

# Entwicklung regio- und enantioselektiver Transformationen an Alkenen mittels $\lambda^3$ -Iodan-Reagenzien bzw. chiraler Selen- $\pi$ -Säure-Katalysatoren

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen



im strukturierten Promotionsprogramm der Fakultät für Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Felix Krätzschar

aus Dresden

Göttingen, 2020











## **Mitglieder des Betreuungsausschusses:**

Prof. Dr. Alexander Breder,

Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg

Prof. Dr. Lutz Ackermann,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

## **Mitglieder der Prüfungskommission:**

### **Referent:**

Prof. Dr. Alexander Breder,

Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg

### **Koreferent:**

Prof. Dr. Lutz Ackermann,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

### **Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:**

Prof. Dr. Inke Siewert,

Institut für Anorganische Chemie, Universität Göttingen

Prof. Dr. Manuel Alcarazo,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Prof. Dr. Konrad Koszinowski,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Dr. Holm Frauendorf,

Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 26.03.2020





## Eidesstattliche Erklärung

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Felix Krätzschar, dass ich die beigefügte Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel genutzt habe. Alle wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Ich versichere außerdem, dass ich die beigefügte Dissertation nur in diesem und keinem anderen Promotionsverfahren eingereicht habe und, dass diesem Promotionsverfahren keine endgültig gescheiterten Promotionsverfahren vorausgegangen sind.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



*„Reden ist Silber, Schweigen ist Gold, Denken ist Dynamit“*

*-Günter Müller-*



## Danksagung

## Danksagung

Hiermit möchte ich allen Menschen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein größter Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Alexander Breder, der mir die Forschung an sehr spannenden Projekten ermöglichte und zudem für eine exzellente Betreuung sorgte. Des Weiteren möchte ich Herrn Prof. Dr. Lutz Ackermann für die Übernahme des Zweitgutachtens, die gute Betreuung und für die großzügige technische Unterstützung während der Arbeit danken.

Ein besonderer Dank gilt zudem meinen Kollegen Christian Depken, Katharina Rode, Stefan Ortgies, Rene Rieger, Poorva Ramadas, Sooyoung Park, Amit Dutta und Kilian Müller, die allesamt während der Entstehung dieser Arbeit für eine sehr angenehme, inspirierende und gute Arbeitsatmosphäre sorgten.

Zusätzlich möchte ich allen Angestellten der Analytikabteilungen und Werkstätten der Universitäten Göttingen und Regensburg, insbesondere Michael John und Holm Frauendorf für ihre exzellente Arbeit danken, insbesondere weil sie auch in schwierigen Situationen und bei komplexen Problemen immer mit Rat und Tat beiseite standen.

Letztendlich gilt ein ebenso großer Dank meinen Eltern Sabine Krätzschar und Andreas Krätzschar, meiner restlichen Familie, meiner Freundin Xiaobing Sun, sowie allen meinen anderen Freunden, die mich stets jenseits der Arbeit unterstützten und mir den nötigen Rückhalt gaben.

# Inhaltsverzeichnis

# Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis .....	XIV
1 Einleitung.....	2
2 Literatur und theoretischer Hintergrund.....	4
2.1 Oxidative Funktionalisierung von Alkenen.....	5
2.1.1 Metall-katalysierte Verfahren .....	5
2.1.2 Iod-katalysierte Verfahren .....	8
2.2 Selenkatalyse .....	11
2.2.1 LEWIS-Base-Katalyse .....	11
2.2.2 LEWIS-Säure-Katalyse.....	14
3 Zielsetzung.....	34
4 Diskussion .....	36
4.1 Carbocyclisierung.....	36
4.1.1 Konzept.....	36
4.1.2 Synthese der Startmaterialien 137.....	38
4.1.3 Carbozyklisierungsreaktion.....	43
4.2 Phosphatierung .....	48
4.2.1 Konzept.....	48
4.2.2 Synthese der Phosphate.....	50
4.2.3 Synthese der Alken-Substrate .....	53
4.2.4 Aerobe Phosphatierung.....	56
4.3 Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren.....	69
4.3.1 Synthese chiraler Diselenozine.....	69
4.3.2 Synthese neuer chiraler Alkoxyselelide.....	80
4.3.3 Aerobe enantioselektive Lactonisierung.....	96
4.3.4 Anpassungen an das Katalysatorsystem .....	105
5 Zusammenfassung und Ausblick.....	110
6 Experimenteller Teil.....	114
6.1 Allgemeine Bedingungen.....	114

## Inhaltsverzeichnis

6.1.1	Chemikalien.....	114
6.1.2	Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel.....	114
6.1.3	Ausbeute .....	114
6.1.4	Chromatographie.....	115
6.1.5	Spektroskopie und Spektrometrie.....	115
6.1.6	Schmelzpunkt .....	116
6.2	Carbocyclisierung.....	117
6.2.1	Allgemeine Vorschriften .....	117
6.2.2	Synthese von 1-(2-Bromphenyl)cycloalkenen.....	119
6.2.3	MIYAUURA-Borylierung.....	120
6.2.4	SUZUKI-Kupplung von Boronsäure(-estern) mit Arylbromiden.....	121
6.2.5	Carbocyclisierung.....	134
6.3	Phosphatierung.....	136
6.3.1	Allgemeine Vorschriften .....	136
6.3.2	Synthese der Dialkylphosphate.....	138
6.3.3	Synthese der Alkylsubstrate .....	143
6.3.4	Synthese der Allylphosphate.....	150
6.3.5	Synthese der Cupratsubstitutions-Produkte.....	156
6.4	Katalysatorsynthese.....	161
6.4.1	Diselenocin Katalysator.....	161
6.4.2	Synthese C <sub>1</sub> -symmetrischer Katalysatoren .....	170
6.4.3	Synthese C <sub>2</sub> -symmetrischer Katalysatoren .....	194
6.4.4	Enantioselektive Imidierung.....	204
6.4.5	Enantioselektive Lactonisierung.....	205
6.4.6	Synthese von Spiroseleniden .....	207
6.4.7	Photokatalysatoren.....	211
7	Literaturverzeichnis.....	214
8	Anhang .....	226
8.1	Carbocyclisierung.....	226
8.1.1	1-(2-Bromphenyl)cycloalkene .....	226

8.1.2	Boronsäuren.....	230
8.1.3	Suzuki-Kupplungen.....	232
8.1.4	Carbocyclisierung.....	257
8.2	Phosphatierung.....	260
8.2.1	Dialkylphosphate.....	260
8.2.2	Alken-Substrate.....	276
8.2.3	Allylphosphate.....	290
8.2.4	Cupratadditionsprodukte.....	310
8.3	Katalysatorsynthese.....	318
8.3.1	Diselenocinkatalysator.....	318
8.3.2	C <sub>1</sub> -symmetrische Katalysatoren.....	343
8.3.3	C <sub>2</sub> -symmetrische Katalysatoren.....	384
8.3.4	Synthese von Spiroindanen.....	399
8.3.5	Photokatalysatoren.....	404
8.3.6	Imidierung.....	407
8.3.7	Laconisierung.....	409

## Abkürzungsverzeichnis

## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeine Abkürzungen

Äq.	Äquivalente
ATP	Adenosintriphosphat
ATR	attenuated total reflection - abgeschwächte Totalreflexion
Bu	butyl-
Cy	cyclohexyl-
d	Doublet
<i>dr</i>	<i>diastereomeric ratio</i> – Diastereomerenverhältnis
DC	Dünnschichtchromatographie
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i> – Enantiomerenüberschuss
<i>er</i>	<i>enantiomeric ratio</i> – Enantiomerenverhältnis
<i>es</i>	<i>enantiospecificity</i> – Enantiospezifität
EDG	<i>electron donating group</i> – elektronenschiebende Gruppe
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
EWG	<i>electron withdrawing group</i> – elektronenziehende Gruppe
FT	Fourier-Transformation
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
<i>gew.%</i>	Gewichtsprozent
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
Hex	hexyl-
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie



## Abkürzungsverzeichnis

HR	<i>high resolution</i> – hochauflösend
IR	Infrarot
LED	Leuchtdiode
LM	Lösungsmittel
Lsg.	Lösung
m	Multipllett
Me	methyl-
ment	(-)-menthyl-
MOM	methoxymethyl-
<i>mol%</i>	Stoffmengenprozent
MS	Massenspektrometrie
4 Å MS	Molekularsieb mit der Porengröße 4 Å
NMR	Kernresonanzspektroskopie
org.	organisch
pH	negativ dekadischer Logarithmus der Protonenkonzentration
pin	pinacolato-
<i>n</i> -Pr	<i>n</i> -propyl-
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -propyl-
ppm	parts per million - Millionstel
q	Quartett
quint	Quintett
<i>rac</i>	racemisches Gemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sex	Sextett

sept	Septet
SC	Säulenchromatographie
Smp.	Schmelzpunkt
SPS	<i>solvent purification system</i> - Lösungsmittelreinigungssystem
t	Triplet
TBS	<i>tert</i> -butyl-dimethylsilyl-
TES	triethylsilyl-
TMS	trimethylsilyl-
TIPS	tri- <i>iso</i> -propylsilyl-
Tol	tolyl-
trip	2,4,6-Tri- <i>iso</i> -propylphenyl-
UV	Ultraviolett
<i>vol. %</i>	Volumenprozent
<i>v/v</i>	Volumenverhältnis
wässr.	wässrig

## Chemikalien

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
CDCl <sub>3</sub>	<i>deutero</i> -Chloroform
CHCl <sub>3</sub>	Chloroform
COD	Cyclooctadien
DCM	Dichlormethan
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DMF	Dimethylformamid
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin

## Abkürzungsverzeichnis

EtOAc	Essigsäureethylester
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
HCl	Chlorwasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Kaliumcarbonat
KF	Kaliumfluorid
KO <i>t</i> -Bu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
KHSO <sub>4</sub>	Kaliumhydrogensulfat
[M] <sup>+</sup>	Molekülionenpeak
MeCN	Acetonitril
MeNO <sub>2</sub>	Nitromethan
NaCl	Natriumchlorid
NaHCO <sub>3</sub>	Natriumhydrogencarbonat
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Natriumsulfat
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Natriumthiosulfat
NFSI	<i>N</i> -Fluorsulfonsäurediimid
NH <sub>4</sub> Cl	Ammoniumchlorid
PE	Petrolether
PIFA	(Bis(trifluoracetoxy)iod)benzol
PhMe	Toluol
PMBSeCN	<i>para</i> -Methoxybenzylselenocyanat
P <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	Phosphor(V)oxid
<i>i</i> -PrOH	<i>iso</i> -Propanol

SiO <sub>2</sub>	Kieselgel
TAPT	2,4,6-Tri- <i>para</i> -anisylpyrilliumtetrafluorborat
TATP	,4,6-Tri- <i>para</i> -anisylpyrilliumtetraphenylborat
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	1,2-Bis(dimethylamino)ethan



# 1 Einleitung

Die Synthese biologisch aktiver organischer Kleinmoleküle ist eines der Hauptanwendungsgebiete der organischen Chemie. Ihre Verwendung erstreckt sich von Pharmazeutika, über Pflanzenschutzmittel bis hin zur Analyse von Enzymen in der biologischen Forschung. Die Totalsynthese solcher Verbindungen wird außerdem in der Strukturbestimmung angewandt. Dennoch erfolgt die Synthese komplizierter Moleküle nur selten. Dies liegt vor allem darin begründet, dass Synthesesequenzen, beispielsweise von Naturstoffen, häufig lang und mit geringen Ausbeuten verbunden sind.

Durch viele Entwicklungen und Verbesserungen synthetischer Methoden ändert sich diese Situation jedoch, was hier am Beispiel der Synthese von Strychnin verdeutlicht werden soll. Strychnin ist ein Naturstoff, der beispielsweise als Medikament und Pflanzenschutzmittel gebraucht sowie in der neurowissenschaftlichen Forschung als Glycin-Rezeptor Antagonist eingesetzt wird.<sup>[1]</sup> Die erste Totalsynthese des Moleküls, die von WOODWARD *et al.*<sup>[2]</sup> in den 1950er Jahren durchgeführte wurde und den damals neuesten Stand der Forschung darstellte, benötigte noch eine Sequenz von 26 Stufen, bei der nur eine Ausbeute von  $1.2 \cdot 10^{-6}\%$  der Theorie erzielt werden konnte. Eine kontinuierliche Entwicklung neuer Methodiken führte dazu, dass 40 Jahre später die Anzahl der Stufen in einer enantioselektiven Synthese von OVERMAN *et al.*, bereits auf 19 lineare Stufen reduziert werden konnte.<sup>[3]</sup> Weitere 20 Jahre später halbierte sich dieser Wert erneut und das Molekül kann nunmehr in nur noch 8 linearen Stufen aufgebaut werden.<sup>[4]</sup> Die Gesamtausbeute liegt insgesamt bei 3.2%, dem 2 millionenfachen des von WOODWARD *et al.* erzielten Wertes; ein für einen hoch komplizierten Naturstoff sensationeller Wert. Überträgt man diese Entwicklungen auf andere Zielmoleküle, wird deutlich, dass die synthetische Darstellung sogar kompliziertester Moleküle in der Zukunft immer schneller, effizienter und praktikabler durchgeführt werden kann. Damit einhergehend, erhöht sich die Zugänglichkeit von beliebigen Stoffen deutlich, was vielfältige Möglichkeiten, sowohl für die Wissenschaft als auch für kommerzielle Anwendungen bietet.

Ein wichtiger Forschungsbereich ist in diesem Zusammenhang, die direkte Aktivierung verfügbarer Rohstoffe, wie die oxidative Funktionalisierung von Alkenen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher Strategien entwickelt, um neue Funktionalisierungen zu ermöglichen und vorhandener Methoden bezüglich ihrer Enantioselektivität zu verbessern.



## 2 Literatur und theoretischer Hintergrund

Alkene stellen eine der am häufigsten anzutreffenden funktionellen Gruppen in der organischen Chemie dar. Sie sind nicht nur Erzeugnis industrieller Großprozesse, wie dem Steam-Cracking<sup>[6]</sup> oder dem SHOP-Prozess,<sup>[7]</sup> sondern auch das Produkt vieler häufig genutzter organo-synthetischer Reaktionen, wie der Aldol-, WITTIG-, oder Methathese-Reaktion.<sup>[8]</sup> Klassische Verfahren zu ihrer Aktivierung benötigen häufig aufwändige mehrstufige Prozesse, sodass eine stufenökonomische, direkte Umwandlung hin zu wertvollen funktionalisierten Produkten wünschenswert ist.<sup>[5]</sup>

Die traditionelle Bishydroxylierung von Alkenen mit Osmiumtetroxid, benötigt beispielsweise sehr toxische und gleichzeitig teure Reagenzien in stöchiometrischen Mengen.<sup>[9]</sup> Dies ist sowohl aus ökonomischen als auch ökologischen Gründen nicht sinnvoll, da eine Rückgewinnung schwierig und eine Entsorgung teuer ist. Ein Ausweg ist dabei die Entwicklung neuer (homogener) Katalysatoren. Im Falle der Bishydroxylierung gelang es beispielsweise SHARPLESS *et al.*, durch den Einsatz eines zweiten Oxidationsmittels, die Osmiumspezies katalytisch einzusetzen und somit die Menge an giftigen Osmium-Nebenprodukten auf ein Minimum zu reduzieren.<sup>[8]</sup> Andere Reaktionen im Bereich der oxidativen Difunktionalisierung und vor allem der allylischen oxidativen Funktionalisierung sind hingegen noch nicht hinreichend untersucht. Diese Prozesse sind oft auf Grund ihrer Vielseitigkeit, bezogen auf die Verwendung verschiedener Nucleophile, hochgradig interessant, da sie eine direkte Einführung der gewünschten funktionellen Gruppe in ein Molekül erlauben. Diese Strategie verspricht somit Syntheserouten stufenökonomisch durchzuführen, indem zum Beispiel funktionelle Gruppenumwandlungen vermieden werden.

