-14), 31.2 (C-9), 52.1 (C-1), 78.6 (C-6), 79.6 (C-2*), 81.5 (C-7), 84.1 (C-3*) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.3 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{29}OSi^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 277.1982, gefunden: 277.1988.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2928 (m), 2856 (w), 2239 (w), 2091 (w), 1910 (w), 1716 (w), 1463 (w), 1362 (w), 1317 (w), 1253 (m), 1137 (m), 1076 (s), 1002 (m), 938 (w), 833 (s), 776 (s), 724 (w), 666 (w) cm^{-1}.

6.4.3.3.13 ((5-Brompent-2-in-1-yl)oxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan (186)



186
$C_{11}H_{21}BrOSi$
Mw = 277.28 g/mol

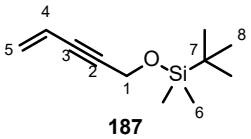
Dargestellt nach **AAV8** aus 5-Brompent-2-in-1-ol (**77s**, 0.163 g, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (75 mg, 1.1 mmol, 1.1 Äquiv.), TBSCl (0.226 g, 1.50 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (12 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (2.5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie

(SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **186** (0.223 g, 0.804 mmol, 80%) als farbloses Öl.

R_f = 0.43 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-6), 0.91 (s, 9H, H-8), 2.78 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.3 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.0 Hz, 2H, H-4), 3.42 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.3 Hz, 2H, H-5), 4.29 (t, $^5J_{1,4}$ = 1.8 Hz, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-6), 18.5 (C-7), 23.5 (C-4), 26.0 (C-8), 29.6 (C-5), 52.0 (C-1), 81.0 (C-2), 82.0 (C-3) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 20.9 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{11}H_{22}{}^{79}BrOSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 277.0618, gefunden: 277.0614.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2928 (m), 2856 (m), 2239 (w), 2112 (w), 1468 (m), 1369 (m), 1253 (m), 1212 (m), 1132 (m), 1075 (s), 1003 (m), 938 (w), 832 (s), 775 (s), 722 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.14 *tert*-Butyldimethyl(pent-4-en-2-in-1-yloxy)silan (187)

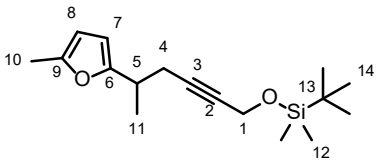


187
$C_{11}H_{20}OSi$
Mw = 196.37 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus Pent-4-en-2-in-1-ol (**77t**, 82 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (75 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.226 g, 1.50 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (12 mg, 0.10 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (2.5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/Et_2O = 100:1) lieferte Silylether **187** (42 mg, 0.20 mmol, 20%) als farbloses Öl.

R_f = 0.72 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.13 (s, 6H, H-6), 0.92 (s, 9H, H-8), 4.43 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1), 5.46 (d, $^3J_{5Z,4}$ = 11.0 Hz, 1H, H-5$_Z$), 4.62 (dd, $^3J_{5E,4}$ = 17.7 Hz, 1H, H-5$_E$), 5.81 (ddt, $^3J_{4,5E}$ = 17.6 Hz, $^3J_{4,5Z}$ = 11.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.0 Hz, 1H, H-4) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-6), 17.5 (C-7), 26.0 (C-8), 52.3 (C-1), 83.7 (C-2*), 88.7 (C-3*), 117.0 (C-4), 127.1 (C-5) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.6 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{11}H_{21}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 197.1356, gefunden: 197.1356.
Das ^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR-Spektrum erhalten Spuren von Et_2O.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[202]

6.4.3.3.15 *tert*-Butyldimethyl((5-(5-methylfuran-2-yl)hex-2-in-1-yl)oxy)silan (188)



188
$C_{17}H_{28}O_2Si$
Mw = 292.49 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 4-Methyl-4-phenyloct-2-in-1-ol (**77z**, 0.356 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **188** (0.366 g, 1.25 mmol, 63%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.30 (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 6H, H-12), 0.90 (s, 9H, H-14) 1.31 (d, $^3J_{11,5}$ = 6.9 Hz, 3H, H-11), 2.24 (s, 3H, H-10), 2.36 (m_c, 1H, H-4$_A$), 2.61 (m_c, 1H, H-4$_B$), 2.95 (m_c, 1H, H-5), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1), 5.83 (d, $^3J_{8,7}$ = 3.1 Hz, 1H, H-8), 5.90 (d, $^3J_{7,8}$ = 3.0 Hz, 1H, H-7) ppm.

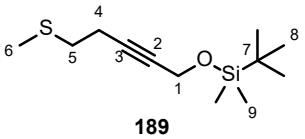
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –6.0 (C-12), 12.6 (C-10), 17.3 (C-11), 17.5 (C-13), 24.6 (C-4), 25.0 (C-14), 31.8 (C-5), 51.1 (C-1), 79.2 (C-2), 82.4 (C-3), 103.8 (C-7), 104.8 (C-8), 149.5 (C-9), 156.2 (C-6) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.1 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{27}O_2Si^+$ [(M–H)$^+$] berechnet: 291.1775, gefunden: 291.1779.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3105 (w), 2928 (m), 2856 (m), 2235 (w), 2119 (w), 2090 (w), 1906 (w), 1778 (w), 1697 (w), 1614 (w), 1565 (w), 1469 (w), 1365 (w), 1252 (m), 1219 (w), 1140 (m), 1074 (s), 1018 (m), 939 (w), 833 (s), 774 (s), 724 (w) cm^{-1}.

6.4.3.3.16 *tert*-Butyldimethyl((5-(methylthio)pent-2-in-1-yl)oxy)silan (189)



189
$C_{12}H_{24}OSSi$
Mw = 244.47 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 5-(Methylthio)pent-2-in-1-ol (**77aa**, 0.195 g, 1.50 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.112 g, 1.65 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.339g, 2.25 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (18 mg, 0.15 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/Et_2O = 100:1) lieferte Silylether **189** (0.107 g, 0.438 mmol, 29%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.26 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-9), 0.91 (s, 9H, H-8), 2.14 (s, 3H, H-6), 2.48–2.55 (m, 2H, H-4), 2.65 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, 2H, H-5), 4.30 (s, 2H, H-1) ppm.

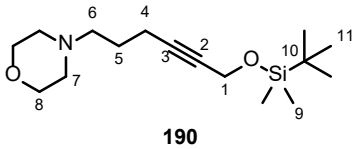
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.9 (C-9), 15.8 (C-6), 18.5 (C-7), 20.0 (C-4), 26.0 (C-8), 33.3 (C-5), 52.1 (C-1), 79.9 (C-2), 83.6 (C-3) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.3 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{25}OSSi$ [$(M+H)^+$] berechnet: 245.1390, gefunden: 245.1394.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2927 (m), 2855 (m), 2232 (w), 2125 (w), 2084 (s), 1911 (w), 1672 (w), 1561 (w), 1461 (w), 1433 (w), 1370 (w), 1252 (m), 1135 (m), 1074 (s), 1003 (m), 938 (w), 832 (s), 775 (s), 723 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.17 4-(6-((*tert*-Butyldimethylsilyl)oxy)hex-4-in-1-yl)morpholine (190)



190
$C_{16}H_{31}NO_2Si$
Mw = 297.51 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-Morpholinohex-2-in-1-ol (**77u**, 0.350 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1) lieferte Silylether **190** (0.505 g, 1.70 mmol, 85%) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 6H, H-9), 0.90 (s, 9H, H-11), 1.68 (m_c, 2H, H-5), 2.25 (m_c, 2H, H-4), 2.36–2.48 (m, 6H, H-6, H-7), 3.70 (m_c, 4H, H-8), 4.29 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1) ppm.

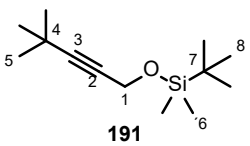
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.95 (C-9), 16.9 (C-4), 18.5 (C-10), 25.7 (C-5), 26.0 (C-11), 52.1 (C-1), 53.9 (C-7), 58.0 (C-6), 67.2 (C-8), 79.1 (C-2), 84.9 (C-3) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.1 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{32}NO_2Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 298.2197, gefunden: 298.2196.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2929 (m), 2854 (m), 2806 (m), 2290 (w), 2225 (w), 2090 (w), 1460 (m), 1370 (m), 1252 (m), 1118 (s), 1072 (s), 1004 (m), 951 (w), 832 (s), 775 (s), 724 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.18 *tert*-Butyl((4,4-dimethylpent-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (191)



191
$C_{13}H_{26}OSi$
Mw = 226.44 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 4,4-Dimethylpent-2-in-1-ol (**77v**, 0.244 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 20 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **191** (0.76 g, 1.22 mmol, 61%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.25 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-6), 0.91 (s, 9H, H-8), 1.21 (s, 9H, H-5), 4.39 (s,

2H, H-1) ppm.

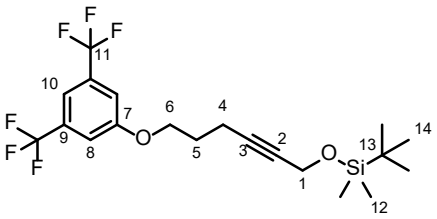
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.8 (C-6), 18.4 (C-7), 26.0 (C-8), 27.5 (C-4), 31.0 (C-5), 52.1 (C-1), 77.5 (C-2), 93.7 (C-3) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.0 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{13}H_{27}OSi^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 227.1826, gefunden: 227.1829.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2954 (m), 2857 (m), 2241 (w), 2116 (w), 1908 (w), 1696 (w), 1462 (m), 1362 (m), 1314 (w), 1254 (m), 1204 (w), 1097 (m), 1038 (m), 833 (s), 775 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.19 ((6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)(tert-butyl)dimethylsilan (192)



192
$C_{20}H_{26}F_6O_2Si$
Mw = 440.50 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77e**, 0.652 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **192** (0.604 g, 1.78 mmol, 89%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.09 (s, 6H, H-12), 0.89 (s, 9H, H-14), 2.02 (m_c, 2H, H-5), 2.45 (m_c, 2H, H-4), 4.15 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 1.9 Hz, 2H, H-1), 7.30 (s, 2H, H-8), 7.45 (s, 1H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.3 (C-12), 15.3 (C-4), 18.2 (C-13), 25.7 (C-14), 27.8 (C-5), 51.8 (C-1), 67.0 (C-6), 79.8 (C-2), 83.4 (C-3), 114.1–114.3 (m, C-10), 114.6–114.8 (m, C-8), 123.1 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.4 Hz, C-11), 132.7 (q, $^3J_{9,F}$ = 34.0 Hz, C-9), 159.4 (C-7) ppm.

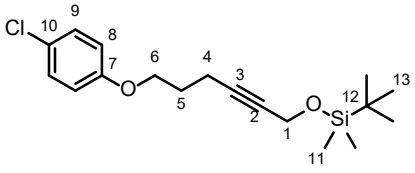
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.3 ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{27}F_6O_2Si^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 441.1679, gefunden: 441.1678.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2931 (w), 2858 (w), 2643 (w), 2329 (w), 2234 (w), 2127 (w), 1762 (w), 1611 (w), 1462 (m), 1372 (s), 1275 (s), 1172 (m), 1129 (s), 1076 (m), 1050 (m), 974 (m), 879 (w), 833 (s), 776 (s), 727 (m), 700 (m), 680 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.20 *tert*-Butyl((6-(4-chlorphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (193)



193
$C_{18}H_{27}ClO_2Si$
Mw = 338.95 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(4-Chlorphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77f**, 0.449 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 20 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **193** (0.604 g, 1.78 mmol, 89%) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 6H, H-11), 0.90 (s, 9H, H-13), 1.97 (m_c, 2H, H-5), 2.41 (m_c, 2H, H-4), 4.02 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.29 (s, 2H, H-1), 6.82 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.8 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.5 Hz, 2H, H-9) ppm.

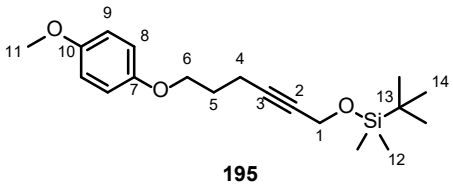
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-11), 15.6 (C-4), 18.5 (C-12), 26.0 (C-13), 28.3 (C-5), 52.1 (C-1), 66.8 (C-6), 79.6 (C-2), 84.1 (C-3), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 129.4 (C-9), 157.7 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{28}{}^{35}ClO_2Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 339.1542, gefunden: 339.1541.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2928 (m), 2855 (m), 2292 (w), 2235 (w), 2094 (w), 1596 (w), 1491 (s), 1371 (w), 1241 (s), 1138 (m), 1073 (s), 1004 (m), 939 (w), 831 (s), 775 (s), 664 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.21 *tert*-Butyl((6-(4-methoxyphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (195)



195
$C_{19}H_{30}O_3Si$
Mw = 334.53 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(4-Methoxyphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77w**, 0.440 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **195** (0.660 g, 1.97 mmol, 99%) als farbloses Öl.

R_f = 0.21 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.11 (s, 6H, H-12), 0.91 (s, 9H, H-14), 1.96 (s, 2H, H-5), 2.41 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.77 (s, 3H, H-11), 4.00 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.30 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 6.81 (s, 4H, H-8, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.0 (C-12), 15.7 (C-4), 18.5 (C-13), 26.0 (C-14), 28.6 (C-5),

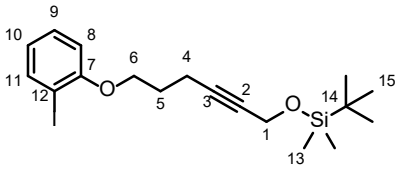
52.1 (C-1), 55.9 (C-11), 67.2 (C-6), 79.4 (C-2), 84.4 (C-3), 114.8 (C-8*), 115.7 (C-9*), 153.3 (C-7), 154.0 (C-10) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, J = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{31}O_3Si^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 335.2037, gefunden: 335.2040.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2929 (m), 2855 (m), 2233 (w), 2066 (w), 1849 (w), 1591 (w), 1506 (s), 1467 (m), 1370 (w), 1227 (s), 1138 (m), 1073 (s), 1038 (s), 938 (m), 829 (s), 775 (s), 722 (m) cm^{-1}.

6.4.3.3.22 *tert*-Butyl((6-(2-iodphenoxy)hex-2-in-1-yl)oxy)dimethylsilan (196)



196
$C_{18}H_{27}IO_2Si$
Mw = 430.40 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 6-(2-Iodphenoxy)hex-2-in-1-ol (**77x**, 0.580 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.150 g, 2.20 mmol, 1.20 Äquiv.), TBSCl (0.452 g, 3.00 mmol, 1.63 Äquiv.) mithilfe von DMAP (24 mg, 0.20 mmol, 11 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **196** (0.691 g, 1.61 mmol, 87%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.10 (s, 6H, H-13), 0.90 (s, 9H, H-15), 2.03 (m_c, 2H, H-5), 2.52 (m_c, 2H, H-4), 4.15 (t, $^3J_{6,5}$ = 5.9 Hz, 2H, H-6), 4.30 (s, 2H, H-1), 6.70 (m_c, 1H, H-10), 6.89 (d, $^3J_{8,9}$ = 8.2 Hz, 1H, H-8), 7.28 (m_c, 1H, H-9), 7.76 (d, $^3J_{11,10}$ = 7.8 Hz, 1H, H-11) ppm.

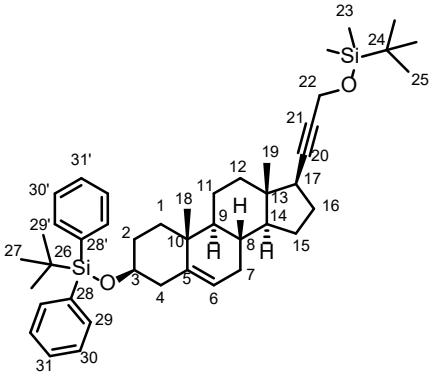
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –5.00 (C-13), 15.9 (C-4), 18.5 (C-14), 26.0 (C-15), 28.4 (C-5), 52.1 (C-1), 67.6 (C-6), 79.6 (C-2), 84.3 (C-3), 86.9 (C-12), 112.3 (C-8), 122.6 (C-10), 129.5 (C-9), 139.6 (C-11), 157.5 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, J = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{28}IO_2Si^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 431.0898, gefunden: 431.0897.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3061 (w), 2927 (m), 2854 (m), 2292 (w), 2233 (w), 2091 (w), 1933 (w), 1580 (m), 1462 (m), 1364 (m), 1246 (w), 1246 (s), 1138 (m), 1073 (s), 1017 (m), 938 (w), 832 (S), 776 (w), 744 (s) cm^{-1}.

6.4.3.3.23 *tert*-Butyl(((3*S*,8*S*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-17-(3-((*tert*-butyldimethylsilyl)-oxy)prop-1-in-1-yl)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[a]phenanthren-3-yl)oxy)diphenylsilan (197)



197
$C_{44}H_{64}O_2Si_2$
Mw = 681.16 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus 3-((8*S*,9*S*,10*R*,13*S*,14*S*,17*S*)-3-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-17-yl)prop-2-in-1-ol (**77j**, 0.290 g, 0.512 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (38 mg, 0.56 mmol, 1.10 Äquiv.), TBSCl (0.116 g, 0.767 mmol, 1.50 Äquiv.) mithilfe von DMAP (6.0 mg, 50 µmol, 10 mol%) in CH_2Cl_2 (5 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **197** (0.423 g, 0.288 mmol, 83%) als weißer Feststoff.

R_f = 0.91 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.12 (s, 6H, H-23), 0.76 (s, 3H, H-19), 0.79–0.90 (m, 3H, H-1_A*, H-9, H-14), 0.91 (s, 9H, H-25**), 1.00 (s, 3H, H-18), 1.00–1.04 (m, 1H, H-1_B*), 1.06 (s, 9H, H-27**), 1.16–1.28 (m, 1H, H-2_A*), 1.35–1.77 (m, 9H, H-2_B*, H-7*, H-8, H-11*, H-12_A*, H-15_A*, H-16_A*), 1.83 (m_c, 1H, H-12_B*), 1.87–2.04 (m, 2H, H-15_B*, H-16_B*), 2.09–2.21 (m, 2H, H-4_A, H-17), 2.34 (m_c, 1H, H-4_B), 3.54 (m_c, 1H, H-3), 4.33 (d, $^5J_{22,17}$ = 2.0 Hz, 2H, H-22), 5.12 (m_c, 1H, H-6), 7.32–7.45 (m, 6H, H-30, H-31), 7.65–7.71 (m, 4H, H-29) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = –4.9 (C-23), 13.6 (C-19), 18.5 (C-24*), 19.3 (C-26*), 19.6 (C-18), 21.0 (C-1**), 24.8 (C-2**), 26.0 (C-25***), 27.2 (C-27***), 29.1 (C-7*), 32.0 (C-11*, C-12**), 32.5 (C-8), 36.7 (C-13), 37.4 (C-15**, C-16**), 42.4 (C-17), 42.6 (C-4), 44.0 (C-10), 50.3 (C-9), 52.2 (C-22), 55.1 (C-14), 73.3 (C-3), 80.9 (C-21), 86.6 (C-20), 121.0 (C-6), 127.6 (C-30), 127.6 (C-30‘), 129.6 (C-31), 129.6 (C-31‘), 134.9 (C-28), 135.0 (C-28‘), 135.9 (C-29), 141.5 (C-5) ppm.

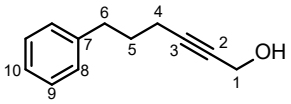
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = 22.0, –6.4 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{44}H_{65}O_2Si_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 681.4518, gefunden: 681.4518.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2933 (m), 2852 (m), 2224 (w), 2079 (w), 1891 (w), 1586 (w), 1467 (m), 1452 (m), 1361 (m), 1259 (m), 1189 (w), 1073 (s), 1001 (m), 957 (w), 830 (s), 782 (s), 741 (m), 701 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4 Darstellung der Propargylalkohole

6.4.3.4.1 6-Phenylhex-2-in-1-ol (77a)



77a
$C_{12}H_{14}O$
Mw = 174.24 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Pent-4-in-1-ylbenzol (0.982 g, 6.81 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 2.7 mL, 7.5 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.224 g, 7.49 mmol, 1.19 Äquiv.) in THF (17 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 5:1) lieferte Propargylalkohol **77a** (0.874 g, 5.01 mmol, 74%) als farbloses Öl.

R_f = 0.47 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

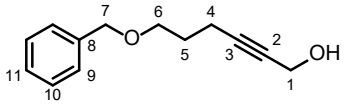
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (s, 1H, -OH), 1.79–1.89 (m, 2H, H-5), 2.24 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 2.72 (t, $^3J_{6,5}$ = 7.6 Hz, 2H, H-6), 4.27 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 7.16–7.21 (m, 3H, H-9, H-10), 7.21–7.26 (m, 2H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.3 (C-4), 30.2 (C-5), 34.9 (C-6), 51.6 (C-1), 79.0 (C-2), 86.2 (C-3), 126.1 (C-10), 128.5 (C-8), 128.7 (C-9), 141.7 (C-7) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{14}O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 174.1039, gefunden: 174.1036.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[203]

6.4.3.4.2 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (77b)



77b
$C_{13}H_{16}O_2$
Mw = 204.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**, 1.58 g, 9.10 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.49M in *n*-Hexan, 3.65 mL, 9.10 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.300 g, 10.0 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte Propargylalkohol **77b** (1.48 g, 7.23 mmol, 79%) als farbloses Öl.

R_f = 0.35 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

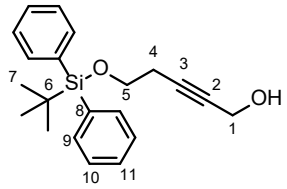
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.71 (s, 1H, -OH) 1.78–1.85 (m, 2H, H-5), 2.35 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.56 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.2 Hz, 2H, H-6), 4.21 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 4.52 (s, 2H, H-7), 7.25–7.32 (m, 1H, H-11), 7.32–7.38 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.8 (C-4), 28.8 (C-5), 51.5 (C-1), 68.8 (C-6), 73.1 (C-7), 78.8 (C-2), 85.9 (C-3), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 138.6 (C-8) ppm.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{15}O_2^{\bullet+}$ [$(M–H)^{\bullet+}$] berechnet: 203.1067, gefunden: 203.1062.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[51]

6.4.3.4.3 5-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)pent-2-in-1-ol (77c)

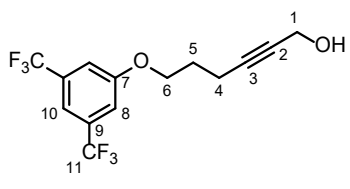


77c
$C_{21}H_{26}O_2Si$
Mw = 338.52 g/mol

3-Butin-1-ol (1.05 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (85 mL) gelöst und Imidazol (1.07 g, 15.8 mmol, 1.05 Äquiv.) wurde zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 0 °C gekühlt und TBDPSCl (4.54 g, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt. H_2O (50 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in THF aufgenommen (40 mL) aufgenommen und nach **AAV2** *n*-BuLi (3.3M in *n*-Hexan, 4.6 mL, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.495 g, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77c** (3.95 g, 11.7 mmol, 78%) als farbloses Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-7), 1.51 (s, 1H, -OH), 2.49 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.78 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-5), 4.20 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 7.34–7.47 (m, 6H, H-10, H-11), 7.64–7.74 (m, 4H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.3 (C-6), 23.0 (C-4), 26.9 (C-7), 51.5 (C-1), 62.6 (C-5), 79.6 (C-2), 83.6 (C-3), 127.8 (C-10), 129.8 (C-11), 133.7 (C-8), 135.7 (C-9) ppm.
^{29}Si-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$) δ = −3.90 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{15}H_{21}O_2Si^+$ [$(M–C_6H_5)^+$] berechnet: 261.1311, gefunden: 261.1304.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[204]

6.4.3.4.4 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (77e)



77e
$C_{14}H_{12}F_6O_2$
Mw = 326.24

Dargestellt nach **AAV2** aus 1-(Pent-4-in-1-yloxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (**76e**, 1.85 g, 6.25 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (2.2M in THF, 2.9 mL, 6.3 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.206 g, 6.87 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte Propargylalkohol **77e** (1.48 g, 4.53 mmol, 72%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.32 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (s, 1H, -OH), 1.98–2.08 (m, 2H, H-5), 2.47 (tt, $^{3}J_{4,5}$ = 6.9 Hz, $^{5}J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 4.15 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 6.0 Hz, 2H, H-6), 4.26 (t, $^{5}J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 7.31 (s, 2H, H-8), 7.46 (s, 1H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.5 (C-4), 28.1 (C-5), 51.5 (C-1), 67.2 (C-6), 79.5 (C-2), 84.9 (C-3), 114.55–114.38 (m, C-10), 114.9–115.0 (m, C-8), 123.3 (q, $^{1}J_{11,F}$ = 272.9 Hz, C-11) 133.0 (q, $^{2}J_{9,F}$ = 33.1 Hz, C-9), 159.6 (C-7) ppm.

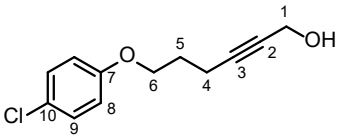
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = −63.0 (s) ppm.

HRMS (EI) für $C_{14}H_{12}F_6O_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 326.0736, gefunden: 326.0727.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3316 (w), 3323 (w), 1610 (w), 1459 (m), 1371 (m), 1278 (m), 1169 (m), 1113 (s), 1054 (m), 1001 (m), 972 (m), 870 (m), 729 (m), 700 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 59 °C.

6.4.3.4.5 6-(4-Chlorphenoxy)hex-2-in-1-ol (77f)



77f
$C_{12}H_{13}ClO_2$
Mw = 224.68 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 1-Chlor-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (**76f**, 1.30 g, 6.69 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (2.2M in THF, 3.1 mL, 6.7 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.221 g, 7.36 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77f** (0.943 g, 4.10 mmol, 63%) als weißer Feststoff.

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.52 (s, 1H, -OH), 1.91–2.04 (m, 2H, H-5), 2.43 (tt, $^{3}J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^{5}J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 4.02 (t, $^{3}J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.25 (t, $^{5}J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 6.82 (d, $^{3}J_{8,9}$ = 9.0 Hz, 2H, H-8), 7.22 (d, $^{3}J_{9,8}$ = 9.0 Hz, 2H, H-9) ppm.

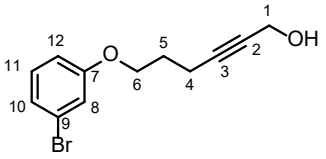
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.6 (C-4), 28.3 (C-5), 51.5 (C-1), 66.7 (C-6), 79.2 (C-2), 85.4 (C-3), 115.9 (C-8), 125.7 (C-10), 129.4 (C-9), 157.6 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{13}{}^{35}ClO_2^{+}$ [$(M)^{+}$] berechnet: 224.0599, gefunden: 224.0596.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3326 (w), 2934 (w), 2870 (w), 1595 (w), 1489 (s), 1432 (w), 1390 (w), 1281 (m), 1238 (s), 1169 (m), 1134 (m), 1091 (m), 1102 (s), 941 (m), 821 (s), 663 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 32 °C.

6.4.3.4.6 6-(3-Bromphenoxy)hex-2-in-1-ol (77g)

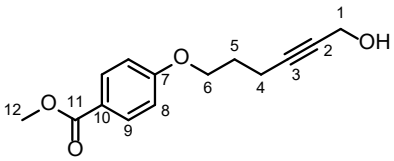


77g
$C_{12}H_{13}BrO_2$
Mw = 269.14 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 1-Brom-3-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (**76g**, 8.50 g, 35.5 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (0.90M in THF, 42 mL, 38 mmol, 1.1 Äquiv.) und Paraformaldehyd (1.26 g, 41.8 mmol, 1.18 Äquiv.) in THF (100 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 5:1) lieferte Propargylalkohol **77g** (6.96 g, 25.0 mmol, 73%) als leicht gelblichen Feststoff.

R_f = 0.38 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.59 (s, 1H, -OH), 1.92–2.02 (m, 2H, H-5), 2.43 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4),4.03 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.25 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 6.80–6.85 (m, 1H, H-12), 7.04–7.10 (m, 2H, H-8, H-10), 7.11–7.16 (m, 1H, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.6 (C-4), 28.3 (C-5), 51.5 (C-1), 66.6 (C-6), 79.2 (C-2), 85.3 (C-3), 113.7 (C-12), 117.9 (C-8), 122.9 (C-9), 124.0 (C-10), 130.7 (C-11), 159.8 (C-7) ppm.
^{1}H-NMR und ^{13}C-NMR enthalten Spuren von Cyclohexan.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{13}{}^{81}BrO_2{}^+$ [$(M)^+$] berechnet: 270.0073, gefunden: 270.0064.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3333 (w), 2932 (w), 2871 (w), 1587 (s), 1465 (s), 1425 (m), 1388 (m), 1303 (m), 1225 (s), 1157 (w), 1134 (w), 1104 (s), 944 (m), 855 (m), 765 (s), 678 (s) cm^{-1}.
Smp.: T < 30 °C.

6.4.3.4.7 Methyl-4-((6-hydroxyhex-4-in-1-yl)oxy)benzoat (77h)



77h
$C_{14}H_{16}O_4$
Mw = 248.28 g/mol

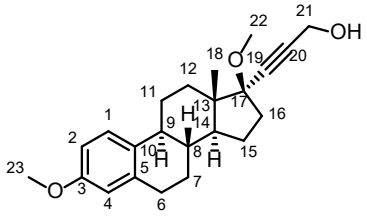
Dargestellt nach **AAV2** Methyl-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzoat (**76h**, 1.70 g, 7.79 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (2.2M in THF, 3.6 mL, 7.8 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.257 g, 8.57 mmol, 1.1 Äquiv.) in THF (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte Propargylalkohol **77h** (0.603 g, 2.43 mmol, 31%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.22 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 2:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.61–1.68 (m, 1H, -OH), 1.96–2.06 (m, 2H, H-5), 2.44 (tt, $^3J_{4,5}$ = 6.9 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.88 (s, 3H, H-12), 4.10 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.21–4.27 (m, 2H, H-1), 6.91 (d, $^3J_{8,9}$ = 9.0 Hz, 2H, H-8), 7.98 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.9 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.6 (C-4), 28.3 (C-5), 51.5 (C-1), 52.0 (C-12), 66.5 (C-6), 79.3 (C-2), 85.2 (C-3), 114.2 (C-8), 122.7 (C-10), 131.7 (C-9), 162.8 (C-7), 167.0 (C-11) ppm.
HRMS (EI) für $C_{14}H_{16}O_4{}^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 248.1043, gefunden: 248.1032.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3484 (m), 2929 (w), 2874 (w), 1693 (s), 1601 (s), 1510 (m), 1436 (m), 1396 (w), 1288 (m), 1249 (s), 1167 (s), 1108 (s), 1038 (s), 1005 (s), 961 (m), 859 (m), 770 (s), 699 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 73 °C.