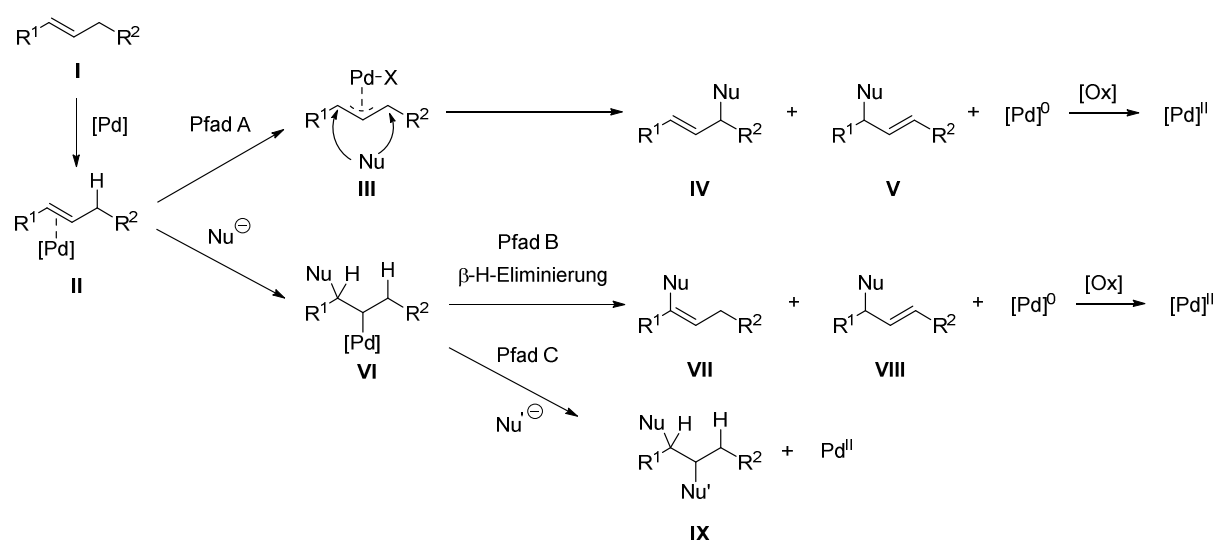
Die folgenden Kapitel bieten dabei eine Zusammenfassung über die bisherigen Arbeiten zum Thema der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen und beleuchten Arbeiten in der Übergangsmetall-, Iod- und Selen-Chemie, wobei der Fokus auf Transformationen der Selen- $\pi$ -Säure-Chemie liegt.



## 2.1 Oxidative Funktionalisierung von Alkenen

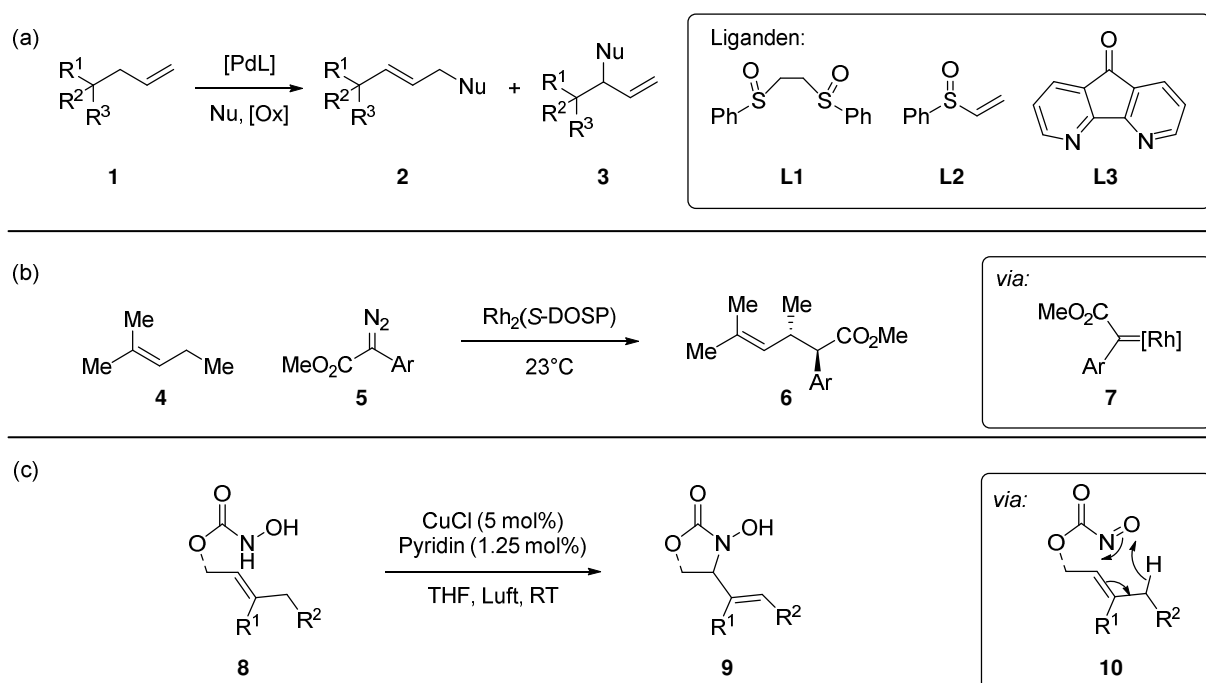
### 2.1.1 Metall-katalysierte Verfahren

Die meisten Untersuchungen im Bereich der letztgenannten Reaktionen wurden bislang im Bereich der Metall-Katalyse durchgeführt und gehen bis in die 1980er Jahre zurück. Doch bereits im Rahmen der ersten Palladium-katalysierten allylischen Funktionalisierung von HEUMANN und ÅKERMARK wurde beobachtet, dass cyclische Alkene die gewünschten Produkte in guter Selektivität liefern, offenkettige interne Alkene hingegen zu einem Isomerengemisch führen.<sup>[10]</sup> Grund für dieses Ergebnis sind verschiedene Mechanismen, die nach der initialen Koordination des Metalls (I zu II) ablaufen und später, insbesondere für Palladium-katalysierte Reaktionen genau untersucht wurden (Schema 1).<sup>[11-16]</sup> Ausgehend von Spezies II, sind dabei zunächst zwei Wege möglich. Zum einen kann durch Deprotonierung  $\pi$ -Allyl-Komplex III gebildet werden (Pfad A). Darauf folgt meistens ein *outer sphere* Angriff, der zu den Produkten IV und V führt. Alternativ kann Komplex II auch direkt durch ein Nucleophil angegriffen werden, wodurch der nucleopalladierte Komplex VI entsteht. Von hier aus sind dann erneut zwei Wege möglich. Eine  $\beta$ -H-Eliminierung, die je nach Reaktivität zu dem vinylicen Produkt VII oder dem allylischen Produkt VIII führt (Pfad B), oder der Angriff eines zweiten Nucleophils, der die Bildung des difunktionalisierten Produktes IX zur Folge hat (Pfad C). Betrachtet man alle Pfade zusammen, können insgesamt also sechs verschiedene Produkte gebildet werden. Ob die Reaktion dabei selektiv abläuft, oder eine Mischung erhalten wird, hängt in der Regel stark von den Resten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>, dem Nucleophil sowie von den eingesetzten Liganden ab.<sup>[16]</sup>



**Schema 1:** Mechanismus Metall-katalysierte Aktivierungen von Alkenen

Um ein möglichst allgemeines Konzept zu entwickeln wurden daher insbesondere die Liganden genauer untersucht (Schema 2a). Wegweisend für die Steuerung der Selektivität waren hierbei die von WHITE *et al.* entwickelten Sulfoxid-Liganden **L1** und **L2**.<sup>[17,18]</sup> Bei der Acetoxylierung von terminalen Alkenen (**1**) wurde beispielsweise beobachtet, dass das einfache Sulfoxid DMSO als Ligand, in Verbindung mit Benzochinon als Oxidationsmittel, zu linearen Produkten (**2**) führt. Wenn hingegen die Sulfoxid-Ligand **L1** oder **L2** mit Benzochinon zusammen eingesetzt werden, werden selektiv die verzweigten Produkte **3** gebildet. Die Autoren führen dies auf zwei verschiedene Mechanismen zurück. Wird DMSO als Ligand verwendet, bildet sich ein sterisch wenig gehinderter Komplex, der eine lineare Produktbildung begünstigt. Im Falle der Sulfoxidliganden **L1** und **L2** tritt das Sulfoxid hingegen nur temporär als Ligand auf. Dies ermöglicht die Bildung eines Palladium-Benzochinonkomplexes, der auf Grund der anspruchsvolleren Sterik zu verzweigten Produkten führt.<sup>[17]</sup> Einen weiteren Ansatz in diesem Zusammenhang bieten die von STAHL *et al.*<sup>[19]</sup> verwendeten Diazafluorenon-Liganden **L3**. In dieser Reaktion, in der Sauerstoff als einziges Oxidationsmittel dient, bildet sich durch den geringen Bißwinkel des Liganden ein Allylkomplex, der ebenfalls wenig sterisch gehindert ist und somit wie im zuvor erwähnten Beispiel die Bildung des linearen Produktes **2** begünstigt.<sup>[20]</sup> Um die genannten Selektivitäten zu erreichen müssen jedoch terminale oder 2-Alkene verwendet werden.



**Schema 2:** Überblick über verschiedene Metall-katalysierte oxidative Funktionalisierungen interner Alkene<sup>[17,19,25,23,24]</sup>

Ein anderes Bild bietet sich jedoch bei Doppelbindungen die zentraler im Molekül liegen. Auf Grund der Sterik von Metallkomplexen und der hohen Geschwindigkeit und Reversibilität der  $\beta$ -H-Eliminierung (Schema 1), kommt es durch Abstoßungen häufig dazu, dass ein terminales Alken oder ein Produktgemisch entsteht.<sup>[11,13-16]</sup> Um hier dennoch selektive Funktionalisierungen zu ermöglichen, werden andere Konzepte notwendig. Anhand der folgenden zwei Beispiele sollen diese Möglichkeiten kurz beleuchtet werden.

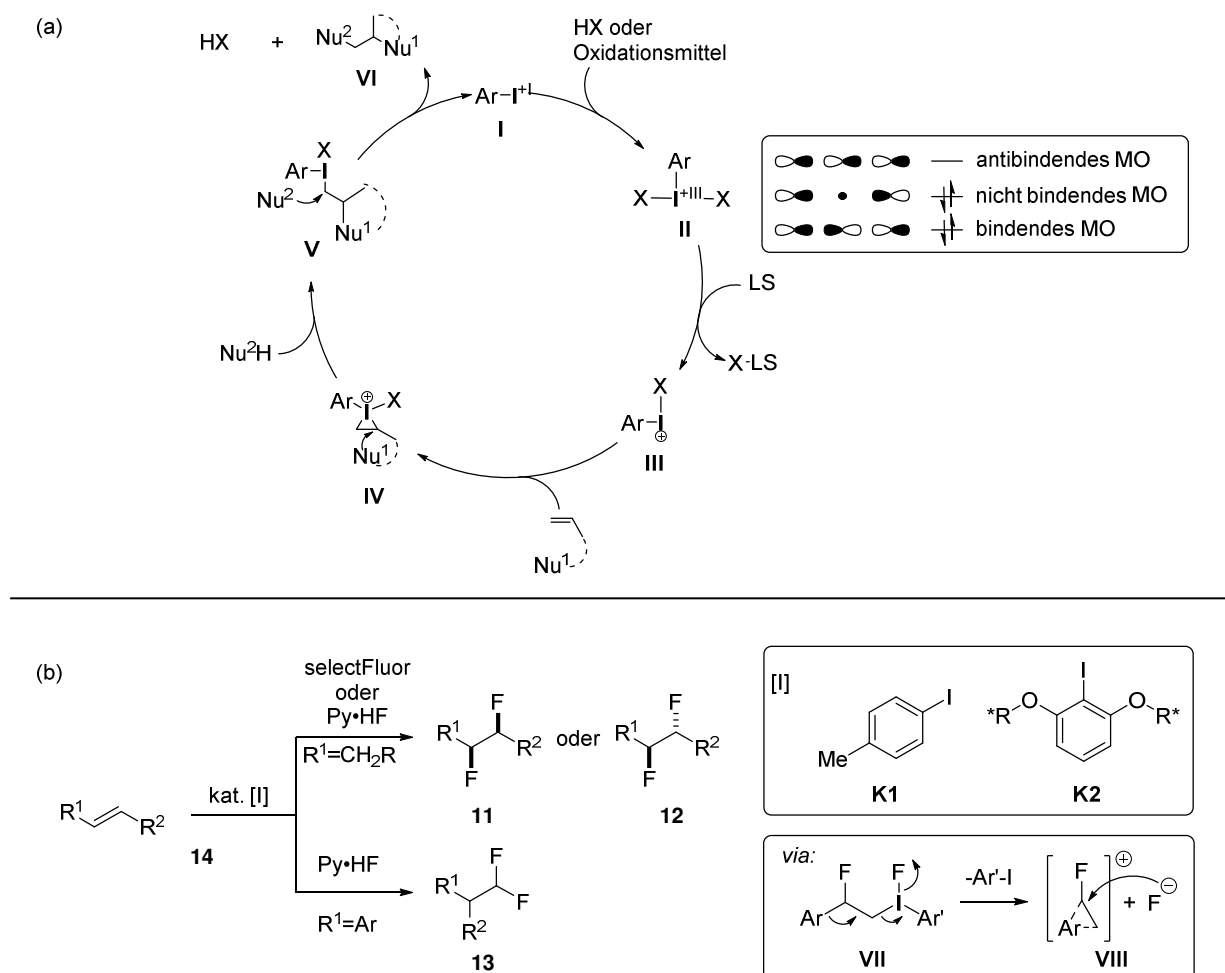
Rhodium-Carbenoidkomplexe **7**, die durch den stöchiometrische Einsatz von Mengen von aktivierten Aryldiazoacetaten **5** *in situ* gebildet werden, sind beispielsweise in der Lage, direkt in  $sp^3$ -C-H-Bindungen zu insertieren.<sup>[21]</sup> Sind aktivierte allylische C-H-Bindungen vorhanden, erfolgt die Funktionalisierung sogar regio- und enantioselektiv (Schema 2b).<sup>[22,23]</sup> Eine Bedingung für diese selektive Aktivierung der allylischen C-H-Bindung ist jedoch der Einsatz sterisch gehinderte Alkene, da ansonsten die Cyclopropanylierung der Doppelbindung den bevorzugten Reaktionsweg darstellt.

Eine weitere Möglichkeit zur selektiven metallkatalysierten allylischen Funktionalisierung von Alkenen ist eine von DE ALANIZ *et al.* publizierte En-Reaktion. (Schema 2c).<sup>[24]</sup> Der Kupferkatalysator aktiviert hier, im Gegensatz zu den oben beschriebenen Methoden, nicht das nucleophile Alken, sondern das Hydroxycarbamat **8**. Der Katalysator beeinflusst somit nicht die Regio- und Stereoselektivität der Reaktion, sondern oxidiert lediglich das Hydroxycarbamat **8** zur Acylnitroso-Spezies **10**. Dieses resultierende reaktive Hetero-Carbonylanalogon kann nun eine stereospezifische En-Reaktion mit dem Alken eingehen und es entsteht selektiv das allylische Produkt **9**. Die Methode, die ebenfalls mit Sauerstoff als atomökonomisches terminales Oxidationsmittel auskommt, kann dabei sowohl auf intra- als auch intermolekulare Funktionalisierungen angewendet werden.

Trotz der Effektivität und Selektivität der genannten Transformationen stellen diese Reaktionen jedoch auf Grund der genannten spezifischen Bedingungen lediglich Einzelbeispiele dar. Die Entwicklung einer generelleren Methodik, die eine vielfältigere Art der Funktionalisierung interner Alkene in Hinblick auf die verwendbaren Nucleophile ermöglicht, ist hingegen bislang nicht bekannt.