6.4.3.4.8 3-((8*R*,9*S*,13*S*,14*S*,17*S*)-3,17-Dimethoxy-13-methyl-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[a]phenanthren-17-yl)prop-2-in-1-ol (77i)



77i

$C_{23}H_{30}O_3$

Mw = 354.49 g/mol

Ethinylestradiol (1.00 g, 3.37 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in DMF (7.0 mL) gelöst. NaH (0.296 g, 7.41 mmol, 2.20 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min bei RT gerührt und auf 0 °C gekühlt. Methyliodid (0.84 mL, 14 mmol, 4.0 Äquiv.) wurde tropfenweisen zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt. H_2O (7 mL) und Et_2O (10 mL) wurden zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. wässr. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde ohne weitere Reinigung in THF (10 mL) aufgenommen und nach **AAV2** *n*-BuLi (3.27M in *n*-Hexan, 1.05 mL, 3.43 mmol, 1.02 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.111 g, 3.71 mmol, 1.10 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1→5:1→4:1) lieferte Propargylalkohol **77i** (0.732 g, 2.06 mmol, 55%) als weißen Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.43 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

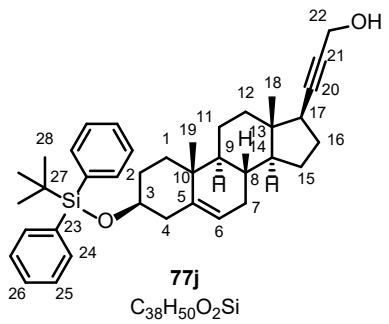
^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 0.95 (s, 3H, H-18), 0.91 (t, $^3J_{OH,1}$ = 5.7 Hz, 1H, -OH), 1.18–1.26 (m, 2H, H-$7_{äq}$, H-15_A), 1.37 (m_c, 1H, H-8), 1.48 (m_c, 1H, H-11_{ax}), 1.64–1.74 (m, 2H, H-7_{ax}, H-15_B), 1.85 (m_c, 1H, H-14), 1.93 (m_c, 1H, H-$12_{äq}$), 2.02 (ddd, $^3J_{16,15}$ = 13.1 Hz, $^3J_{16,15}$ = 12.5 Hz, $^3J_{16,14}$ = 3.9 Hz, 1H, H-16_A), 2.11–2.18 (m, 1H, H-12_{ax}), 2.19–2.31 (m, 3H, H-9, H-$11_{äq}$, H-16_B), 2.64–2.78 (m, 2H, H-6), 3.40 (s, 3H, H-22), 3.42 (s, 3H, H-23), 3.98 (d, $^3J_{21,OH}$ = 5.3 Hz, 2H, H-21), 6.68 (d, $^4J_{4,2}$ = 2.5 Hz, 1H, H-4), 6.79 (dd, $^3J_{2,1}$ = 8.6 Hz, $^4J_{2,4}$ = 2.7 Hz, 1H, H-2), 7.18 (d, $^3J_{1,2}$ = 8.6 Hz, 1H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (176 MHz, C_6D_6): δ = 13.2 (C-18), 23.2 (C-15), 27.1 (C-11), 27.7 (C-7), 30.2 (C-6), 34.8 (C-12), 36.9 (C-16), 39.7 (C-8), 44.1 (C-9), 48.1 (C-13), 50.1 (C-14), 51.1 (C-21), 53.2 (C-22), 54.8 (C-23), 86.1 (C-17), 86.5 (C-19), 87.0 (C-20), 112.0 (C-2), 114.3 (C-4), 126.8 (C-1), 132.7 (C-10), 137.9 (C-5), 158.3 (C-3) ppm.

HRMS (EI) für $C_{23}H_{30}O_3^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 354.2177, gefunden: 354.2190.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3428 (w), 2928 (m), 2869 (w), 1608 (w), 1498 (m), 1451 (m), 1314 (w), 1237 (s), 1128 (m), 1079 (m), 1034 (s), 992 (m), 900 (w), 862 (m), 814 (m), 783 (m), 724 (w) cm^{-1}.
Smp.: T = 126 °C.

6.4.3.4.9 3-((3*S*,10*R*,13*S*,17*S*)-3-((*tert*-Butyldiphenylsilyl)oxy)-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradecahydro-1*H*-cyclopenta[*a*]-phenanthren-17-yl)prop-2-in-1-ol (77j)



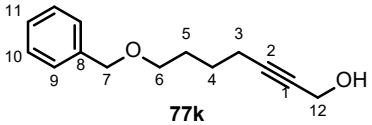
77j
$C_{38}H_{50}O_2Si$
Mw = 566.90 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus (3*S*,10*R*,13*S*,17*R*)-17-ethynyl-10,13-dimethyl-2,3,4,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17-tetradeca-hydro-1*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-ol (1.76 g, 5.89 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (0.268 g, 3.93 mmol, 66 mol%), TBDPSCl (0.93 mL, 3.6 mmol, 61 mol%) mithilfe von DMAP (0.400 g, 3.27 mmol, 55.5 mol%) in DMF (17 mL). Nach 72 h wurde die Reaktion beendet. Der erhaltene Silylether **S19** wurde ohne weitere Reinigung direkt umgesetzt. Nach **AAV2** wurde Silylether **S19** (2.19 g, 4.08 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (0.70M in THF, 5.8 mL, 4.1 mmol, 1.0 Äquiv.) and Paraformaldehyd (0.135 g, 4.49 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (12 mL) umgesetzt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 8:1) lieferte Propargylalkohol **77j** (1.22 g, 2.15 mmol, 37%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.41 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (700 MHz, C_6D_6): δ = 0.64 (m_c, 1H, H-1_A*), 0.68 (m_c, 1H, H-1_B*), 0.74 (m_c, 1H, H-14*), 0.83 (s, 3H, H-19**), 0.91 (s, 3H, H-18**), 0.92–0.98 (m, 2H, H-2*), 1.03 (m_c, 1H, H-8*), 1.24 (s, 9H, H-28), 1.26–1.37 (m, 4H, H-11*, H-12*), 1.40 (m_c, 1H, –OH), 1.51 (m_c 1H, H-17*), 1.69–1.75, (m, 2H, H-16), 1.75–1.83 (m, 2H, H-7), 1.86–1.96 (m, 2H, H-15), 2.12 (m_c, 1H, H-9*), 2.42 (m_c, 1H, H-4_A), 2.58 (m_c, 1H, H-4_B), 3.76 (m_c, 1H, H-3), 4.02 (s, 2H, H-22), 5.19 (m_c, 1H, H-6), 7.21–7.25 (m, 6H, H-25, H-26), 7.82–7.86 (m, 4H, H-24) ppm.
^{13}C-NMR (175 MHz, C_6D_6): δ = 13.7 (C-18****), 19.5 (C-19****), 19.5 (C-27), 21.2 (C-1**), 24.8 (C-2**), 27.3 (C-28), 29.5 (C-7**), 32.1 (C-11**), 32.4 (C-12**), 32.6 (C-8*), 36.8 (C-10***), 37.5 (C-15**), 37.6 (C-16**), 42.7 (C-9*), 43.2 (C-4**), 44.0 (C-13***), 50.3 (C-17*), 51.4 (C-22), 55.0 (C-14*), 73.8 (C-3), 81.7 (C-21), 86.9 (C-20), 121.4 (C-6), 128.0 (C-25), 130.0 (C-26), 135.2 (C-23), 136.2 (C-24), 141.4 (C-5) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, $CDCl_3$): δ = –6.5 ppm.
HRMS (EI) für $C_{34}H_{41}O_2Si^+$ [$(M–C_4H_9)^+$] berechnet: 509.2870, gefunden: 509.2861.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3067 (w), 2929 (m), 2852 (m), 1460 (w), 1426 (m), 1380 (w), 1194 (w), 1106 (m), 1008 (m), 982 (w), 865 (m), 821 (m), 821 (m), 739 (m), 701 (s) cm^{-1}.
Smp.: T = 64 °C.

6.4.3.4.10 7-(Benzyloxy)hept-2-in-1-ol (77k)



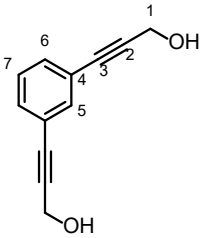
77k
$C_{14}H_{18}O_2$
Mw = 218.29 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus ((Hex-5-in-1-yloxy)methyl)benzol (1.10 g, 5.84 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (3.27M in *n*-Hexan, 1.9 mL, 6.3 mmol, 1.1 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.208 g, 6.94 mmol, 1.19 Äquiv.) in THF (18 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77k** (0.957 g, 4.38 mmol, 75%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.35 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 1.50 (t, $^3J_{OH,12}$ = 6.0 Hz, 1H, –OH), 1.59–1.64 (m, 2H, H-4), 1.70–1.75 (m, 2H, H-5), 2.25 (tt, $^3J_{3,4}$ = 7.3 Hz, $^5J_{3,12}$ = 2.0 Hz, 2H, H-3), 3.50 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.23–4.25 (m, 2H, H-12), 4.50 (s, 2H, H-7), 7.27–*7.30* (m, 1H, H-11), 7.32–7.37 (m, 4H, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ = 18.7 (C-3), 25.5 (C-4), 29.0 (C-5), 51.5 (C-12), 69.9 (C-6), 73.0 (C-7), 78.7 (C-1), 86.4 (C-2), 127.7 (C-11), 127.8 (C-9), 128.5 (C-10), 138.7 (C-8) ppm.
HRMS (EI) for $C_{14}H_{17}O_2^+$ [$(M–H)^+$] calculated: 217.1223, found: 217.1224.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[186]

6.4.3.4.11 3,3'-(1,3-Phenylene)bis(prop-2-in-1-ol) (77l)



77l
$C_{12}H_{10}O_2$
186.21 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1,3-Dibrombenzol (2.00 mL, 16.5 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.463 g, 0.660 mmol, 4.00 mol%), CuI (0.126 g, 0.660 mmol, 4.00 mol%) und Prop-2-in-1-ol (4.8 mL, 83 mmol, 5.0 Äquiv.) in Et_3N (55 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 7 Tage bei 40 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 2:1) lieferte **77l** (2.06 g, 11.1 mmol, 67%) als gelbes Öl.

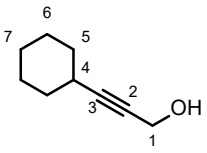
$\mathbf{R_f}$ = 0.23 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.5 (br s, 2H, -OH), 4.44 (d, $^3J_{1,OH}$ = 2.7 Hz, 4H, H-1), 7.17–7.22 (m, 1H, H-7), 7.30–7.35 (m, 2H, H-6), 7.43–7.56 (m, 1H, H-5) ppm.

^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 51.3 (C-1), 84.5 (C-3), 88.2 (C-2), 123.0 (C-4), 128.4 (C-7), 131.6 (C-6), 134.7 (C-5) ppm.

HRMS (EI) für $C_{12}H_{10}O_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 186.0675, gefunden: 186.0668.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3354 (m), 2921 (w), 2861 (w), 2226 (w), 1688 (m), 1594 (w), 1476 (m), 1498 (m), 1358 (m), 1259 (m), 1200 (m), 114 (m), 1030 (s), 895 (m), 794 (m), 731 (m), 685 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4.12 3-Cyclohexylprop-2-in-1-ol (77m)



77m
$C_9H_{14}O$
Mw = 138.21 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Ethinylcyclohexan (0.432 g, 4.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 1.6 mL, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.132 g, 4.40 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (3.5 x 2 cm, *tert*-Butylmethylether, 20 mL) und lieferte Propargylalkohol **77m** (2.54 g, 3.87 mmol, 97%) als gelbliches Öl.

R_f = 0.36 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

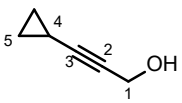
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.23–1.35 (m, 3H, H-6_A*, H-7_A*), 1.35–1.47 (m, 2H, H-5_A), 1.47–1.56 (m, 1H, H-7_B*), 1.59 (s, 1H, –OH), 1.63–1.75 (m, 2H, H-6_B), 1.75–1.85 (m, 2H, H-5_B), 2.38 (m_c, 1H, H-4), 4.26 (s, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 25.0 (C-6*), 26.0 (C-7*), 29.2 (C-4), 32.7 (C-5), 51.6 (C-1), 78.3 (C-2), 90.8 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_9H_{15}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 139.1117, gefunden: 139.1119.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[205]

6.4.3.4.13 3-Cyclopropylprop-2-in-1-ol (77n)



77n
C_6H_8O
Mw = 96.13 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Ethinylcyclopropan (0.397 g, 6.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 2.4 mL, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.198 g, 6.60 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77n** (0.452 g, 4.70 mmol, 78%) als farbloses Öl.

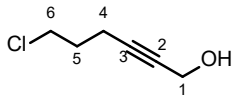
R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.50–0.56 (m, 2H, H-5_A), 0.56–0.65 (m, 2H, H-5_B), 1.10 (m_c, 1H, H-4), 1.82 (s, 1H, –OH), 4.06 (d, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.5 (C-4), 8.3 (C-5), 51.4 (C-1), 73.8 (C-2), 89.7 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_6H_9O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 97.0648, gefunden: 97.0648.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[206]

6.4.3.4.14 6-Chlorhex-2-in-1-ol (77o)

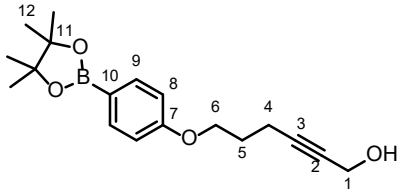


77o
C_6H_9ClO
Mw = 132.59 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 5-Chlorpent-1-in (0.410 g, 4.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 1.6 mL, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.324 g, 10.8 mmol, 2.70 Äquiv.) in THF (10 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 3:1) lieferte Propargylalkohol **77o** (0.447 g, 3.54 mmol, 89%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.34 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.72 (t, $^3J_{OH,1}$ = 5.6 Hz, 1H, –OH), 1.96 (m_c, 2H, H-5), 2.41 (tt, $^3J_{4,5}$ = 6.8 Hz, $^4J_{4,6}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.64 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.3 Hz, 2H, H-6), 4.24 (m_c, 2H, H-1) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.3 (C-4), 31.3 (C-5), 43.7 (C-6), 51.4 (C-1), 79.5 (C-3), 84.5 (C-2) ppm.
HRMS (APCI) für $C_6H_{10}{}^{35}ClO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 133.0415, gefunden: 133.0415 .
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[207]

6.4.3.4.15 6-(4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (77p)



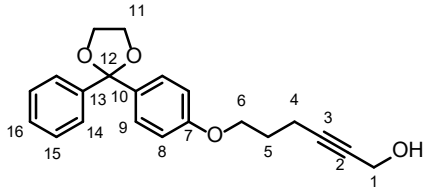
77p
$C_{18}H_{25}BO_4$
Mw = 316.20 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (**S13**, 2.86 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (0.9M in THF, 11.1 mL, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.330 g, 11.0 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (20 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 5:1) lieferte Propargylalkohol **77p** (1.29 g, 4.08 mmol, 41%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.15 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 12H, H-12), 1.98 (m_c, 2H, H-5), 2.43 (m_c, 2H, H-4), 4.08 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.24 (m_c, 2H, H-1), 6.89 (d,$^3J_{8,9}$ = 8.4 Hz, 2H, H-8), 7.74 (d,$^3J_{9,8}$ = 8.4 Hz, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.6 (C-4), 25.0 (C-12), 28.4 (C-5), 51.5 (C-1), 66.2 (C-6), 79.1 (C-2), 83.7 (C-11), 85.5 (C-3), 114.0 (C-8), 120.8 (C-10), 136.7 (C-9), 161.6 (C-7) ppm.
^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = 30.8 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{26}BO_4^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 317.1919, gefunden: 317.1914.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3408 (w), 2974 (m), 2934 (w), 2227 (w), 2129 (w), 2093 (w), 1912 (w), 1603 (s), 1515 (w), 1468 (w), 1356 (s), 1316 (m), 1243 (s), 1174 (m), 1140 (s), 1088 (m), 1010 (m), 961 (m), 832 (m), 735 (w) cm^{-1}.
C-10 konnte nicht im ^{13}C-NMR detektiert werden und wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HMBC-NMR identifiziert.

6.4.3.4.166-(4-(2-Phenyl-1,3-dioxolan-2-yl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (77q)

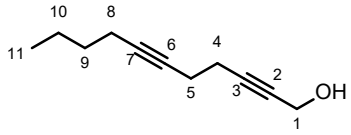


77q
$C_{21}H_{22}O_4$
Mw = 338.40 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 2-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (**S11**, 0.771 g, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 1.00 mL, 2.50 mmol, 1.00 Äquiv.) und Diisopropylamin (0.42 mL, 3.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (1.5 mL) und Paraformaldehyd (82.5 mg, 2.75 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (5 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1) lieferte Propargylalkohol **77q** (0.511 g, 1.51 mmol, 60%) als farbloses Öl.

R$_f$ = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 1:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.47 (s, 1H, –OH), 1.96 (m$_c$, 2H, H-5), 2.42 (tt, $^{3}J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^{5}J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 4.00–4.11 (m, 6H, H-6, H-11), 4.23 (s, 2H, H-1), 6.84 (m$_c$, 2H, H-8), 7.26–7.30 (m, 1H, H-16), 7.30–7.35 (m, 2H, H-15), 7.40 (m$_c$, 2H, H-9), 7.48–7.53 (m, 2H, H-14) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.6 (C-4), 28.4 (C-5), 51.5 (C-1), 65.0 (C-11), 66.4 (C-6), 79.1 (C-2), 85.5 (C-3), 109.6 (C-12), 114.2 (C-8), 126.4 (C-14), 127.8 (C-9), 128.1 (C-16), 128.2 (C-15), 134.5 (C-10), 142.4 (C-13), 158.9 (C-7) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{21}H_{23}O_4^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 339.1591, gefunden: 339.1601.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3394 (w), 3058 (w), 2940 (w), 2883 (w), 2284 (w), 2223 (w), 2080 (w), 1889 (w), 1607 (m), 1508 (m), 1446 (m), 1390 (w), 1300 (w), 1242 (s), 1205 (s), 1170 (s), 1134 (m), 1073 (s), 989 (s), 942 (s), 829 (s), 750 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4.17 Undeca-2,6-diin-1-ol (77r)



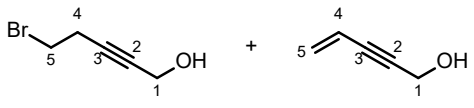
77r
$C_{11}H_{16}O$
Mw = 164.25 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus Deca-1,5-diin (0.671 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 2.0 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.165 g, 5.50 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (10 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77r** (0.372 g, 2.26 mmol, 45%) als gelbliches Öl.

R_f = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, $^3J_{11,10}$ = 7.2 Hz, 3H, H-11), 1.34–1.50 (m, 4H, H-9, H-10), 1.62 (s, 1H, –OH), 2.15 (m_c, 2H, H-8), 2.38 (m_c, 4H, H-4, H-5), 4.25 (s, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (C-11), 18.5 (C-8), 19.1 (C-4*), 19.6 (C-5*), 22.0 (C-10), 31.2 (C-9), 51.5 (C-1), 78.4 (C-6), 79.3 (C-3), 81.6 (C-7), 85.2 (C-2) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{11}H_{17}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 165.1274, gefunden: 165.1278.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3309 (w), 2928 (m), 2863 (m), 2290 (w), 2225 (w), 2122 (w), 1903 (w), 1715 (w), 1667 (w), 1432 (m), 1337 (m), 1258 (m), 1133 (m), 1007 (s), 752 (w) cm^{-1}.

6.4.3.4.18 Pent-4-en-2-in-1-ol (77s) und 5-Brompent-2-in-1-ol (77t)



77s
C_5H_7BrO
Mw = 163.01 g/mol

77t
C_5H_6O
Mw = 82.10 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 4-Brombut-1-in (1.06 g, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (0.76M in THF, 10.5 mL, 7.98 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.264 g, 8.80 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (16 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/Et_2O = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77s** (0.102 g, 1.24 mmol, 16%) als farbloses Öl und Propargylalkohol **77t** (0.318 g, 1.95 mmol, 24%) als farbloses Öl.

Analytische Daten für 5-Brompent-2-in-1-ol (**77s**)

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.67 (s, 1H, –OH), 2.78 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.2 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4), 3.43 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.2 Hz, 2H, H-5), 4.26 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.0 Hz, 2H, H-1) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.4 (C-4), 29.6 (C-5), 51.4 (C-1), 80.6 (C-2), 83.1 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_5H_8{}^{79}BrO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 162.9753, gefunden: 162.9757.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3306 (m), 2917 (w), 2867 (w), 2644 (w), 2288 (w), 2224 (w), 2117 (w), 1853 (w),

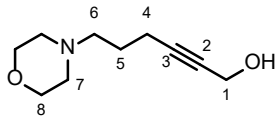
1705 (w), 1432 (m), 1331 (m), 1270 (m), 1212 (m), 1128 (m), 1009 (s), 917 (w), 868 (w), 786 (w), 731 (w) cm^{-1}.

Analytische Daten für Pent-4-en-2-in-1-ol (**77t**)

R_f = 0.37 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.57 (s, 1H, –OH), 4.39 (dd, $^3J_{1,OH}$ = 6.0 Hz, $^5J_{1,4}$ = 1.8 Hz, 2H, H-1), 5.50 (dd, $^3J_{5Z,4}$ = 11.0 Hz, $^2J_{5Z,5E}$ = 2.2 Hz, 1H, H-5_Z), 5.66 (dd, $^3J_{5E,4}$ = 17.7 Hz, $^2J_{5E,5Z}$ = 2.2 Hz, 1H, H-5_E), 5.80 (ddt, $^3J_{4,5E}$ = 17.6 Hz, $^3J_{4,5Z}$ = 11.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 1.9 Hz, 1H, H-4) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 51.7 (C-1), 84.6 (C-3), 88.0 (C-2), 116.7 (C-4), 127.7 (C-5) ppm.
HRMS (APCI) für $C_5H_7O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 83.0491, gefunden: 83.0493.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3309 (m), 3011 (w), 2918 (w), 2864 (w), 2229 (w), 2125 (w), 2057 (w), 1851 (w), 1600 (m), 1410 (m), 1358 (m), 1290 (w), 1225 (w), 1157 (s), 1037 (s), 997 (s), 921 (s), 746 (w), 675 (m) cm^{-1}.
Das ^{1}H-NMR- und das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt Spuren von Et_2O und *n*-Pentan.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[208]

6.4.3.4.19 6-Morpholinohex-2-in-1-ol (77u)

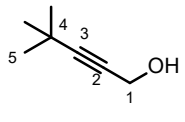


77u
$C_{10}H_{17}NO_2$
Mw = 183.25 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 4-(Pent-4-in-1-yl)morpholin (**S16**, 0.613 g, 4.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 1.6 mL, 4.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.132 g, 4.40 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (10 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert (4 x 2 cm, *tert*-Butylmethylether, 25 mL), alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt und lieferte Propargylalkohol **77u** (0.660 g, 3.60 mmol, 90%) als gelbliches Öl.

R_f = 0.08 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70 (m_c, 2H, H-5), 2.07 (s, 1H, –OH), 2.27 (m_c, 2H, H-4), 2.40–2.52 (m, 6H, H-6, H-7), 3.71 (m_c, 4H, H-8), 4.24 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.8 (C-4), 25.7 (C-5), 51.4 (C-1), 53.8 (C-7), 58.0 (C-6), 67.1 (C-8), 78.9 (C-2), 85.9 (C-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{10}H_{18}NO_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 184.1332, gefunden: 184.1331.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3390 (w), 3179 (w), 2938 (w), 2852 (w), 2810 (m), 2466 (w), 2283 (w), 2216 (w), 2120 (w), 1921 (w), 1447 (m), 1357 (m), 1304 (m), 1266 (m), 1230 (w), 1112 (s), 1069 (m), 1008 (m), (914 (m), 871 (m), 776 (w),734 (w) cm^{-1}.

6.4.3.4.20 4,4-Dimethylpent-2-in-1-ol (77v)



77v
$C_7H_{12}O$
Mw = 112.17 g/mol

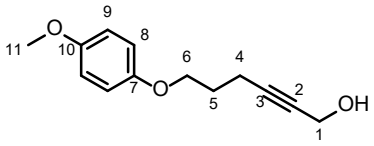
Dargestellt nach **AAV2** aus 3,3-Dimethylbut-1-in (0.493 g, 6.00 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 2.4 mL, 6.0 mmol, 1.0 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.198 g, 6.60 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77v** (0.369 g, 3.24 mmol, 55%) als farbloses Öl.

R_f = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (s, 9H, H-5), 1.55 (s, 1H, –OH), 4.34 (s, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 27.5 (C-4), 31.1 (C-5), 51.5 (C-1), 76.9 (C-2), 95.9 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_7H_{11}O^+$ [(M–H)$^+$] berechnet: 111.0804, gefunden: 111.0806.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[209]

6.4.3.4.21 6-(4-Methoxyphenoxy)hex-2-in-1-ol (77w)

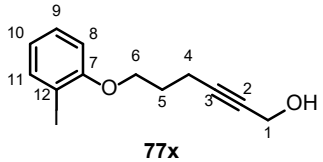


77w
$C_{13}H_{16}O_3$
Mw = 220.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 1-Methoxy-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (**S15**, 1.90 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), *n*-BuLi (2.5M, 4.0 mL, 11 mmol, 1.0 Äquiv.) und Diisopropylamin (3.7 mL, 12 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (5 mL) und Paraformaldehyd (0.330 g, 11.0 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (20 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77w** (1.71 g, 7.76 mmol, 78%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.44 (t, $^3J_{OH,1}$ = 5.9 Hz, 1H, –OH), 1.96 (s, 2H, H-5), 2.43 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.77 (s, 3H, H-11), 4.00 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.25 (m_c, 2H, H-1), 6.83 (s, 4H, H-8, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.7 (C-4), 28.6 (C-5), 52.1 (C-1), 55.9 (C-11), 67.2 (C-6), 79.0 (C-2), 85.7 (C-3), 114.8 (C-8*), 115.7 (C-9*), 153.3 (C-7), 154.0 (C-10) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{17}O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 221.1172, gefunden: 221.1175.
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3239 (w), 3007 (w), 2949 (w), 2924 (w), 2868 (w), 2653 (w), 2470 (w), 2284 (w), 2221 (w), 2095 (w), 2058 (w), 1996 (w), 1868 (w), 1749 (w), 1637 (w), 1506 (s), 1465 (m), 1438 (m), 1399 (m), 1290 (m), 1220 (s), 1131 (m), 1006 (s), 936 (m), 824 (s), 712 (m) cm^{-1}.

6.4.3.4.22 6-(2-Iodphenoxy)hex-2-in-1-ol (77x)

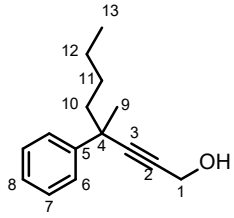


77x
$C_{12}H_{13}IO_2$
Mw = 316.14 g/mol

Dargestellt nach **AAV2** aus 1-Iod-2-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (**S14**, 2.29 g, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LDA (0.76M in THF, 10.5 mL, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und Paraformaldehyd (0.264 g, 8.80 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (16 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 9:1) lieferte Propargylalkohol **77x** (0.970 g, 3.01 mmol, 38%) als farbloses Öl.

R_f = 0.58 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.48 (t, $^3J_{OH,1}$ = 5.2 Hz, 1H, –OH), 2.04 (m_c, 2H, H-5), 2.55 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.0 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.1 Hz, 2H, H-4), 4.10 (t, $^3J_{6,5}$ = 5.9 Hz, 2H, H-6), 4.25 (s, 2H, H-1), 6.71 (m_c, 1H, H-10), 6.82 (d, $^3J_{8,9}$ = 6.8 Hz, 1H, H-8), 7.28 (m_c, 1H, H-9), 7.76 (d, $^3J_{11,10}$ = 7.8 Hz, $^4J_{11,9}$ = 1.3 Hz, 1H, H-11) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.8 (C-4), 28.4 (C-5), 52.6 (C-1), 67.5 (C-6), 79.1 (C-2), 85.6 (C-3), 86.6 (C-12), 112.2 (C-8), 122.7 (C-10), 129.6 (C-9), 139.6 (C-11), 157.5 (C-7) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{14}IO_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 317.0033, gefunden: 317.0039.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3304 (w), 3059 (w), 2929 (w), 2871 (w), 2286 (w), 2225 (w), 2091 (w), 1894 (w), 1718 (w), 1580 (m), 1461 (s), 1386 (m), 1273 (m), 1243 (s), 1134 (m), 1049 (m), 1013 (s), 937 (m), 823 (w), 745 (s), 705 (m) cm^{-1}.

6.4.3.4.23 4-Methyl-4-phenyloct-2-in-1-ol (77y)



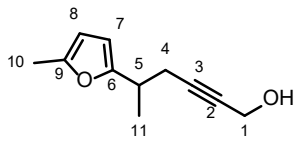
77y
$C_{15}H_{20}O$
Mw = 216.32 g/mol

Tetrabrommethan (3.98 g, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (40 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Ph_3P (6.29 g, 24.0 mmol, 2.40 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min bei 0 °C gerührt. 2-Phenylpropanal (1.34 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt. *n*-Pentan (10 mL) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung über wenig Kieselgel filtriert (*n*-Pentan, 20 mL). Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck lieferte (4,4-Dibrombut-3-en-2-yl)benzol (2.12 g, 7.36 mmol, 74%), welches ohne weiter Reinigung verwendet wurde. 4,4-Dibrombut-3-en-2-yl)benzol (1.73 g, 5.97 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (20 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 10.0 mL, 25.0 mmol, 4.19 Äquiv.) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Paraformaldehyd (0.600 g, 20.0 mmol, 3.35 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt. Ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (10 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 6:1) lieferte Propargylalkohol **77y** (0.552 g, 2.55 mmol, 43%) als farbloses Öl.