## 2.1.2 Iod-katalysierte Verfahren

Auf Grund dieser Herausforderungen, haben sich abseits der Metallchemie in den letzten zwei Jahrzehnten mehrere Felder der Forschung aufgetan. Neben der in Kapitel 2.2 beschriebenen Selenkatalyse sind hier, im Kontext der oxidativen Funktionalisierungen, vor allem hypervalente Iod(III)-Verbindungen zu nennen. Erste Beispiele wurden dabei in den 1990er Jahren publiziert.<sup>[26,27]</sup>



**Schema 3:** Allgemeiner Mechanismus der Iod-katalysierten Difunktionalisierung (oben) und Iod-katalysierte Difluorierung (unten)<sup>[28-30]</sup>

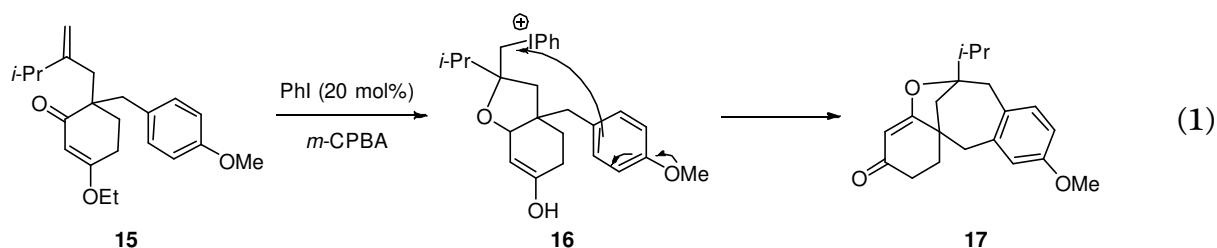
Diese als  $\lambda^3$ -Iodane bezeichneten Verbindungen, besitzen eine einzigartige Orbitalstruktur, in der die Liganden über eine 3-Zentren-4-Elektronenbindung gebunden sind, die wiederum durch die Besetzung des nicht-bindenden Orbitals entsteht (Schema 3a, rechts).<sup>[31]</sup> Diese Bindungssituation führt zu einer hohen Elektrophilie des Iods, so dass in Gegenwart eines Nucleophils die Substitution eines Liganden erfolgen kann. Diese *in situ*, meist mit *m*CPBA, Wasserstoffperoxid oder Selectfluor oxidativ erzeugten Spezies (I zu II, Schema 3a), können zum Beispiel mit nucleophilen Doppelbindungen reagieren, wodurch zunächst Iodiraniumion IV gebildet wird. Dieses wird anschließend durch einen ersten nucleophilen Angriff geöffnet (IV zu V)

## Literatur und theoretischer Hintergrund

und es entsteht erneut eine  $\lambda^3$ -Iodan-Spezies **V**. Diese ist ebenfalls stark elektrophil, sodass meistens ein zweiter nucleophiler Angriff, anstatt beispielsweise einer Eliminierung, folgt, wodurch in fast allen Fällen difunktionalisierte Produkte des Typs **IV** gebildet werden.<sup>[26]</sup>

Aus diesem Grund sind vor allem Funktionalisierungen bekannt, in denen zweimal dasselbe Nucleophil ( $\text{Nu}^1=\text{Nu}^2$ ) reagiert und es wurden bereits, zum Teil enantioselektive Diacetoxylierungen,<sup>[32]</sup> Diaminierungen<sup>[33]</sup> und Difluorierungen<sup>[28,29]</sup> beschrieben. Besonders interessant sind Iod-katalysierte Difluorierungen, die zeitgleich von JACOBSEN *et al.*<sup>[28]</sup> und GILMOUR *et al.*<sup>[29]</sup> entwickelt wurden und insbesondere deswegen herausragen, weil sie im Gegensatz zu Dichlorierungen und Dibromierungen deutlich schwieriger umzusetzen sind. Die Verwendung von Iod-Katalysatoren, wie **K1** oder **K2** ermöglicht jedoch diese Reaktion, wobei die entstehenden Difluoride in der Regel *syn*-konfiguriert sind.<sup>[28,29]</sup> Diese Selektivität lässt sich zudem alternativ zugunsten des *anti*-konfigurierten Produktes **12** ändern, wenn ein Substrat mit Nachbargruppeneffekt, beispielsweise ein Amid eingesetzt wird.<sup>[28]</sup> Erstaunlich ist in diesem Zusammenhang, dass auch Styrole diese Aufgabe übernehmen können, wodurch zur Bildung von geminalen Difluoriden (**13**) kommt. Hier erfolgt ein intramolekularer Angriff des Aromaten in Intermediat **VII** und es bildet sich die dreigliedrige Ringspezies **VIII**. Diese reagiert mit einem weiteren Fluorid anschließend zum geminalen Produkt **13**, eine Reaktion die 2015 von KITAMURA *et al.* beschrieben wurde.<sup>[30]</sup>

Derartige intramolekulare Angriffe können zudem genutzt werden, um Difunktionalisierungen mit unterschiedlichen Nucleophilen zu ermöglichen. Durch die meist schnelle intramolekulare Reaktion lässt sich, je nach Reaktivität der beiden Nucleophile, eine der reaktiven Spezies **IV** oder **V** durch das intramolekulare Nucleophil abfangen. Meist wurden hier Halo-Cyclisierungen publiziert.<sup>[34]</sup> Eine interessante Ausnahme ist daher eine von LUPTON *et al.* gezeigte Oxyarylierung (Gleichung 1).<sup>[35]</sup> In dieser Reaktion dienen die Keto-Gruppe einer 1,3-Dicarbonylverbindung und ein elektronenreicher Aromat als die beiden intramolekularen Nucleophile und ermöglichen den schnellen Aufbau der komplexen multicyclischen Verbindung **17**. Ob im zweiten Schritt ein 6- oder 7-gliedriger Ring entsteht, lässt sich dabei durch die Substitution des Aromaten steuern.



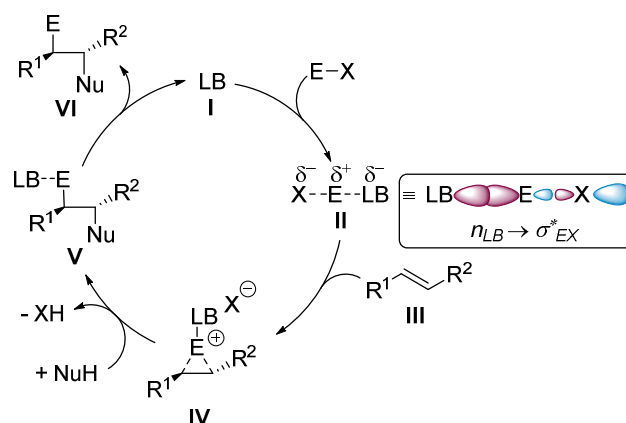
Betrachtet man die Iod-katalysierten Verfahren genauer, fällt jedoch auf, dass trotz der Vielzahl an möglichen Reaktionen bislang lediglich Difunktionalisierungen un-

tersucht wurden. Dieser Umstand ist der eingangs erwähnten Orbitalstruktur zuzuschreiben. Es verbleiben somit weiterhin bestimmte Herausforderungen. Monofunktionalisierungen können beispielsweise bislang genau so wenig durchgeführt werden, wie die Implementierung zweier verschiedener intermolekularer Nucleophile. Somit bleibt die Substratbreite vorerst auf die zuvor gezeigten Möglichkeiten, sowie andere Kombinationen von inter- und intramolekularen Nucleophilen beschränkt.

## 2.2 Selenkatalyse

Eine Alternative zu Iodorganen bieten im Bereich der Hauptgruppen-Elemente vor allem Organoselenverbindungen bei denen die oxidative Funktionalisierung von Alkenen bereits gut untersucht ist. Insbesondere Arylselenverbindungen besitzen, auf Grund des einfachen Wechsels zwischen den Oxidationsstufen (0.6-1.3 V für  $\text{Se}^{\text{III}}$  in Diaryldiseleniden)<sup>[36]</sup> und der geringen Bindungsenergie von Kohlenstoff-Selenbindungen (ca. 590 kJ/mol bei C-Se-Einfachbindungen)<sup>[37]</sup>, gute Voraussetzungen als Redox-Katalysator.<sup>[38]</sup> Bislang wurden jedoch hauptsächlich stöchiometrische Funktionalisierungen untersucht, während katalytische Reaktionen erst in den letzten Jahren ein größeres Interesse erweckten. Katalytisch aktive Organoselenverbindungen ermöglichen grundsätzlich zwei verschiedene Methoden zur Aktivierung von Alkenen: Elektronenreiche Selenide oder Selenocarbonyle ermöglichen, als LEWIS-Base,<sup>[39]</sup> die Aktivierung von Elektrophilen. Auf der anderen Seite stehen elektronenarme Selenverbindungen, die selbst als Elektrophile mit Doppelbindungen zur Reaktion gebracht werden können und analog als LEWIS-Säuren bezeichnet werden. Ähnlich wie bei Metallkomplexen findet hier in letzterem Fall eine Umpolung des Alkens statt und ermöglicht eine Funktionalisierung mit Nucleophilen.

### 2.2.1 LEWIS-Base-Katalyse



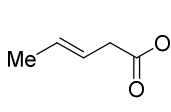
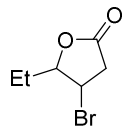
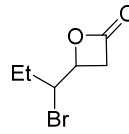
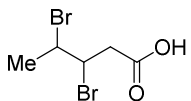
**Schema 4:** Aktivierungsmechanismus in der LEWIS-Basen-Katalyse; E = Elektrophil, LB = LEWIS-Base

Eine große Herausforderung bei traditionellen Funktionalisierungen von Alkenen ist die Steuerung der absoluten Stereo- und Regioselektivität, insbesondere bei Halogenierungen. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems bietet die Aktivierung des Elektrophils durch eine (chirale) LEWIS-Base (I zu II, Schema 4). Diese kann, durch die Überlappung des nicht-bindenden Elektronenpaares  $n_{LB}$  mit dem anti-bindenden Orbital  $\sigma^*_{EX}$  der Elektrophil-Spezies EX, den Komplex II bilden. Diese Orbitalwechselwirkung führt zu einer gesteigerten Polarisierung der Elektrophil-Spezies und damit zu

einer erhöhten Reaktivität derselben gegenüber dem Alken-Substrat **III**.<sup>[40]</sup> Durch die Gestalt der koordinierenden LEWIS-Base, üblicher Weise ein elektronenreiches Selenid wie Verbindung **30** (Schema 5), kann dabei die Bildung der Iridium-Zwischenstufe **IV** enantioselektiv erfolgen. Der nachfolgende nucleophile Rückseitenangriff zur Öffnung des dreigliedrigen Rings ist in der Regel MARKOVNIKOV-selektiv und führt zu *anti*-konfigurierten Spezies (**V**). Im letzten Schritt folgt noch die Dissoziation des Katalysators, wobei das Produkt **VI** freigesetzt und der Katalysator **I** zurückgebildet wird.

Ein vermutlich erstes Beispiel für Selen-LEWIS-Basen-Katalyse wurde 2004 von TUNGE *et al.* berichtet (Tabelle 1).<sup>[41]</sup> Im Rahmen von zeitgleich untersuchten Halogenierungsreaktionen wurde beobachtet, dass dabei auch Halolactonisierungen als Nebenreaktion stattfinden. Eine genauere Analyse dieser Nebenreaktion zeigte, dass die Selektivität von Bromo- und Chlorolactonisierungen durch die Verwendung von Diphenyldiselenid als Katalysator und Halosuccinimiden als Halogenquelle nicht nur bedeutend schneller, sondern auch regioselektiver verlief. Das Verhältnis von  $\gamma$ -Lactons **19** zu  $\beta$ -Lacton **20** ist demnach in der katalysierten Variante mit 17:1 bedeutend höher als in der unkatalysierten Variante, wo dieses bei 2:1 liegt. Die Autoren postulierten dabei eine Aktivierung des Halogens analog zu Zustand **IV** in Schema 4, welche Ähnlichkeit zu Pyridin vermittelten Bromierungen aufweist.<sup>[42]</sup>

**Tabelle 1:** Bromolactonisierung nach TUNGE *et al.*<sup>[41]</sup>

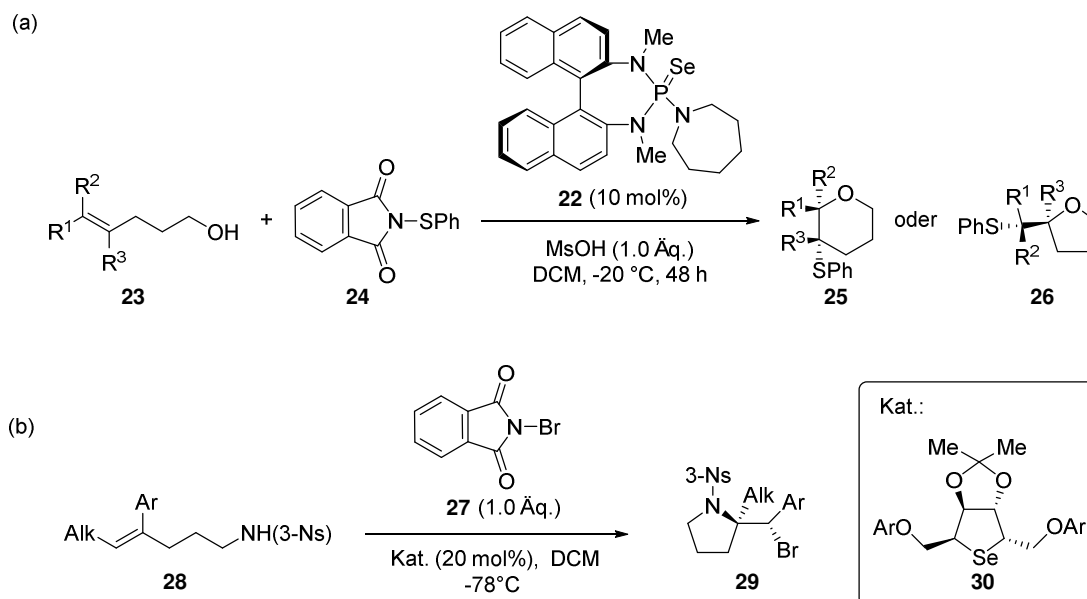
	Katalysator (5 mol%) NBS (1.1 Äq.) MeCN -30 °C, 2h			
<b>18</b>		<b>19</b>	<b>20</b>	<b>21</b>
Verhältnis	ohne Katalysator	2	1	0
	mit Katalysator (PhSe) <sub>2</sub>	17	1	2

Diesem ersten Beispiel folgten bereits einige asymmetrische Reaktionen desselben Prinzips. Insbesondere auf Grund der Weichheit des Selen und effizienten racemischen Reaktionen mit HMPA als Katalysator in Thiofunktionalisierungsreaktionen, entwickelten DENMARK *et al.* das Selenophosphoramid **22** mit einem chiralen Binaphthyl-Rückgrat (Schema 5a). Das elektronenreiche Selen-Atom ist hierbei die koordinierende LEWIS-basische Gruppe, während das chirale Rückgrat die enantioselektive Bildung des Intermediates **IV** ermöglicht.<sup>[43,44]</sup> Eine andere Strategie bei der Katalysatorgestaltung verfolgten hingegen YEUNG *et al.*, die für Haloimidierungen das rigide  $C_2$ -symmetrische Selenid **30** entwickelten.<sup>[45,46]</sup> Sie zogen auf Grund des Intermediates **IV** Analogien zu Schwefel-katalysierten Epoxidierungen, in denen ähnliche Verbindungen verwendet werden.<sup>[39]</sup> Die Synthese des Katalysators erfolgt aus kommer-



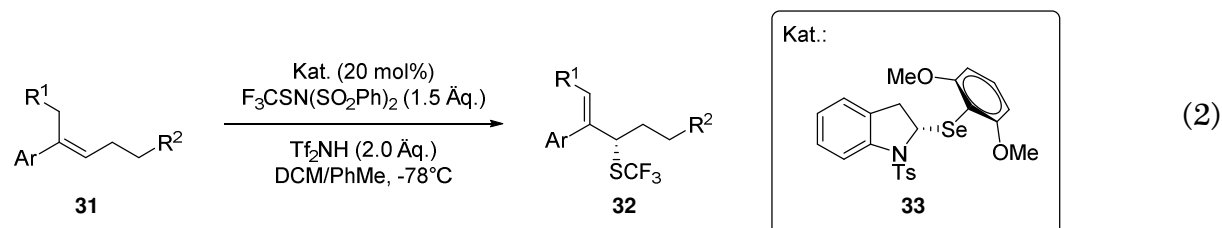
## Literatur und theoretischer Hintergrund

ziellem Mannit und wurde erfolgreich in enantioselektive Haloaminierungen eingesetzt, die gewöhnlich mit hohen *ee* und Ausbeuten verbunden waren (Schema 5b).



**Schema 5:** LEWIS-Basen-Katalyse nach (a) DENMARK *et al.*<sup>[43]</sup> und (b) YEUNG *et al.*<sup>[45]</sup>

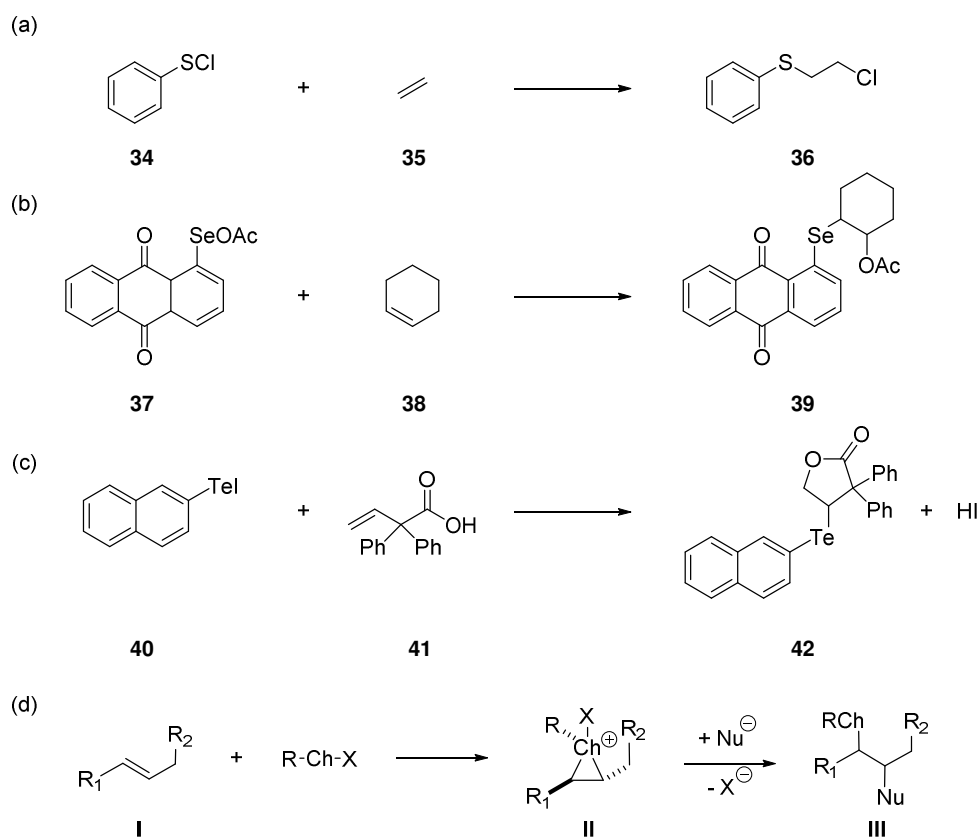
Monoselenide haben den großen Vorteil, dass sie, insbesondere im Vergleich zu Selenophosphoamiden, sehr stabil sind.<sup>[45]</sup> So entwickelten auch ZHAO *et al.* chirale Selenide des Typs **33** für Trifluormethylsulfenylierungen, Reaktion, die für die Einbringung von Fluorsonden im Bereich der Medizinalchemie interessant ist (Gleichung 2). Diese Reaktion bildet bis dato zudem die einzige Selen-LEWIS-Basen-katalysierte Monofunktionalisierung, sofern sie unter Nucleophil-freien Bedingungen durchgeführt wird.<sup>[47]</sup> Berechnungen zeigten, dass die Stereoinduktion zum einen durch eine starke Koordination des Selenids **33** an das Thiiraniumion und zum anderen durch eine verbrückende Wechselwirkung des Triflat-Anions zwischen der *N*-Tosylgruppe des Katalysators und dem Thiiraniumion erfolgt. Generell profitiert diese Methode von der vergleichsweise hohen Stabilität des Thiiraniumions. Zu bemerken ist zudem, dass in diesem Fall Thio-Analoga des Katalysators **33** eine deutlich geringere Ausbeute und Stereoselektivität liefern, die die Überlegenheit des Selen als LEWIS-basische Gruppe gegenüber dem Schwefel in dieser Reaktion unterstreicht.



## 2.2.2 LEWIS-Säure-Katalyse

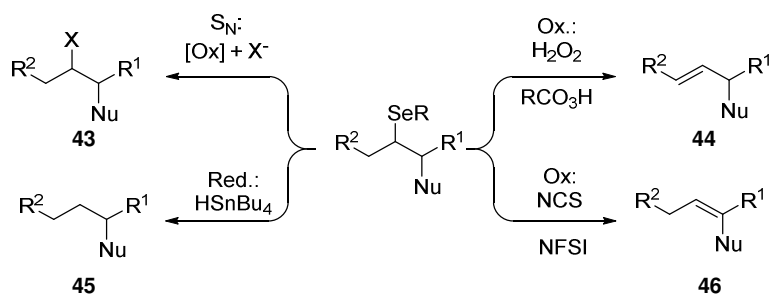
### 2.2.2.1 Selenofunktionalisierung

Wesentlich länger bekannt als die Chemie LEWIS-basischer Selenverbindungen, ist die Anwendung elektrophiler Selenverbindungen. Die Grundlage hierfür bilden zahlreiche Studien zur Reaktivität von oxidierten, elektrophilen Chalcogenverbindungen mit Alkenen. LECHER und STÖCKLIN beschrieben schon 1925 die Addition von oxidierten Arylsulfiden **34** an Alkene (Schema 6a), wobei als Produkt das Thiochlorierungsprodukt **36** identifiziert wurde.<sup>[48]</sup> Ähnliche Reaktionen wurden später auch für die Chalcogene Selen und Tellur von JENNY<sup>[49]</sup> bzw. PETRAGNANI *et al.*<sup>[50]</sup> publiziert (Schema 6b,c). Zwei Beobachtungen erweckten dabei früh auch das Interesse synthetischer Chemiker. Zum einen laufen diese Reaktionen schon unter sehr milden Bedingungen ab und zum anderen sind sie hochgradig MARKOVNIKOV- und *anti*-selektiv.<sup>[51]</sup> Es folgten daher zahlreiche weitere Untersuchungen, in deren Folge eine große Anzahl weiterer Bindungsknüpfungen ermöglicht werden konnte.<sup>[52,53]</sup> Hauptsächlich wurden dabei Selenverbindungen, die reaktiver als ihre Schwefel-Analoga und gleichzeitig unempfindlicher als die entsprechenden Tellurverbindungen sind, verwendet. Es kam auch zu zahlreichen Anwendungen in der Synthese von Naturstoffen.<sup>[54,55]</sup>



**Schema 6:** Erste Beispiele für Chalcogenfunktionalisierungen<sup>[48-50]</sup>

Ein großer Vorteil der Selenidgruppe ist, dass diese auch einfach wieder abgespalten werden kann, da sie in der Regel nicht Bestandteil des Syntheseziels ist. Insgesamt sind dafür vor allem drei Wege gut etabliert. Die Seleneneinheit kann (a) substituiert werden, wobei nach dem Angriff eines weiteren inter- oder intramolekularen Nucleophils eine Vielzahl verschiedener difunktionalisierter Produkte **43** erhalten werden können (Schema 7).<sup>[56]</sup> Diese Reaktivität scheint dabei vor allem bei höher oxidierten Se<sup>IV</sup>-Spezies begünstigt zu sein, bei deren Zerfall eine 1,2-Migration eines der Substituenten das difunktionalisierte Produkt **43** liefert.<sup>[57]</sup> Zweitens bietet eine reduktive Abspaltung der Selenid-Gruppe (b), die meistens unter radikalischen Bedingungen mit Reagenzien wie Tributylzinnhydrid erfolgt, den Zugang zu monofunktionalisierten, gesättigten Produkten **45**.<sup>[58]</sup> Die dritte Möglichkeit (c) ist letztendlich die oxidative Eliminierung des Selenids. Sie führt meistens zu allylischen Produkten **44**,<sup>[59]</sup> in selteneren Fällen zu den vinyllischen Produkten **46**.<sup>[60,61]</sup>

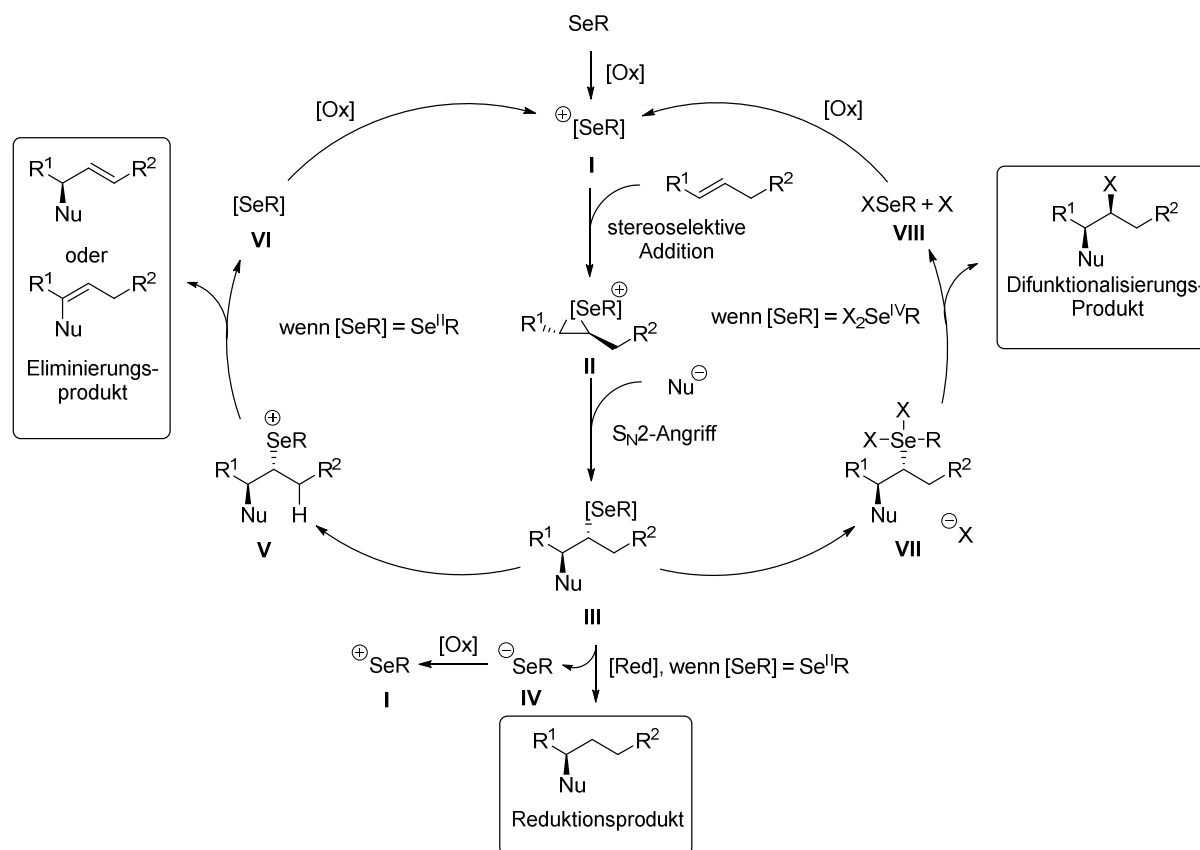


Schema 7: Möglichkeiten der Deselenylierung

### 2.2.2.2 Entwicklung katalytischer Verfahren

Aus heutiger Sicht besitzen diese Methoden jedoch zwei wesentliche Nachteile. Als zweistufige Prozesse sind sie nicht nur operativ aufwändig, sondern benötigten auch stöchiometrische Mengen des Selen-Reagenzes, was in Hinblick auf die teils aufwändigen Synthesen chiraler Selenverbindungen und die Atomökonomie der Reaktion ungünstig ist.<sup>[9,62]</sup> Da die Selenidgruppe meistens sowieso wieder abgespalten wird, war daher die Entwicklung eines Systems naheliegend, in dem die Selenverbindung als Katalysator eingesetzt wird. Selenofunktionalisierungen verlaufen bereits unter sehr milden Bedingungen und Selenofunktionalisierungsprodukte sind häufig stabile Verbindungen.<sup>[53]</sup> Das bedeutet, dass es für eine katalytische Reaktion vor allem auf die Abspaltung des Selens ankommt. Grundsätzlich stehen dafür drei Wege zur Verfügung: Substitution, Eliminierung oder reduktive Spaltung der Selenid-Gruppe (Schema 8). Da es sich bei der aktiven Selenespezies I jedoch um eine oxidierte Spezies handelt, ist insbesondere der Reduktionsschritt von III zu IV problematisch. Es würde ein System benötigt, dass das Selen *in situ* sowohl zu oxidieren als auch zu reduzieren vermag.

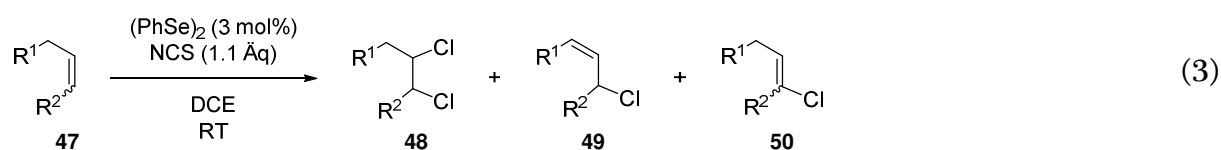
Einfacher durchzuführenden Konzepte sind somit die Eliminierung zu einem ungesättigten, allylisch-funktionalisierten Produkt mit einer  $\text{Se}^{\text{II}}$ -Spezies als aktivem Katalysator (links, über **V** und **VI**), oder eine Difunktionalisierung über eine  $\text{Se}^{\text{IV}}$ -Spezies (rechts, über **VII** und **VIII**). Intensiv wurden dabei vor allem Funktionalisierungs-Eliminierungs-Sequenzen untersucht, wobei der Fokus auf der Wahl des Oxidationsmittels lag.



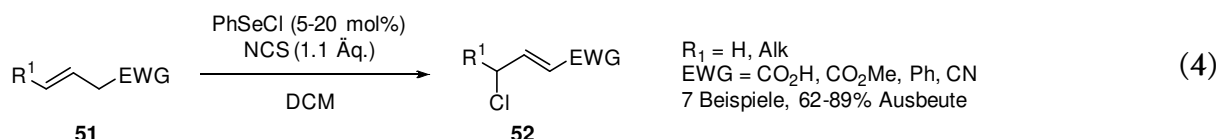
**Schema 8:** Katalysezyklus der enantioselektiven Alkenfunktionalisierung durch elektrophile Selenkatalyse

### 2.2.2.3 Chlorierungen mit NCS

Das erste Beispiel für eine katalytische Reaktion elektrophiler Selenverbindungen wurde Ende der 1970er Jahre von SHARPLESS *et al.* durchgeführt.<sup>[60]</sup> Die Besonderheit war die Verwendung von NCS, das eine doppelte Funktion einnimmt. Es oxidiert Diphenylselenid *in situ* zu Phenylselenchlorid, das die katalytisch aktive Spezies darstellt und überträgt in diesem Schritt zeitgleich das Nucleophil Chlorid auf das Selen (Gleichung 3). Diese Doppelrolle wird auch als *endogenes Nucleophil* bezeichnet.<sup>[63]</sup>

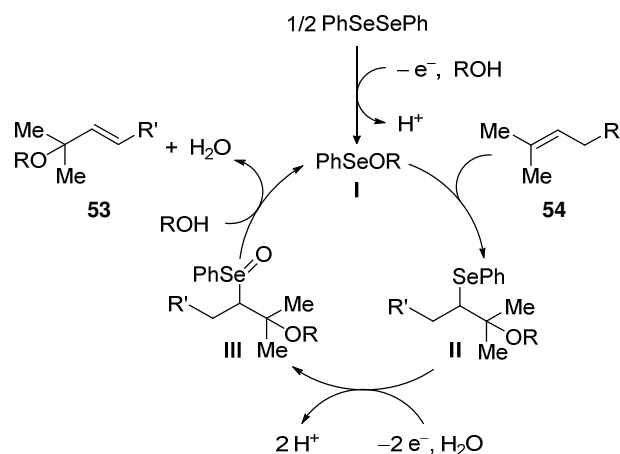


Diese Reaktion ist allgemein für einfache Alkene, die Selektivität ist jedoch begrenzt. Es stellte sich heraus, dass alle vorhersehbaren Produkte, also die vinylicen und allylicen Eliminierungsprodukte **50** bzw. **49**, sowie das Difunktionalisierungsprodukt **48** erhalten wurden, wobei das Verhältnis der Produkte stark vom Substrat abhängt. Werden Substrate verwendet bei denen eine gerichtete Eliminierung möglich ist, kann die Selektivität erhöht werden. Das ist beispielsweise bei Substrat **51** der Fall, bei dem nach der Eliminierung des Selen eine Konjugation zu einer elektronenziehenden Gruppe entsteht (Gleichung 4).<sup>[64]</sup>



### 2.2.2.4 Elektrochemische Reaktionen

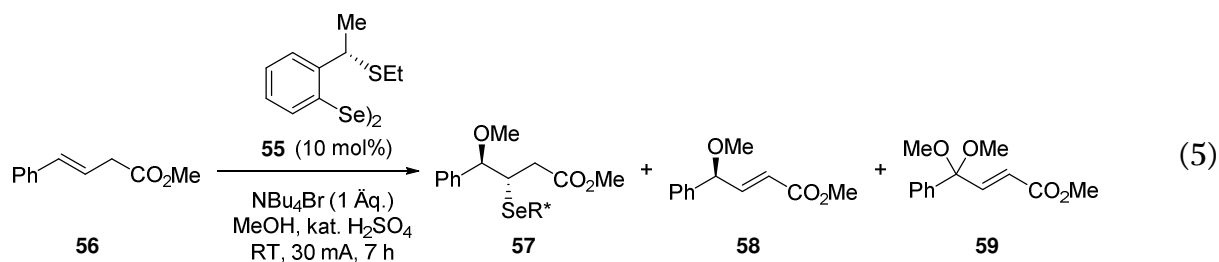
Alternativ wurde 1981 von TORII *et al.* die elektrochemische Abspaltung des Selen vorgestellt (Schema 9).<sup>[65]</sup> Da hier das Nucleophil nicht durch das Oxidationsmittel übertragen wird, konnte ein sogenanntes *exogenes Nucleophil*, also ein Nucleophil welches nicht Teil des Oxidationsmittels ist, verwendet werden.<sup>[63,66]</sup> Die Entscheidung fiel dabei auf das Lösungsmittel, was zu erfolgreichen Hydroxylierungen und Methoxylierungen führte, die ersten Beispiele für selenokatalytische C-O-Bindungsknüpfungen darstellten.