R_f = 0.33 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84 (t, $^3J_{13,12}$ = 7.2 Hz, 3H, H-13), 1.07–1.19 (m, 1H, H-11_A), 1.20–1.31 (m, 2H, H-12), 1.31–1.42 (m, 1H, H-11_B), 1.48–1.55 (m, 1H, –OH), 1.57 (s, 3H, H-9), 1.77 (m_c, 2H, H-10), 4.38 (d, $^3J_{1,OH}$ = 6.2 Hz, 2H, H-1), 7.21 (t, $^3J_{8,7}$ = 7.3 Hz, 1H, H-8), 7.32 (m_c, 2H, H-7), 7.50 (d, $^3J_{6,7}$ = 7.7 Hz, 2H, H-6) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.1 (C-13), 22.0 (C-12), 26.9 (C-11), 29.3 (C-9), 39.6 (C-4), 43.1 (C-10), 50.7 (C-1), 80.6 (C-2), 90.7 (C-3), 125.1 (C-6), 125.5 (C-8), 127.3 (C-7), 144.6 (C-5) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{15}H_{21}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 217.1587, gefunden: 217.1582.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3290 (w), 3058 (w), 2930 (m), 2869 (w), 2653 (w), 2237 (w), 2092 (w), 1877 (w), 1650 (w), 1598 (w), 1445 (m), 1375 (w), 1312 (w), 1251 (w), 1185 (w), 1077 (w), 1016 (m), 991 (m), 913 (w), 822 (w), 761 (m), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4.24 5-(5-Methylfuran-2-yl)hex-2-in-1-ol (77z)



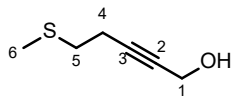
77z
$C_{11}H_{14}O_2$
Mw = 178.23 g/mol

Tetrabrommethan (5.97 g, 18.0 mmol, 1.55 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (60 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Ph_3P (9.44 g, 36.0 mmol, 3.10 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min bei 0 °C gerührt. 3-(5-Methylfuran-2-yl)butanal (1.75 mL, 11.6 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt. *n*-Pentan (15 mL) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung über wenig Kieselgel filtriert (*n*-Pentan, 30 mL). Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck lieferte 2-(5,5-Dibrompent-4-en-2-yl)-5-methylfuran (2.27 g, 7.36 mmol, 64%), welches ohne weiter Reinigung verwendet wurde. (4,4-2-(5,5-Dibrompent-4-en-2-yl)-5-methylfuran (2.16 g, 7.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (20 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.78M in *n*-Hexan, 5.3 mL, 15 mmol, 2.1 Äquiv.) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Paraformaldehyd (0.231 mg, 7.70 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt. Ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (10 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und über wenig Kieselgel filtriert.

Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck lieferte Propargylalkohol **77z** (1.20 g, 6.73 mmol, 96%) als farbloses Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.32 (d, $^3J_{11,5}$ = 7.0 Hz, 3H, H-11), 1.43 (t, $^3J_{OH,1}$ = 6.1 Hz, 1H, –OH), 2.25 (s, 3H, H-10), 2.38 (m_c, 1H, H-4$_A$), 2.61 (m_c, 1H, H-4$_B$), 2.07 (m_c, 1H, H-5), 4.24 (m_c, 2H, H-1), 5.82–5.86 (m, 1H, H-8), 5.88–5.93 (m, 1H, H-7) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7 (C-10), 18.2 (C-11), 25.6 (C-4), 32.8 (C-5), 51.6 (C-1), 79.9 (C-2*), 84.7 (C-3*), 104.8 (C-7), 105.8 (C-8), 150.7 (C-9), 157.0 (C-6) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{11}H_{13}O_2^+$ [(M–H)$^+$] berechnet: 177.0910, gefunden: 177.0910.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3330 (m), 2968 (m), 2921 (m), 2873 (m), 2225 (w), 2119 (w), 1899 (w), 1613 (w), 1563 (m), 1452 (m), 1379 (m), 1335 (w), 1268 (w), 1218 (m), 1177 (w), 1136 (m), 1096 (w), 1014 (s), 957 (m), 777 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4.25 5-(Methylthio)pent-2-in-1-ol (77aa)



77aa
$C_6H_{10}OS$
Mw = 130.21 g/mol

Tetrabrommethan (5.97 g, 18.0 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (60 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Ph_3P (9.44 g, 36.0 mmol, 2.40 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 15 min bei 0 °C gerührt. 3-(Methylthio)propanal (1.5 mL, 15 mmol, 1.0 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt. *n*-Pentan (15 mL) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung über Kieselgel filtriert (4 x 2 cm, *n*-Pentan, 30 mL). Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck lieferte (4,4-Dibrombut-3-en-1-yl)(methyl)sulfan (0.717 g, 2.76 mmol, 18%), welches ohne weiter Reinigung verwendet wurde. (4,4-Dibrombut-3-en-1-yl)(methyl)sulfan (0.717 g, 2.76 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (10 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.78M in *n*-Hexan, 2.0 mL, 5.67 mmol, 2.05 Äquiv.) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h gerührt. Paraformaldehyd (89.2 mg, 3.03 mmol, 1.10 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 18 h gerührt. Ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (5 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und über wenig Kieselgel filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck lieferte Propargylalkohol **77aa** (0.282 g, 2.16 mmol, 78%) als farbloses Öl.

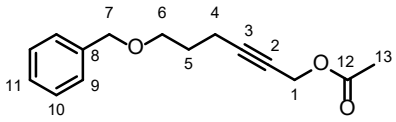
R_f = 0.24 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.50 (t, $^3J_{OH,1}$ = 6.1 Hz, 1H, –OH), 2.15 (s, 3H, H-6), 2.50–2.56 (m, 2H, H-4), 2.66 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.2 Hz, 2H, H-5), 4.26 (m_c, 2H, H-1) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.8 (C-6), 19.9 (C-4), 33.3 (C-5), 51.5 (C-1), 79.6 (C-2), 84.7 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_6H_9OS^+$ [$(M–H)^+$] berechnet: 129.0369, gefunden: 129.0370.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3341 (m), 2916 (m), 2859 (m), 2440 (w), 2283 (w), 2220 (w), 2114 (w), 1699 (w), 1595 (w), 1428 (m), 1328 (m), 1282 (m), 1225 (m), 1130 (m), 1008 (s), 800 (w), 735 (w), 696 (w) cm^{-1}.

6.4.3.4.26 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ylacetat (145i)



145i
$C_{15}H_{18}O_3$
Mw = 246.31 g/mol

6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (**77b**, 0.409 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (18 mL) gelöst. Essigsäureanhydrid (0.408 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Et_3N (0.56 mL, 4.0 mmol, 4.0 Äquiv.) und DMAP (49 mg, 0.40 mmol, 0.20 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung für 19 h bei RT gerührt. Ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (10 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 10:1) lieferte **145i** (0.264 g, 1.07 mmol, 54%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.60 (SiO_2 Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

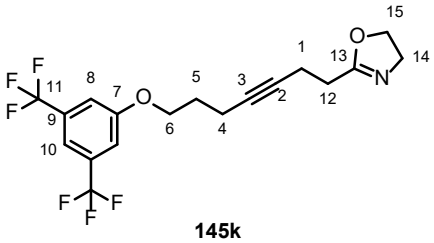
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.82 (m_c, 2H, H-5), 2.09 (s, 3H, H-13), 2.36 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.59 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.1 Hz, 2H, H-6), 4.51 (s, 2H, H-7), 4.64 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.2 Hz, 2H, H-1), 7.26–7.39 (m, 5H, H-9, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.8 (C-4), 20.9 (C-13), 28.7 (C-5), 52.9 (C-1), 68.8 (C-6), 73.1 (C-7), 74.3 (C-2), 87.1 (C-3), 127.7 (C-11), 127.7 (C-9), 128.5 (C-10), 138.6 (C-8), 170.5 (C-12) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{19}O_3^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 247.1329, gefunden: 247.1328.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3030 (w), 2937 (w), 2858 (w), 2307 (w), 2237 (w), 2125 (w), 1749 (s), 1451 (m), 1376 (m), 1219 (s), 1148 (w), 1102 (m), 1073 (m), 1021 (s), 963 (m), 915 (w), 830 (w), 736 (m), 697 (m) cm^{-1}.

6.4.3.4.27 2-(7-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hept-3-in-1-yl)-4,5-dihydrooxazol (145k)

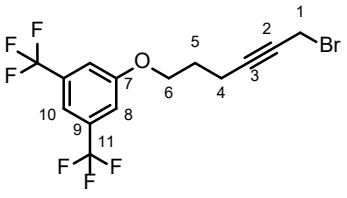


145k
$C_{18}H_{17}F_6NO_2$
Mw = 393.33 g/mol

2-Methyl-2-oxazolin (85.1 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in THF (3 mL) gelöst und auf –78 °C gekühlt. *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan, 0.44 mL, 1.10 mmol, 1.10 Äquiv.) wurden tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung für 1.5 h bei –78 °C gerührt. 1-((6-Bromhex-4-in-1-yl)oxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (**S8**, 0.428 g, 1.10 mmol, 1.10 Äquiv.) in THF (1 mL) wurde tropfenweise zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt. Ges. wässrige NH_4Cl-Lösung (3 mL) wurde zugegeben und die Phasen wurden separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2) lieferte **145k** (0.224 g, 0.563 mmol, 56%) als gelbes Öl.

R_f = 0.14 (SiO_2, CH_2Cl_2).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (m_c, 2H, H-5), 2.31–2.41 (m, 2H, H-4), 2.42–2.52 (m, 4H, H-1, H-12), 3.80 (t, $^3J_{14,15}$ = 9.5 Hz, 2H, H-14*), 4.09–5.26 (m, 4H, H-6, H-15*), 7.31 (s, 2H, H-8), 7.44 (s, 1H, H-10) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.5 (C-4), 15.9 (C-12), 28.0 (C-1), 28.4 (C-5), 54.5 (C-14*), 67.3 (C-6), 67.5 (C-15*), 79.4 (C-2**), 79.7 (C-3**), 114.3 (m_c, C-8), 115.0 (C-10), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.7 Hz, C-11), 132.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.2 Hz, C-9), 159.7 (C-7), 167.0 (C-13) ppm.
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{18}H_{18}F_6NO_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 394.1236, gefunden: 394.1227.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3061 (w), 2936 (w), 2125 (w), 1862 (w), 1738 (w), 1668 (m), 1611 (m), 1462 (m), 1372 (s), 1274 (s), 1168 (m), 1124 (s), 1034 (m), 975 (m), 872 (m), 728 (m), 701 (m) cm^{-1}.

6.4.3.4.28 1-((6-Bromhex-4-in-1-yl)oxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (S8)



S8
$C_{14}H_{11}BrF_6O$
Mw = 389.13 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[210] wurde Ph_3P (1.18 g, 4.50 mmol, 1.86 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (8 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. CBr_4 (0.965 g, 2.91 mol, 12.0 Äquiv.) und 6-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenoxy)hex-2-in-1-ol (**77e**, 0.791 g, 2.42 mmol, 1.00 Äquiv.) wurden zugegen. Die Reaktionsmischung wurde unter Erwärmen auf RT 16 h gerührt. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) lieferte **S8** (0.501 g, 1.29 mmol, 53%) als farbloses Öl.

R_f = 0.45 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.04 (m_c, 2H, H-5), 2.49 (tt, $^3J_{4,5}$ = 6.9 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.3 Hz, 2H, H-4), 3.91 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.4 Hz, 2H, H-1), 4.15 (t, $^3J_{6,5}$ = 6.0 Hz, 2H, H-6), 7.31 (s, 2H, H-8), 7.46 (s, 1H, H-10) ppm.

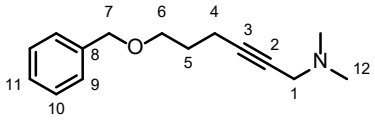
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-4), 15.8 (C-1), 27.9 (C-5), 67.2 (C-6), 76.6 (C-2), 86.4 (C-3), 114.5 (m_c, C-10), 115.0 (C-8), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 272.8 Hz, C-11), 133.0 (q, $^2J_{9,F}$ = 33.3 Hz, C-9), 159.6 (C-7) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –63.0 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_{10}{}^{79}BrF_6O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 388.9970, gefunden: 388.9973.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2940 (w), 2310 (w), 2235 (w), 2127 (w), 1869 (w), 1764 (w), 1611 (m), 1462 (m), 1372 (s), 1273 (s), 1169 (m), 1123 (s), 1037 (m), 973 (m), 869 (m), 728 (m), 700 (m), 680 (m) cm^{-1}.

6.4.3.4.29 6-(Benzyloxy)-*N*,*N*-dimethylhex-2-in-1-amin (149b)



149b
$C_{15}H_{21}NO$
Mw = 231.34 g/mol

Nach einer Literaturvorschrift[135] wurde 6-(Benzyloxy)hex-2-inal (**S9**, 0.202 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und Dimethylamin (2M in THF, 0.60 mL, 1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) in MeOH (1 mL) gelöst. Eine Lösung aus $ZnCl_2$ (68 mg, 0.50 mmol, 0.50 Äquiv.) und $NaBH_3CN$ (75 mg, 1.2 mmol, 1.2 Äquiv.) in MeOH (0.6 mL) wurde langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 20 h bei RT gerührt. H_2O (1 mL), wässrige NaOH (2M, 1 mL) und CH_2Cl_2 (5 mL) wurden zugegeben und die Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 3 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte **149b** (0.109 g, 0.471 mmol, 47%) als gelbes Öl.

R_f = 0.31 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).

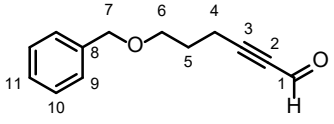
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.82 (m_c, 2H ,H-5), 2.29 (s, 6H, H-12) 2.56 (tt, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 2.2 Hz, 2H, H-4), 3.23 (t, $^3J_{1,4}$ = 2.1 Hz, 2H, H-1) 3.57 (t, $^3J_{6,5}$ = 3.2 Hz, 2H, H-6), 4.51 (s, 2H, H-7), 7.27–7.38 (m, 5H, H-9, H-10, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.7 (C-4), 29.2 (C-5), 44.0 (C-12), 48.2 (C-1), 68.3 (C-6), 73.1 (C-7), 74.7 (C-2), 85.4 (C-3), 127.7 (C-11), 127.7 (C-9), 128.5 (C-10), 138.8 (C-8) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{15}H_{22}NO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 232.1696, gefunden: 232.1696.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3390 (w), 3028 (w), 2937 (w), 2854 (w), 2770 (w), 2471 (w), 2239 (w), 2120 (w), 1714 (w), 1625 (w), 1569 (w), 1452 (m), 1361 (m), 1323 (w), 1260 (w), 1203 (w), 1155 (w), 110 (s), 1026 (w), 905 (w), 829 (w), 814 (w), 734 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.4.30 6-(Benzyloxy)hex-2-inal (S9)



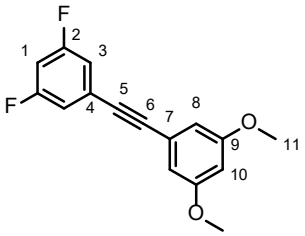
S9
$C_{13}H_{14}O_2$
Mw = 202.25 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[211] wurde *Dess-Martin-Periodinan* (4.24 g, 10.0 mmol, 2.00 Äquiv.) und $NaHCO_3$ (9.84 g, 10.0 mmol, 2.00 Äquiv.) in CH_2Cl_2 (30 mL) gelöst, 20 min gerührt und im Anschluss auf 0 °C gekühlt. 6-(Benzyloxy)hex-2-in-1-ol (**77b**, 0.972 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (5 mL) gelöst und der Reaktionsmischung tropfenweise zugegeben. Unter Erwärmen auf RT wurde die Reaktionsmischung 6 h gerührt. Ges. wässrige $NaHCO_3$-Lösung (10 mL) und ges. wässrige $Na_2S_2O_3$-Lösungen (20 mL) wurde zugegeben und für 30 min gerührt. Die Phasen wurden separiert und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 9:1) lieferte Aldehyd **S9** (0.737 g, 3.64 mmol, 73%) als farbloses Öl.

R_f = 0.40 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 9:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.90 (m_c, 2H, H-5), 2.56 (td, $^3J_{4,5}$ = 7.1 Hz, $^5J_{4,1}$ = 0.8 Hz, 2H, H-4), 3.57 (t, $^3J_{6,5}$ = 5.6 Hz, 2H, H-6), 4.52 (s, 2H, H-7), 7.27–7.41 (m, 5H, H-9, H-10, H-11), 9.15 (t, $^5J_{1,4}$ = 0.9 Hz, 1H, H-1) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.2 (C-4), 27.9 (C-5), 68.3 (C-6), 73.2 (C-7), 81.9 (C-2), 98.6 (C-3), 127.8 (C-9), 127.8 (C-11), 128.5 (C-10), 138.3 (C-8), 177.2 (C-1) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{15}O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 203.1067, gefunden: 203.1070.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[212]

6.4.3.5 Darstellung der Aryl,Alkyl- und Aryl,Aryl-Alkine

6.4.3.5.1 1-((3,5-Difluorphenyl)ethinyl)-3,5-dimethoxybenzol (129a)



129a
$C_{16}H_{12}F_2O_2$
Mw = 274.27 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (**S18**, 0.273 g, 1.68 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (28 mg, 0.04 mmol, 2.4 mol%), CuI (8.0 mg, 0.04 mmol, 2.4 mol%), und 1-Brom-3,5-difluorbenzol (0.461 g, 2.40 mmol, 1.43 Äquiv.) in Et_3N (10 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 50 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **129a** (0.168 g, 0.614 mmol, 37%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.14 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.81 (s, 6H, H-11), 6.49 (t, $^4J_{10,8}$ = 2.3 Hz, 1H, H-10), 6.68 (d,

$^4J_{8,10}$ = 2.3 Hz, 2H, H-8), 6.80 (tt, $^3J_{1,F}$ = 9.0 Hz, $^4J_{1,3}$ = 2.4 Hz, 1H, H-1), 7.00–7.08 (m, 2H, H-3) ppm.

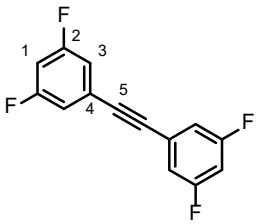
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.6 (C-11), 86.7 (t, $^4J_{5,F}$ = 3.9 Hz, C-5), 91.4 (C-6), 102.5 (C-10), 104.6 (t $^2J_{1,F}$ = 25.4 Hz, C-1), 109.6 (C-8), 114.7 (dd, $^2J_{3,F}$ = 19.1 Hz, $^4J_{3,F}$ = 7.7 Hz, C-3), 123.7 (C-7), 126.0 (t, $^3J_{4,F}$ = 11.8 Hz, C-4), 160.7 (C-9), 162.8 (dd, $^1J_{2,F}$ = 248.7 Hz, $^3J_{3,F}$ = 13.4 Hz, C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{13}F_2O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 275.0878, gefunden: 275.0878.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3168 (w), 3069 (w), 2965 (w), 2933 (w), 2837 (w), 2655 (w), 2319 (w), 2218 (w), 2116 (w), 1995 (w), 1889 (w), 1719 (w), 1583 (s), 1453 (m), 1427 (m), 1366 (m), 1288 (w), 1206 (m), 1158 (s), 1128 (s), 1055 (s), 986 (s), 924 (m), 879 (s), 845 (s), 839 (s), 737 (w), 668 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 113°C.

6.4.3.5.2 1,2-Bis(3,5-difluorphenyl)ethin (129b)



129b
$C_{14}H_6F_4$
Mw = 250.20 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Brom-3,5-difluorbenzol (1.93 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.140 g, 0.200 mmol, 2.00 mol%), CuI (38 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (1.7 mL, 12 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 36 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über wenig Kieselgel filtriert (*n*-Pentan, 250 mL) und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeengt (~5 mL). Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zur Reaktionsmischung nach **AAV7** aus 1-Brom-3,5-difluorbenzol (2.32 g, 12.0 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.140 g, 0.200 mmol, 2.00 mol%) und CuI (38 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) in Et_3N (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte **129b** (1.39 g, 5.55 mmol, 56%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.60 (SiO_2, Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ =6.84 (tt,$^3J_{1,F}$ = 8.9 Hz, $^4J_{1,3}$ = 8.9 Hz, 2H, H-1), 7.00–7.07 (m, 4H, H-3) ppm.

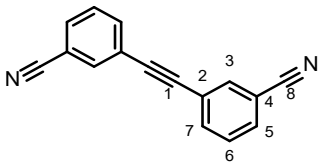
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 89.0 (t, $^4J_{5,F}$ = 4.0 Hz, C-5), 105.4 (t, $^2J_{1,F}$ = 25.5 Hz, C-1), 115.0 (dd, $^2J_{3,F}$ = 19.4 Hz, $^4J_{3,F}$ = 7.5 Hz, C-3) 125.2 (t, $^3J_{4,F}$ = 11.6 Hz, C-4), 163.0 (dd, $^1J_{2,F}$ = 249.7 Hz, $^3J_{2,F}$ = 13.4 Hz, C-2) ppm.

^{13}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –109.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{14}H_6F_4^+$[$(M)^+$] berechnet: 250.0400, gefunden: 250.0402.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[213]

6.4.3.5.3 3,3'-(Ethin-1,2-diyl)dibenzonitril (129c)



129c
$C_{16}H_8N_2$
Mw = 228.25 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 3-Ethinylbenzonitril (**S17**, 0.254 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (28 mg, 0.04 mmol, 2.0 mol%), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2.0 mol%) und 3-Brombenzonitril (0.437 g, 2.40 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (10 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 45 °C gerührt. $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (28 mg, 0.04 mmol, 2.0 mol%), CuI (8 mg, 0.04 mmol, 2.0 mol%) und 3-Brombenzonitril (0.120 g, 0.659 mmol, 0.330 Äquiv.) wurde zugegeben und weitere 24 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte **129c** (0.263 g, 1.15 mmol, 58%) als gelblichen Feststoff.

R_f = 0.31 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 10:1).

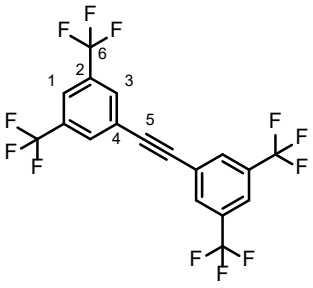
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.50 (t, $^3J_{6,5/7}$ = 7.9 Hz, 2H, H-6), 7.65 (dt, $^3J_{5,6}$ = 7.9 Hz, $^4J_{5,3/7}$ = 1.4 Hz, 2H, H-5), 7.75 (dt, $^3J_{7,6}$ = 7.9 Hz, $^4J_{7,3/5}$ = 1.4 Hz, 2H, H-7), 7.81 (t, $^4J_{3,5/7}$ = 1.5 Hz, 2H, H-3) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 89.2 (C-1), 113.2 (C-2*), 118.0 (C-8), 124.0 (C-4*), 129.6 (C-6), 132.2 (C-5), 135.1 (C-3), 135.8 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_9N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 229.0760, gefunden: 229.0763.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[214]

6.4.3.5.4 1,2-Bis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)ethin (129d)



129d
$C_{18}H_6F_{12}$
Mw = 450.23 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.75 g, 6.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (84 mg, 0.12 mmol, 2.0 mol%), CuI (23 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (1.0 mL, 7.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (4 x 2 cm, *n*-Pentan, 250 mL) und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeengt (~5 mL). Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zur Reaktionsmischung nach **AAV7** aus 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (2.11 g, 7.20 mmol, 1.20 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (84 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) und CuI (23 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) in Et_3N (30 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte **129d** (1.04 g, 2.31 mmol, 39%) als leicht rosa Feststoff.

R_f = 0.76 (SiO_2, *n*-Pentan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.89 (s, 2H, H-1), 8.00 (s, 4H, H-3) ppm.

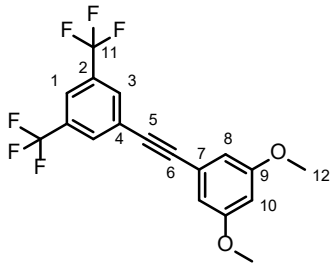
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 89.4 (C-5), 122.8 (m, C-1), 122.9 (q, $^1J_{6,F}$ = 272.4 Hz, C-6), 124.4 (C-4), 131.8 (m, C-3), 132.5 (q, $^2J_{2,F}$ = 34.0 Hz, C-2) ppm.

^{13}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): –63.2 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_6F_{12}^+$ [$(M)^+$] berechnet: 450.0272, gefunden: 450.0270.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[215]

6.4.3.5.5 1-((3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)ethinyl)-3,5-dimethoxybenzol (129e)



129e
$C_{18}H_{12}F_6O_2$
Mw = 374.28 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (**S18**, 0.487 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (1.05 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **129e** (0.926 g, 2.47 mmol, 82%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.19 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 0.19).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.82 (s, 6H, H-12), 6.52 (t, $^4J_{10,8}$ = 2.2 Hz, 1H, H-10), 6.71 (d, $^4J_{8,10}$ = 2.2 Hz, 2H, H-8), 7.82 (s, 1H, H-1), 7.96 (s, 2H, H-3) ppm.

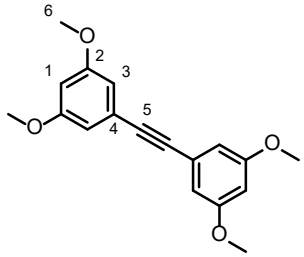
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.6 (C-12), 85.9 (C-5), 93.0 (C-6), 102.9 (C-10), 109.8 (C-8), 121.7 (m_c, C-1), 123.2 (C-7), 123.3 (q, $^1J_{11,F}$ = 273.3 Hz, C-11), 125.6 (C-4), 131.7 (m_c, C-3), 132.1 (q, $^2J_{2,F}$ = 33.6 Hz, C-2), 160.8 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{13}F_6O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 375.0814, gefunden: 375.0813.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3169 (w), 3087 (w), 2971 (w), 2844 (w), 2654 (w), 2319 (w), 2213 (w), 2098 (w), 1893 (w), 1807 (w), 1588 (s), 1462 (m), 1415 (m), 1386 (m), 1326 (m), 1277 (s), 1197 (m), 1122 (s), 1055 (m), 987 (m), 894 (m), 850 (m), 679 cm^{-1}.

Smp.: T = 93 °C.

6.4.3.5.6 1,2-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)ethin (129f)



129f
$C_{18}H_{18}O_4$
Mw = 298.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (**S18**, 0.487 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Brom-3,5-dimethoxybenzol (0.781 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte **129f** (0.904 g, 2.97 mmol, 99%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

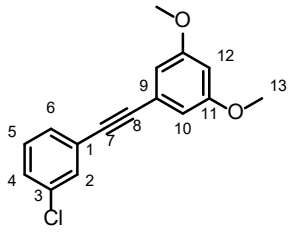
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.81 (s, 12H, H–6), 6.47 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.4 Hz, 2H, H-1), 6.69 (d, $^4J_{3,1}$ = 2.4 Hz, 4H, H-3) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.6 (C-6), 89.1 (C-5), 102.1 (C-1), 109.5 (C-3), 124.5 (C-4), 160.7 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{19}O_4^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 299.1278, gefunden: 299.1274.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[216]

6.4.3.5.7 1-((3-Chlorphenyl)ethinyl)-3,5-dimethoxybenzol (129g)



C **129g**
$_{16}H_{13}ClO_2$
Mw = 272.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (**S18**, 0.467 g, 2.88 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.1 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.1 mol%) und 1-Brom-3-chlorbenzol (0.689 g, 3.60 mmol, 1.25 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **129g** (0.609 g, 2.23 mmol, 77%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.30 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.71 (s, 6H, H-13), 6.38 (t, $^4J_{12,10}$ = 2.3 Hz, 1H, H-12), 6.58 (d, $^4J_{10,12}$ = 2.3 Hz, 2H, H-10), 7.16–7.23 (m, 2H, H-4, H-5), 7.30 (dt, $^3J_{6,5}$ = 7.2 Hz, $^4J_{6,4}$ = 1.5 Hz, 1H, H-6), 7.43 (t, $^4J_{2,4/6}$ = 1.5 Hz, 1H, H-2) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.6 (C-13), 87.6 (C-7), 90.7 (C-8), 102.3 (C-12), 109.6 (C-10), 124.2 (C-9), 125.0 (C-1), 128.7 (C-4), 129.7 (C-5), 129.9 (C-6), 131.6 (C-2), 134.3 (C-3), 160.7 (C-11) ppm.

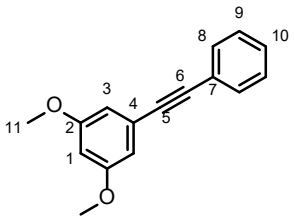
HRMS (APCI) für $C_{16}H_{14}{}^{35}ClO_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 273.0677, gefunden: 273.0675.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3751 (w), 3175 (w), 3057 (w), 3000 (w), 2956 (s), 2833 (w), 2374 (w), 2298 (w), 2113 (w), 1871 (w) 1717 (w), 1585 (m), 1452 (m), 1416 (m), 1354 (m), 1259 (w), 1207 (m),

1154 (m), 1095 (w), 1055 (m), 961 (w), 925 (w), 889 (m), 857 (m), 820 (s), 778 (s), 674 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 56 °C.