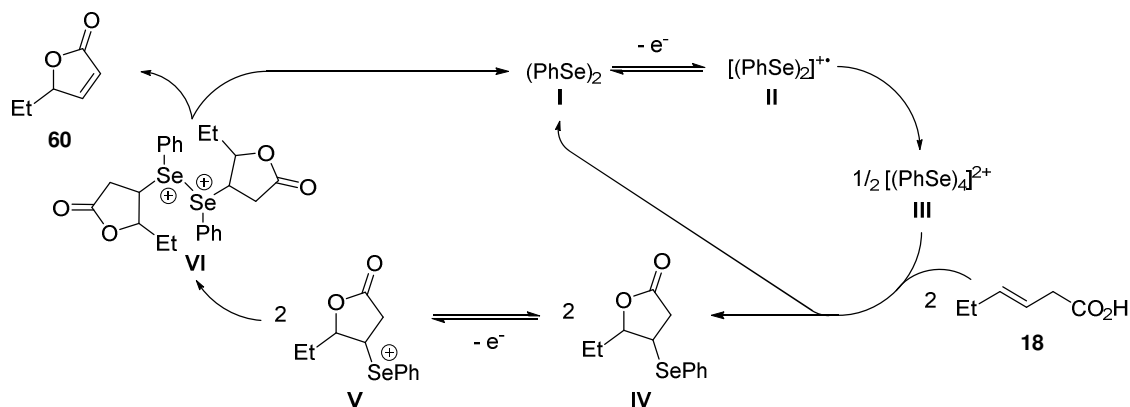
Schema 9: Elektrochemische Veretherung nach TORII *et al.*<sup>[65]</sup>

Diese Arbeiten bildeten die Grundlage für spätere Untersuchungen von WIRTH *et al.*, die durch die Nutzung von Tetrabutylammoniumbromid als Redox-Katalysator Methoxylierungen sowie Acetoxylierungen ebenfalls elektrochemisch katalytisch durchführten.<sup>[67]</sup> Obwohl eine Reihe von Substraten, inklusive einiger enantioselektiver Beispiele, umgesetzt werden konnten, zeigten sich einige Probleme wie Überoxidation bei hohen Strömen, unvollständiger Umsatz bei niedrigen Strömen sowie mittelmä-

ßige Enantioselektivitäten von maximal 66% *ee* auf Grund der erhöhten Temperatur (Gleichung 5).



Eine genauere Betrachtung der in den elektrochemischen Reaktionen stattfindenden Prozesse sowie eine ausführlichere Untersuchung der Potentiale verschiedener Diselenide wurden erstmals 2018 von SIEVERT und BREDER *et al.* gezeigt. Cyclovoltammetrische Daten, zusammen mit Befunden aus der Massenspektrometrie deuten auf einen Mechanismus hin, bei dem zunächst ein aus einer Dimerisierung resultierendes Dikation **III** gebildet wird, welches vermutlich die katalytisch aktivste Spezies ist (Schema 10).<sup>[36]</sup> Charakteristisch ist auch, dass unter den Messbedingungen mehrere Oxidationsstufen und Selenverbindungen entstehen, welche ebenfalls die Reaktion katalysieren können. Unklar bleibt welche Spezies unter Katalyse-Bedingungen in welcher Konzentration vorliegt. Dieser Befund könnte eine Erklärung für die zuvor von WIRTH *et al.* beobachteten Nebenprodukte sein.



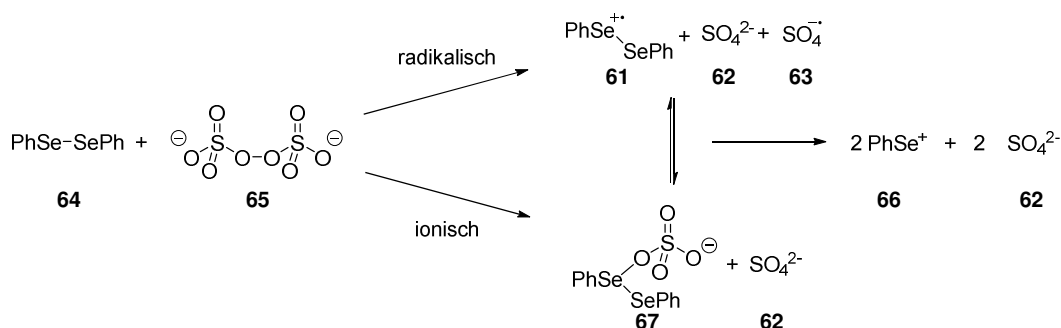
**Schema 10:** Mechanismus der elektrolytischen Selen-katalysierten Acetoxylierung<sup>[36]</sup>

Ein wichtiges Ergebnis dieser Publikation ist auch, dass erstmals Redoxpotentiale verschiedener Diselenide bestimmt wurden. Dabei wurde konstatiert, dass sich diese proportional zum HAMMETT-Koeffizienten verhalten und die Selenofunktionalisierungsprodukte etwa 200 mV über dem Potential der Diselenide liegen. Diese Erkenntnis erlaubt zukünftig eine genaue Einstellung der Reaktionsparameter auf die Reaktion. Die Wahl des Oxidationsmittels bzw. des Diselenids kann damit auf die Reaktivität des Substrates eingestellt werden: mildere Oxidationsmittel für reaktive Substrate und elektrophilere Diselenide für unreaktive Alkene.

um die Substratbreite der Reaktion aufzuzeigen wurden zudem exemplarisch einige Beispiele für Acetoxylierungen, sowie eine Amidierung erfolgreich durchgeführt. Ein Nachteil der elektrochemischen Reaktion ist hingegen noch nicht gelöst. Um eine Leitfähigkeit der Lösung sicherzustellen, bedarf es der Verwendung eines Leitsalzes, um die Leitfähigkeit der ansonsten unpolaren Lösung zu erhöhen. Dieses muss in großen Mengen eingesetzt werden und wirkt sich somit negativ auf die Kohlenstoffeffizienz der Reaktion aus, da es nicht zurückgewonnen werden kann.

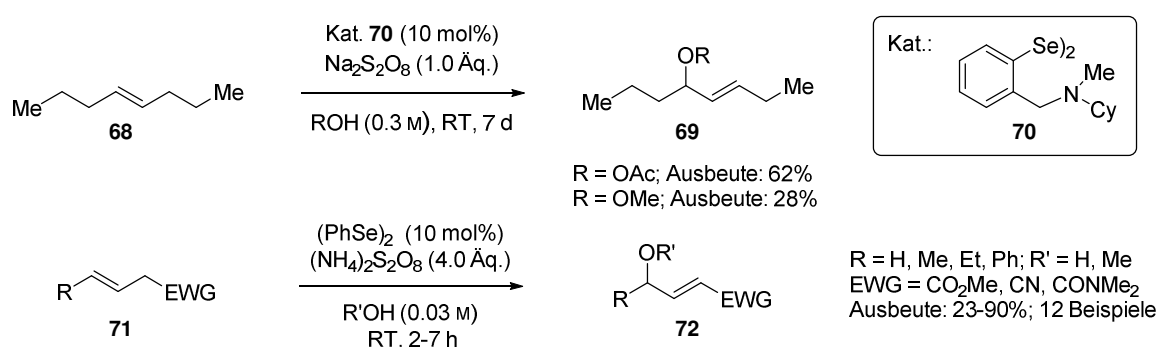
### 2.2.2.5 Persulfate als Oxidationsmittel

Eine im Vergleich zur Elektrochemie deutlich ausführlicher untersuchte Alternative ist die Verwendung von Persulfaten als Oxidationsmittel. Ein wichtiges Ziel dieser vergleichsweise frühen Arbeiten war es, exogene Nucleophile einsetzen zu können. Obwohl dies elektrochemisch bereits gezeigt wurde (siehe oben), benötigten diese Methoden vergleichsweise aufwendige Apparaturen und waren zu diesem Zeitpunkt noch nicht für synthetische Anwendungen geeignet. Zudem kommt es bei der Verwendung von Phenylselenchlorid als Selenreagenz oder Katalysator zu unerwünschten Nebenreaktionen, wie beispielsweise dem Angriff des Chlorids anstatt des exogenen Nucleophils. Persulfate schienen aus diesem Grund eine interessante Alternative. Die gute Verfügbarkeit und die geringen Kosten gehen mit der vergleichsweise guten Reaktivität der *in situ* gebildeten Organoselensulfate einher. Gleichzeitig ist Sulfat als Abgangsgruppe nur wenig nucleophil und erlaubt daher die Verwendung exogener Nucleophile. 1989 stellten TIECCO *et al.* daher die erste Selenofunktionalisierung mit Organoselensulfaten mit Ammoniumperoxosulfat vor.<sup>[68]</sup> Mechanistisch gesehen kommen für die Oxidation des Sells sowohl ionische als auch radikalische Prozesse in Frage, die in Schema 11 aufgeführt sind.<sup>[69,68,70]</sup> Eine Option ist dabei die homolytische Spaltung des Persulfats, wobei ein Sulfatradikalanion ein Selen in einer Ein-Elektronenoxidation zu Radikalkation **61** oxidiert.<sup>[68]</sup>



Schema 11: Bildung der aktiven Sellspezies mit Persulfaten<sup>[68]</sup>

Ebenfalls in Frage kommt eine direkte Übertragung eines Sulfats auf ein Selen-Atom in einem ionischen Mechanismus. TOMODA *et al.* erweiterten 1992 dieses Konzept, als sie feststellten, dass die Reaktion auch mit substöchiometrischen Mengen der Selenquelle, unter Bildung allylisch funktionalisierter Eliminierungsprodukte abläuft, wenn entsprechend ein Überschuss an Natriumpersulfat als Oxidationsmittels eingesetzt wird.<sup>[71]</sup> In der Reaktion setzten die Autoren dafür erstmals Diselenide ein, die tertiäre Amine als Seitenkette besaßen. Diese sollten den oxidierten Zustand des Selen stabilisieren, um die Bildung von unreaktiven Selenoxospezies zu verhindern (Schema 12, oben). Zusätzlich wurde festgestellt, dass in den vorgestellten intermolekularen Veretherungen Kupfersalze zum Spalten der Se-Se-Bindung die Effizienz steigern können.



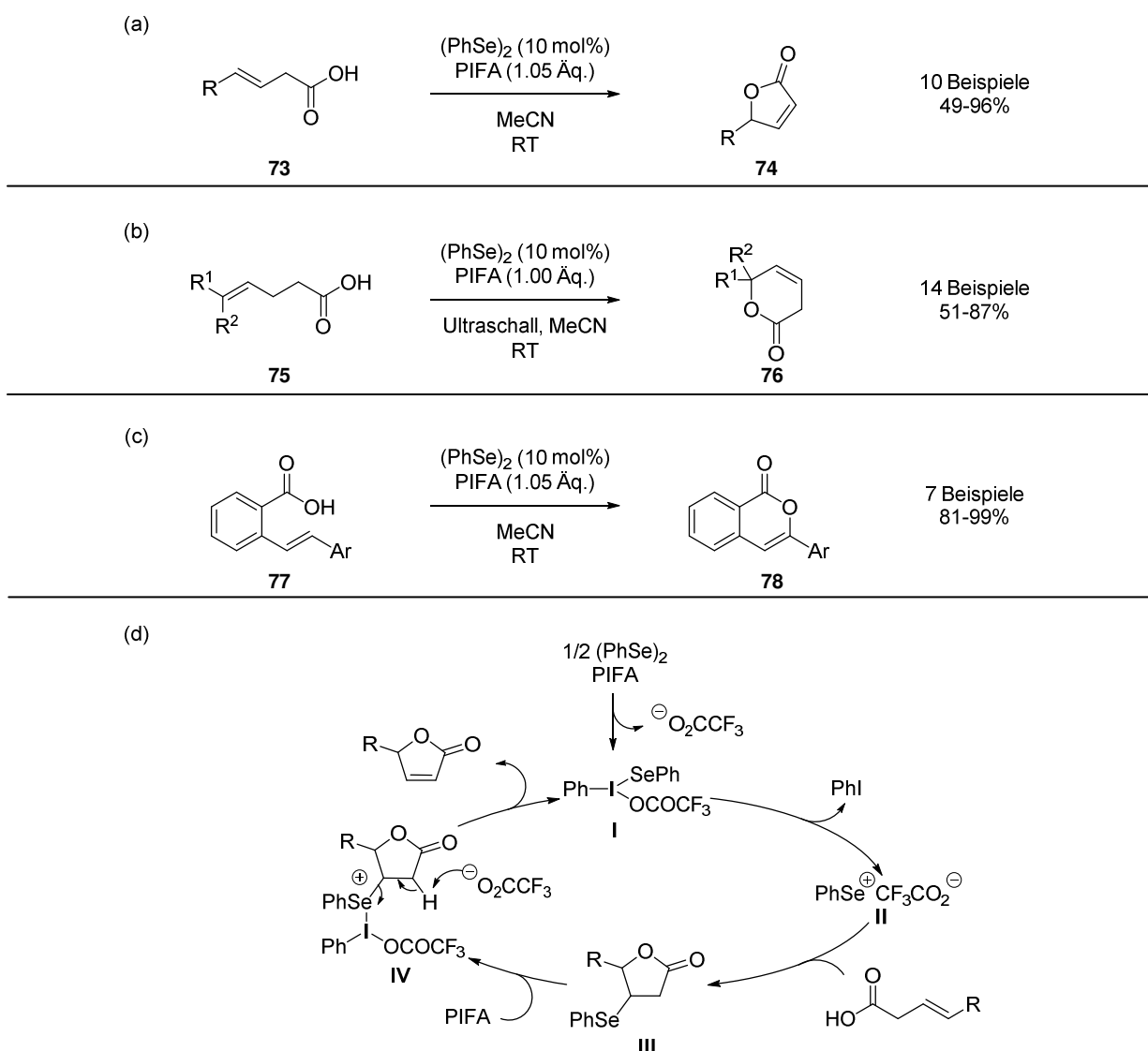
**Schema 12:** Selen-katalysierte Oxygenierung nach TOMODA<sup>[71]</sup> (oben) und TIECCO<sup>[69]</sup> (unten) mit Persulfat Oxidationsmitteln.

Obwohl TIECCO *et al.* kurze Zeit später herausfanden, dass weder Kupfersalze noch Seitengruppen für eine racemische Katalyse notwendig sind, wenn Ammoniumpersulfat als Oxidationsmittel eingesetzt wird (Schema 12, unten),<sup>[69]</sup> legten diese Arbeiten dennoch den Grundstein zu Untersuchungen von enantioselektiven Katalysatoren. Kristallstrukturen zeigten, dass die von TOMODA *et al.* verwendeten LEWIS-basischen Gruppen tatsächlich an das Selen koordinieren, und somit potentiell eine Seite des Selen abschirmen.<sup>[72]</sup> Dieses Phänomen wurde in späteren Arbeiten ausführlich untersucht und es wurden zahlreiche asymmetrische Katalysatoren mit entsprechenden Seitenketten hergestellt (siehe auch Kapitel 2.2.2.10 und 4.3). Trotz dieser Erfolge wurden Persulfate bislang lediglich in katalytischen Veretherungen und Veresterungen eingesetzt, in denen das Nucleophil in der Regel das Lösungsmittel ist. Als nachteilig erwiesen sich vor allem die schlechte Löslichkeit der Persulfate in organischen Lösungsmitteln sowie die relativ hohe Katalysatorbeladung, die mit einem geringen Umsatz einherging.<sup>[73]</sup> Weitere Untersuchungen blieben daher auf die Verbesserung von Enantioselektivitäten sowie von Selenofunktionalisierungen, wie beispielsweise Azidoselenierungen, beschränkt.<sup>[74]</sup>



### 2.2.2.6 Hypervalente Iodverbindungen als Oxidationsmittel

Auf Grund dieser Nachteile wurde weiterhin nach alternativen chemischen Oxidationsmitteln gesucht. Nach Vorarbeiten mit entsprechenden Selenofunktionalisierungsreaktionen von TIECCO *et al.*,<sup>[75]</sup> gelang es WIRTH *et al.* verschiedene Lacton-Heterozyklen durch den Einsatz von hypervalenten Iodverbindungen aufzubauen (Schema 13, a-c). Insbesondere in Hinblick auf die Isocumarine **78** stellen diese Methoden eine neue Möglichkeit im Bereich der Naturstoffsynthese dar.<sup>[73,76,77]</sup> Ein Vorteil dieser Verbindungen ist, dass sie sehr milde Oxidationsmittel sind und für den vollständigen Umsatz nur 1 Äquivalent benötigt wird. Es wurde hierbei festgestellt, dass lediglich Iod(III)-Verbindungen (z.B. PIFA (Phenylodid-bis(trifluoroacetat))) diese Reaktion vermitteln, während gängige Iod(V)-Oxidationsmittel wie IBX nicht aktiv sind.

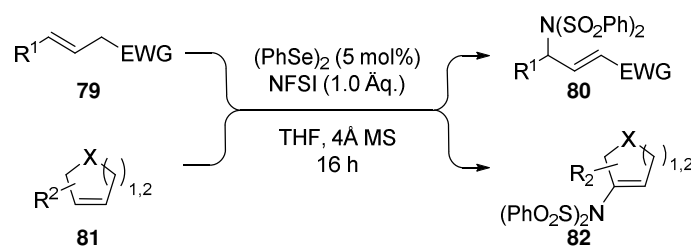


**Schema 13:** Verschiedene Lactonisierungen mit PIFA als Oxidationsmittel nach WIRTH (a-c) und zugehöriger postulierter Mechanismus (d)<sup>[73,76,77]</sup>

Im postulierten Mechanismus (Schema 13c) nehmen die Autoren an, dass zunächst nach der Oxidation des Selens die Iod(III)-Spezies **I** entsteht, welche nach Zerfall das Selentrifluoracetat **II** liefert. Die Bestimmung der beim Zerfall entstandenen Spezies wurde anhand von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Studien ermöglicht und unterstützen den postulierten Mechanismus. Das Selentrifluoracetat **II** reagiert anschließend mit dem Substrat zu Selenofunktionalisierungsprodukt **III**. Nach der Oxidation durch ein weiteres Molekül PIFA kann dann ausgehend von **IV** die Eliminierung erfolgen, welche das Produkt liefert und den Katalysator zurückbildet.<sup>[73]</sup> Trotz des Erfolges dieser Methodik blieb es jedoch bei der Untersuchung von Sauerstoff-Nucleophilen und die Anwendbarkeit auf andere Nucleophile bleibt hier ununtersucht.

### 2.2.2.7 N-F-Verbindungen als Oxidationsmittel

Mittlerweile rücken zudem immer mehr Fluor- und Stickstoff-Funktionalisierungen ins Zentrum des Interesses. Auf der Suche nach Methoden zur selenokatalytischen C-F-Bindungsknüpfung verwendeten daher BREDER *et al.* 2013 erstmals das bei Übergangsmetallkatalysen bekannte Fluorierungsmittel NFSI (Schema 14).<sup>[61]</sup> Obwohl die gewünschte Fluorierung nicht beobachtet wurde, stellte diese Methode dennoch einen Meilenstein dar. Anstatt des Fluors greift das Sulfonimid als Nucleophil in der Reaktion an und bildet substratabhängig die vinylicen (**82**) oder allylicen Amidierungsprodukte **80**. Damit war diese Reaktion nicht nur die erste Selen-katalysierte C-N-Bindungsknüpfung, sondern öffnete auch die Tür für weitere N-F-Oxidationsmittel. In diesem speziellen Fall war zudem Verwendung von NFSI als endogenes Nucleophil mit einer hohen Atomökonomie verbunden.

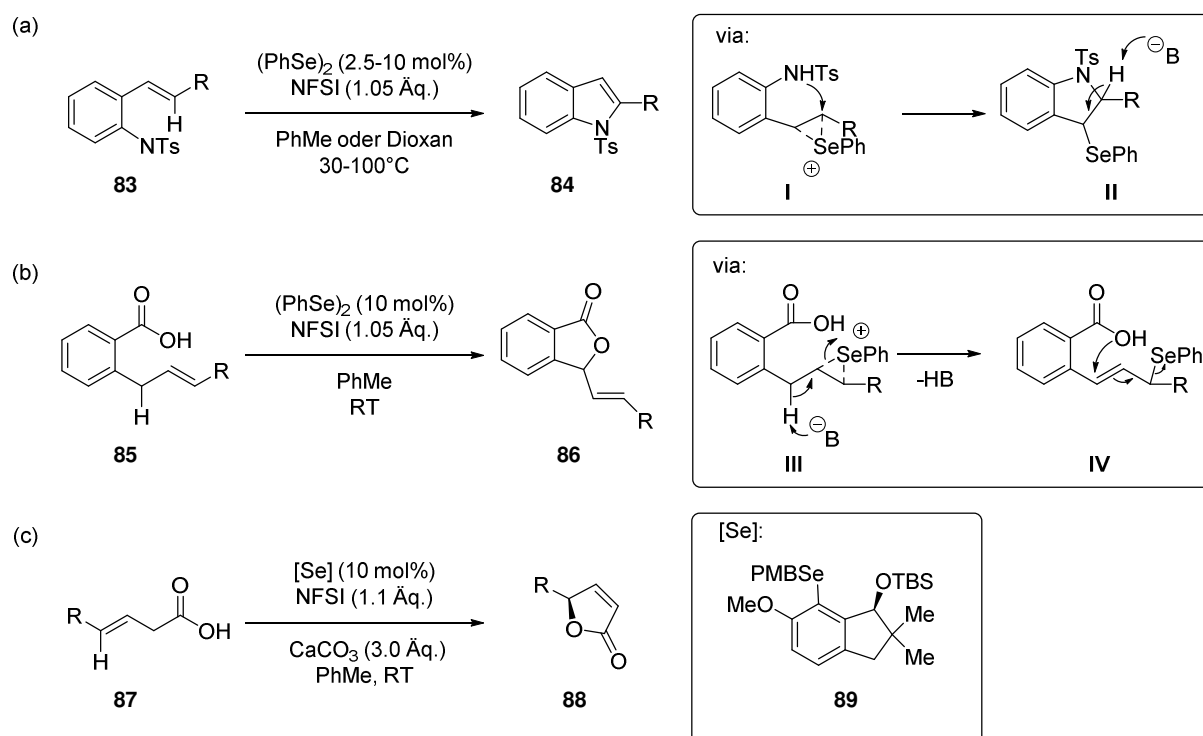


Schema 14: NFSI-vermittelte Imidierung von Alkenen<sup>[61]</sup>

Aus dieser ersten Arbeit resultierten daher zahlreiche Folgearbeiten mit N-Fluorverbindungen, zunächst für N-Nucleophile. So berichteten BREDER *et al.* und ZHAO *et al.* fast zeitgleich die intramolekulare Bildung von Indolen (Schema 15a).<sup>[78]</sup> Auch im Bereich der Lactonisierung von Benzoesäuren konnten neue interessante Reaktivitäten beobachtet werden. Bei der Lactonisierung der Substrate **85** wurden entgegen den Erwartungen nicht die vinylicen Produkte mit 6-gliedrigen Ring erhalten, sondern Isobenzofuranone **86**.<sup>[79]</sup> Diese Reaktivität ist insofern erstaunlich, da der Angriff auf das Seleniraniumion nicht direkt das Produkt liefert. Anstatt dessen

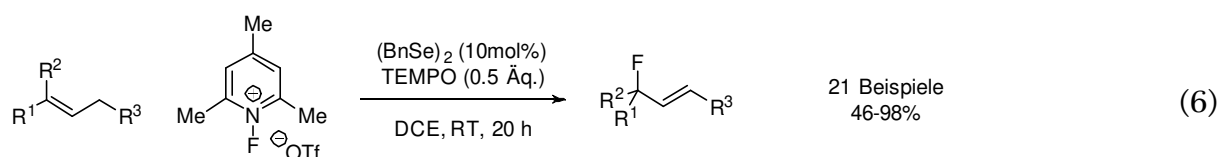
## Literatur und theoretischer Hintergrund

wird das Seleniraniumion vermutlich zwischenzeitlich durch eine Eliminierung geöffnet (**III**) und der Lactonring erst in einer nachgelagerten  $S_N2'$ -Reaktion (**IV**) ausgebildet. Formal betrachtet, handelt es sich hierbei somit um die erste  $sp^3$ -CH-Funktionalisierung, die durch Se-Katalyse ermöglicht wurde (Schema 15b). Im Hinblick auf enantioselektive Verfahren stehen zudem die Arbeiten von MARUOKA *et al.* heraus. Der sehr rigide Katalysator **89** erreicht Enantioselektivitäten von bis zu 95% *ee*, was die bislang besten Werte für Selen- $\pi$ -Säure Katalysatoren sind. Es ist zudem das in Bezug auf Substratbreite derzeit am besten analysierte System (Schema 15c, siehe auch Abschnitt 4.3).<sup>[80]</sup>



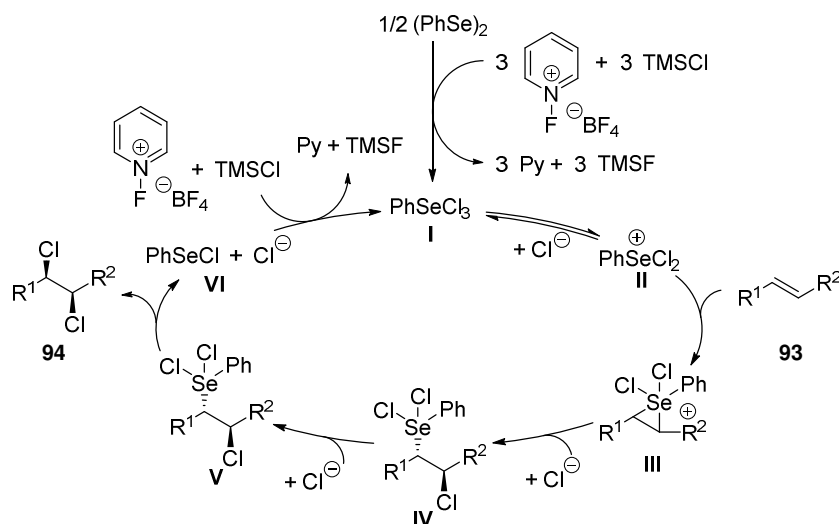
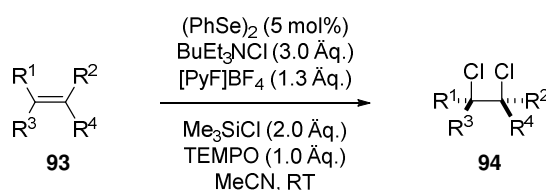
**Schema 15:** Reaktionen mit N-F-Reagenzien als Oxidationsmittel

Eine interessante Reaktivität ergibt sich zudem mit anderen N-F-Oxidationsmitteln. ZHAO *et al.* verwendeten beispielsweise N-Fluorpyridine, welche eine zu NFSI ähnliche Reaktivität aufweisen, wobei hier der Pyridinteil als endogenes Nucleophil in das Substrat eingebaut wird.<sup>[81]</sup> Werden jedoch in *ortho*-Position sterisch gehinderte Pyridine wie **91** eingesetzt, reagieren diese selbst nicht mit dem Substrat. Da sie jedoch das Selen oxidieren können, eröffnet es die Möglichkeit exogene Nucleophile einzusetzen. Wurden zunächst diverse substituierte Pyridine verwendet,<sup>[81]</sup> gelang ZHAO *et al.* 2018 außerdem die erste selenkatalysierte Fluorierung.<sup>[82]</sup>



Da **91** wie oben erwähnt selbst keinerlei nucleophile Reaktivität aufweist, reichte die niedrige Nucleophilie des Fluors aus, um in das Molekül eingebaut zu werden (Gleichung 6).

Auf der anderen Seite gelang DENMARK *et al.*, ebenfalls mit N-Fluorpyridinen, die erste Difunktionalisierung,<sup>[83]</sup> welche durch einen Selen- $\pi$ -Säure-Katalysator ermöglicht wurde (Schema 16). Das besondere dieser Reaktion ist, dass sie diastereoselektiv zu einer *syn*-Dichlorierung führt, einer Konfiguration die bei Halogenierungen bislang einzigartig ist. Ermöglicht wird dies durch die zweifache Substitution des Selen (III zu V). Die Reaktion erfolgt durch ein Zusammenspiel des Oxidationsmittels N-Fluorpyridin mit Trimethylsilylchlorid, welches das Fluoridion abfängt und Chlorid freisetzt. Zusammen mit der exogenen Chloridquelle Tetrammoniumchlorid entsteht somit zunächst selektiv das *anti*-konfigurierte Selenofunktionalisierungsprodukt, in welchem die Phenylselen-Gruppe anschließend durch einen erneuten Angriff eines zweiten Chloridions substituiert wird. Dies ist vermutlich nur möglich, wenn hierbei eine Se<sup>IV</sup>-Spezies verwendet wird, da ansonsten das ungewünschte, monofunktionalisierte allylische Eliminierungsprodukt entsteht.

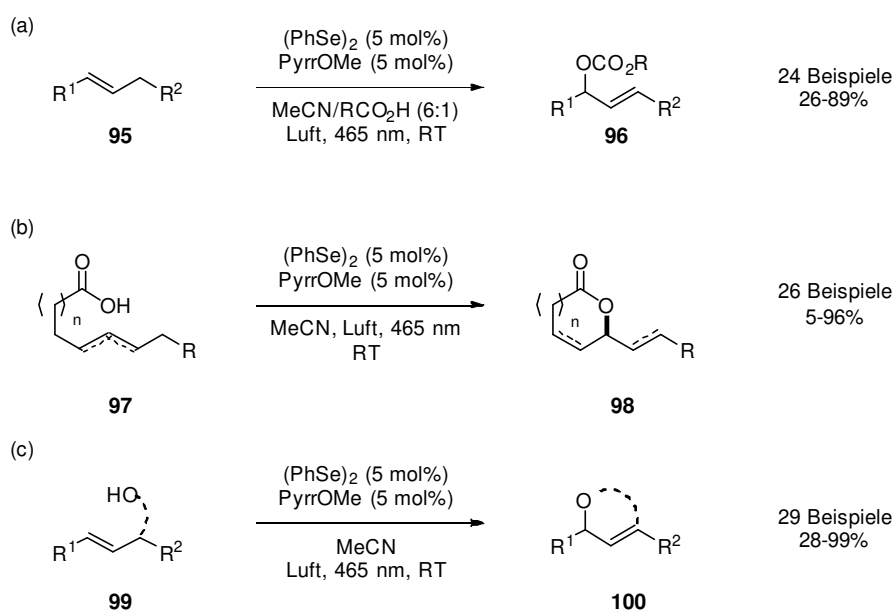


Schema 16: Dichlorierung nach DENMARK *et al.*<sup>[83]</sup>

### 2.2.2.8 Photochemische Reaktionen

Der bislang letzte Eintrag im Portfolio der Oxidationsmittel stellt die Photoredoxchemie dar. Obwohl mit den bisher beschriebenen Methoden schon große Fortschrit-