6.4.3.5.8 1,3-Dimethoxy-5-(phenylethinyl)benzol (129h)



129h
$C_{16}H_{14}O_2$
Mw = 238.29 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (**S18**, 0.487 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 60 µmol, 2.00 mol%), CuI (11 mg, 60 µmol, 2.00 mol%) und Iodbenzol (0.734 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 40 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte **129h** (0.678 g, 2.85 mmol, 95%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.28 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

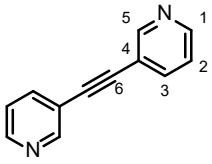
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.81 (s, 6H, H-11), 6.47 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.3 Hz, 1H, H-1), 6.70 (t, $^4J_{3,1}$ = 2.3 Hz, 2H, H-3), 7.33–7.39 (m, 3H, H-9, H-10), 7.51–7.58 (m, 2H, H-8) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.6 (C-11), 89.1 (C-6), 89.5 (C-5), 102.0 (C-1), 109.5 (C-3), 123.2 (C-7), 124.7 (C-4), 128.5 (C-9, C-10), 131.8 (C-8), 160.7 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{16}H_{15}O_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 239.1067, gefunden: 239.1067.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[217]

6.4.3.5.9 1,2-Di(pyridin-3-yl)ethin (129i)



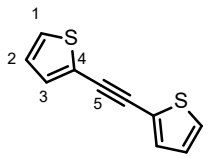
129i
$C_{12}H_8N_2$
Mw = 180.21 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 3-Brompyridin (0.820 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (0.85 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 45 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen und TBAF-Lösung (2M in THF, 2.5 mL, 5.0 mmol, 1.0 Äquiv.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei RT gerührt. H_2O (50 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die organische Phase wurde mit H_2O (2 x 10 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt und 3-Ethinylpyridin (0.510 g, 5.00 mmol, quant.) erhalten und ohne weiter Reinigung direkt weiterverwendet. Nach **AAV7** wurden 3-Ethinylpyridin (0.309 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 3-Brompyridin (0.569 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-

Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 1:1) lieferte **129i** (0.111 g, 0.616 mmol, 21%) als braunen Feststoff.

R_f = 0.19 (SiO_2, *n*-Pentan/EtOAc = 1:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.32 (m_c, 2H, H-2), 7.83 (m_c, 2H, H-3), 8.60 (s, 2H, H-1), 8.80 (s, 2H, H-5) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 89.3 (C-6), 119.9 (C-4), 123.4 (C-2), 138.7 (C-3), 149.2 (C-1), 152.4 (C-5) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_9N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 181.0760, gefunden: 181.0754.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[218]

6.4.3.5.10 1,2-Di(thiophen-2-yl)ethin (129j)

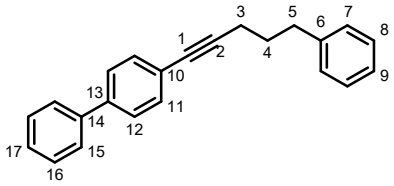


129j
$C_{10}H_6S_2$
Mw = 190.28 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 2-Iodthiophen (1.05 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (0.85 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert (3.5 x 2 cm, *n*-Pentan, 250 mL) und die erhaltene Lösung unter vermindertem Druck eingeengt (~5 mL). Der Rückstand wurde ohne weitere Reinigung zur Reaktionsmischung nach **AAV7** aus 2-Iodthiophen (2.11 g, 7.20 mmol, 1.20 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), und CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) in Et_3N (25 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **129j** (0.330 g, 1.73 mmol, 35%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.64 (SiO_2, *n*-Pentan)
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.02 (dd, $^3J_{2,1}$ = 5.2 Hz, $^3J_{2,3}$ = 5.2 Hz, 2H, H-2), 7.27–7.33 (m, 4H, H-1, H-3) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 86.3 (C-5), 123.0 (C-4), 127.3 (C-2), 127.8 (C-1), 132.2 (C-3) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{10}H_7S_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 190.9984, gefunden: 190.9981.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[219]

6.4.3.5.11 4-(5-Phenylpent-1-in-1-yl)-1,1'-biphenyl (137)



137
$C_{23}H_{20}$
Mw = 296.41 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 4-Brom-1,1'-biphenyl (1.40 g, 6.00 mmol, 1.20 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) und Pent-4-in-1-ylbenzol (0.721 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et_3N (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 70 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (30 mg) lieferte **137** (1.14 g, 3.84 mmol, 77%) als leicht oranges Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.51 (SiO_2, Cyclohexan).

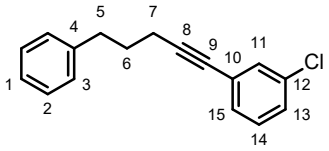
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.99 (m_c, 2H, H-4), 2.49 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 2.86 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, 2H, H-5), 7.22–7.31 (m, 3H, H-7, H-9), 7.32–7.42 (m, 3H, H-8, H-17), 7.45–7.51 (m, 2H, H-16), 7.51–7.55 (m, 2H, H-11), 7.56–7.60 (m, 2H, H-12), 7.61–7.65 (m, 2H, H-15) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.1 (C-3), 30.5 (C-4), 35.0 (C-5), 81.1 (C-1), 90.7 (C-2), 123.1 (C-10), 126.1 (C-9), 127.0 (C-12), 127.1 (C-15), 127.6 (C-17), 128.5 (C-8), 128.7 (C-7), 128.9 (C-16), 132.1 (C-11), 140.4 (C-13), 140.6 (C-14), 141.8 (C-6) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{23}H_{21}^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 297.1638, gefunden: 297.1638.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[220]

6.4.3.5.12 1-Chlor-3-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (153)



153
$C_{17}H_{15}Cl$
Mw = 254.76 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus Pent-4-in-1-ylbenzol (0.721 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.1 mmol, 2.0 mol%) und 1-Brom-3-chlorbenzol (1.16 g, 6.00 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte **153** (1.00 g, 3.94 mmol, 79%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.26 (SiO_2, Cyclohexan).

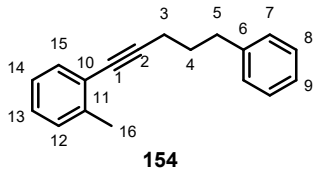
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.96 (m_c, 2H, H-6), 2.45 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.0 Hz, 2H, H-7), 2.82 (t, $^3J_{5,6}$ = 7.0 Hz, 2H, H-5), 7.20–7.37 (m, 8H, H-1, H-2, H-3, H-13, H-14, H-15), 7.44 (s, 1H, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.9 (C-7), 30.3 (C-6), 35.0 (C-5), 80.0 (C-9), 91.4 (C-8), 125.8 (C-10), 126.1 (C-1*), 128.0 (C-2**), 128.5 (C-3**), 128.7 (C-13*), 129.5 (C-14*), 129.8 (C-15*), 131.6 (C-11), 134.1 (C-12), 141.6 (C-4) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{16}{}^{35}Cl^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 255.0936, gefunden: 255.0935.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3485 (w), 3061 (w), 3024 (w), 2937 (w), 2857 (w), 2225 (w), 2101 (w), 1941 (w), 1869 (w), 1798 (w), 1749 (w), 1701 (w), 1590 (m), 1559 (m), 1473 (m), 1405 (m), 1330 (w), 1262 (w), 1160 (w), 1092 (m), 1028 (w), 1018 (w), 878 (m), 781 (s), 744 (s), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.13 1-Methyl-2-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (154)

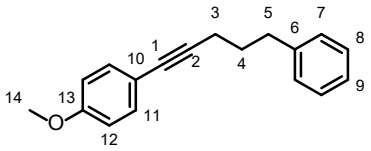


154
$C_{18}H_{18}$
Mw = 234.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus Pent-4-in-1-ylbenzol (0.433 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Brom-2-methylbenzol (0.616 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (24 mg) lieferte **154** (0.352 g, 1.50 mmol, 50%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.88 (m_c, 2H, H-4), 2.39 (s, 3H, H-16), 2.41 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, 2H, H-3), 2.76 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, 2H, H-5), 7.02–7.07 (m, 1H, H-14), 7.07–7.20 (m, 5H, H-7, H-9, H-12, H-13), 7.21–7.27 (m, 2H, H-8), 7.33 (d, $^3J_{15,14}$ = 7.7 Hz, 1H, H-15) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.1 (C-3), 20.9 (C-16), 30.7 (C-4), 35.0 (C-5), 80.2 (C-1), 93.9 (C-2), 123.9 (C-10), 125.6 (C-14), 126.0 (C-9), 127.7 (C-13), 128.5 (C-8), 128.7 (C-7), 129.4 (C-12), 132.0 (C-15), 140.0 (C-11), 141.8 (C-6) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{18}H_{19}^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 235.1481, gefunden: 235.1485.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3023 (w), 2931 (m), 2834 (w), 2533 (w), 2401 (w), 2301 (w), 2046 (w), 1942 (w), 1884 (w), 1804 (w), 1705 (w), 1604 (m), 1506 (s), 1454 (m), 1345 (w), 1287 (m), 1242 (s), 1171 (m), 1104 (m), 1030 (s), 907 (w), 829 (s), 743 (m), 697 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.14 1-Methoxy-4-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (155)



155
$C_{18}H_{18}O$
Mw = 250.3410 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus Pent-4-in-1-ylbenzol (0.433 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Iod-4-methoxybenzol (0.842 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 200:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (22 mg) lieferte **155** (0.727 g, 2.90 mmol, 97%) als oranges Öl.

R_f = 0.42 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1).

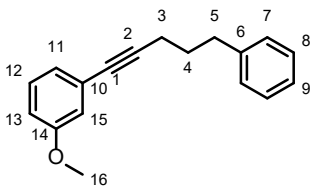
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.92 (m_c, 2H, H-4), 2.41 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, 2H, H-3), 2.79 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.6 Hz, 2H, H-5), 3.81 (s, 3H, H-14), 6.83 (m_c, 2H, H-12), 7.17–7.25 (m, 3H, H-7, H-9), 7.27–7.32 (m, 2H, H-8), 7.35 (m_c, 2H, H-11) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.0 (C-3), 30.6 (C-4), 35.0 (C-5), 55.4 (C-14), 81.0 (C-1), 88.3 (C-2), 114.0 (C-12), 116.3 (C-10), 126.0 (C-9), 128.5 (C-7), 128.7 (C-8), 133.0 (C-11), 141.9 (C-6), 159.2 (C-13) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{19}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 251.1430, gefunden: 251.1427.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[220]

6.4.3.5.15 1-Methoxy-3-(5-phenylpent-1-in-1-yl)benzol (156)



156
$C_{18}H_{18}O$
Mw = 250.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Iod-3-methoxybenzol (0.702 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und Pent-4-in-1-ylbenzol (0.518 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **156** (0.743 g, 2.97 mmol, 99%) als oranges Öl.

R_f = 0.18 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

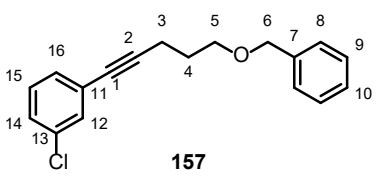
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.94 (m_c, 2H, H-4), 2.43 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 2.81 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, 2H, H-5), 3.82 (s, 3H, H-16), 6.85 (m_c, 1H, H-13), 6.96 (m_c, 1H, H-15), 7.03 (m_c, 1H, H-11), 7.18–7.26 (m, 4H, H-8, H-9, H-12), 7.28–7.34 (m, 2H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 19.0 (C-3), 60.4 (C-4), 35.0 (C-5), 55.4 (C-16), 81.2 (C-1), 89.9 (C-2), 114.3 (C-13), 116.6 (C-15), 124.3 (C-11), 125.1 (C-10), 126.1 (C-9), 128.5 (C-7*), 128.7 (C-8*), 129.4 (C-12), 141.8 (C-6), 159.4 (C-14) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{19}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 251.1430, gefunden: 251.1429.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3749 (w), 3289 (w), 3060 (w), 3024 (w), 2935 (m), 2857 (w), 2628 (w), 2481 (w), 2229 (w), 2116 (w), 2083 (w), 1932 (w), 1869 (w), 1573 (m), 1488 (m), 1453 (m), 1284 (s), 1201 (s), 1161 (m), 1079 (m), 1042 (m), 966 (w), 853 (m), 778 (m), 743 (m), 686 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.16 1-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)-3-chlorbenzol (157)

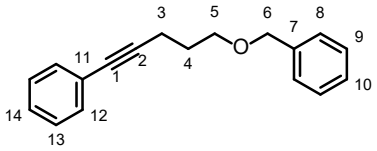


157
$C_{18}H_{17}ClO$
Mw = 284.78 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (0.522 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Brom-3-chlorbenzol (0.689 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (22 mg) lieferte **157** (0.651 g, 2.29 mmol, 76%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.88 (m_c, 2H, H-4), 2.52 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.60 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.2 Hz, 2H, H-5), 4.52 (s, 2H, H-6), 7.15–7.30 (m, 4H, H-10, H-12*, H-14, H-15), 7.31–7.36 (m, 5H, H-8, H-9, H-16*) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-3), 28.9 (C-4), 68.8 (C-5), 73.1 (C-6), 79.7 (C-1), 91.2 (C-2), 125.8 (C-11), 127.7 (C-10*), 127.8 (C-8), 128.0 (C-15*), 128.5 (C-9), 129.5 (C-14*), 129.8 (C-12**), 131.6 (C-16**), 134.1 (C-13), 138.6 (C-7) ppm.
HRMS (APCI für $C_{18}H_{18}{}^{35}ClO^+$ $[(M+H)^+]$ berechnet: 285.1041, gefunden: 285.1039.
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3748 (w), 3305 (w), 3063 (w), 3030 (w), 2928 (w), 2857 (w), 2227 (w), 2109 (w), 1941 (w), 1870 (w), 1701 (m), 1590 (m), 1559 (m), 1473 (m), 1406 (m), 1363 (w), 1308 (w), 1271 (w), 1202 (w), 1073 (s), 1026 (m), 878 (m), 782 (s), 736 (s), 680 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.17 (5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)benzol (158)



158
$C_{18}H_{18}O$
Mw = 250.34 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (0.871 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) und Iodbenzol (1.22 g, 6.00 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (31 mg) lieferte **158** (1.07 g, 4.27 mmol, 71%) als farbloses Öl.

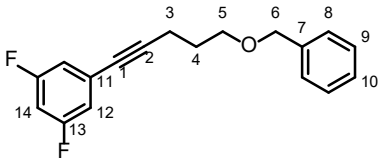
R_f = 0.41 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93 (m_c, 2H, H-4), 2.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.64 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.2 Hz, 2H, H-5), 4.55 (s, 2H, H-6), 7.26–7.32 (m, 4H, H-8, H-13), 7.33–7.42 (m, 6H, H-9, H-10, H-12, H-14) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-3), 29.3 (C-4), 69.0 (C-5), 73.1 (C-6), 81.0 (C-1), 89.7 (C-2), 124.0 (C-11), 127.7 (C-8*), 127.7 (C-9*), 128.3 (C-10*, C-14*), 128.5 (C-13*), 131.7 (C-12), 138.6 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{19}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 251.1430, gefunden: 251.1428.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[221]

6.4.3.5.18 1-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)-3,5-difluorbenzol (159)



159
$C_{18}H_{16}F_2O$
Mw = 286.32 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**, 0.523 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mol, 2.0 mol%), und 1-Brom-3,5-difluorbenzol (0.695 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:0 → 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **159** (0.496 g, 1.73 mmol, 58%) als oranges Öl.

R_f = 0.22 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.91 (m_c, 2H, H-4), 2.54 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.61 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 4.54 (s, 2H, H-6), 6.74 (tt, $^3J_{14,F}$ = 9.1 Hz, $^4J_{14,12}$ = 2.1 Hz, 1H, H-14), 6.86 (d, $^3J_{12,F}$ = 6.1 Hz, 2H, H-12), 7.27–7.33 (m, 1H, H-10), 7.33–7.42 (m, 4H, H-8, H-9) ppm.

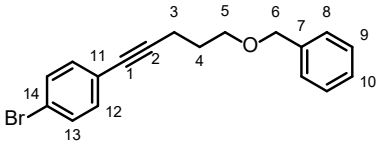
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-3), 28.8 (C-4), 68.7 (C-5), 73.2 (C-6), 79.1 (t, $^4J_{1,F}$ = 3.8 Hz, C-1), 92.2 (C-2), 103.9 (t, $^2J_{14,F}$ = 25.7 Hz, C-14), 114.6 (dd, $^2J_{12,F}$ = 19.9 Hz, $^4J_{12,F}$ = 6.6 Hz, C-12), 126.8 (t, $^3J_{11,F}$ = 11.9 Hz, C-11), 127.8 (C-8, C-10), 128.5 (C-9), 138.5 (C-7), 162.8 (dd, , $^1J_{13,F}$ = 248.5 Hz, $^3J_{13,F}$ = 13.6 Hz, C-13) ppm.

^{13}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –110.3 (dd, $^3J_{F,12*}$ = 8.3 Hz, $^3J_{F,14*}$ = 7.3 Hz) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{17}F_2O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 287.1242, gefunden: 287.1239.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3083 (w), 3029 (w), 2926 (w), 2855 (w), 2330 (w), 2238 (w), 2107 (w), 1947 (w), 1874 (w), 1615 (s), 1581 (s), 1426 (m), 1341 (m), 1203 (w), 1160 (m), 1117 (s), 1027 (w), 986 (s), 899 (w), 855 (s), 733 (s), 696 (s), 671 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.19 1-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)-4-brombenzol (160)



160
$C_{18}H_{17}BrO$
Mw = 329.24 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**, 0.523 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mol, 2.0 mol%) und 1,4-Dibrombenzol (0.849 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **160** (0.573 g, 1.74 mmol, 58%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.34 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

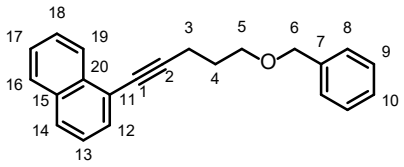
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.91 (m_c, 2H, H-4), 2.53 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.62 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 4.54 (s, 2H, H-6), 7.22 (m_c, 2H, H-12), 7.26–7.31 (m, 1H, H-10), 7.31–7.38 (m, 4H, H-8, H-9), 7.40 (m_c, 2H, H-13) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-3), 28.9 (C-4), 68.9 (C-5), 73.2 (C-6), 80.0 (C-1), 91.0 (C-2), 121.8 (C-14), 123.0 (C-11), 127.7 (C-10), 127.8 (C-8), 128.5 (C-9), 131.5 (C-13), 133.2 (C-12), 138.6 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{18}BrO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 329.0531, gefunden: 329.0536.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3295 (w), 3028 (w), 2926 (w), 2854 (w), 2235 (w), 2106 (w), 1947 (w), 1896 (w), 1701 (m), 1597 (w), 1483 (s), 1392 (w), 1362 (w), 1271 (w), 1202 (w), 1098 (m), 1068 (s), 090 (w), 821 (s), 735 m), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.20 1-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)naphthalen (161)



161
$C_{22}H_{20}O$
Mw = 300.40 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**, 0.523 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 60 µmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 60 µmol, 2.0 mol%), und 1-Iodnaphthalen (0.915 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (21 mg) lieferte **161** (0.702 g, 2.34 mmol, 78%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.21 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

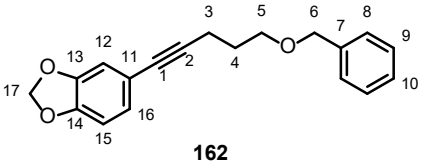
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.02 (m_c, 2H, H-4), 2.72 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, 2H, H-3), 3.72 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.2 Hz, 2H, H-5), 4.56 (s, 2H, H-6), 7.27–7.31 (m, 1H, H-10), 7.32–7.42 (m, 5H, H-8, H-9, H-13), 7.52 (m_c, 2H, H-17, H-18), 7.60 (dd, $^3J_{12,13}$ = 7.2 Hz, $^4J_{12,14}$ = 1.1 Hz, 1H, H-12), 7.77–7.86 (m, 2H, H-14, H-16), 8.32 (m_c, 1H, H-19) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.8 (C-3), 29.3 (C-4), 69.1 (C-5), 73.2 (C-6), 79.8 (C-1), 94.8 (C-2), 121.8 (C-11), 125.4 (C-13), 126.4 (C-17*), 126.4 (C-19), 126.6 (C-18*), 127.7 (C-10), 127.8 (C-8), 128.1 (C-14), 128.3 (C-16), 128.5 (C-9), 130.2 (C-12), 133.3 (C-15), 133.6 (C-20), 138.6 (C-7) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{22}H_{21}O^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 301.1587, gefunden: 301.1586.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[222]

6.4.3.5.21 5-(5-(Benzyloxy)pent-1-in-1-yl)benzo[d][1,3]dioxol (162)



162
$C_{19}H_{18}O_3$
Mw= 294.35 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus ((Pent-4-in-1-yloxy)methyl)benzol (**76b**, 0.481 g, 2.76 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mol, 2.2 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mol, 2.2 mol%) und 5-Brombenzo[d][1,3]dioxol (0.724 g, 3.60 mmol, 1.30 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **162** (0.525 g, 1.78 mmol, 66%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

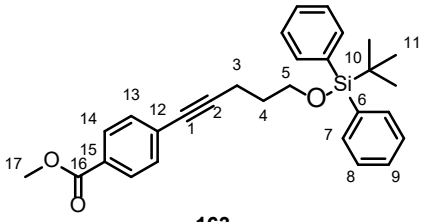
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.89 (m_c, 2H, H-4), 2.51 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.62 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.2 Hz, 2H, H-5), 4.54 (s, 2H, H-6), 5.95 (s, 2H, H-17), 6.71 (d, $^3J_{15,16}$ = 8.1 Hz, 1H, H-15), 6.82 (d, $^4J_{12,16}$ = 1.4 Hz, 1H, H-12), 6.99 (dd, $^3J_{16,15}$ = 8.1 Hz, $^4J_{16,11}$ = 1.5 Hz, 1H, H-16), 7.27–7.41 (m, 5H, H-8, H-9, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.4 (C-3), 29.1 (C-4), 69.0 (C-5), 73.1 (C-6), 80.7 (C-1), 87.9 (C-2), 101.3 (C-17), 108.4 (C-15), 111.8 (C-12), 117.4 (C-11), 126.0 (C-16), 127.7 (C-10), 127.8 (C-8), 128.5 (C-9), 138.7 (C-7), 147.4 (C-13, C-14) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{19}H_{19}O_3^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 295.1329, gefunden: 295.1324.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3027 (w), 2855 (m), 2317 (w), 2111 (w), 1735 (w), 1602 (w), 1484 (s), 1439 (m), 1363 (m), 1326 (m), 143 (s), 1208 (s), 1099 (s), 1034 (s), 932 (m), 857 (m), 807 (s), 734 (s), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.22 Methyl-4-(5-((*tert*-butyldiphenylsilyl)oxy)pent-1-in-1-yl)benzoat (163)

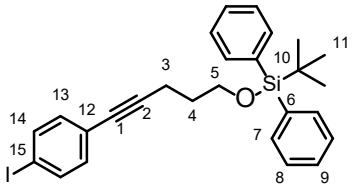


163
$C_{29}H_{32}O_3Si$
Mw = 456.66 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (**S10**, 0.968 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und Methyl-4-iodbenzoat (0.943 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **163** (0.428 g, 0.937 mmol, 31%) als oranges Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.01 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06 (s, 9H, H-11), 1.87 (m_c, 2H, H-4), 2.60 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.81 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 3.92 (s, 3H, H-17), 7.32–7.46 (m, 8H, H-9, H-7*, H-13), 7.66–7.71 (m, 4H, H-8*), 7.95 (d, $^3J_{14,13}$ = 8.5 Hz, 2H, H-14) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.2 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.5 (C-4), 52.3 (C-17), 62.4 (C-5), 80.4 (C-1), 93.6 (C-2), 127.8 (C-7**), 129.0 (C-12*), 129.0 (C-15*), 129.5 (C-14), 129.7 (C-13***), 131.6 (C-9***), 133.9 (C-6), 135.7 (C-8**), 166.8 (C-16) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.4 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{29}H_{33}O_3Si^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 457.2193, gefunden: 457.2189.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3444 (w), 3069 (w), 2929 (m), 2855 (m), 2227 (w), 2080 (w), 1891 (w), 1822 (w), 1720 (s), 1605 (m), 1470 (w), 1428 (m), 1388 (w), 1271 (s), 1189 (m), 1102 (s), 982 (m), 856 (m), 822 (m), 768 (m), 738 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.23 *tert*-Butyl((5-(4-iodphenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (164)



164
$C_{27}H_{29}IOSi$
Mw = 524.52 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (**S10**, 0.968 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1,4-Diiodbenzol (1.19 g, 3.60 mmol, 1.00 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 150:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **164** (0.555 g, 1.06 mmol, 35%) als leicht gelbes Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.20 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06 (s, 9H, H-11), 1.85 (m_c, 2H, H-4), 2.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.80 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 7.06 (m_c, 2H, H-13), 7.32–7.45 (m, 6H, H-8, H-9),

7.61 (m_c, 2H, H-14), 7.68 (m_c, 4H, H-7) ppm.

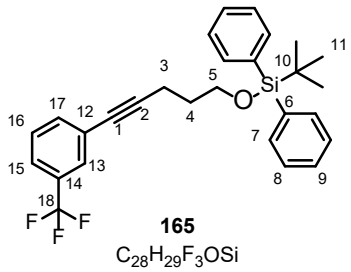
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.1 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.6 (C-4), 62.5 (C-5), 80.0 (C-1), 91.7 (C-2), 93.2 (C-15), 123.7 (C-12), 127.8 (C-8), 129.7 (C-9), 133.3 (C-13), 133.9 (C-6), 135.7 (C-7), 137.4 (C-14) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, J = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.7 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{30}IOSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 525.1105, gefunden: 525.1108.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3067 (w), 2927 (m), 2854 (m), 2033 (w), 2097 (w), 2079 (w), 1953 (w), 1894 (w), 1829 (w), 1587 (w), 1480 (m), 1425 (m), 1387 (m), 1257 (w), 1186 (w), 1101 (s), 1005 (m), 941 (w), 818 (s), 735 (m), 698 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.24 *tert*-Butyldiphenyl((5-(3-(trifluormethyl)phenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)silan (165)



165
$C_{28}H_{29}F_3OSi$
Mw = 466.61 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (**S10**, 0.968 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) [$Pd(PPh_3)_2Cl_2$] (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Iod-3-(trifluormethyl)benzol (0.816 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **165** (1.27 g, 2.73 mmol, 91%) als braunes Öl.

R_f = 0.37 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-11), 1.87 (m_c, 2H, H-4), 2.59 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.82 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 7.34–7.46 (m, 7H, H-8, H-9, H-16), 7.51 (m_c, 2H, H-15, H-17), 7.61 (s, 1H, H-13), 7.66–7.73 (m, 4H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.0 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.6 (C-4), 62.4 (C-5), 79.6 (C-1), 91.9 (C-2), 124.2 (m_c, C-15), 125.1 (C-12), 127.8 (C-8), 128.5 (m_c, C-13), 128.8 (C-16), 129.8 (C-9), 133.9 (C-6), 134.8 (C-17), 135.7 (C-7) ppm.

C-14 und C-18 konnten im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.

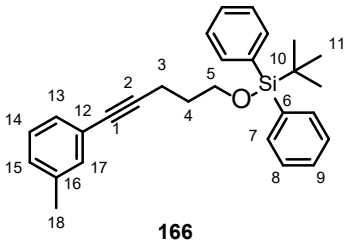
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, J = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.4 ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.9 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{28}H_{30}F_3OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 467.2013, gefunden: 467.2014.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3070 (w), 2930 (m), 2856 (m), 2238 (w), 2081 (w), 1954 (w), 1889 (w), 1825 (w), 1587 (w), 1471 (m), 1427 (m), 1388 (w)j, 1333 (s), 1235 (m), 1166 (m), 1103 (s), 988 (m), 957 (m), 900 (m), 798 (m), 738 (m), 696 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.25 *tert*-Butyldiphenyl((5-(*m*-tolyl)pent-4-in-1-yl)oxy)silan (166)



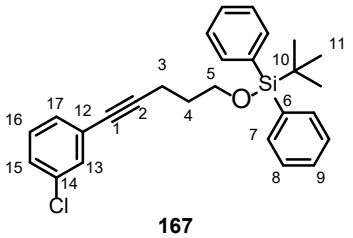
166
$C_{28}H_{32}OSi$
Mw = 412.65 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (**S10**, 0.968 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-Iod-3-methylbenzol (0.785 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 40 h bei RT gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **166** (0.657 g, 1.59 mmol, 53%) als braunes Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.33 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-11), 1.86 (m_c, 2H, H-4), 2.31 (s, 3H, H-18), 2.57 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.82 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 7.06–7.12 (m, 1H, H-15), 7.14–7.21 (m, 3H, H-13*, H-14*, H-17*), 7.34–7.44 (m, 6H, H-8, H-9), 7.66–7.73 (m, 4H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.1 (C-3), 19.4 (C-10), 21.3 (C-18), 27.0 (C-11), 31.8 (C-4), 62.6 (C-5), 81.0 (C-1), 59.6 (C-2), 123.9 (C-12), 127.8 (C-8), 128.2 (C-14), 128.5 (C-15), 128.8 (C-13**), 129.7 (C-9), 132.4 (C-17**), 134.0 (C-6), 135.7 (C-7), 137.9 (C-16) ppm.
^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.6 ppm.
HRMS (APCI) für $C_{28}H_{33}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 413.2295, gefunden: 413.2293.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2928 (m), 2855 (m), 2083 (w), 1889 (w), 1774 (w), 1601 (w), 1470 (m), 1426 (m), 1387 (m), 1187 (w), 1102 (s), 981 (m), 958 (m), 903 (w), 821 (m), 782 (m), 737 (m), 700 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.26 *tert*-Butyl((5-(3-chlorphenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (167)



167
$C_{27}H_{29}ClOSi$
Mw = 433.06 g/mol

5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-ol (**170**, 0.389, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (10 mL) gelöst. Imidazol (0.143 g, 2.10 mmol, 1.05 Äquiv.), DMAP (48 mg, 40 µmol, 20 mol%) und TBDPSCl (0.57 mL, 2.2 mmol, 1.1 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Wässr. NaOH-Lösung (2M, 5 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte **167** (0.860 g, 1.98 mmol, 99%) als farbloses Öl.

R_f = 0.24 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-11), 1.85 (m_c, 2H, H-4), 2.57 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.7 Hz, 2H, H-3), 3.81 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.3 Hz, 2H, H-5), 7.17–7.26 (m, 3H, H-15, H-16, H-17), 7.31–7.46 (m, 7H, H-8, H-9, H-13), 7.69 (m_c, 4H, H-7) ppm.

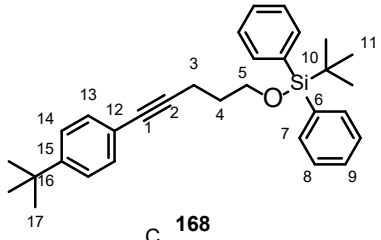
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.0 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.6 (C-4), 62.5 (C-5), 79.7 (C-1), 91.5 (C-2), 125.9 (C-12), 127.8 (C-8), 127.9 (C-16*), 129.5 (C-15*), 129.8 (C-9), 129.8 (C-17*), 131.7 (C-13), 134.0 (C-14), 134.1 (C-6), 135.7 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.4 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{27}H_{30}{}^{35}ClOSi$ [$(M+H)^+$] berechnet: 433.1749, gefunden: 433.1748.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3068 (w), 2928 (w), 2855 (w), 2224 (w), 2128 (w), 2087 (w), 1956 (w), 1888 (w), 1637 (w), 1559 (w), 1472 (m), 1426 (m), 1387 (w), 1243 (w), 1186 (w), 1102 (s), 988 (m), 957 (m), 879 (w), 821 (w), 780 (m), 738 (m), 699 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.27 *tert*-Butyl((5-(4-(*tert*-butyl)phenyl)pent-4-in-1-yl)oxy)diphenylsilan (168)



168
$C_{31}H_{38}OSi$
Mw = 454.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (**S10**, 0.968 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (42 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%), CuI (11 mg, 0.06 mmol, 2.0 mol%) und 1-(*tert*-Butyl)-4-iodbenzol (0.936 g, 3.60 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (15 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 150:1) und Rühren über polymergebundenem Ph_3P (20 mg) lieferte **168** (0.952 g, 2.09 mmol, 70%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.07 (s, 9H, H-11), 1.31 (s, 9H, H-17), 1.89 (m_c, 2H, H-4), 2.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, 2H, H-3), 3.81 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 7.27–7.31 (m, 4H, H-13, H-14), 7.33–7.46 (m, 6H, H-8, H-9), 7.66–7.72 (m, 4H, H-7) ppm.

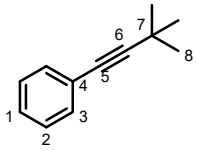
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.1 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.4 (C-17), 31.9 (C-4), 34.8 (C-16), 62.6 (C-5), 80.9 (C-1), 89.2 (C-2), 121.2 (C-12), 125.3 (C-13*), 127.8 (C-8), 129.7 (C-9), 131.4 (C-14*), 134.1 (C-6), 135.7 (C-7), 150.8 (C-15) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.7 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{31}H_{39}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 455.2765, gefunden: 455.2751.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3069 (w), 2954 (m), 2856 (m), 2316 (w), 2077 (w), 1892 (w), 1655 (w), 1588 (w), 1502 (w), 1469 (m), 1426 (m), 1388 (w), 1267 (w), 1188 (w), 1104 (s), 984 (m), 953 (w), 823 (m), 738 (m), 700 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.28 (3,3-Dimethylbut-1-in-1-yl)benzol (169)



169
$C_{12}H_{14}$
Mw = 158.24 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus Iodbenzol (2.04 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (140 mg, 0.200 mmol, 2.00 mol%), CuI (38 mg, 0.2 mmol, 2.0 mol%) und 3,3-Dimethylbut-1-in (1.5 mL, 12 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte **169** (1.30 g, 8.23 mmol, 82%) als farblose Flüssigkeit.

R_f = 0.74 (SiO_2, Cyclohexan).

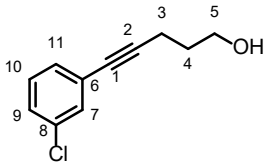
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36 (s, 9H, H-8), 7.25–7.34 (m, 3H, H-1, H-2), 7.39–7.45 (m, 2H, H-3) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.1 (C-7), 31.2 (C-8), 79.1 (C-5), 98.4 (C-6), 124.2 (C-4), 127.5 (C-1), 128.2 (C-2), 131.7 (C-3) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{15}$ $[(M+H)^+]$ berechnet: 159.1168, gefunden: 159.1170.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[223]

6.4.3.5.29 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-ol (170)



170
$C_{11}H_{11}ClO$
Mw = 194.66 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus Pent-4-in-1-ol (2.52 g, 30.0 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (0.442 mg, 0.060 mol, 2.00 mol%), CuI (0.114 mg, 0.060 mol, 2.00 mol%) und 1-Brom-3-chlorbenzol (6.90 g, 36.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (150 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1→3:1) lieferte **170** (4.17 g, 21.4 mmol, 71%) als oranges Öl.

R_f = 0.23 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

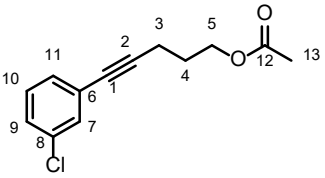
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.44 (t, $^3J_{OH,5}$ = 5.2 Hz, 1H, –OH), 1.86 (m_c, 2H, H-4), 2.54 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 3.82 (m_c, 2H, H-5), 7.18–7.23 (m, 1H, H-9*), 7.23–7.28 (m, 2H, H-10* H-11), 7.38 (t, $^3J_{7,9/11}$ = 1.7 Hz, 1H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.1 (C-3), 31.4 (C-4), 61.9 (C-5), 80.0 (C-1), 90.9 (C-2), 125.6 (C-6), 128.1 (C-9), 129.6 (C-10), 129.8 (C-11), 131.6 (C-7), 134.2 (C-8) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{11}H_{12}{}^{35}ClO^+$ $[(M+H)^+]$ berechnet: 195.0571, gefunden: 195.0570.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3316 (w), 3223 (w), 2929 (w), 2871 (w), 2462 (w), 2283 (w), 2223 (w), 1865 (w), 1774 (w), 1610 (m), 1504 (w), 1459 (m), 1371 (s), 1278 (s), 1169 (s), 1113 (s), 1054 (m), 1001 (s), 972 (s), 870 (m), 729 (m), 700 (m) cm^{-1}.

6.4.3.5.30 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-yl-acetat (171)

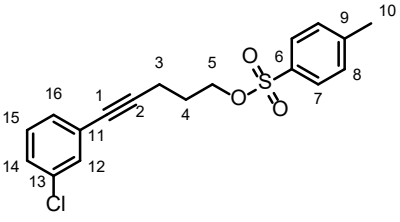


171
$C_{13}H_{13}ClO_2$
Mw = 236.70 g/mol

5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-ol (**170**, 0.389 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 gelöst. DMAP (49 mg, 0.40 mmol, 20 mol%), Essigsäureanhydrid (0.204 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.) und Et_3N (0.28 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung für 22 h bei RT gerührt. H_2O (5 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1→33:1) lieferte **171** (0.371 g, 1.57 mmol, 78%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.18 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (m_c, 2H, H-4), 2.12 (s, 3H, H-13), 2.56 (t, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, 2H, H-3), 4.26 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.3 Hz, 2H, H-5), 7.23–7.28 (m, 1H, H-10), 7.28–7.33 (m, 2H, H-9, H-11), 7.42 (m_c, 1H, H-7) ppm.
^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.3 (C-3), 21.1 (C-13), 27.8 (C-4), 63.2 (C-5), 80.1 (C-1), 90.1 (C-2), 125.5 (C-6), 128.1 (C-9), 129.6 (C-10), 129.8 (C-11), 131.6 (C-7), 134.1 (C-8), 171.2 (C-12) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{13}H_{14}{}^{35}ClO_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 237.0677, gefunden: 237.0680.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3474 (w), 3065 (w), 2957 (w), 2230 (w), 2120 (w), 1920 (w), 1735 (s), 1591 (m), 1559 (m), 1473 (m), 1387 (w), 1364 (m), 1228 (s), 1092 (w), 1040 (s), 946 (w), 878 (m), 782 (s), 747 (m), 681 (m) cm^{-1}.

6.4.3.5.31 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-yl 4-methylbenzolsulfonat (172)



172
$C_{18}H_{17}ClO_3S$
Mw = 348.84 g/mol

5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-ol (**170**, 0.389 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (18 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Pyridin (0.16 mL, 2.0 mmol, 1.0 Äquiv.), DMAP (49 mg, 40 µmol, 20 mol%) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (0.419 g, 2.20 mmol, 1.10 Äquiv.) wurden zugegeben. Die Reaktions-mischung wurde unter Erwärmen auf RT 18 h gerührt. Wässrige NaOH-Lösung (2M, 5 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte **172** (0.212 g, 0.609 mmol, 30%) als farbloses Öl.

R_f = 0.17 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

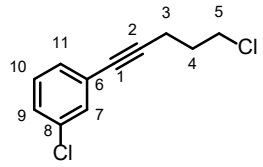
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.93 (m_c, 2H, H-4), 2.39 (s, 3H, H-10), 2.48 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.7 Hz, 2H, H-3), 4.19 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 7.15–7.22 (m, 2H, H-12*, H-14*), 7.23–7.27 (m, 2H, H-15*, H-16*) 7.31 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.5 Hz, 2H, H-8) 7.81 (d, $^3J_{7,8}$ = 8.5 Hz, 2H, H-7) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.7 (C-3), 21.7 (C-10), 27.9 (C-4), 68.9 (C-5), 80.6 (C-1), 89.1 (C-2), 125.3 (C-11), 128.1 (C-7), 128.2 (C-12*), 129.6 (C-14*), 129.8 (C-15*), 130.0 (C-8), 131.6 (C-16*), 133.0 (C-6), 134.1 (C-13), 145.0 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{18}H_{18}{}^{35}ClO_3S^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 349.0660, gefunden: 349.0660.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3066 (w), 2963 (w), 2878 (w), 2231 (w), 2103 (w), 2087 (w), 1920 (w), 1592 (m), 1559 (w), 1473 (w), 1357 (m), 1173 (s), 1094 (m), 1014 (w), 968 (w), 925 (s), 812 (m), 782 (m), 732 (w), 660 (s) cm^{-1}.

6.4.3.5.32 1-Chlor-3-(5-chlorpent-1-in-1-yl)benzol (173)



173
$C_{11}H_{10}Cl_2$
Mw = 213.10 g/mol

Dargestellt nach **AAV4** aus 5-(3-Chlorphenyl)pent-4-in-1-ol (**170**, 0.389 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.), LiCl (0.170 g, 4.00 mmol, 2.00 Äquiv.), Methansulfonylchlorid (0.31 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) und 2,6-Lutidin (0.47 mL, 4.0 mmol, 2.0 Äquiv.) in DMF (3 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 66 h gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte **173** (0.296 g, 1.39 mmol, 70%) als farbloses Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, Cyclohexan).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.08 (m_c, 2H, H-4), 2.64 (t, $^3J_{3,4}$ = 6.7 Hz, 2H, H-3), 3.74 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.3 Hz, 2H, H-5), 7.21–7.26 (m, 1H, H-10), 7.26–7.33 (m, 2H, H-9, H-11). 7.41 (s, 1H, H-7) ppm.

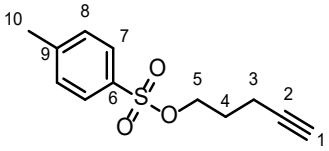
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 17.0 (C-3), 31.4 (C-4), 43.8 (C-5), 80.4 (C-1), 89.6 (C-2), 125.4 (C-6), 128.2 (C-9), 129.6 (C-10), 129.8 (C-11), 131.6 (C-7), 134.2 (C-8) ppm.

HRMS (EI) für $C_{11}H_{10}{}^{35}Cl_2^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 212.0154, gefunden: 212.0146.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3064 (w), 2957 (w), 2839 (w), 2374 (w), 2229 (w), 1089 (w), 1937 (w), 1869 (w), 1897 (w), 1750 (w), 1701 (w), 1590 (m), 1559 (m), 1473 (m), 1429 (w), 1352 (w), 1289 (w), 1162 (w), 1093 (m), 997 (w), 969 (w), 880 (m), 781 (s), 752 (s), 680 (w) cm^{-1}.

6.4.3.6 Darstellung terminaler Alkine

6.4.3.6.1 Pent-4-in-1-yl 4-methylbenzolsulfonat (76d)

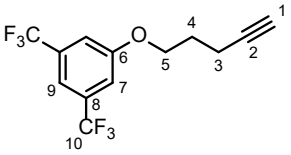


76d
$C_{12}H_{14}O_3S$
Mw = 238.07 g/mol

4-Pentin-1-ol (1.68 g, 20.0 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde in CH_2Cl_2 (18 mL) gelöst und die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. Pyridin (1.6 mL, 20 mmol, 1.0 Äquiv.), DMAP (0.488 g, 4.00 mmol, 0.200 Äquiv.) und *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (4.18 g, 22.0 mmol, 1.10 Äquiv.) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung unter Erwärmen auf RT für 19 h gerührt. H_2O (10 mL) wurde zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. wässr. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck und Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 6:1) lieferte **76d** (3.23 g, 13.6 mmol, 68%) als farbloses Öl.

R_f = 0.43 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.82–1.89 (m, 3H, H-1, H-4), 2.25 (td, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 2.45 (s, 3H, H-10), 4.14 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 7.34 (m_c, 2H, H-8), 7.79 (m_c, 2H, H-7) ppm.
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.8 (C-3), 21.8 (C-10), 27.9 (C-4), 68.9 (C-5), 69.6 (C-1), 82.2 (C-2), 128.1 (C-7), 130.0 (C-8), 133.1 (C-6), 144.9 (C-9) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{12}H_{15}O_3S^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 239.0736, gefunden: 239.0744.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[224]

6.4.3.6.2 1-(Pent-4-in-1-yloxy)-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (76e)



76e
$C_{13}H_{10}F_6O$
Mw = 296.21 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (0.841 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 3,5-Bis(trifluor-methyl)-phenol (1.41 g, 11.0 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (3.15 g, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (2.4 mL, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in THF (20 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan) lieferte Alkin **76e** (2.05 g, 6.90 mmol, 69%) als farbloses Öl.

R_f = 0.32 (SiO_2, *n*-Pentan).
^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.00 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.6 Hz, 1H, H-1), 2.00–2.09 (m, 2H, H-4), 2.44 (td, $^3J_{3,4}$ = 6.9, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 4.17 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 7.32 (s, 2H, H-7), 7.46 (s, 1H, H-9) ppm.

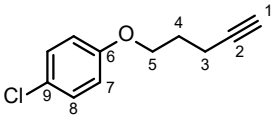
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.2 (C-3), 28.0 (C-4), 67.1 (C-5), 69.5 (C-1), 82.9 (C-2), 114.4 (C-9), 115.0 (C-7), 123.3 (q, $^1J_{10,F}$ = 272.8 Hz, C-10), 133.0 (q, $^2J_{8,F}$ = 33.1 Hz, C-8), 159.6 (C-6) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = −63.1 (s) ppm.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{10}F_6O^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 296.0630, gefunden: 296.0619.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3313 (w), 1612 (w), 1462 (w), 1372 (s), 1273 (s), 1170 (m), 1123 (s), 1042 (m), 980 (m), 869 (m), 701 (m), 681 (m) cm^{-1}.

6.4.3.6.3 1-Chlor-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (76f)



76f
$C_{11}H_{11}ClO$
Mw = 194.05 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (0.841 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-Chlorphenol (1.41 g, 11.0 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (3.15 g, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (2.4 mL, 12.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in THF (20 mL). Nach 16 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan) lieferte Alkin **76f** (1.68 g, 8.65 mmol, 87%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.63 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.96–2.03 (m, 3H, H-1, H-4), 2.40 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 4.04 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.83 (d, $^3J_{7,8}$ = 9.0 Hz, 2H, H-7), 7.23 (d, $^3J_{8,7}$ = 9.1 Hz, 2H, H-8) ppm.

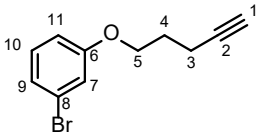
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-3), 28.2 (C-4), 66.6 (C-5), 69.1 (C-1), 83.4 (C-2), 115.9 (C-7), 125.7 (C-9), 129.4 (C-8), 157.6 (C-6) ppm.

HRMS (EI) für $C_{11}H_{11}{}^{35}ClO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 194.0493, gefunden: 194.0484.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3368 (w), 3286 (m), 2934 (w), 2881 (w), 2833 (w), 2520 (w), 2293 (w), 2113 (w), 2059 (w), 2000 (w), 1871 (w), 1595 (m), 1489 (s), 1425 (m), 1394 (m), 1276 (m), 1236 (s), 1172 (m), 1090 (m), 1045 (s), 949 (m), 821 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 36 °C.

6.4.3.6.4 1-Brom-3-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (76g)



76g
$C_{11}H_{11}BrO$
Mw = 239.11 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (4.21 g, 50.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 3-Bromphenol (9.52 g, 55.0 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (15.7 g, 60.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und LDA (5.11M, 1.8 mL, 60.0 mmol, 1.20 Äquiv.) in THF (100 mL). Nach 21 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:0→50:1→20:1) lieferte Alkin **76g** (9.20 g, 38.8 mmol, 78%) als leicht gelbes Öl.

R_f = 0.50 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.96–2.04 (m, 3H, H-1, H-4), 2.41 (td, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.6 Hz, 2H, H-3), 4.05 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.82–6.86 (m, 1H, H-11), 7.07–7.10 (m, 2H, H-7, H-9), 7.11–7.17 (m, 1H, H-10) ppm.

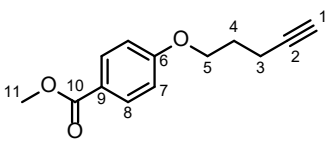
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.2 (C-3), 28.2 (C-4), 66.5 (C-5), 69.2 (C-1), 83.4 (C-2), 113.7 (C-11), 117.9 (C-7), 122.9 (C-8), 124.0 (C-9), 130.7 (C-10), 159.8 (C-6) ppm.

Das ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektum zeigen Spuren von PPh_3.

HRMS (EI) für $C_{11}H_{11}{}^{79}BrO^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 237.9993, gefunden: 237.9993.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[225]

6.4.3.6.5 Methyl-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzoat (76h)



76h
$C_{13}H_{14}O_3$
Mw = 218.09 g/mol

Nach einer Literaturvorschrift[226] wurde Pent-4-in-1-ol (3.10 g, 13.0 mmol, 1.00 Äquiv.) und Methyl-4-hydroxybenzoat (2.37 g, 15.6 mmol, 1.20 Äquiv.) in DMSO (10 mL) gelöst. K_2CO_3 (2.52 g, 18.2 mmol, 1.20 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 h bei 80 °C gerührt. H_2O (10 mL) und *tert*-Butylmethylether (40 mL) wurden zugegeben und die zwei Phasen separiert. Die wässrige Phase wurde mit *tert*-Butylmethylether (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O (3 x 5 mL) und ges. wässr. NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck und Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1→10:1→6:1) lieferte **76h** (2.56 g, 11.7 mmol, 90%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.82 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.98 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.02 (m_c, 2H, H-4), 2.39–2.41 (m, 2H, H-3), 3.88 (s, 3H, H-11), 4.12 (tt, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, $^4J_{5,3}$ = 1.3 Hz, 2H, H-5) 6.88–6.94 (m, 2H, H-7), 7.93–8.01 (m, 2H, H-8) ppm.

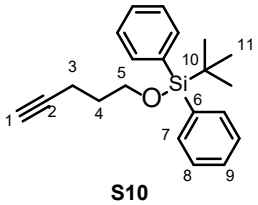
^{13}C-NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.2 (C-3), 28.1 (C-4), 52.0 (C-11), 66.4 (C-5), 69.2 (C-1), 83.3 (C-2), 114.2 (C-7), 122.7 (C-9), 131.7 (C-8), 162.8 (C-6), 167.0 (C-10) ppm.

HRMS (EI) für $C_{13}H_{14}O_3{}^{\bullet+}$ [$(M)^{\bullet+}$] berechnet: 218.0938, gefunden: 218.0933.

Smp.: T = 55 °C.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[226]

6.4.3.6.6 *tert*-Butyl(pent-4-in-1-yloxy)diphenylsilan (S10)



S10
$C_{21}H_{26}OSi$
Mw = 322.52 g/mol

Dargestellt nach **AAV8** aus Pent-4-in-1-ol (2.52 g, 20.0 mmol, 1.00 Äquiv.), Imidazol (2.14 g, 31.5 mmol, 1.05 Äquiv.), TBDPSCl (8.3 mL, 33 mmol, 1.1 Äquiv.) mithilfe von DMAP (0.733 mg, 6.00 mmol, 20.0 mol%) in CH_2Cl_2 (150 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 100:1) lieferte Silylether **S10** (7.83 g, 24.3 mmol, 81%) als farbloses Öl.

$\mathbf{R_f}$ = 0.30 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.06 (s, 9H, H-11), 1.78 (m_c, 2H, H-4), 1.92 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.35 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.2 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.6 Hz, 2H, H-3), 3.76 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.0 Hz, 2H, H-5), 7.36–7.46 (m, 6H, H-8, H-9), 7.65–7.71 (m, 4H, H-7) ppm.

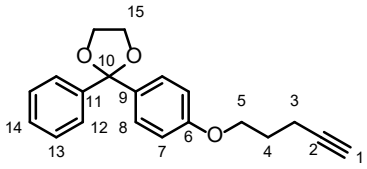
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.1 (C-3), 19.4 (C-10), 27.0 (C-11), 31.6 (C-4), 62.4 (C-5), 68.4 (C-1), 84.4 (C-2), 127.8 (C-8), 129.7 (C-9), 134.0 (C-6), 135.7 (C-7) ppm.

^{29}Si-DEPT-NMR (99 MHz, *J* = 20 Hz, $CDCl_3$): δ = –4.5 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{21}H_{27}OSi^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 323.1826, gefunden: 323.1830.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[227]

6.4.3.6.7 2-(4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-2-phenyl-1,3-dioxolan (S11)



S11
$C_{20}H_{20}O_3$
Mw = 308.38 g/mol

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift[228] wurde Montmorillonit K10 (0.150 g) in Triethylorthoformiat (6 mL) und Ethan-1,2-diol (6 mL) suspendiert. *para*-Toluolsulfonsäure (20 mg, 0.11 mmol, 4.4 mol%) wurde zugegeben und 10 min RT gerührt. Keton **S12** (0.700 g, 2.65 mmol, 1.00 Äquiv.) wurde zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h gerührt und im Anschluss über Celite filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 9:1 (+1 Vol% Et_3N)) lieferte Alkin **S11** (0.802 g, 2.65 mmol, quant.) als farbloses Öl.

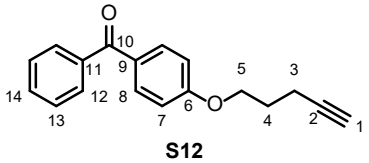
$\mathbf{R_f}$ = 0.14 (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 20:1)

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.91–2.04 (m, 3H, H-1, H-4), 2.39 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.6 Hz, 2H, H-3), 3.98–4.12 (m, 6H, H-5, H-15), 6.85 (m_c, 2H, H-7), 7.27–7.36 (m, 3H, H-13, H-14), 7.41 (m_c, 2H, H-8), 7.49–7.53 (m, 2H, H-12) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-3), 28.3 (C-4), 65.0 (C-15), 66.2 (C-5), 69.0 (C-1), 83.6 (C-2), 109.6 (C-10), 114.2 (C-7), 126.3 (C-12), 127.7 (C-8), 128.1 (C-14), 128.2 (C-13), 134.5 (C-9), 142.4 (C-11), 158.9 (C-6) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{20}H_{21}O_3^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 309.1485, gefunden: 309.1484.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3276 (m), 3045 (w), 2938 (w), 2888 (m), 2286 (w), 2115 (w), 2070 (w), 1947 (w), 1889 (w), 1760 (w), 1653 (w), 1608 (m), 1510 (m),, 1471 (m), 1444 (m), 1397 (w), 1243 (s), 1202 (s), 1171 (s), 1080 (s), 1041 (s), 995 (s), 947 (s), 826 (s), 775 (m), 699 (s) cm^{-1}.

6.4.3.6.8 (4-(Pent-4-in-1-yloxy)phenyl)(phenyl)methanon (S12)

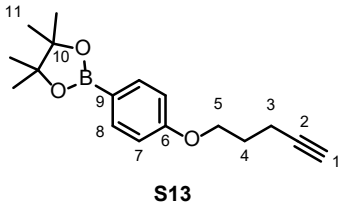


S12
$C_{18}H_{16}O_2$
Mw = 264.32 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (1.68 g, 20.0 mmol, 1.00 Äquiv.), (4-Hydroxyphenyl)(phenyl)methanon (4.36 g, 22.0 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (6.29 g, 24.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (4.7 mL, 24 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (40 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 20:1) lieferte Alkin **S12** (2.07 g, 7.84 mmol, 39%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.14 (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 20:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.99 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.04 (m_c, 2H, H-4), 2.43 (td, $^3J_{3,4}$ = 6.9 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.6 Hz, 2H, H-3), 4.16 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.96 (m_c, 2H, H-7), 7.47 (m_c, 2H, H-13), 7.56 (m_c, 1H, H-14), 7.72–7.77 (m, 2H, H-12), 7.82 (m_c, 2H, H-8) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-3), 28.1 (C-4), 66.5 (C-5), 69.2 (C-1), 83.3 (C-2), 114.2 (C-7), 128.3 (C-13), 129.8 (C-12), 130.3 (C-9), 132.0 (C-14), 132.7 (C-8), 138.5 (C-11), 162.7 (C-6), 195.6 (C-10) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{18}H_{17}O_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 265.1223, gefunden: 265.1220.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[229]

6.4.3.6.9 4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(pent-4-in-1-yloxy)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (S13)



S13
$C_{17}H_{23}BO_3$
Mw = 286.18 g/mol

argestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (1.26 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenol (3.62 g, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (4.72 g, 18.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (3.5 mL, 18 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (30 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1) lieferte Alkin **S13** (4.19 g, 14.5 mmol, 97%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.21 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 20:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33 (s, 12H, H-11), 1.96 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.00 (m_c, 2H, H-4), 2.41 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.6 Hz, 2H, H-3), 4.09 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.90

(m_c, 2H, H-7*), 7.74 (m_c, 2H, H-8*) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-3), 25.0 (C-11), 28.3 (C-4), 66.1 (C-5), 69.0 (C-1), 83.6 (C-2), 83.7 (C-10), 114.0 (C-7*), 136.7 (C-8*), 161.6 (C-6) ppm.

C-9 konnte im ^{13}C-NMR-Spektrum nicht detektiert werden.

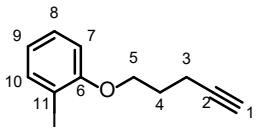
^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = 31.1 ppm.

HRMS (APCI) für $C_{17}H_{24}BO_3^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 287.1813, gefunden: 287.1812.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3278 (m), 3040 (w), 2977 (w), 2934 (w), 2877 (w), 2340 (w), 2113 (w), 2083 (w), 1912 (w), 1757 (w), 1602 (m), 1517 (w), 1469 (w), 1354 (s), 1320 (m), 1250 (s), 1172 (m), 1137 (s), 1088 (s), 1044 (m), 957 (m), 828 (m), 737 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 61 °C.

6.4.3.6.10 1-Iod-2-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (S14)



S14
$C_{11}H_{11}IO$
Mw = 286.11 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (1.26 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 2-Iodphenol (3.62 g, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (4.72 g, 18.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (2.5 mL, 18 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (30 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 100:1) lieferte Alkin **S14** (3.88 g, 13.6 mmol, 90%) als farbloses Öl.

R_f = 0.29 (SiO_2, Cyclohexan/EtOAc = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.97 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.06 (m_c, 2H, H-4), 2.51 (td, $^3J_{3,1}$ = 7.0 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 4.12 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.71 (m_c, 1H, H-9), 6.83 (dd, $^3J_{7,8}$ = 8.2 Hz, $^4J_{7,9}$ = 1.3 Hz, 1H, H-7), 7.29 (m_c, 1H, H-8), 7.77 (dd, $^3J_{10,9}$ = 7.78 Hz, $^4J_{10,8}$ = 1.6 Hz, 1H, H-10) ppm.

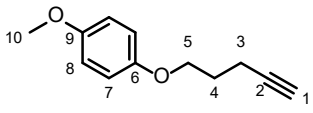
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.5 (C-3), 28.3 (C-4), 67.4 (C-5), 69.1 (C-1), 83.6 (C-2), 86.8 (C-11), 112.3 (C-7), 122.7 (C-9), 129.6 (C-8), 139.6 (C-10), 157.5 (C-6) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{11}H_{12}IO^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 286.9927, gefunden: 286.9926.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[230]

^{1}H-NMR und ^{1}C-NMR-Spektrum enthalten Spuren von PPh_3 und Cyclohexan.

6.4.3.6.11 1-Methoxy-4-(pent-4-in-1-yloxy)benzol (S15)



S15
$C_{12}H_{14}O_2$
Mw = 190.24 g/mol

Dargestellt nach **AAV1** aus 4-Pentin-1-ol (1.26 g, 15.0 mmol, 1.00 Äquiv.), 4-Methoxyphenol (1.26 g, 16.5 mmol, 1.10 Äquiv.), Ph_3P (4.72 g, 18.0 mmol, 1.20 Äquiv.) und DIAD (3.5 mL, 18 mmol, 1.2 Äquiv.) in THF (30 mL). Nach 18 h wurde die Reaktion beendet. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2,

Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1) lieferte Alkin **S15** (2.74 g, 14.4 mmol, 96%) als farbloses Öl.

R_f = 0.15 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.94–2.02 (m, 3H, H-1, H-4), 2.41 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.0 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 3.77 (s, 3H, H-10), 4.02 (t, $^3J_{5,4}$ = 6.1 Hz, 2H, H-5), 6.84 (m_c, 4H, H-7, H-8) ppm.

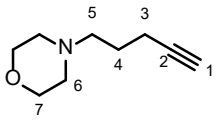
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.3 (C-3), 128.4 (C-4), 55.9 (C-10), 67.0 (C-5), 68.9 (C-1), 83.7 (C-2), 114.8 (C-7*), 115.7 (C-8*), 153.2 (C-6), 154.0 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{12}H_{15}O_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 191.1067, gefunden: 191.1067.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[231]

^{1}H-NMR und ^{1}C-NMR-Spektrum enthalten Spuren von PPh_3/$OPPh_3$.