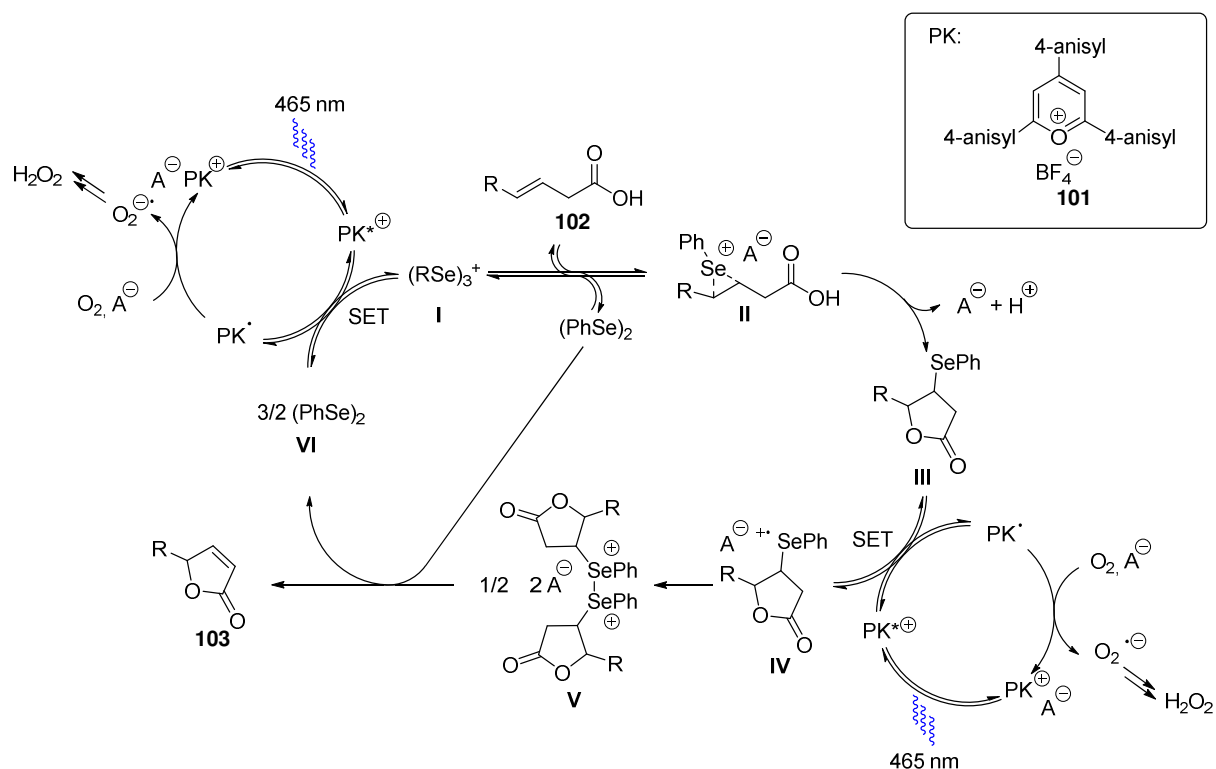
te erreicht wurden, insbesondere im Bereich der Kompatibilität verschiedener Nucleophile, vereinigt sie doch ein gemeinsamer Nachteil: die Atomökonomie. In allen Fällen müssen entweder superstöchiometrische Mengen an Oxidationsmittel (Persulfate) oder vergleichsweise komplexe Oxidationsmittel (N-Halo-Verbindungen) eingesetzt werden, die diese stark verschlechtern. Im Falle der Elektrochemie werden stöchiometrische Mengen an Leitsalz verwendet, was nicht nur die Isolation des Produktes erschwert, sondern sich ebenfalls schlecht auf die Kohlenstoffbilanz der Reaktion auswirkt. Es wurde somit weiterhin nach einem Oxidationsmittel gesucht, welches nicht nur atomökonomisch ist und eine operativ einfache Durchführung erlaubt, sondern auch die Verwendung exogener Nucleophile ermöglicht. Interessanter Weise berichteten PANDEY *et al.* bereits vergleichsweise früh sowohl die Selenofunktionalisierungen von Alkenen, als auch die Deselenierung derselben unter photochemischen Bedingungen mit Dicyanonaphthalin als Katalysator.<sup>[84]</sup> Dieser Photokatalysator oxidiert nach seiner Anregung das Selen und wird anschließend selbst wieder durch Luftsauerstoff reoxidiert. (Luft-)Sauerstoff kann somit als extrem atomökonomisches und gut verfügbares Oxidationsmittel in der Reaktion eingesetzt werden.



**Schema 17:** Aerobe photokatalytische Funktionalisierungen von Alkenen<sup>[85-87]</sup>

Diese Entwicklungen nutzend, beschrieben BREDER *et al.* erstmals eine in Selen katalytische Variante und somit eine Kombination dieser zwei Reaktionen, die anschließend eine ganze Reihe neuer Reaktionen hervorbrachte.<sup>[85-88]</sup> Entscheidend war hierbei die Auswahl von Selenverbindung und Photokatalysator, bei dem verschiedene Faktoren eine wichtige Rolle spielen. Grundsätzlich muss der Photokatalysator ein Oxidationspotential besitzen, welches über dem des Selenofunktionalisierungsproduktes liegt, um den Katalysezyklus schließen zu können. Zum anderen muss der Photokatalysa-

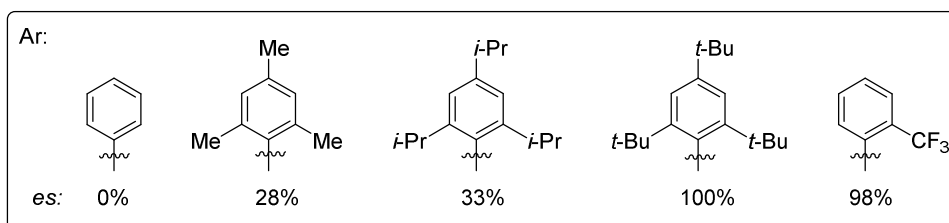
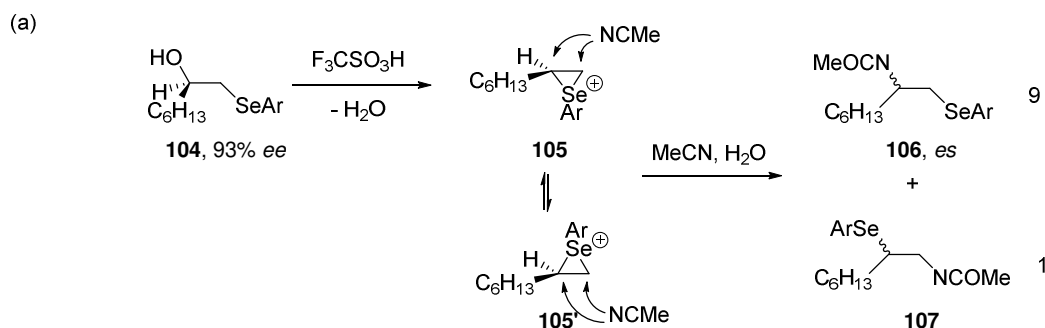
tor in der Lage sein Elektronen vom Selen aufnehmen zu können (*single electron transfer* (SET)); eine Eigenschaft die experimentell über Fluoreszenzspektroskopie bestimmt werden musste. Nicht zuletzt ist auch die Stabilität des Photokatalysators unter den Reaktionsbedingungen ein ausschlaggebender Faktor. BREDER *et al.* konnten schließlich, den Photokatalysator TAPT (2,4,6-Tri-*para*-anisylpyrilliumtetrafluorborat, **101**) als geeignet identifizieren.<sup>[85]</sup> So konnten bislang sowohl *inter*- als auch *intra*-molekulare Acetoxylierungen ((a) und (b)) sowie Veretherungen (c) beschrieben werden (Schema 17). Eingehende mechanistische Untersuchungen der Lactonisierungsreaktion führten dabei zu dem in Schema 18 gezeigten Mechanismus.<sup>[87]</sup> Die Reaktion beginnt mit der photochemischen Anregung des Katalysators TAPT **101**. Im angeregten Zustand übernimmt dieser in einem SET ein Elektron des  $\pi$ -Säure-Katalysators Diphenyldiselenid **VI**, wodurch sich die aktive Katalysatorspezies **I** und das Radikal  $\text{PK}^\bullet$  bildet. Das Radikal  $\text{PK}^\bullet$  kann nun durch Sauerstoff oxidiert werden (Photochemischer Zyklus), während der aktive Selenkatalysator das Seleniraniumion **II** bildet. Der nucleophile Angriff der Säurefunktion liefert anschließend das Selenofunktionalisierungsprodukt **III**. In einer weiteren SET-Reaktion wird das Selen erneut oxidiert und es entsteht Radikal-Kation **IV**, welches schnell zu Spezies **V** recombiniert. Hierauf kann nun die Eliminierung folgen, die den Katalysator zurückbildet und das Produkt freisetzt. In der Reaktion werden somit netto nur die beiden Katalysatoren sowie Luftsauerstoff als Oxidationsmittel benötigt, was einer sehr hohen Atomökonomie entspricht.



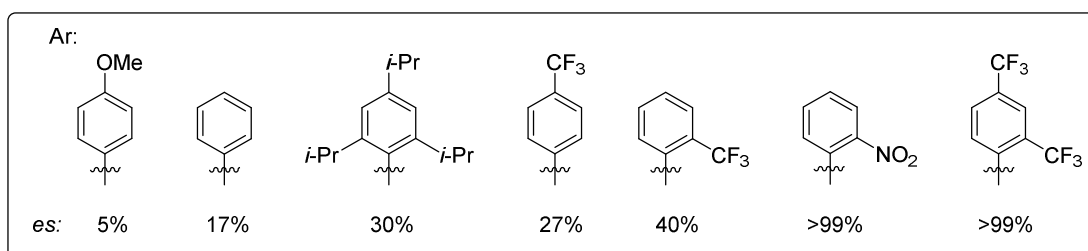
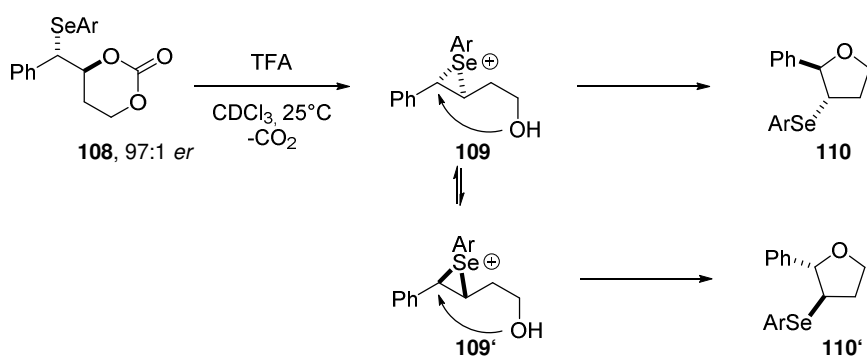
**Schema 18:** Mechanismus der aeroben Selen- $\pi$ -Säure Photoredoxkatalyse

## 2.2.2.9 Mechanistische Untersuchungen

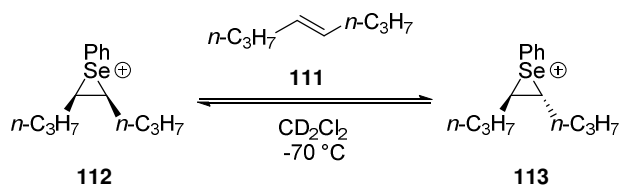
Eine wichtiges Thema, insbesondere in Hinblick auf die Entwicklung enantioselektiver Verfahren, ist die Frage der Stabilität und Struktur von Iraniumionen, da es sich bei ihrer Bildung um den stereodeterminierenden Schritt handelt.<sup>[89]</sup>



(b)

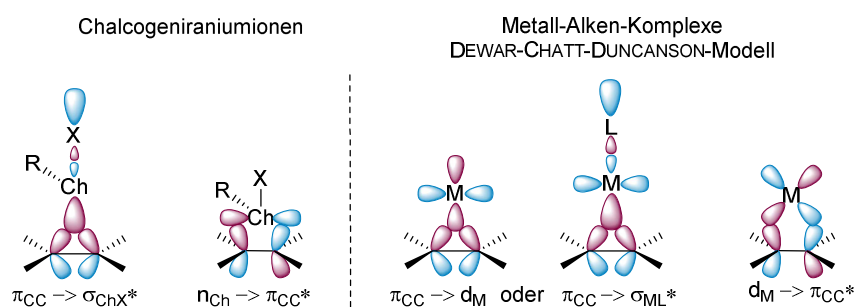


(c)



Schema 19: Mechanistische Experimente zu Alkenübertragungsreaktionen

KHARASCH *et al.* postulierten bereits 1949, dass analog zu Iodiranium- oder Bromiranium-Ionen, Chalcogeniranium-Ionen Intermediate in Chalcogenofunktionalisierungsreaktionen sind.<sup>[90]</sup> Erste spektroskopische Nachweise von Seleniraniumionen folgten schließlich in den 70iger Jahren anhand der NMR-Spektroskopie Studien von GARRAT und SCHMID.<sup>[91]</sup> Seither wurden diverse Studien zur Reaktivität der Seleniraniumionen angefertigt, da sie sowohl für die LEWIS-Basen-katalysierte Selen- und Thiofunktionalisierung als auch für die Selen- $\pi$ -Säurechemie eine Rolle spielen. Eine wichtige Erkenntnis war die Beobachtung, dass die Bildung von Seleniraniumionen gewöhnlich reversibel verläuft<sup>[92]</sup> und dass zudem Transferreaktionen des Organoselen-Kations von einem Alken auf ein anderes Alken stattfinden können.<sup>[93]</sup> Erste systematische Studien hierzu erfolgten durch TOSHIMITSU *et al.* zu Seleno-RITTER-Reaktionen (Schema 19a).<sup>[66,94]</sup> Durch die Eliminierung von Wasser aus dem Enantiomeren-angereicherten Substrat **104** wird zunächst das Seleniraniumion **105** gebildet. Anschließend erfolgt durch einen Rückseitenangriff die Öffnung mit dem Nucleophil Acetonitril, was stereoselektiv zu Amid **106** führt. Dabei zeigte sich, dass eine bedeutend höhere Enantiospezifität erreicht wird, wenn das Substrat **104** sterisch gehinderte *ortho-ortho'*-disubstituierte Arylselenid-Substituenten besitzt, während es bei ungehinderten Arylseleniden zu einer Erosion des *ee* kam (geringere Enantiospezifität *es*). Zusätzliche Studien von DENMARK *et al.* zeigten zudem anhand von Tandem-Decarboxylierungs-Cycloetherifizierungs-Reaktionen, dass derselbe Effekt auch mit elektronenarmen Seleniden zu beobachten ist.<sup>[43]</sup> Dies galt insbesondere für 2-Nitrophenylselenide, wobei hier zusätzliche koordinierende Effekte der Nitrogruppe vermutet wurden (Schema 19b). Ein weiteres Indiz für diese Theorie lieferten Austausch-NMR-Experimente, in denen gezielt Seleniraniumionen hergestellt und diese anschließend mit anderen Alkenen versetzt wurden. Auch hier konnte eine Übertragung des Selenkations festgestellt werden (Schema 19c).<sup>[93]</sup>



**Schema 20:** Bindungssituation in Chalcogeniraniumionen im Vergleich mit dem DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell

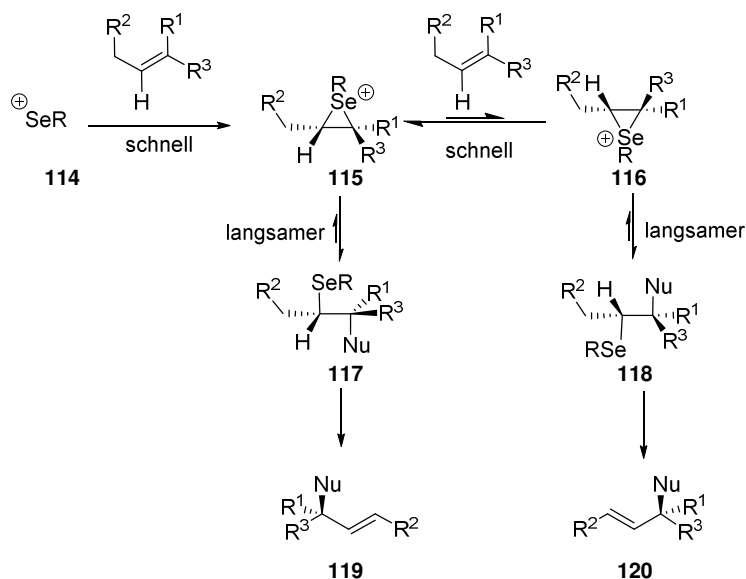
Aus diesen Beobachtungen und Studien folgte die Entwicklung eines Bindungsmodells, welches in Analogie zu dem für Metallkomplexen verwendeten DEWAR-CHATT-DUNCANSON-Modell erstellt wurde.<sup>[95]</sup> Danach bestehen im Übergangszustand, bei der



Bildung des Chalcogeniraniumions, zwei Orbital-Wechselwirkungen. Eine Hinbindung, durch die Überlappung des  $\pi_{CC}$ -Orbitals der Doppelbindung mit dem antibindenden  $\sigma_{ChX^*}$ -Orbital der Chalcogen-Gegenions-Bindung. Dazu kommt eine Rückbindung, die durch das Überlappen der beiden nichtbindenden Orbitale des Chalcogens  $n_{Ch}$  mit dem  $\pi_{CC}^*$ -Orbital der Doppelbindung entsteht (Schema 20).