6.4.3.6.12 4-(Pent-4-in-1-yl)morpholin (S16)



S16
$C_9H_{15}NO$
Mw = 153.23 g/mol

In Anlehnung an eine Literatur[232] wurde 5-Chlorpent-1-in (0.820 g, 8.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und NaI (1.66 g, 20.0 mmol, 2.50 Äquiv.) in Aceton gelöst und 24 h bei 60 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in *n*-Pentan (10 mL) aufgenommen und mit H_2O (5 mL) und ges. wässr. $Na_2S_2O_3$ (5 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Morpholin (1.72 g, 20.0 mmol, 2.50 Äquiv.) aufgenommen und 15 min bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde Et_2O (5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung filtriert. Die organische Phase wurde mit wässr. HCl-Lösung (2M, 3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit wässr. NaOH-Lösung (2M) auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und mit EtOAc extrahiert (3 x 5 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen wurden unter vermindertem Druck entfernt und Alkin **S16** (0.805 g, 5.25 mmol, 66%) als gelbes Öl erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.70 (m_c, 2H, H-4), 1.94 (t, $^4J_{1,3}$ = 2.7 Hz, 1H, H-1), 2.24 (td, $^3J_{3,4}$ = 7.1 Hz, $^4J_{3,1}$ = 2.7 Hz, 2H, H-3), 2.38–2.45 (m, 6H, H-5, H-6), 3.70 (m_c, 4H, H-7) ppm.

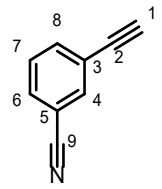
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 16.5 (C-3), 25.6 (C-4), 53.9 (C-6), 57.8 (C-5), 67.1 (C-7), 68.6 (C-1), 85.9 (C-2) ppm.

HRMS (APCI) für $C_9H_{16}NO^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 154.1226, gefunden: 154.1225.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3291 (w), 2948 (w), 2852 (w), 2806 (w), 2323 (w), 2115 (w), 1447 (w), 1357 (w), 1303 (w), 1267 (w), 1206 (w), 1114 (s), 1070 (w), 1010 (w), 967 (w), 916 (w), 865 (m), 796 (w), 741 (w) cm^{-1}.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Spuren von *tert*-Butylmethylether.

6.4.3.6.13 3-Ethinylbenzonitril (S17)

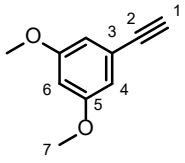


S17
C_9H_5N
Mw = 127.15 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 3-Brombenzonitril (0.910 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (70 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%), CuI (19 mg, 0.10 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (0.85 mL, 6.0 mmol, 1.2 Äquiv.) in Et_3N (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 45 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 15:1) lieferte **S17** (0.435 g, 3.42 mmol, 68%) als braunen Feststoff.

R_f = 0.26 (SiO_2, *n*-Pentan/*tert*-Butylmethylether = 15:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.19 (s, 1H, H-1), 7.45 (t, $^3J_{7,6}$ = 7.8 Hz, 1H, H-7), 7.63 (dt, $^3J_{6,7}$ = 7.9 Hz, $^4J_{6,8}$ = 1.4 Hz, 1H, H-6), 7.70 (dt, $^3J_{8,7}$ = 7.9 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.4 Hz, 1H, H-8), 7.76 (m_c, 1H, H-4) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 79.9 (C-1), 81.3 (C-2), 113.0 (C-5), 118.0 (C-9), 123.9 (C-3), 129.4 (C-7), 132.2 (C-6), 135.6 (C-4), 136.3 (C-8) ppm.
HRMS (APCI) für $C_9H_6N^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 128.0495, gefunden: 128.0494.
^{1}H-NMR-Spektrum zeigt Spuren von CH_2Cl_2.
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[233]

6.4.3.6.14 1-Ethinyl-3,5-dimethoxybenzol (S18)



S18
$C_{10}H_{10}O_2$
Mw = 162.19 g/mol

Dargestellt nach **AAV7** aus 1-Brom-3,5-dimethoxybenzol (2.17 g, 10.0 mmol, 1.00 Äquiv.), $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ (140 mg, 0.200 mmol, 2.00 mol%), CuI (38 mg, 0.20 mmol, 2.0 mol%) und Trimethylsilylacetylen (1.7 mL, 12 mmol, 1.20 Äquiv.) in Et_3N (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 50 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde in MeOH (50 mL) gelöst und K_2CO_2 (2.70 g, 19.7 mmol, 1.97 Äquiv.) zugegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. H_2O (100 mL) und *tert*-Butylmethylether (100 mL) wurden zugegeben und die Phasen separiert. Die organische Phase wurde mit H_2O (100 mL) und ges. wässr. NaCl-Lösung (100 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Entfernen aller flüchtigen Verbindungen unter vermindertem Druck und Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 4:1) lieferte **S18** (1.34 g, 8.26 mmol, 83%) als leicht orangen Feststoff.

R_f = 0.22 (SiO_2, Cyclohexan/*tert*-Butylmethylether = 50:1).
^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.04 (s, 1H, H-1), 3.78 (s, 6H, H-7), 6.47 (t, $^4J_{6,4}$ = 2.3 Hz, 1H,

H-6), 6.65 (d, $^4J_{4,6}$ = 2.3 Hz, 2H, H-4) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.5 (C-7), 77.2 (C-1), 83.7 (C-2), 102.4 (C-6), 110.0 (C-4), 123.7 (C-3), 160.6 (C-5) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{10}H_{11}O_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 163.0754, gefunden: 163.0752.

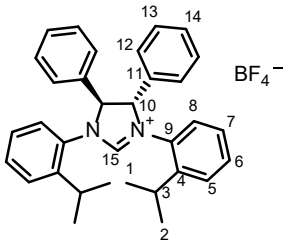
C-1 wurde durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HSQC-NMR-Spektrum bestimmt.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[54]

6.4.4 Darstellung chiraler NHC-Vorläufer

6.4.4.1 Darstellung der Imidazoliniumsalze

6.4.4.1.1 (4*S*,5*S*)-1,3-Bis(2-isopropylphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat ((*S*,*S*)-312)



(*S*,*S*)-**312**
$C_{33}H_{35}N_2BF_4$
Mw = 546.46 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**301** (0.400 g, 0.892 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (0.103 g, 0.982 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (4 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 105 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte (*S*,*S*)-**312**. (*S*,*S*)-**312** wurde in Benzol (2 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**312** (0.424 g, 0.776 mol, 87%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.33 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-1*), 1.32 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2*), 3.13 (m_c, 2H, H-3), 5.79 (s, 2H, H-10), 7.18–7.25 (m, 2H, H-7), 7.28–7.49 (m, 14H, H-5, H-6, H-12, H-13, H-14), 7.59 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz, 2H, H-8) 8.25 (s, 1H, H-15) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.1 (C-1*), 24.8 (C-2*), 28.7 (C-3), 77.2 (C-10), 127.0 (C-5), 127.9 (C-7), 128.5 (C-8), 128.8 (C-12), 129.8 (C-13), 130.6 (C-14), 131.0 (C-6), 131.0 (C-9), 132.9 (C-11), 144.8 (C-4), 157.6 (C-15) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –151.1 (s), –151.1 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.9 (s) ppm.

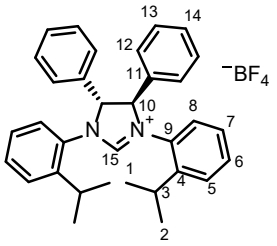
HRMS (APCI) für $C_{33}H_{35}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 459.2796, gefunden: 459.2780.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3064 (s), 2964 (w), 2325 (w), 2117 (w), 1896 (w), 1617 (s), 1490 (m), 1452 (w), 1365 (w), 1265 (w), 1211 (m), 1051 (s), 876 (w), 760 (s), 700 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 102 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –18.1 (c = 0.8, EtOH).

6.4.4.1.2 (4*R*,5*R*)-1,3-Bis(2-isopropylphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat ((*R*,*R*)-312)



(*R*,*R*)-**312**
$C_{33}H_{35}N_2BF_4$
Mw = 546.46 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*R*,*R*)-**301** (0.200 g, 0.446 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (51 mg, 0.49 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 90 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 40:1) lieferte (*R*,*R*)-**312**. (*R*,*R*)-**312** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*R*,*R*)-**312** (0.219 g, 0.401 mmol, 90%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.33 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-1*), 1.32 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2*), 3.13 (m_c, 2H, H-3), 5.79 (s, 2H, H-10), 7.18–7.25 (m, 2H, H-7), 7.28–7.49 (m, 14H, H-5, H-6, H-12, H-13, H-14), 7.59 (dd, $^3J_{8,7}$ = 8.0 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.1 Hz, 2H, H-8) 8.25 (s, 1H, H-15) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.1 (C-1*), 24.8 (C-2*), 28.8 (C-3), 77.2 (C-10), 126.0 (C-5), 128.0 (C-7), 128.6 (C-8), 128.8 (C-12), 129.9 (C-13), 130.6 (C-14), 131.0 (C-6), 131.0 (C-9), 133.0 (C-11), 144.7 (C-4), 157.7 (C-15) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –151.1 (s), –151.2 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.9 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{33}H_{35}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 459.2796, gefunden: 459.2796.

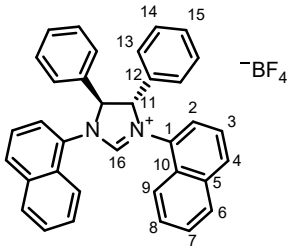
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3061 (w), 2962 (w), 2319 (w), 2127 (w), 1968 (w), 1822 (w), 1616 (s), 1490 (m), 1451 (m), 1365 (w), 1264 (m), 1211 (m), 1050 (s), 876 (w), 756 (s), 699 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 102 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +15.9 (c = 0.8, EtOH).

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[162]

6.4.4.1.3 (4*S*,5*S*)-1,3-Di(naphthalen-1-yl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat ((*S*,*S*)-313)



(*S*,*S*)-**313**
$C_{35}H_{27}N_2BF_4$
Mw = 562.42 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**302** (0.340 g, 0.732 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (83 mg, 0.79 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (3.8 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte (*S*,*S*)-**313** (0.338 mg, 0.601 mmol, 82%) als weißen Feststoff.

R_f = 0.50 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.21 (s, 2H, H-11), 7.24–7.34 (m, 6H, H-14, H-15), 7.39 (m_c, 2H, H-3), 7.45–7.57 (m, 6H, H-13, H-7), 7.73 (m_c, 2H, H-8), 7.76 (d, $^3J_{4,3}$ = 8.5 Hz, 2H, H-4) 7.81–7.90 (m, 4H, H-2, H-6), 8.06 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.5 Hz, 2H, H-9), 8.30 (s, 1H, H-16) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 77.2 (C-11), 120.5 (C-9), 126.0 (C-3), 126.2 (C-2), 127.1 (C-7), 128.6 (C-8), 128.6 (C-10, C-13), 129.4 (C-6), 129.7 (C-1), 129.7 (C-14), 130.4 (C-15), 130.7 (C-4), 132.7 (C-12), 134.0 (C-5), 158.7 (C-16) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –150.8 (s), –150.9 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.77 (s) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{35}H_{27}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 475.2169, gefunden: 475.2167.

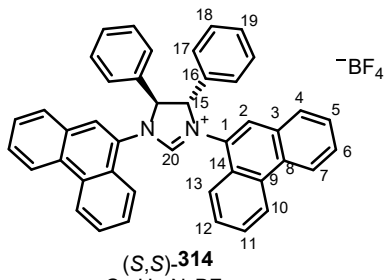
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3210 (w), 3062 (w), 2319 (w), 2114 (w), 2897 (w), 1825 (w), 1717 (w), 1607 (s), 1510 (w), 1455 (w), 1393 (w), 1272 (m), 1211 (m), 1050 (s), 878 (w), 802 (m), 771 (s), 698 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 145 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –17.8 (c = 0.4, EtOH).

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[163]

6.4.4.1.4 (4*S*,5*S*)-1,3-Di(phenanthren-9-yl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat ((*S*,*S*)-314)



(*S*,*S*)-**314**
$C_{43}H_{31}N_2BF_4$
Mw = 662.54 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**303** (0.169 g, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (35 mg, 0.33 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (2.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 120 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte (*S*,*S*)-**314**. (*S*,*S*)-**314** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**314** (0.152 g, 0.299 mmol, 76%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.70 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.22 (s, 2H, H-15), 7.14–7.26 (m, 6H, H-18, H-19), 7.31 (m_c, 2H, H-5), 7.48–7.60 (m, 8H, H-17, H-6, H-11), 7.69–7.79 (m, 3H, H-20, H-12), 7.191 (d, $^3J_{4,5}$ = 8.0 Hz, 2H, H-4), 8.08 (d, $^3J_{13,12}$ = 8.0 Hz, 2H, H-13), 8.26 (s, 2H, H-2), 8.42 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.5 Hz, 2H, H-7), 8.50 (d, $^3J_{10,11}$ = 8.5 Hz, 2H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 77.2 (C-15), 121.9 (C-13), 122.5 (C-7), 123.7 (C-10), 127.1 (C-Ar), 127.7 (C-5), 127.9 (C-Ar), 128.2 (C-2), 128.6 (C-Ar), 128.8 (C-17), 129.6 (C-18), 130.1 (C-4), 130.3 (C-19), 130.4 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 131.2 (C-Ar_q), 132.4 (C-16), 158.6 (C-20) ppm. 2 x C-Ar konnte, aufgrund von Überlappung der ^{13}C-Signale, nicht detektiert werden. Integration der ^{13}C-Signale deuten dabei auf die Signale δ = 128.8 ppm und δ = 129.6 ppm hin.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –149.8 (s), –149.8 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.46 (s) ppm.

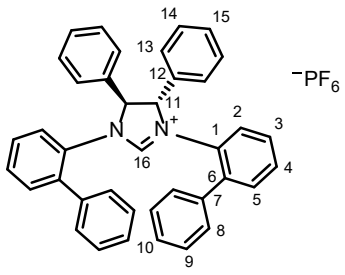
HRMS (APCI) für $C_{43}H_{31}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 575.2482, gefunden: 575.2471.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3199 (w), 3062 (w), 2650 (w), 2320 (w), 2120 (w), 1890 (w), 1812 (w), 1602 (s), 1495 (w), 1452 (w), 1391 (w), 1305 (w), 1264 (w), 1223 (w), 1028 (s), 906 (w), 748 (s), 697 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 204 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –54.8 (c = 0.5, EtOH).

6.4.4.1.5 (4*S*,5*S*)-1,3-Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumhexafluoro-phosphat ((*S*,*S*)-315)



(*S*,*S*)-**315**
$C_{39}H_{31}N_2PF_6$
Mw = 672.66 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**304** (67 mg, 0.13 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4PF_6 (23 mg, 0.14 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 5 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2) lieferte (*S*,*S*)-**315**. (*S*,*S*)-**315** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**315** (54 mg, 81 µmol, 62%) wurde als weißer Feststoff erhalten.

R_f = 0.65 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 4.77 (s, 2H, H-11), 6.64–6.69 (m, 4H, H-13), 7.12–7.18 (m, 2H, H-2), 7.20–7.27 (m, 4H, H-14), 7.28–7.40 (m, 10H, H-3, H-5, H-8, H-15), 7.41–7.48 (m, 2H, H-4), 7.57–7.69 (m, 6H, H-9, H-10), 8.63 (s, 1H, H-16) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ = 77.7 (C-11), 130.1 (C-2), 130.4 (C-13), 131.3 (C-10), 131.5 (C-8, C-3*), 131.7 (C-14), 131.9 (C-9), 132.6 (C-15), 132.7 (C-4*), 133.5 (C-1), 134.0 (C-5*), 135.6 (C-12), 140.0 (C-7), 140.6 (C-6), 158.5 (C-16) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, CD_2Cl_2): δ = –70.4 (d, $^1J_{F,P}$ = 711.8 Hz) ppm.

^{31}P-NMR (202 MHz, CD_2Cl_2): δ = –142.4 (sept, $^1J_{P,F}$ = 711.8 Hz) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{39}H_{31}N_2^+$ [(M–PF_6^-)$^+$] berechnet: 527.2482, gefunden:527.2467.

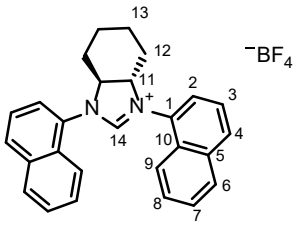
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3063 (w), 2090 (w), 2322 (w), 2086 (w), 1614 (m), 1434 (w), 1348 (w), 1261 (w), 1221 (w), 1118 (w), 1078 (w), 1008 (w), 916 (w), 825 (s), 751 (m), 696 (s) cm^{-1}.

Smp.: >230 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +2.2 (c = 0.4, EtOH).

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[164]

6.4.4.1.6 (3a*S*,7a*S*)-1,3-Di(naphthalen-1-yl)-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-benzo[*d*]imidazol-3-ium tetrafluoroborat ((*S*,*S*)-316)



(*S*,*S*)-**316**
$C_{27}H_{25}N_2BF_4$
Mw = 464.31 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**307** (0.275 g, 0.75 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (83 mg, 0.79 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (3.8 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 bei 120 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 40:1) lieferte (*S*,*S*)-**316**. (*S*,*S*)-**316** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**316** (305 mg, 0.657 µmol, 88%) wurde als leicht grüner Feststoff erhalten.

R_f = 0.60 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.33–1.49 (m, 2H, H-12$_A$), 1.78–2.16 (m, 6H, H-12$_B$, H-13), 4.78 (s, 2H, H-11), 7.58–8.36 (m, 14H, H-Ar) 8.26 (s, 1H, H-14) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.0 (C-12), 28.0 (C-13), 73.1 (C-11), 121.9 (C-Ar), 126.2 (C-Ar), 127.8 (C- Ar), 128.6 (C- Ar), 129.1 (C-Ar), 131.2 (C-Ar), 124.8 (C-Ar), 134.7 (C-Ar), 160.8 (C-14) ppm.

Die Signale im ^{13}C-NMR Spektrum sind verbreitert und schlecht aufgelöst und wurden durch Kopplung im ^{1}H,^{13}C-HSQC-NMR bestimmt. Zwei C-Ar konnten nicht detektiert werden. Kühlung der Probe auf 203 K zeigt das Auftreten verschiedener Rotationsisomere, welche nicht einzeln zugeordnet werden konnten.[158]

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –150.7 (s), –150.8 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.68 (s) ppm.

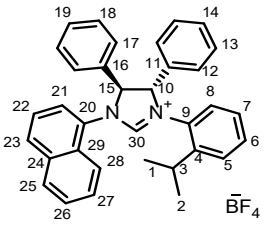
HRMS (APCI) für $C_{27}H_{25}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 377.2012, gefunden: 377.2008.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3404 (w), 3033 (w), 2954 (w), 2864 (w), 2214 (w), 2112 (s), 1926 (w), 1889 (w), 1601 (m), 1494 (s), 1448 (s), 1348 (m), 1297 (w), 1257 (m), 1122 (w), 1079 (w), 1040 (w), 929 (w), 894 (w), 842 (w), 742 (s), 697 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 131 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –60.3 (c = 0.1, EtOH).

6.4.4.1.7 (4*S*,5*S*)-3-(2-Isopropylphenyl)-1-(naphthalen-1-yl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat ((*S*,*S*)-317)



(*S*,*S*)-**317**
$C_{34}H_{31}N_2BF_4$
Mw = 554.44 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**311** (0.100 g, 0.208 mmol, 1.00 Äquiv.) und NH_4BF_4 (24 mg, 0.22 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (1.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 120 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte (*S*,*S*)-**317**. (*S*,*S*)-**317** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. Imidazoliniumsalz (*S*,*S*)-**317** (45 mg, 81 µmol, 39%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten.

R_f = 0.50 (CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.25 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 3H, H-1*), 1.31 (d, $^3J_{2,34}$ = 6.9 Hz, 3H, H-2*), 3.36 (m_c, 1H, H-3), 5.91 (d, $^3J_{10,15}$ = 11.8 Hz, 1H, H-10), 6.21 (d, $^3J_{15,10}$ = 11.8 Hz, 1H, H-15), 7.23–7.40 (m, 6H, H-6, H-7, 3 x H-Ar), 7.40–1.52 (m, 6H, H-17, 4 x H-Ar), 7.53–7.64 (m, 3H, H-23, 2 x H-Ar), 7.68 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.6 Hz, 1H, H-8), 7.76 (m_c, 1H, H-22), 7.84 (d, $^3J_{28,27}$ = 8.6 Hz, 1H, H-28**), 7.87–7.94 (m, 2H, H-25, H-5**), 8.02 (d, $^3J_{21,22}$ = 8.2 Hz, 1H, H-21), 8.43 (s, 1H, H-30) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.1 (C-1*), 24.8 (C-2*), 28.7 (C-3), 76.4 (C-15), 77.9 (C-10), 102.8 (C-21), 126.1 (C-Ar), 126.5 (C-Ar), 127.0 (C-23), 127.1 (C-Ar), 127.8 (C-6), 128.2 (C-8), 128.4 (C-17, C-22), 128.7 (C-20**), 128.9 (C-12), 129.5 (C-25), 129.6 (C-24**), 129.7 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 130.4 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 130.9 (C-Ar), 131.1 (C-9), 132.5 (C-11*), 133.2 (C-16*), 134.4 (C-29), 145.1 (C-4), 158.2 (C-30) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –150.9 (s), –150.9 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.78 (s) ppm.

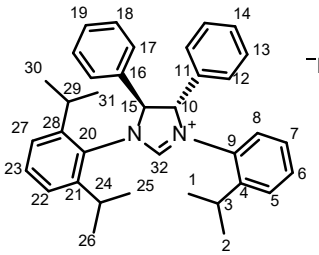
HRMS (APCI) für $C_{34}H_{31}N_2^+$ [(M–BF_4^-)$^+$] berechnet: 467.2482, gefunden: 467.1274.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3065 (w), 2955 (w), 2916 (w), 2848 (w), 2300 (w), 2111 (w), 1890 (w), 1827 (w), 1655 (w), 1612 (s), 1457 (w), 1397 (w), 1358 (w), 1268 (w), 1208 (m), 1035 (s), 876 (w), 777 (m), 684 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 168 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –20.0 (c = 0.4, EtOH).

6.4.4.1.8 (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N*^{2}-(2-isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin-tetrafluoroborat ((*S*,*S*)-318)



(*S*,*S*)-**318**
$C_{36}H_{41}N_2BF_4$
Mw = 588.54 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**310** (50 mg, 0.10 mmol, 1.0 Äquiv.) und NH_4BF_4 (12 mg, 0.11 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (1.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 100:1) lieferte (*S*,*S*)-**318**. (*S*,*S*)-**318** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**318** (15 mg, 26 µmol, 26%) wurde als leicht gelber Feststoff erhalten.

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.45 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 3H, H-1*), 1.11 (d, $^3J_{2,3}$ = 7.0 Hz, 3H, H-2*), 1.21 (d, $^3J_{25,24}$ = 7.0 Hz, 3H, H-25*), 1.37 (d, $^3J_{26,24}$ = 6.9 Hz, 3H, H-26*), 1.50 (d, $^3J_{30,29}$ = 7.0 Hz, 3H, H-30*), 1.55 (d, $^3J_{31,29}$ = 7.0 Hz, 3H, H-31*), 2.94 (m_c, 1H, H-3**), 3.18 (m_c, 1H, H-24**), 3.34 (m_c, 1H, H-29**), 5.54 (d, $^3J_{10,15}$ = 12.0 Hz, 1H, H-10***), 6.36 (d, $^3J_{15,10}$ = 11.9 Hz, 1H, H-15***), 7.06 (dd, ^3J = 7.8 Hz, ^4J = 1.4 Hz, 1H, H-Ar), 7.28–7.33 (m, 3H, H-Ar), 7.33–7.44 (m, 10H, H-Ar), 7.44–7.49 (m, 2H, H-Ar), 7.08 (m_c, 1H, H-Ar), 8.24 (s, 1H, H-32) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.5 (C-1*), 24.3 (C-2*), 25.0 (C-25*), 25.3 (C-26*), 25.3 (C-30*), 26.3 (C-31*), 28.8 (C-3**), 29.3 (C-24**), 29.9 (C-29**), 74.4 (C-10***), 78.0 (C-15***), 125.2 (C-Ar), 125.5 (C-Ar), 127.0 (C-Ar), 128.1 (C-Ar), 128.2 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.5 (C-Ar), 129.8 (C-Ar), 129.9 (C-Ar), 130.0 (C-Ar), 130.6 (C-Ar), 130.7 (C-Ar), 131.0 (2 x C-Ar), 131.1 (C-Ar), 131.7 (C-Ar_q), 133.5 (C-Ar_q), 144.0 (C-4****), 146.1 (C-21****), 148.8 (C-28****), 157.6 (C-32) ppm.

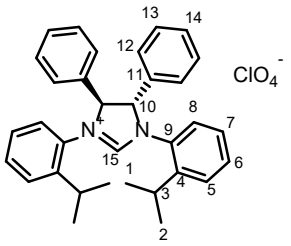
^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –151.6 (s), –151.6 (s) ppm.

Aufgrund der unterschiedlichen Isotope $^{10}BF_4$ und $^{11}BF_4$ sind zwei Signale im ^{19}F-NMR-Spektrum zu erkennen.[234]

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –0.91 (s) ppm.

Aufgrund der geringen Menge des erhaltenen Produkts konnte Imidazoliniumsalz (*S*,*S*)-**318** nur NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

6.4.4.1.9 (4*S*,5*S*)-1,3-Bis(2-isopropylphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumperchlorat ((*S*,*S*)-330)



(*S*,*S*)-**330**
$C_{33}H_{35}N_2ClO_4$
Mw = 559.10 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**301** (0.134 g, 0.300 mmol, 1.00 Äquiv.) und $AgClO_4$ (68 mg, 0.33 mmol, 1.1 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (1.0 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 105 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 100:0→100:1) lieferte (*S*,*S*)-**330**. (*S*,*S*)-**330** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**330** (73 mg, 0.131 mmol, 44%) wurde als leicht rosa Feststoff erhalten.

$\mathbf{R_f}$ = 0.73 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 10:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.18 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-1*), 1.32 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2*), 3.13 (m_c, 2H, H-3), 5.80 (s, 2H, H-10), 7.18–7.23 (m, 2H, H-7), 7.28–7.49 (m, 14H, H-5, H-6, H-12, H-13, H-14), 7.59 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.0 Hz, 2H, H-8) 8.29 (s, 1H, H-15) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.1 (C-1*), 24.8 (C-2*), 28.7 (C-3), 77.2 (C-10), 127.1 (C-5), 127.8 (C-7), 128.3 (C-8), 128.7 (C-12), 129.9 (C-13), 130.6 (C-14), 130.9 (C-6, C-9), 132.9 (C-11), 144.8 (C-4), 157.6 (C-15) ppm.

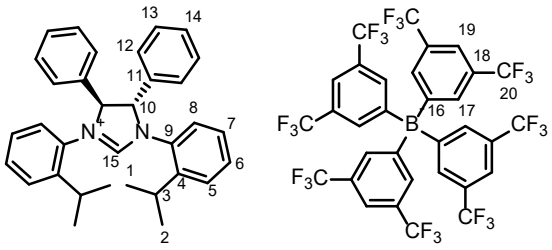
HRMS (APCI) für $C_{33}H_{35}N_2^+$ [(M–ClO_4^-] berechnet: 459.2795, gefunden: 459.2797.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2961 (w), 2319 (w), 2097 (w), 1891 (w), 1666 (w), 1614 (m), 1489 (w), 1449 (w), 1346 (w), 1262 (w), 1210 (w), 1079 (s), 875 (w), 758 (m), 699 (m) cm^{-1}.

Smp.: T = 116 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –31.7 (c = 0.4, EtOH).

6.4.4.1.10 (4*S*,5*S*)-1,3-Bis(2-isopropylphenyl)-4,5-diphenyl-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumtetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat ((*S*,*S*)-331)



(*S*,*S*)-**331**
$C_{65}H_{47}N_2BF_{24}$
Mw = 1322.88 g/mol

Dargestellt nach **AAV10** aus (*S*,*S*)-**301** (86 g, 0.191 mmol, 1.00 Äquiv.) und $NaBAr^F{}_4$ (0.195 g, 0.220 mmol, 1.26 Äquiv.) in Trimethylorthoformiat (1 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2) lieferte (*S*,*S*)-**331**. (*S*,*S*)-**331** wurde in Benzol (1 mL) gelöst, auf –78 °C gekühlt und Benzol unter vermindertem Druck bei RT sublimiert. (*S*,*S*)-**331** (0.254 g, 0.186 mmol, 97%) wurde als gelbes Harz erhalten.

$\mathbf{R_f}$ = 0.20 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 20:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.08 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-1*), 1.30 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 6H, H-2*), 2.99 (m_c, 2H, H-3), 5.72 (s, 2H, H-10), 7.05–7.10 (m, 2H, H-8), 7.10–7.17 (m, 2H, H-7), 7.28–7.35 (m, 4H, H-12), 7.35–7.46 (m, 10H, H-5, H-6, H-13, H-14), 7.49 (s, 4H, H-19), 7.71 (t, $^4J_{17,F}$ = 2.0 Hz, 8H, H-17), 7.90 (s, 1H, H-15) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.0 (C-1*), 24.6 (C-2*), 29.0 (C-3), 77.2 (C-10), 117.6 (C-19), 124.7 (q, $^1J_{20,F}$ = 273.8 Hz, C-20), 126.6 (C-8) 127.9 (C-12), 128.0 (C-7), 128.2 (C-5*), 129.0 (q, $^2J_{18,F}$ = 31.2 Hz, C-18), 130.1 (C-11**), 130.4 (C-13), 131.5 (C-14), 132.0 (C-6*), 132.9 (C-9**), 134.9 (C-17), 145.1 (C-4), 155.0 (C-15), 161.6 (C-16) ppm.

^{19}F-NMR (471 MHz, $CDCl_3$): δ = –62.4 (s) ppm.

^{11}B-NMR (160 MHz, $CDCl_3$): δ = –6.6 (s) ppm.

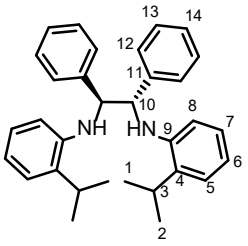
HRMS (APCI) für $C_{33}H_{35}N_2^+$ [(M–$C_{32}H_{12}BF_{24}^-$)$^+$] berechnet: 459.2795, gefunden: 459.2796.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 2969 (w), 2315 (w), 2113 (w), 1879 (w), 1785 (w), 1622 (m), 1489 (w), 1456 (w), 1352 (m), 1271 (s), 1113 (s), 946 (w), 885 (m), 838 (m), 758 (m), 711 (m), 668 (m) cm^{-1}.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –13.3 (c = 0.2, EtOH).

6.4.4.2 Darstellung der chiralen Diamine

6.4.4.2.1 (1*S*,2*S*)-*N*^{1},*N*^{2}-Bis(2-isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-301)



(*S*,*S*)-**301**
$C_{32}H_{36}N_2$
Mw = 448.65 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd_2(dba)_3$ (0.14 g, 0.15 mmol, 5.0 mol%), *rac*-BINAP (0.11 g, 0.18 mmol, 6.0 mol%), NaO*t*Bu (0.910 g, 9.45 mmol, 3.16 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.637 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Bromcumen (1.49 g, 7.50 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1) lieferte (*S*,*S*)-**301** (0.822 g, 1.83 mmol, 63%) als gelben Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.33 (SiO_2, *n*-Pentan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.20 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.8 Hz, 6H, H-1*), 1.33 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.8 Hz, 6H, H-2*), 2.93 (m_c, 2H, H-3), 4.66 (s, 2H, –NH), 4.78 (s, 2H, H-10), 6.33 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8), 6.72 (m_c, 2H, H-6), 6.91 (m_c, 2H, H-7), 7.15 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.22–7.29 (m, 2H, H-14), 7.29–7.41 (m, 8H, H-12, H-13) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.4 (C-1*), 22.6 (C-2*), 27.5 (C-3), 64.0 (C-10), 112.6 (C-8), 118.0 (C-6), 125.0 (C-5), 126.5 (C-7), 127.2 (C-12), 127.8 (C-14), 128.8 (C-13), 133.3 (C-4), 140.2 (C-11), 143.6 (C-9) ppm.

HRMS (APCI) $C_{32}H_{37}N_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 449.2955, gefunden: 449.2951.

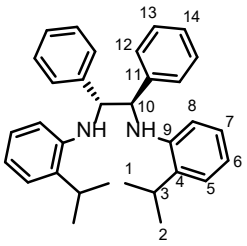
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3404 (w), 3033 (w), 2954 (w), 2863 (w), 2341 (w), 2110 (w), 1881 (w), 1580 (m), 1493 (s), 1447 (s), 1347 (m), 1296 (m), 1256 (s), 1121 (w), 1069 (w), 1039 (w), 928 (w), 893 (w), 802 (w), 742 (s), 696 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 95 °C.

$[\alpha]_D^{20}$ = –28.0 (c = 0.6, EtOH).

Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.[162]

6.4.4.2.2 (1*R*,2*R*)-*N*^{1},*N*^{2}-Bis(2-isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*R*,*R*)-301)



(*R*,*R*)-**301**
$C_{32}H_{36}N_2$
Mw = 448.65 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (72 mg, 0.13 mmol, 5.0 mol%), *rac*-BINAP (93 mg, 0.15 mmol, 6.0 mol%), NaO*t*Bu (0.720 g, 7.50 mmol, 3.00 Äquiv.), (1*R*,*R*)-(+)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.513 g, 2.41 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Bromcumen (1.24 g, 6.25 mmol, 2.60 Äquiv.) in Toluol (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, *n*-Pentan/CH_2Cl_2 = 3:1) lieferte (*R*,*R*)-**301** (0.722g, 1.61 mmol, 67%) als gelber Feststoff.

R_f = 0.33 (SiO_2, *n*-Pentan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.19 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.8 Hz, 6H, H-1*), 1.33 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.8 Hz, 6H, H-2*), 2.93 (m_c, 2H, H-3), 4.65 (s, 2H, –NH), 4.78 (s, 2H, H-10), 6.34 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, 2H, H-8), 6.73 (m_c, 2H, H-6), 6.92 (m_c, 2H, H-7), 7.16 (d, $^3J_{5,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-5), 7.25–7.30 (m, 2H, H-14), 7.30–7.39 (m, 8H, H-12, H-13) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.4 (C-1*), 22.6 (C-2*), 27.6 (C-3), 64.0 (C-10), 112.6 (C-8), 118.1 (C-6), 125.0 (C-5), 126.5 (C-7), 127.2 (C-12), 127.8 (C-14), 128.9 (C-13), 133.3 (C-4), 140.2 (C-11), 143.7 (C-9) ppm.

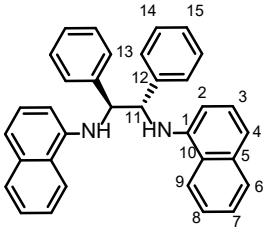
HRMS (APCI) $C_{32}H_{37}N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 449.2955, gefunden: 449.2957.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3404 (w), 3033 (w), 2952 (w), 3864 (w), 2214 (w), 2112 (w), 1926 (w), 1889 (w), 1601 (m), 1494 (s), 1448 (s), 1348 (m), 1297 (m), 1257 (m), 1122 (w), 1079 (w), 1040 (w), 929 (w), 894 (w), 842 (w), 742 (s), 697 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 96 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +30.1 (c = 0.8, EtOH).

6.4.4.2.3 (1*S*,2*S*)-*N*^{1},*N*^{2}-Di(naphthalen-1-yl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-302)



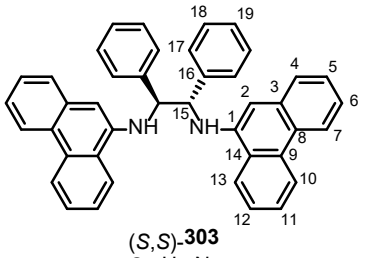
(*S*,*S*)-**302**
$C_{34}H_{28}N_2$
Mw = 464.61 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (0.28 g, 0.30 mmol, 10 mol%), *rac*-BINAP (0.33 g, 0.36 mmol, 12 mol%), NaO*t*Bu (0.920 g, 9.57 mmol, 3.12 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.637 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1-Bromnaphthalen (1.55 g, 7.50 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 9:1→4:1→3:1) lieferte (*S*,*S*)-**302** (0.664 g, 1.43 mmol, 48%) als gelben Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.36 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.86 (s, 2H, H-11), 5.32 (s, 2H, –NH), 6.30 (dd, $^3J_{2,3}$ = 7.6 Hz, $^4J_{2,4}$ = 1.1 Hz, 2H, H-2), 7.07 (m_c, 2H, H-3), 7.11–7.21 (m, 8H, H-4, H-14, H-15), 7.23–7.28 (m, 4H, H-13), 7.37 (m_c, 4H, H-7, H-8), 7.67–7.72 (m, 2H, H-6), 7.78–7.84 (m, 2H, H-9) ppm.
^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 64.2 (C-11), 107.2 (C-2), 118.4 (C-4), 120.0 (C-9), 124.2 (C-10), 125.2 (C-7*), 125.9 (C-8*), 126.5 (C-3), 127.4 (C-13), 128.0 (C-15), 128.8 (C-14), 128.9 (C-6), 134.3 (C-5), 139.7 (C-12), 142.0 (C-1) ppm.
HRMS (APCI) für $C_{34}H_{29}N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 465.2325, gefunden: 465.2327.
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3392 (w), 3054 (w), 2852 (w), 2641 (w), 2320 (w), 2112 (w), 1893 (w), 1812 (w), 1700 (w), 1624 (w), 1576 (m), 1518 (m), 1471 (m), 1403 (m), 1341 (m), 1276 (m), 1172 (w), 1113 (w), 1072 (w), 1026 (w), 972 (w), 846 (W), 765 (s), 679 (s) cm^{-1}.
Smp.: T = 95 °C.
Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –8.7 (c = 0.5, EtOH).

6.4.4.2.4 (1*S*,2*S*)-*N*^{1},*N*^{2}-Di(phenanthren-9-yl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-303)



(*S*,*S*)-**303**
$C_{42}H_{32}N_2$
Mw = 564.73 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (0.170 g, 0.300 mmol, 10 mol%), *rac*-BINAP (0.224 g, 0.360 mmol, 12.0 mol%), NaO*t*Bu (0.865 g, 9.00 mmol, 3.00 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.637 g, 3.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und 9-Bromphenanthren (1.93 g, 7.50 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (30 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 20 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 4:1) lieferte (*S*,*S*)-**303** (1.35 g, 2.39 mmol, 80%) als orangen Feststoff.

$\mathbf{R_f}$ = 0.31 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 5.17 (s, 2H, H-15), 5.43 (s, 2H, –NH), 6.63 (s, 2H, H-2), 7.25–7.30 (m, 2H, H-19), 7.30–7.36 (m, 4H, H-18), 7.37–7.48 (m, 8H, H-5, H-6, H-17), 7.48–7.53

(m, 2H, H-4), 7.63 (m_c, 2H, H-12), 7.69 (m_c, 2H, H-11), 8.04 (dd, $^3J_{13,12}$ = 8.3 Hz, $^4J_{13,11}$ = 1.0 Hz, 2H, H-13), 8.52 (d, $^3J_{7,6}$ = 8.2 Hz, 2H, H-7), 8.73 (m_c, 2H, H-10) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 64.0 (C-15), 105.5 (C-2), 120.4 (C-13), 122.4 (C-7), 123.5 (C-6), 123.7 (C-10), 125.6 (C-8), 125.9 (C-14), 126.7 (C-11*), 126.7 (C-12*), 127.0 (C-4, C-5), 127.4 (C-17), 128.1 (C-19), 128.9 (C-18), 131.2 (C-9), 133.3 (C-3), 139.7 (C-1, C-16) ppm.

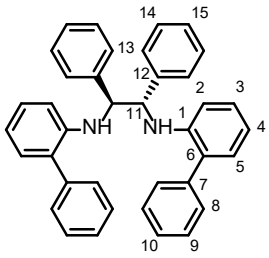
HRMS (APCI) für $C_{42}H_{33}N_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 565.2638, gefunden: 565.2645.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3388 (w), 3023 (w), 2853 (w), 2658 (w), 2320 (w), 2106 (w), 2084 (w), 1599 (m), 1505 (m), 1449 (m), 1318 (m), 1211 (w), 1158 (w), 1077 (w), 1029 (w), 942 (w), 902 (w), 869 (w), 834 (w), 759 (m), 715 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 121 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –5.7 (c = 0.4, EtOH).

6.4.4.2.5 (1*S*,2*S*)-*N*^{1},*N*^{2}-Di([1,1'-biphenyl]-2-yl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-304)



(*S*,*S*)-**304**
$C_{38}H_{32}N_2$
Mw = 516.69 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (0.173 g, 0.300 mmol, 10.0 mol%), *rac*-BINAP (0.224 g, 0.360 mmol, 12.0 mol%), NaO*t*Bu (0.864 g, 9.00 mmol, 3.07 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.622 g, 2.93 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Brom-1,1'-biphenyl (1.93 g, 7.50 mmol, 2.55 Äquiv.) in Toluol (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 4:1) lieferte (*S*,*S*)-**304** (0.365 g, 0.706 mmol, 24%) als orangen Feststoff.

R_f = 0.17 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.50 (s, 2H, H-11), 4.62 (s, 2H, –NH), 6.11 (dd, $^3J_{2,3}$ = 8.1 Hz, $^4J_{2,4}$ = 1.0 Hz, 2H, H-2), 6.68 (m_c, 2H, H-4), 6.94 (m_c, 2H, H-3), 7.02–7.10 (m, 6H, H-5, H-13), 7.15–7.24 (m, 6H, H-14, H-15), 7.26–7.32 (m, 4H, H-8), 7.42–7.49 (m, 2H, H-10), 7.48–7.55 (m, 4H, H-9) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 64.0 (C-11), 111.8 (C-2), 117.4 (C-4), 126.7 (C-13), 127.5 (C-10*), 127.6 (C-15*), 128.4 (C-3), 128.5 (C-6), 128.8 (C-14), 128.9 (C-9), 129.7 (C-5, C-8), 139.1 (C-7), 139.8 (C-12), 143.9 (C-1) ppm.

HRMS (APCI) für $C_{38}H_{33}N_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 517.2638, gefunden: 517.2642.

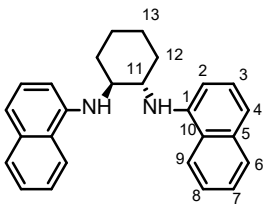
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3377 (w), 3021 (w), 2861 (w), 2323 (w), 1094 (w), 1879 (w), 1576 (w), 1505 (m), 1434 (m), 1309 (m), 1175 (w), 1068 (w), 1026 (w), 1006 (w), 900 (w), 842 (w), 740 (m), 696 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 68 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –8.0 (c = 0.9, EtOH).

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.[164]

6.4.4.2.6 (1*S*,2*S*)-*N*^{1},*N*^{2}-Di(naphthalen-1-yl)cyclohexan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-307)



(*S*,*S*)-**307**
$C_{26}H_{26}N_2$
Mw = 366.51 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (92 mg, 0.16 mmol, 8.0 mol%), *rac*-BINAP (0.149 g, 0.34 mmol, 17 mol%), NaO*t*Bu (0.576 g, 6.00 mmol, 3.00 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-Cyclohexan-1,2-diamin (0.228 g, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1-Bromnaphthalen (1.04 g, 5.00 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 105 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 6:1) lieferte (*S*,*S*)-**307** (0.455 g, 1.24 mmol, 62%) als braunen Feststoff.

R_f = 0.36 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.41 (m_c, 2H, H-12$_A$), 1.58 (m_c, 2H, H-13$_A$), 1.90 (m_c, 2H, H-13$_B$), 2.60 (m_c, 2H, H-12$_B$), 3.67 (m_c, 2H, H-11), 4.67 (s, 2H, –NH), 6.83 (d, $^3J_{2,3}$ = 7.5 Hz, 2H, H-2), 7.27–7.34 (m, 4H, H-4, H-8), 7.38–7.47 (m, 4H, H-3, H-7), 7.68 (d, $^3J_{9,8}$ = 8.6 Hz, 2H, H-9), 7.79 (d, $^3J_{6,7}$ = 8.4 Hz, 2H, H-6) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 24.9 (C-13), 32.2 (C-12), 57.8 (C-11), 105.8 (C-2), 118.2 (C-4**), 120.3 (C-9), 124.3 (C-10), 125.0 (C-8**), 126.0 (C-3*), 126.5 (C-7*), 128.7 (C-6), 134.6 (C-5), 142.6 (C-1) ppm.

HRMS (APCI) for$C_{26}H_{27}N_2^+$ [(M+H)$^+$] berechnet: 367.2169, gefunden: 367.2163.

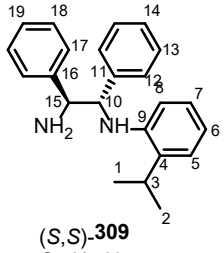
IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3393 (w), 3052 (w), 2955 (w), 2920 (w), 2849 (w), 2658 (w), 2300 (w), 2222 (w), 2097 (w), 1898 (w), 1575 (m), 1513 (m), 1471 (m), 1404 (m), 1341 (m), 1202 (w), 1111 (m), 1035 (w), 955 (w), 849 (w), 765 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 104 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = +4.5 (c = 0.3, EtOH).

Für das entsprechende Enantiomer (1*R*,2*R*)-*N*^{1},*N*^{2}-Di(naphthalen-1-yl)cyclohexan-1,2-diamin sind NMR-Daten in der Literatur beschrieben.[235]

6.4.4.2.7 (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2-Isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-309)



(*S*,*S*)-**309**
$C_{23}H_{26}N_2$
Mw = 330.48 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (0.144 g, 0.25 mmol, 5.0 mol%), *rac*-BINAP (0.187 g, 0.30 mmol, 6.0 mol%), NaO*t*Bu (0.750 g, 15.0 mmol, 1.50 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (1.06 g, 5.00 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Bromcumen (1.13 g, 5.68 mmol, 1.14 Äquiv.) in Toluol (50 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 19 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 40:1) lieferte (*S*,*S*)-**309** (1.60 g, 4.84 mmol, 97%) als orange-braunes Harz.

R_f = 0.39 (SiO_2, CH_2Cl_2/MeOH = 40:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.22 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, H-1*), 1.36 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 3H, H-2*), 1.41 (s, 2H, –NH_2), 3.04 (m_c, 1H, H-3), 4.39 (d, $^3J_{1,2}$ = 4.2 Hz, 1H, H-15), 4.51 (m_c, 1H, H-10), 5.36 (d, $^3J_{NH,10}$ = 4.7Hz, 1H, –NH), 6.15 (dd, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.1 Hz, 1H, H-8), 6.58 (m_c, 1H, H-6), 6.82 (m_c, 1H, H-7), 7.08 (dd, $^3J_{5,6}$ = 7.5 Hz, $^4J_{5,7}$ = 1.5 Hz, 1H, H-5), 7.21–7.26 (m, 2H, H-14**, H-19**), 7.28–7.36 (m, 6H, H-12**, H-13**, H-18**), 7.39–7.45 (m, 2H, H-17**) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.4 (C-1*), 22.7 (C-2*), 27.6 (C-3), 61.4 (C-15), 63.4 (C-10), 111.6 (C-8), 116.7 (C-6), 124.8 (C-5), 126.5 (C-7), 126.9 (C-Ar), 127.1 (C-Ar), 127.3 (C-Ar), 127.5 (C- Ar), 128.5 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 132.4 (C-4), 141.9 (C-16), 143.2 (C-11), 144.0 (C-9) ppm.

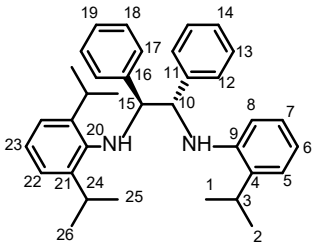
HRMS (APCI) für $C_{23}H_{27}N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 331.2169, gefunden: 331.2178.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3410 (w), 3163 (w), 3026 (w), 2960 (w), 2867 (w), 2605 (w), 2335 (w), 1947 (w), 1887 (w), 1680 (w), 1580 (m), 1504 (s), 1450 (m), 1352 (w), 1306 (m), 1265 (m), 1191 (w), 1126 (w), 1070 (w), 928 (w), 740 (s), 701 (s) cm^{-1}.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –14.5 (c = 0.2, EtOH).

Für das entsprechende Enantiomer (1*R*,2*R*)-*N*^{1}-(2-Isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin sind NMR-Daten in der Literatur beschrieben.[236]

6.4.4.2.8 (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2,6-Diisopropylphenyl)-*N*^{2}-(2-isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-310)



(*S*,*S*)-**310**
$C_{35}H_{42}N_2$
Mw = 490.74 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd_2(dba)_2$ (0.15 g, 0.17 mmol, 10 mol%), *rac*-BINAP (0.21 g, 0.33 mmol, 20 mol%), NaO*t*Bu (0.530g g, 5.51 mmol, 3.30 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-(–)-1,2-Diphenylethylendiamin (0.353 , 1.67 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Brom-1,3-diisopropylbenzol (1.00 g, 4.16 mmol, 2.49 Äquiv.) in Toluol (25 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 42 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1→2:1→1:1→CH_2Cl_2/MeOH = 50:1) lieferte (1*S*,2*S*)-N^1-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-**308**, 0.466 g, 1.25 mmol, 75%) als oranges Harz, welches direkt ohne weitere Aufreinigung umgesetzt wurde. Nach **AAV9** wurde $Pd(dba)_2$ (31 mg, 54 µmol, 10 mol%), *rac*-BINAP (67 mg, 0.11 mmol, 20 mol%), NaO*t*Bu (0.154 g, 1.61 mmol, 3.00 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-**308**, 0.200 g, 0.537 mmol, 1.00 Äquiv.) und 2-Bromcumen (0.267 g, 1.24 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (25 mL) für 18h bei

110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 9:1→5:1) lieferte (*S*,*S*)-**310** (81 mg, 0.17 mmol, 31%) als leicht gelben Feststoff.

R_f = 0.47 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.92 (d, $^3J_{25,24}$ = 6.8 Hz, 6H, H-25*), 1.19 (d, $^3J_{26,24}$ = 6.9 Hz, 6H, H-26*), 1.35 (d, $^3J_{1,2}$ = 6.9 Hz, 3H, H-1**), 1.39 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 3H, H-2**), 3.17 (m_c, 3H, H-3, H-24), 3.64 (s, 1H, –NH), 4.18 (d, $^3J_{15,10}$ = 9.2 Hz, 1H, H-15), 5.82 (d, $^3J_{10,15}$ = 9.2 Hz, 1H, H-10), 6.31 (s, 1H, –NH), 6.44 (d, $^3J_{8,7}$ = 8.1 Hz, 1H, H-8), 7.73 (m_c, 1H, H-6), 6.09–7.01 (m, 6H, H-7, H-22, H-Ar), 7.35–7.50 (m, 7H, H-5, H-13, H-18, H-Ar), 7.50–7.56 (m, 2H, H-Ar) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.5 (C-1*), 22.7 (C-2*), 24.0 (C-25**), 24.5 (C-26**), 27.9 (C-3), 27.9 (C-24), 62.6 (C-10), 71.5 (C-15), 112.3 (C-8), 117.8 (C-6), 123.8 (C-22), 124.9 (C-5), 126.7 (C-7), 127.1 (C-Ar), 127.5 (C-Ar), 127.7 (C-Ar), 128.3 (C-Ar), 128.4 (C-Ar), 133.8 (C-4), 139.8 (C-11***), 140.2 (C-20), 142.0 (C-21), 142.3 (C-16***), 144.8 (C-9) ppm.

2 x C-Ar konnte, aufgrund von Überlappung der ^{13}C-Signale, nicht detektiert werden. Integration der ^{13}C-Signale deuten dabei auf die Signale δ = 123.8 ppm und δ = 128.4 ppm hin.

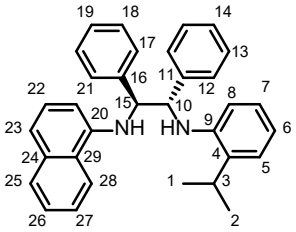
HRMS (APCI) für $C_{35}H_{43}N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 491.3420, gefunden: 491.3421.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3339 (w), 3027 (w), 2956 (m), 2865 (w), 2647 (w), 2305 (w), 2100 (w), 1879 (w), 1601 (w), 1499 (m), 1445 (m), 1360 (w), 1301 (w), 1246 (w), 1104 (w), 1052 (w), 1052 (w), 931 (w), 877 (w), 801 (w), 744 (s), 697 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 62 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –6.8 (c = 0.1, EtOH).

6.4.4.2.9 (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2-Isopropylphenyl)-*N*^{2}-(naphthalen-1-yl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-311)



(*S*,*S*)-**311**
$C_{33}H_{32}N_2$
Mw = 456.63 g/mol

Dargestellt nach **AAV9** aus $Pd(dba)_2$ (52 mg, 56 µmol, 5.0 mol%), *rac*-BINAP (41 mg, 67 µmol, 5.0 mol%), NaO*t*Bu (0.320 g, 3.33 mmol, 3.00 Äquiv.), (1*S*,2*S*)-*N*^{1}-(2-Isopropylphenyl)-1,2-diphenylethan-1,2-diamin ((*S*,*S*)-**309**, 0.366 g, 1.11 mmol, 1.00 Äquiv.) und 1-Bromnaphthalen (0.575 g, 2.78 mmol, 2.50 Äquiv.) in Toluol (20 mL). Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei 110 °C gerührt. Reinigung durch Flash-Säulenchromatographie (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 4:1) lieferte (*S*,*S*)-**311** (0.260 g, 0.521 mmol, 47%) als gelben Feststoff.

R_f = 0.39 (SiO_2, Cyclohexan/CH_2Cl_2 = 3:1).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.13 (d, $^3J_{1,3}$ = 6.8 Hz, 3H, H-1*), 1.28 (d, $^3J_{2,3}$ = 6.9 Hz, 3H,

H-2*), 2.90 (m_c, 1H, H-3), 4.68 (s, 1H, –NH), 4.78–4.82 (m, 1H, H-10), 4.82–4.88 (m, 1H, H-15), 5.32 (d, $^3J_{NH,15}$ = 3.3 Hz, 1H, –NH), 6.29 (d, $^3J_{21,22}$ = 7.6 Hz, 1H, H-21), 6.37 (dd, $^3J_{8,7}$ = 8.2 Hz, $^4J_{8,6}$ = 1.0 Hz, 1H, H-8), 6.71 (m_c, 1H, H-6), 6.91 (m_c, 1H, H-7), 7.08–7.35 (m, 13H, H-5, H-12, H-13, H-14, H-17, H-18, H-19, H-22, H-23), 7.44 (m_c, 2H, H-26, H-27), 7.74–7.79 (m, 1H, H-25**), 7.84–7.89 (m, 1H, H-28**) ppm.

^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = 22.4 (C-1*), 22.7 (C-2*), 27.5 (C-3), 64.0 (C-15), 64.1 (C-10), 107.1 (C-21), 112.7 (C-8), 118.2 (C-6**), 118.2 (C-23**), 120.0 (C-25****), 124.1 (C-29), 125.1 (C-5***), 125.1 (C-26***), 125.9 (C-27***), 126.4 (C-Ar), 126.6 (C-7), 127.3 (C-12, C-17), 127.9 (C-Ar), 128.8 (C-Ar), 128.9 (C-28****), 133.4 (C-4), 134.3 (C-24), 139.7 (C-Ar_q), 140.1 (C-Ar_q), 142.0 (C-Ar_q), 143.6 (C-9) ppm.

2 x C-Ar konnte, aufgrund von Überlappung der ^{13}C-Signale, nicht detektiert werden. Integration der ^{13}C-Signale deuten dabei auf die Signale δ = 127.3 ppm und δ = 128.9 ppm hin.

HRMS (APCI) für $C_{33}H_{33}N_2^+$ [$(M+H)^+$] berechnet: 457.6405, gefunden: 457.2641.

IR (ATR): $\tilde{\upsilon}$ = 3401 (w), 3026 (w), 2957 (w), 2865 (w), 2318 (w), 2195 (w), 2107 (w), 1879 (w), 1578 (m), 1503 (m), 1449 (m), 1405 (m), 1342 (w), 1272 (w), 1114 (w), 1073 (w), 1026 (w), 845 (w), 745 (s), 698 (s) cm^{-1}.

Smp.: T = 71 °C.

Drehwert: $[\alpha]_D^{20}$ = –12.6 (c = 0.3, EtOH).

Anhang

7 Abkürzungsverzeichnis

δ	Chemische Verschiebung
Å	Angström
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
AGG	Abgangsgruppe
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphären Druck
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
ax	axial
Bn	Benzyl
br	breit
bzw.	beziehungsweise
COSY	Korrelationsspektroskopie
Cy	Cyclohexyl
d	duplett
dba	Dibenzylidenaceton
DC	Dünnschichtchromatographie
DEPT	*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*
dest.	destilliert
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIBAl-H	Di-*iso*-butylaluminiumhydrid
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	*N*,*N*-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d.r.	Diastereomerenverhältnis
E^+	Elektrophil
EI	Elektronenstoßionisation
ee	Enantiomerenüberschuss
e.r.	Enantiomerenverhältnis
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Essigsäureethylester
Et_3N	Triethylamin
FT	Fourier-Transformation
g	Gramm
GC	Gaschromatographie

GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
ges.	gesättigt
h	Stunde
H^+	Proton
H^-	Hydrid
H_2	Diwasserstoff
HMBC	*Heteronuclear Multiple-Bond Correlation*
HMQC	*Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation*
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
HWE	*Horner-Wadsworth-Emmons*
Hz	Hertz
i	*iso*
IAd	1,3-bis(Adamantyl)-imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(mesityl)-imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diipropylphenyl)-imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
J	Kopplungskonstante
kat.	katalystisch
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
konz.	konzentriert
L	Ligand
M	Molar
m	Multiplett
m_c	Zentrosymmetrisches Multiplett
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
Mes	Mesityl
min	Minute
mL	Milliliter
mol	Mol
Ms	Methansulfonyl
MS	Molekularsieb
n.b.	Nicht bestimmt
n-BuLi	*n*-Butyllithium

NHC	*N*-Heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NOESY	*Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange*
Np	Naphyl
Ph	Phenyl
PMHS	Polymethylhydrosiloxan
ppm	*Parts per million*
Pr	Propyl
q	Quartett
quart.	quartär
quant.	quantitativ
R	Organischer Rest
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, stark oder Sekunde
Sdp.	Siedepunkt
SIMes	1,3-bis(Mesityl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
SIPr	1,3-bis(2,6-diipropylphenyl)-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
Smp.	Schmelzpunkt
stöch.	stöchiometrisch
T	Temperatur
t	Triplett
tert-	Tertiär
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBS	*tert-Butyldimethylsilyl*
TBDPS	*tert-Butyldiphenylsilyl*
Tf	Triflyl
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Tri-*iso*-propylsilyl
Ts	Toluolsulfonyl
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
Vol%	Volumenprozent
vs.	versus
w	schwach
wässr.	wässrig

8 Literatur

[1] L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *Synthesis* **2020**, *52*, 2483–2496.

[2] A. de Meijere, S. Bräse, M. Oestreich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions and More*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**.

[3] M. Schlosser, *Organometallics in synthesis*. *Third manual,Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne, Switzerland*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2013**.

[4] a) R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 1807–1811; b) J. A. Gladysz, R. B. Bedford, M. Fujita, F. P. Gabbaï, K. I. Goldberg, P. L. Holland, J. L. Kiplinger, M. J. Krische, J. Louie, C. C. Lu, J. R. Norton, M. A. Petrukhina, T. Ren, S. S. Stahl, T. D. Tilley, C. E. Webster, M. C. White, G. T. Whiteker, *Organometallics* **2014**, *33*, 1505–1527.

[5] J. F. Teichert (Ed.) *Homogeneous Hydrogenation with Non-Precious Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2020**.

[6] J. G. de Vries, C. J. Elsevier, *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

[7] a) W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998; b) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.

[8] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry*. *Theory and practice / Paul T. Anastas, John C. Warner*, Oxford University Press, Oxford, **1998**.

[9] a) R. A. Sheldon, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437–1451; b) R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* **2008**, 3352–3365; c) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 259–281.

[10] D. J. C. Constable, P. J. Dunn, J. D. Hayler, G. R. Humphrey, J. J. L. Leazer, R. J. Linderman, K. Lorenz, J. Manley, B. A. Pearlman, A. Wells, A. Zaks, T. Y. Zhang, *Green Chem* **2007**, *9*, 411–420.

[11] F. Fischer, H. Tropsch, *Ber. dtsch. Chem. Ges. B* **1923**, *56B*, 2428–2443.

[12] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 117–130; b) C. K. Rofer-DePoorter, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 447–474.

[13] O. Roelen, DE849548C, **1938**.

[14] a) B. Breit, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 264–275; b) B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1–36.

[15] a) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. *A comprehensive handbook in four volumes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2017**; b) A. Behr, P. Neubert, *Applied Homogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**; c) H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

[16] a) L. A. Schwartz, M. J. Krische, *Isr. J. Chem.* **2018**, *58*, 45–51; b) A. Hassan, M. J. Krische, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, *15*, 1236–1242; c) H. Iida, M. J. Krische in *Topics in Current Chemistry*, *Vol. 279* (Eds.: M. J. Krische, B. Breit), Springer, Berlin, **2007**, pp.

77–104; d) M.-Y. Ngai, J.-R. Kong, M. J. Krische, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1063–1072; e) H.-Y. Jang, M. J. Krische, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 653–661.

[17] J.-R. Kong, M.-Y. Ngai, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 718–719.

[18] a) R. Y. Liu, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 1229–1243; b) J. Mohr, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12148–12149; c) M. T. Pirnot, Y.-M. Wang, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 48–57; d) Z. Sorádová, R. Šebesta, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2581–2588.

[19] a) Y. Miki, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 10830–10834; b) S. Zhu, N. Niljianskul, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15746–15749; c) Y. Miki, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1498–1501; d) Y. Yang, I. B. Perry, G. Lu, P. Liu, S. L. Buchwald, *Science* **2016**, *353*, 144–150; e) S.-L. Shi, Z. L. Wong, S. L. Buchwald, *Nature* **2016**, *532*, 353–356; f) J. S. Bandar, E. Ascic, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5821–5824.

[20] a) A. Suess, G. Lalic, *Synlett* **2016**, *27*, 1165–1174; b) T. Fujihara, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 1699.

[21] a) A. J. Jordan, G. Lalic, J. P. Sadighi, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 8318–8372; b) C. Deutsch, N. Krause, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2916–2927; c) S. Rendler, M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 498–504.

[22] T. Hiyama, M. Oestreich, *Organosilicon Chemistry*. *Novel Approaches and Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.

[23] H. Brunner, W. Miehling, *J. Organom. Chem.* **1984**, *275*, c17-c21.

[24] a) B. Lipshutz, C. Ung, S. Sengupta, *Synlett* **1989**, *1989*, 64–66; b) B. H. Lipshutz, P. Papa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4580–4582; c) L. T. Leung, S. K. Leung, P. Chiu, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5249–5252.

[25] a) A. J. Chalk, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5852–5854; b) J. Halpern, *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 398–403; c) G. V. Goeden, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7354–7355.

[26] a) M. Oestreich, *Synlett* **2007**, *11*, 1629–1643; b) S. Rendler, O. Plefka, B. Karatas, G. Auer, R. Fröhlich, C. Mück-Lichtenfeld, S. Grimme, M. Oestreich, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11512–11528; c) T. Gathy, D. Peeters, T. Leyssens, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3943–3950; d) T. Vergote, F. Nahra, A. Merschaert, O. Riant, D. Peeters, T. Leyssens, *Organometallics* **2014**, *33*, 1953–1963.

[27] a) N. Niljianskul, S. Zhu, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1638–1641; b) M. W. Gribble, M. T. Pirnot, J. S. Bandar, R. Y. Liu, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2192–2195.

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

[29] a) M. Calvin, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 1181; b) M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2230–2234.

[30] N. P. Mankad, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, *23*, 3369–3371.

[31] a) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686; b) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; c) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.

[32] G. Xu, H. Zhao, B. Fu, A. Cang, G. Zhang, Q. Zhang, T. Xiong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13130–13134.

[33] a) A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079–4124; b) C. W. Hamilton, R. T. Baker, A. Staubitz, I. Manners, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 279–293.

[34] G. C. Fortman, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3966–3972.

[35] D. J. Nelson, S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *353*, 278–294.

[36] E. Korytiaková, N. O. Thiel, F. Pape, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 732–735.

[37] a) S. Budagumpi, R. S. Keri, G. Achar, K. N. Brinda, *Adv. Synth. Catal.* **2020**, *362*, 970–997; b) X. Yong, R. Thurston, C.-Y. Ho, *Synthesis* **2019**, *51*, 2058–2080; c) A. A. Danopoulos, T. Simler, P. Braunstein, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 3730–3961; d) F. Nahra, A. Gómez-Herrera, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 628–631; e) F. Lazreg, F. Nahra, C. S. Cazin, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *293-294*, 48–79; f) J. D. Egbert, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 912; g) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561–3598.

[38] T. Kaicharla, B. M. Zimmermann, M. Oestreich, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13410–13413.

[39] H. Bao, B. Zhou, H. Jin, Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 3579–3589.

[40] H. Cao, T. Chen, Y. Zhou, D. Han, S.-F. Yin, L.-B. Han, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 765–769.

[41] M. R. Uehling, R. P. Rucker, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8799–8803.

[42] a) Für Beispiele zu metallfreien Hydrofunktionalisierungen siehe: W. Chen, J. C. L. Walker, M. Oestreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 1135–1140; b) W. Chen, Oestreich, Martin, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 4531–4534.

[43] T. Olpp, R. Brückner, *Synthesis* **2004**, 2135–2152.

[44] M. Das, T. Kaicharla, J. F. Teichert, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4926–4929.

[45] M. Mailig, A. Hazra, M. K. Armstrong, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6969–6977.

[46] J. Wang, I. Chataigner, *Stereoselective Alkene Synthesis*, Springer, Heidelberg, **2012**.

[47] H. Lindlar, *Helv. Chim. Acta* **1952**, *35*, 446–450.

[48] a) D. M. Sharma, B. Punji, *Chem. Asian J.* **2020**, *15*, 690–708; b) C. Oger, L. Balas, T. Durand, J.-M. Galano, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1313–1350; c) M. Crespo-Quesada, F.

Cárdenas-Lizana, A.-L. Dessimoz, L. Kiwi-Minsker, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1773–1786; d) Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A.* **2001**, *173*, 185–221.

[49] a) J. F. Daeuble, C. McGettigan, J. M. Stryker, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2397–2400; b) K. Semba, T. Fujihara, T. Xu, J. Terao, Y. Tsuji, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 1542–1550; c) A. M. Whittaker, G. Lalic, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1112–1115; d) N. Cox, H. Dang, A. M. Whittaker, G. Lalic, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 4219–4231.

[50] K. Semba, R. Kameyama, Y. Nakao, *Synlett* **2015**, *26*, 318–322.

[51] F. Pape, N. O. Thiel, J. F. Teichert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15934–15938.

[52] F. Pape, J. F. Teichert, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4206–4229.

[53] T. Wakamatsu, K. Nagao, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Organometallics* **2016**, *35*, 1354–1357.

[54] N. O. Thiel, S. Kemper, J. F. Teichert, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 5023–5028.

[55] K. Semba, R. Kameyama, Y. Nakao, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 213–216.

[56] Umkehrung der Prioritäten aufgrund der IUPAC-Regeln.

[57] Felix Pape, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2018**.

[58] S. Kopf, F. Bourriquen, W. Li, H. Neumann, K. Junge, M. Beller, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 6634–6718.

[59] a) W. D. Jones, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 140–146; b) E. M. Simmons, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3066–3072; c) T. Giagou, M. P. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10616–10628; d) J. Atzrodt, V. Derdau, T. Fey, J. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7744–7765; e) S. J. Meek, C. L. Pitman, A. J. M. Miller, *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 275–286.

[60] a) J. Atzrodt, V. Derdau, W. J. Kerr, M. Reid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1758–1784; b) J. S. Dickschat, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4872–4882.

[61] a) J. F. Liu, S. L. Harbeson, C. L. Brummel, R. Tung, R. Silverman, D. Doller, *Annu. Rep. Med. Chem.* **2017**, *50*, 519–542; b) T. G. Gant, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 3595–3611; c) N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 2529–2591; d) C. S. Elmore, *Annu. Rep. Med. Chem.* **2009**, *44*, 515-534; e) S. L. Harbeson, R. D. Tung in *Annual Reports in Medicinal Chemistry*, Academic, Oxford, **2011**, pp. 403–417.

[62] https://www.sigmaaldrich.com/DE/de/product/aldrich/361860, aufgerufen 10.06.2022.

[63] https://www.deutero.de/en/nmr-loesungsmittel/lithium-aluminium-deuteride, aufgerufen 10.06.2022.

[64] P. Andersson, I. Munslow, *Modern Reduction Methods*, Wiley-VCH; Chichester, Weinheim, **2008**.

[65] a) C. A. Brown, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1003–1005; b) H. C. Brown, C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1005–1006; c) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J.*

Org. Chem. **1973**, *38*, 2226–2230; d) C. A. Brown, V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 553–554.

[66] S. G. Davies, A. M. Fletcher, P. M. Roberts, J. E. Thomson, C. M. Zammit, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7037–7039.

[67] T. N. T. Nguyen, N. O. Thiel, F. Pape, J. F. Teichert, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2455–2458.

[68] T. Jiang, K. Huynh, T. Livinghouse, *Synlett* **2013**, *24*, 193–196.

[69] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467–4470.

[70] S. W. Benson, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 502.

[71] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, Hoboken, **2006**.

[72] F. Pape, J. Teichert, *Synthesis* **2017**, *49*, 2470–2482.

[73] C. S. Donald, T. A. Moss, G. M. Noonan, B. Roberts, E. C. Durham, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3305–3307.

[74] A. Modak, D. Maiti, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 21–35.

[75] a) X. Liu, B. Li, Q. Liu, *Synthesis* **2019**, *51*, 1293–1310; b) M. Hassam, A. Taher, G. E. Arnott, I. R. Green, W. A. L. van Otterlo, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 5462–5569; c) A. J. Hubert, H. Reimlinger, *Synthesis* **1969**, 97–112.

[76] a) K. D. Reichl, N. L. Dunn, N. J. Fastuca, A. T. Radosevich, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5292–5295; b) D. Grassi, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13642–13646; c) J. J. van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877–6882.

[77] a) C. Chatgilialoglu, A. Studer (Eds.) *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**; b) D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 317–323; c) M. Newcomb, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1151–1176.

[78] J. Dong, Z. Yan, Y. Shi, X. Hu, Z. Ding, W. Zhao, J. Song, W. Huang, *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 794.

[79] a) A. G. Ibragimov, L. O. Khafizova, G. N. Gil'fanova, U. M. Dzhemilev, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 2255–2260; b) F. Zhang, X. Gu, Y. Guo, R. I. Kaiser, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 3284–3290.

[80] a) Nach dem Erscheinen unserer Arbeit wurden weitere Studien zur selektiven Herstellung von Deuterierungsmustern basierend auf Kupferhydridchemie veröffentlicht: S. E. Sloane, A. Reyes, Z. P. Vang, L. Li, K. T. Behlow, J. R. Clark, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 9139–9144; b) Z. P. Vang, A. Reyes, R. E. Sonstrom, M. S. Holdren, S. E. Sloane, I. Y. Alansari, J. L. Neill, B. H. Pate, J. R. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7707–7718; c) A. Reyes, E. R. Torres, Z. P. Vang, J. R. Clark, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202104340.

[81] a) A. Harada, Y. Makida, T. Sato, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13932–13939; b) Y. Yasuda, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10816–10820.

[82] S. Zhu, N. Niljianskul, S. L. Buchwald, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 144–150.

[83] a) Y. Shido, M. Yoshida, M. Tanabe, H. Ohmiya, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18573–18576; b) K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4954–4958; c) K. Hojoh, Y. Shido, K. Nagao, S. Mori, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6519–6533; d) K. Hojoh, Y. Shido, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 632–635; e) H. Ohmiya, M. Sawamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 197–203.

[84] U. Kazmaier, *Transition Metal Catalyzed Enantioselective Allylic Substitution in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, London, **2012**.

[85] a) S. R. Harutyunyan, T. den Hartog, K. Geurts, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2824–2852; b) A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796–2823.

[86] J. Lüthy, J. Rétey, D. Arigoni, *Nature* **1969**, *221*, 1213–1215.

[87] K. Mislow, P. Bickart, *Isr. J. Chem.* **1976**, *15*, 1–6.

[88] a) G. Uccello-Barretta, F. Balzano, *Topics in current chemistry* **2013**, *341*, 69–131; b) T. R. Hoye, C. S. Jeffrey, F. Shao, *Nat. Protoc.* **2007**, *2*, 2451–2458; c) D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441–1457.

[89] a) J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543–2549; b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512–519.

[90] S. Xu, A. Oda, E.-I. Negishi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16060–16064.

[91] X. Deng, Y. Dang, Z.-X. Wang, X. Wang, *Organometallics* **2016**, *35*, 1923–1930.

[92] a) K. Ghosh, S. Das, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 965–982; b) T. F. Schneider, J. Kaschel, D. B. Werz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5504–5523.

[93] Y. Yang, S.-L. Shi, D. Niu, P. Liu, S. L. Buchwald, *Science* **2015**, *349*, 62–66.

[94] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.

[95] W. Strohmeier, F.-J. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.

[96] a) S. P. Nolan (Ed.) *N-heterocyclic carbenes*. *Effective tools for organometallic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**; b) M. Süssner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, 5417–5419; c) M. Süssner, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6885–6888; d) I. Fernández, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2012**, *31*, 1155–1160; e) R. Credendino, L. Falivene, L. Cavallo, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8127–8135.

[97] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766.

[98] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.

[99] Niklas O. Thiel, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2018**.

[100] Birte M. Zimmermann, *Dissertation*, Technische Universität Berlin, **2022**.

[101] https://www.tcichemicals.com/DE/de/search/?text=173035-10-4, aufgerufen 13.06.2022.

[102] Die Daten wurden nach der Methode des "Gleitenden Mittelwert" über ein 10 min Fenster geglättet.

[103] a) W. Kośnik, D. Lichosyt, M. Śnieżek, A. Janaszkiewicz, K. Woźniak, M. Malińska, B. Trzaskowski, A. Kajetanowicz, K. Grela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201472; b) M. Jawiczuk, A. Marczyk, B. Trzaskowski, *Catalysts* **2020**, *10*, 887.

[104] a) S. Shambayati, S. L. Schreiber, J. F. Blake, S. G. Wierschke, W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 697–703; b) F. Weinhold, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5762–5767.

[105] D. A. Evans, B. D. Allison, M. G. Yang, C. E. Masse, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10840–10852.

[106] Q. Wang, J.-F. Jia, C.-H. Guo, H.-S. Wu, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *748*, 84–88.

[107] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, *J. Chem. Soc.* **1928**, 3193–3197.

[108] M. O. Manukyan, K. S. Barseghyan, A. V. Babakhanyan, A. A. Shahkhatuni, A. K. Gyulnazaryan, *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 1798–1800.

[109] a) H. Wiechell, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 337–344; b) P. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 319–323; c) W. P. Buttenberg, *Liebigs Ann. Chem.* **1894**, *279*, 324–337; d) E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3769–3772.

[110] a) A. Wurtz, *Ann. Chim. Phys.* **1855**, 275–312; b) A. Wurtz, *Ann. Chem. Pharm.* **1855**, 364–375.

[111] Es wird angenommen, dass es sich in diesem Fall um Rotamere handelt, da durch GC-Analyse nur ein Signal detektiert werden konnte. Dies wäre für E/Z-Isomere ungewöhnlich.

[112] M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4108–4111.

[113] M. Newcomb in *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials* (Eds.: C. Chatgilialoglu, A. Studer), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2012**.

[114] T. Lindel, N. Marsch, S. K. Adla, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *309*, 67–129.

[115] a) J. M. Schkeryantz, J. C. G. Woo, P. Siliphaivanh, K. M. Depew, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11964–11975; b) J. Ruchti, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16756–16759; c) J. M. Müller, C. B. W. Stark, *Angew. Chem. Int. Ed.*

2016, *55*, 4798–4802; d) M. Sun, J.-F. Chen, S. Chen, C. Li, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 1278–1282; e) Y.-C. Hu, D.-W. Ji, C.-Y. Zhao, H. Zheng, Q.-A. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 5438–5442.

[116] a) R. M. Williams, E. M. Stocking, J. F. Sanz-Cervera, *Top. Curr. Chem.* **2000**, 97–173; b) S.-M. Li, *Nat. Prod. Rep.* **2010**, *27*, 57–78; c) M. E. Tanner, *Nat. Prod. Rep.* **2015**, *32*, 88–101.

[117] a) V. Bhat, E. R. Welin, X. Guo, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4528–4561; b) X. Zhang, C.-H. Tan, *Chem* **2021**, *7*, 1451–1486.

[118] B. Grant, C. Djerassi, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 968–970.

[119] N. Suzuki, D. Y. Kondakov, M. Kageyama, M. Kotora, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4519–4540.

[120] a) A. Schmidt, A. R. Nödling, G. Hilt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 801–804; b) F. Weber, A. Schmidt, P. Röse, M. Fischer, O. Burghaus, G. Hilt, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2952–2955.

[121] a) Y. Wu, X. Huo, W. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 4895–4916; b) U. B. Kim, J. Da Jung, H. J. Jeon, K. Rathwell, S.-G. Lee, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13382–13433.

[122] a) A. Vasseur, J. Bruffaerts, I. Marek, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 209–219; b) E. Larionov, H. Li, C. Mazet, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 9816–9826.

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

[124] a) R. Takeuchi, N. Shiga, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 265–268; b) R. Takeuchi, N. Ue, K. Tanabe, K. Yamashita, N. Shiga, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9525–9534; c) R. Takeuchi, *Synlett* **2002**, 1954–1965.

[125] a) G. Cassani, P. Massardo, P. Piccardi, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 633–634; b) G. Cassani, P. Massardo, P. Piccardi, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3497–3498; c) J. H. Smitrovich, K. A. Woerpel, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12998–12999; d) Smitrovich, Woerpel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1601–1614; e) M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13152–13153; f) J.-B. Langlois, A. Alexakis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1877–1881; g) T. Narumi, T. Kobayakawa, H. Aikawa, S. Seike, H. Tamamura, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4490–4493.

[126] das (R)-Enantiomer reagiert dementsprechend anaolg zum hier gezeigten Mechanismus.

[127] V. Belot, D. Farran, M. Jean, M. Albalat, N. Vanthuyne, C. Roussel, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10188–10200.

[128] E. M. Carreira, *Classics in stereoselective synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, **2009**.

[129] M. Jeganmohan, S. Bhuvaneswari, C.-H. Cheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 391–394.

[130] N. M. Boughdady, K. R. Chynoweth, D. G. Hewitt, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 767.

[131] a) M. S. Sherburn, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1961–1970; b) H. Hopf, M. S. Sherburn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2298–2338.

[132] S. P. Thomas, R. M. French, V. Jheengut, V. K. Aggarwal, *Chem. Rec.* **2009**, *9*, 24–39.

[133] a) S. Balieu, G. E. Hallett, M. Burns, T. Bootwicha, J. Studley, V. K. Aggarwal, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4398–4403; b) M. Burns, S. Essafi, J. R. Bame, S. P. Bull, M. P. Webster, S. Balieu, J. W. Dale, C. P. Butts, J. N. Harvey, V. K. Aggarwal, *Nature* **2014**, *513*, 183–188.

[134] a) J. W. Lehmann, D. J. Blair, M. D. Burke, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 115; b) B. ter Horst, B. L. Feringa, A. J. Minnaard, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2535–2547.

[135] B. M. Zimmermann, T. T. Ngoc, D.-I. Tzaras, T. Kaicharla, J. F. Teichert, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 16865–16873.

[136] a) F. Pape, L. T. Brechmann, J. F. Teichert, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 985–988; b) N. O. Thiel, J. F. Teichert, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 10660–10666.

[137] G.-H. Wang, H.-Y. Bin, M. Sun, S.-W. Chen, J.-H. Liu, C.-M. Zhong, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 2175–2179.

[138] B. Y. Park, T. Lim, M. S. Han, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6891–6894.

[139] J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486–2528.

[140] A. Börner, *Phosphorous ligands in asymmetric catalysis*. *Synthesis and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

[141] a) P. Czerwiński, M. Michalak, *Synthesis* **2019**, *51*, 1689–1714; b) H. V. Huynh, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9457–9492; c) F. Wang, L. Liu, W. Wang, S. Li, M. Shi, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 804–853; d) L. Benhamou, E. Chardon, G. Lavigne, S. Bellemin-Laponnaz, V. César, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2705–2733.

[142] S. Würtz, C. Lohre, R. Fröhlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344–8345.

[143] 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, H. H. Lackey, B. A. Ondrusek, D. T. McQuade, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2410–2413; c) J. Park, D. McQuade, *Synthesis* **2012**, *44*, 1485–1490.

[144] D. Katayev, Y.-X. Jia, A. K. Sharma, D. Banerjee, C. Besnard, R. B. Sunoj, E. P. Kündig, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11916–11927.

[145] aus dem Bestand der Arbeitsgruppe Blechert.

[146] P. Queval, C. Jahier, M. Rouen, I. Artur, J.-C. Legeay, L. Falivene, L. Toupet, C. Crévisy, L. Cavallo, O. Baslé, M. Mauduit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 14103–14107.

[147] Y. Ma, C. Song, C. Ma, Z. Sun, Q. Chai, M. B. Andrus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5871–5874.

[148] C. Jahier-Diallo, M. S. T. Morin, P. Queval, M. Rouen, I. Artur, P. Querard, L. Toupet, C. Crévisy, O. Baslé, M. Mauduit, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 993–997.

[149] H. Clavier, L. Coutable, L. Toupet, J.-C. Guillemin, M. Mauduit, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5237–5254.

[150] K. Takatsu, R. Shintani, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5548–5552.

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

[152] D. Rix, S. Labat, L. Toupet, C. Crévisy, M. Mauduit, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1989–1999.

[153] S. Tiede, A. Berger, D. Schlesiger, D. Rost, A. Lühl, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3972–3975.

[154] T. W. Funk, J. M. Berlin, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840–1846.

[155] N. A. Thadani, R. Ntaganda, M. M. Beshai, WO2010003226A1, **2010**.

[156] a) P. A. Forero-Cortés, A. M. Haydl, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1478–1483; b) M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir, *J. Organom. Chem.* **2018**, *861*, 17–104; c) P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649.

[157] a) A. S. Guram, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7901–7902; b) F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.

[158] X. Luan, R. Mariz, C. Robert, M. Gatti, S. Blumentritt, A. Linden, R. Dorta, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5569–5572.

[159] D. Asgari, *Bachelorarbeit*, TU Berlin, Berlin, **2019**.

[160] G. Bertrand, *Master Project Report*, TU Berlin, Berlin, **2020**.

[161] N. Friese, *Bachelorarbeit*, TU Berlin, Berlin, **2020**.

[162] Für das entsprechende (R,R)-Enantiomer, siehe: T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.

[163] S. Kehrli, D. Martin, D. Rix, M. Mauduit, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9890–9904.

[164] V. Lillo, A. Prieto, A. Bonet, M. M. Díaz-Requejo, J. Ramírez, P. J. Pérez, E. Fernández, *Organometallics* **2009**, *28*, 659–662.

[165] a) A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1949**, *45*, 179; b) A. D. Walsh, *Nature* **1947**, *159*, 165.

[166] A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 809–826.

[167] Z. Li, L. Zhang, M. Nishiura, G. Luo, Y. Luo, Z. Hou, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 11685–11692.

[168] J. Loup, D. Zell, J. C. A. Oliveira, H. Keil, D. Stalke, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14197–14201.

[169] M. K. Brown, T. L. May, C. A. Baxter, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1097–1100.

[170] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.

[171] Für das entsprechende Chloridsalz siehe: A. K. Simlandy, M.-Y. Lyu, M. K. Brown, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 12815–12820.

[172] S. R. Harutyunyan, F. López, W. R. Browne, A. Correa, D. Peña, R. Badorrey, A. Meetsma, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9103–9118.

[173] a) T. Satyanarayana, S. Abraham, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 456–494; b) D. G. Blackmond, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 402–411; c) C. Girard, H. B. Kagan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2922–2959.

[174] D. Guillaneux, S.-H. Zhao, O. Samuel, D. Rainford, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9430–9439.

[175] P. M. Holstein, J. J. Holstein, E. C. Escudero-Adán, O. Baudoin, A. M. Echavarren, *Tetrahedron: Asymmetry* **2017**, *28*, 1321–1329.

[176] Amanda Barboza, *Forschungspraktikum*, Technische Universität Berlin, Berlin, **2021**.

[177] a) M. S. Sigman, K. C. Harper, E. N. Bess, A. Milo, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1292–1301; b) J.-Y. Guo, Y. Minko, C. B. Santiago, M. S. Sigman, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 4144–4151.

[178] a) W. L. Williams, L. Zeng, T. Gensch, M. S. Sigman, A. G. Doyle, E. V. Anslyn, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 1622–1637; b) J. M. Crawford, C. Kingston, F. D. Toste, M. S. Sigman, *Acc. Chem. Res.* **2021**; c) S. G. Robinson, M. S. Sigman, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 289–299; d) J. P. Reid, M. S. Sigman, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 290–305; e) C. B. Santiago, J.-Y. Guo, M. S. Sigman, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 2398–2412.

[179] Teilweise übernommen aus: Hendrik F. T. Klare, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2011.

[180] D. Seebach, R. Imwinkelried, G. Stucky, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 448–464.

[181] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.

[182] 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.

[183] S. Leuthäusser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465–5481.

[184] a) A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534; b) *Org. Synth.* **2010**, *87*,

77; c) O. Santoro, A. Collado, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483–10485.

[185] T. N. T. Nguyen, N. O. Thiel, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11686–11689.

[186] G. Sabitha, P. Gopal, J. S. Yadav, *Tetrahedron: Asymmetry* **2009**, *20*, 1493–1499.

[187] A. Srikrishna, P. Praveen Kumar, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 8189–8195.

[188] B. M. Zimmermann, S. C. K. Kobosil, J. F. Teichert, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2293–2296.

[189] Y. Wang, Z. Shao, K. Zhang, Q. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15143–15147.

[190] A. D. Worthy, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14757–14759.

[191] M. Takimoto, Z. Hou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11439–11445.

[192] A. B. Charette, C. Molinaro, C. Brochu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12168–12175.

[193] N. Kishali, M. F. Polat, R. Altundas, Y. Kara, *Helv. Chim. Acta* **2008**, *91*, 67–72.

[194] A. M. Whittaker, R. P. Rucker, G. Lalic, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3216–3218.

[195] J. M. Schomaker, V. R. Pulgam, B. Borhan, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13600–13601.

[196] J. Lu, J. Ma, X. Xie, B. Chen, X. She, X. Pan, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 1066–1073.

[197] M. Bernasconi, V. Ramella, P. Tosatti, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2440–2444.

[198] S. Pal, F. Lucarini, A. Ruggi, A. F. M. Kilbinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3181–3185.

[199] Y. Six, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1157–1171.

[200] R. A. Earl, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4786–4800.

[201] C. L. Peck, J. Nekvinda, W. L. Santos, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 10313–10316.

[202] A. Nishimura, E. Tamai, M. Ohashi, S. Ogoshi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6613–6617.

[203] Y. Kawasaki, Y. Ishikawa, K. Igawa, K. Tomooka, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20712–20715.

[204] K. Nacro, M. Baltas, L. Gorrichon, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14013–14030.

[205] F. Kleinbeck, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9178–9179.

[206] P. Matouš, M. Kadaník, M. Timorácký, J. Kuneš, J. Maříková, A. Růžička, P. Kočovský, M. Pour, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 3356–3367.

[207] H. Sommer, J. Y. Hamilton, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6161–6165.

[208] A. Hamze, O. Provot, J.-D. Brion, M. Alami, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3868–3874.

[209] H. C. Brown, G. A. Molander, S. M. Singh, U. S. Racherla, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1577–1582.

[210] S. Suzuki, Y. Shibata, K. Tanaka, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *26*, 3698–3702.

[211] Y. Feng, J. Liu, Y. P. Carrasco, J. B. MacMillan, J. K. de Brabander, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7130–7142.

[212] J. A. Marshall, B. S. DeHoff, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 863–872.

[213] D. J. Jones, B. Purushothaman, S. Ji, A. B. Holmes, W. W. H. Wong, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 8066–8068.

[214] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3199–3202.

[215] A. M. Geyer, R. L. Gdula, E. S. Wiedner, M. J. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3800–3801.

[216] J. Kashanna, K. Nagaraju, K. C. Kumara Swamy, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 1576–1581.

[217] S. Tartaggia, O. de Lucchi, L. J. Gooßen, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 1431–1438.

[218] B.-X. Tang, F. Wang, J.-H. Li, Y.-X. Xie, M.-B. Zhang, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6294–6297.

[219] L. Melzig, A. Metzger, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2948–2956.

[220] L. Lv, L. Yu, Z. Qiu, C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 6466–6472.

[221] M. L. N. Rao, D. N. Jadhav, P. Dasgupta, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2048–2051.

[222] Z.-J. Fang, S.-C. Zheng, Z. Guo, J.-Y. Guo, B. Tan, X.-Y. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9528–9532.

[223] V. K. Chenniappan, R. J. Rahaim, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5090–5093.

[224] K. C. Nicolaou, D. E. Lizos, D. W. Kim, D. Schlawe, R. G. de Noronha, D. A. Longbottom, M. Rodriquez, M. Bucci, G. Cirino, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4460–4470.

[225] K. D. Collins, F. Glorius, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 597–601.

[226] M. R. Uehling, A. M. Suess, G. Lalic, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1424–1427.

[227] R. C. Clark, S. Y. Lee, D. L. Boger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12355–12369.

[228] H. Mansilla, D. Regás, *Synth. Comm.* **2006**, *36*, 2195–2201.

[229] T. Xu, C. W. Cheung, X. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4910–4914.

[230] M. Nagarjuna Reddy, K. C. Kumara Swamy, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 2013–2022.

[231] B. Xu, M. Lu, J. Kang, D. Wang, J. Brown, Z. Peng, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2841–2851.

[232] S. R. Kasibhatla, M. A. Biamonte, J. Shi, M. F. Boehm, WO2006105372A2.

[233] H. Zhao, Y. Wang, J. Sha, S. Sheng, M. Cai, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 7517–7523.

[234] S. Brownstein, *Can. J. Chem.* **1978**, *56*, 343–347.

[235] B. El-Asaad, B. Guicheret, E. Métay, I. Karamé, M. Lemaire, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *411*, 196–202.

[236] V. Paradiso, V. Bertolasi, C. Costabile, F. Grisi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 561–571.