### 2.2.2.10 Entwicklung enantioselektiver Verfahren

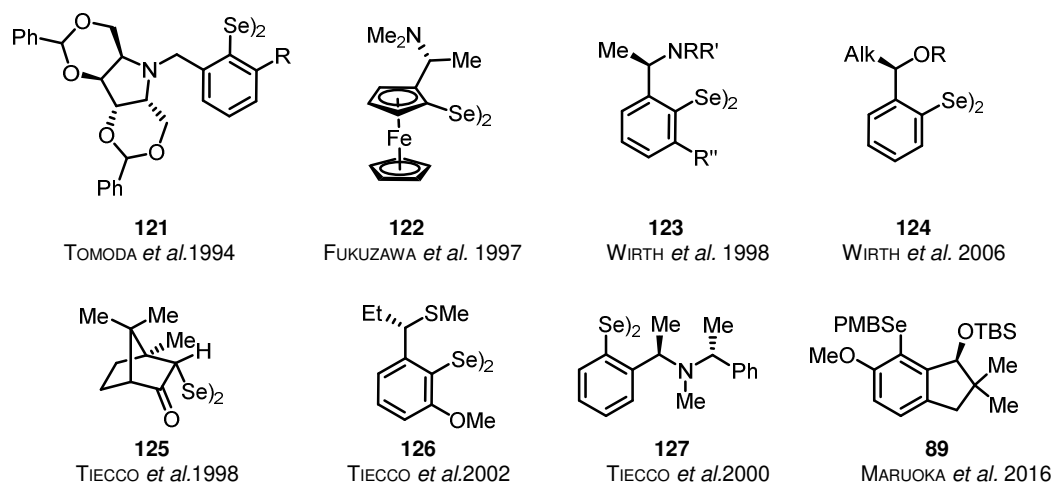
Da die zuvor genannten Übertragungsreaktionen (gemäß Schema 19 und Schema 20) ungünstig für enantioselektive Reaktionen sind, wurde nach Lösungen zu deren Unterdrückung gesucht. Die plausibelste Lösung dieser Frage war die Kompensierung der positiven Ladung und die damit einhergehende Stabilisierung des Seleniraniumions. Zum Erreichen dieses Effektes wurden zwei Möglichkeiten untersucht: die Einführung interner LEWIS-basischer Seitenketten (1) oder der Zusatz eines externen LEWIS-Base Katalysators (2).<sup>[72]</sup> Neben der Funktion der Stabilisierung, hat eine solche Gruppe zudem den Vorteil, dass eine Seite des Selen durch die Koordination blockiert ist und somit nicht angegriffen werden kann.



Schema 21: Alken austauschreaktionen

Die erste erfolgreiche asymmetrische katalytische Methoxylierung von Alkenen wurde 1994 von TOMODA *et al.* berichtet, bei der eine Enantioselektivität von 33%*ee* erreicht wurde.<sup>[96]</sup> Zum Einsatz kam dabei der neu entwickelte Katalysator **121**. Das Diphenyldiselenid Derivat **121** besitzt eine von natürlichem, enantiomerenreinen Mannit abgeleitete Seitenkette als chiralen Teil, der über ein tertiäres Amin, das die Funktion der LEWIS-Base übernimmt, an den Grundkörper gebunden ist. Als Oxidationsmit-

tel dient dabei das von der Gruppe zuvor entwickelte Kupfer(II)nitrat-Persulfat-Gemisch.<sup>[71]</sup> Die Koordination wurde anhand von Kristallstrukturen nachgewiesen.<sup>[72]</sup> Es folgten zahlreiche weitere Arbeiten zur selben Reaktion, wobei vor allem verschiedene Struktur motive verwendet wurden (Schema 22).<sup>[53,55,97,98]</sup> Obwohl viele der verwendeten Katalysatoren in Selenofunktionalisierungsreaktionen gute Diastereoselektivitäten liefern, bleiben katalytische Reaktionen weiterhin schwierig.<sup>[53]</sup> Dies liegt an zwei Faktoren: die Temperatur der Eliminierungsreaktion<sup>[67]</sup> und der relativ hohe Überschuss an Alken im Verhältnis zum Selenreagenz, welches die oben genannten Austauschreaktion begünstigt.<sup>[52,99]</sup> Besonders gut untersucht sind dabei die sich ähnelnden Systeme von WIRTH *et al.* und TIECCO *et al.* Die zahlreichen Derivate **123-127** wurden sowohl in asymmetrischen Methoxylierungen als auch in Acetoxylierungen eingesetzt.<sup>[53,100]</sup> Das beste Ergebnis wurde dabei mit Katalysator **127** bei Methoxylierungen mit Ammoniumpersulfat erreicht und beträgt 94%*ee* (Schema 23a).<sup>[98]</sup> Dabei scheinen Schwefel-Seitenketten durch ihre weichen Eigenschaften eine bessere Koordination zu schaffen.<sup>[101]</sup> Es wurden zusätzlich auch theoretische Studien durchgeführt, welche die Wichtigkeit der Koordination unterstreicht.<sup>[102,89]</sup>

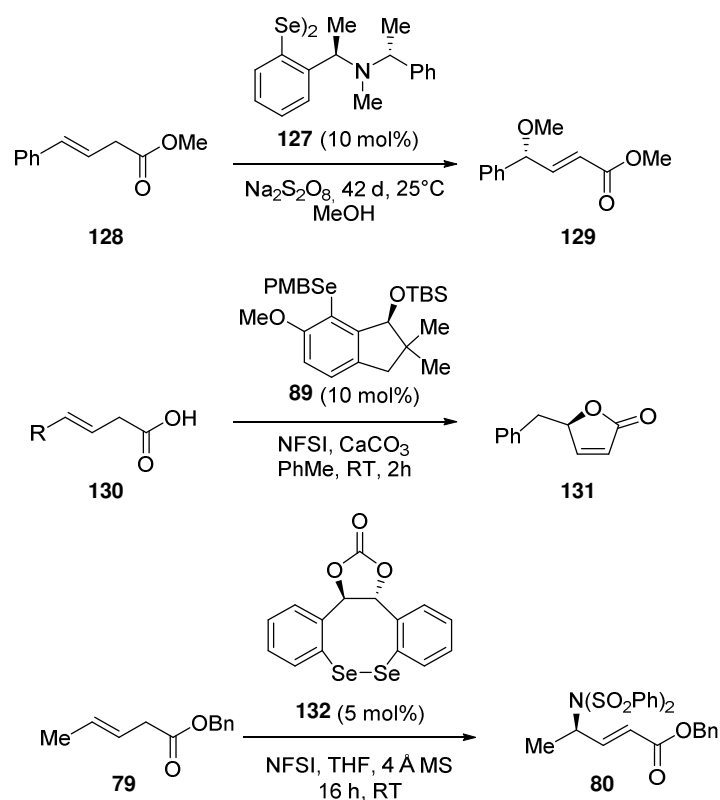


**Schema 22:** Überblick über bereits existierende, katalytisch aktive, chirale Selenverbindungen<sup>[53,80,99,98,101]</sup>

Der erste Katalysator, der eine breite Auswahl von Lactonisierungsreaktionen mit hohen Enantiomerenüberschüssen ermöglichte, wurde 2016 im Laufe dieser Arbeit, von MARUOKA *et al.* beschrieben. Die Katalysatorstruktur **89** verbindet eine sterisch anspruchsvolle LEWIS-basische Seitenkette mit einem sehr rigiden Indanol-basierten Grundgerüst. Die Methyl-Gruppen in  $\alpha$ -Position zum Chiralitätszentrum schränken außerdem die Drehbarkeit der TBS-Gruppe bei höheren Temperaturen ein, was für eine zusätzliche Rigidität des Systems sorgt. Somit lassen sich mit diesem System Enantiomerenüberschüsse von 95%*ee* erreichen (Schema 23b). Als Oxidationsmittel wurde hierbei NFSI eingesetzt.<sup>[80]</sup> Eine Selektivitätssteigerung konnte zudem durch Zufügen von Calciumcarbonat erreicht werden.

## Literatur und theoretischer Hintergrund

Am Beginn dieser Arbeit standen zudem noch vorher unveröffentlichte Ergebnisse aus dem Arbeitskreis BREDER zur Verfügung. Hierbei handelte es sich um die erste asymmetrische, Selen-katalysierte C-N-Bindungsknüpfung. Die zu Grunde gelegte, in Schema 14 gezeigte, racemische Imidierungs-Reaktion verläuft vermutlich über ein Intermediat in dem eine intakte Se-Se-Bindung vorhanden ist.<sup>[61]</sup> Oxidierte Selen-Spezies, wie Phenylselenbromid, bei denen keine Se-Se-Bindung vorhanden ist reagieren hingegen nicht. Da LEWIS-basische Seitenketten den Bruch der Se-Se-Bindung begünstigen, konnte auf die oben gezeigten Katalysatoren nicht zurückgegriffen werden. Es wurde ein Katalysator entwickelt, der sowohl eine rigide Konformation als auch eine stabile Se-Se-Bindung besitzt. BREDER *et al.* entwickelten daher den Katalysator **132**, der in 2 Stufen aus kommerziellem (*R,R*)-Hydrobenzoin hergestellt werden kann. Dieser Katalysator ist durch seine anellierten Ringe sehr rigide, ohne dazu LEWIS-basische Seitenketten zu benötigen, da sich die Selenatome gegenseitig von jeweils einer Seite blockieren. Bei der Anwendung auf die besagte Imidierungs-Reaktion konnte somit ein Enantiomerenüberschuss von 50% *ee* erreicht werden (Schema 23c).<sup>[103]</sup>



**Schema 23:** Die bislang erfolgreichsten enantioselektiven Selen- $\pi$ -Säure-Katalysen





### 3 Zielsetzung

Betrachtet man die in Kapitel 2 zusammengefassten Ergebnisse im Ganzen lassen sich deutlich die Fortschritte der Forschung und somit das Potential der Selen- $\pi$ -Säure-Katalyse für synthetische Anwendungen erkennen. Trotzdem bleiben viele Fragen unbeantwortet und sollten daher weiterhin die Aufmerksamkeit der Forschung auf sich ziehen. Dies trifft vor allem auf die Wahl der Nucleophile zu. Zwar wurden in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht (v.a. Abschnitt 2.2.2.7), viele denkbare Nucleophile sind, unter katalytischen Bedingungen, bislang jedoch nicht bedacht worden.

Das trifft vor allem auf C-Nucleophile zu, die einen wichtigen Beitrag zum Aufbau von Kohlenstoffgrundgerüsten bilden könnten. Insbesondere weiche C-Nucleophile wie elektronenreiche Aromaten wären hier eine gute Ergänzung bestehender Methoden. Aber auch andere Nucleophile sind bislang nicht untersucht.

Im Bereich der O-Nucleophile sind beispielsweise bislang ausschließlich Alkohole und Carbonsäuren verwendet worden. In diesem Kontext sind vor allem Phosphorsäuren interessant, die einen zu Carbonsäuren ähnlichen  $pK_s$ -Wert aufweisen und damit eine ähnliche Reaktivität und Nucleophilie vermuten lassen. Phosphorsäuretriestere sind zudem Bestandteil vieler, sowohl forschungsrelevanter, als auch kommerzieller Verbindungen, wie Biopolymeren oder Weichmachern und somit ein interessantes Syntheseziel.

Ein bislang ebenfalls zu wenig untersuchtes Feld ist die Entwicklung von effektiven, enantioselektiven Katalysatoren. Die bestehende exzellente Diastereo- und Regioselektivität vieler Methoden würde, durch den Sprung hin zu enantioselektiven Reaktionen, für mehr Anwendungsmöglichkeiten der Selen- $\pi$ -Katalyse in der Synthesechemie sorgen. Da die bisher entwickelten asymmetrischen Selenverbindungen dazu nicht in der Lage sind, verlangt es nach mehr Untersuchungen und neuen Katalysatorstrukturen in diesem Bereich.

Das Ziel der vorliegenden Dissertation war es somit diese drei Ansätze durch Arbeiten zur Carbocyclisierung (Abschnitt 4.1), zur Phosphatierung (Abschnitt 4.2) und zur Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren (Abschnitt 4.3) aufzugreifen und damit neue Anwendungsgebiete für die Selen- $\pi$ -Säure Chemie zu schaffen.

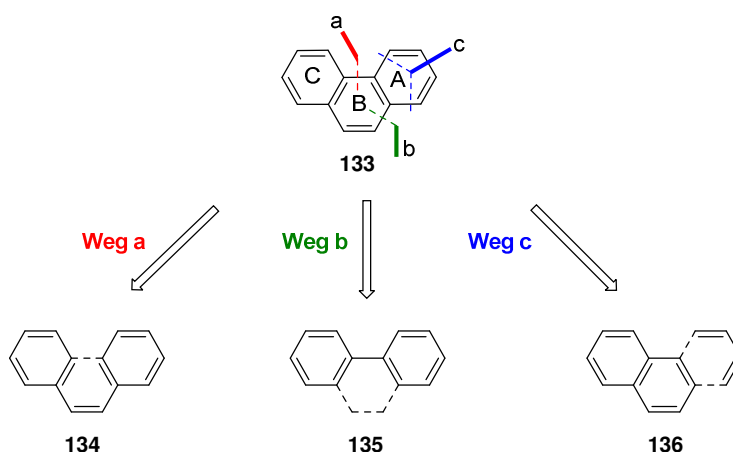


## 4 Diskussion

### 4.1 Carbocyclisierung

#### 4.1.1 Konzept

Im Kontext der oben genannten Ziele haben sich dabei insbesondere Phenanthrene als eine interessante Zielstruktur herauskristallisiert, um  $\pi$ -Säure vermittelte C-C-Bindungsknüpfungen zu untersuchen. Viele Phenanthren-Derivate wie beispielsweise Phenanthroindolizidin-Alkaloide sind Bestandteil lang bekannter Heilpflanzen und besitzen nachweislich anti cancerogene Wirkung.<sup>[104]</sup> Sie stellen somit ein lohnendes Synthesziel dar. Bislang wurden mehrere Strategien zum Aufbau dieses Strukturmotivs verfolgt. Einer der ältesten Wege zu deren Darstellung ist die Knüpfung der Aryl-Aryl-Bindung, also der Aufbau des B-Rings in einer SCHOLL-Reaktion (Weg a, Schema 24).<sup>[105]</sup> Durch den Einsatz einer starken LEWIS-Säure in Verbindung mit einem Oxidationsmittel wird einer der Aromaten oxidiert, wodurch ein anderer, nucleophiler Aromat angreifen kann und die Verknüpfung herstellt. Obwohl diese Methode im Gegensatz zu anderen Kupplungsstrategien ohne Vorfunktionalisierung auskommt, ist ihre Anwendung auf spezielle Substrate begrenzt, da nur elektronenreiche Substrate effizient reagieren und bestimmte Positionen zur Verhinderung von Oligomerisierungsreaktionen blockiert sein müssen.<sup>[106]</sup> Zudem stellen die harschen Bedingungen einen erheblichen Nachteil bezüglich der Toleranz funktionellen Gruppen dar.



**Schema 24:** Gängige Methoden zum Aufbau von Phenanthrenen

Eine interessante Alternative für Weg (a) ist daher die photochemische Electrocyclisierung mit anschließender radikalischer Oxidation, die bereits unter sehr milden

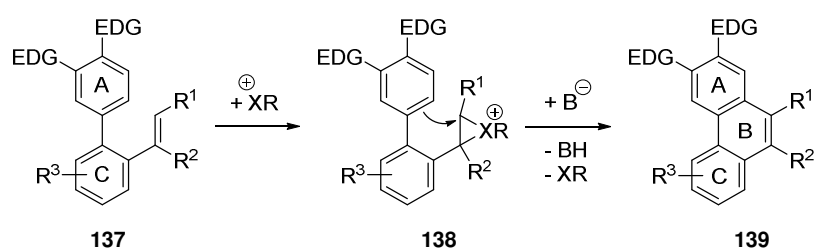


Bedingungen erfolgen kann. Hierbei werden insbesondere elektronenarme Phenanthrene zugänglich gemacht und die Reaktion kann auch zum Schließen von Ring A genutzt werden (Schema 24).<sup>[107-112]</sup>

Die gängigsten Strategien zum Aufbau von Phenanthrenen sind jedoch FRIEDEL-CRAFTS-artige Reaktionen von Aldehyden und Ketonen,<sup>[113]</sup> radikalische Reaktionen mit Vinyljodiden,<sup>[114]</sup> McMURRY-Kupplungen von Benzaldehyden oder Cycloisomerisierungen die allesamt den B-Ring schließen, jedoch der Vorfunktionalisierung bedürfen (Weg (b), Schema 24).<sup>[115]</sup> Seltener, aber auch bekannt, ist zudem die Annelierung einer der äußeren Ringe, beispielsweise über eine oxidative DIELS-ALDER-Reaktion (Weg (c), Schema 24).<sup>[116]</sup>

$\pi$ -Säuren wurden hingegen bislang vor allem in Hydroarylierungsreaktionen zum Aufbau von Phenanthrenen unter Gold-Katalyse verwendet.<sup>[117]</sup> Oxidative  $\pi$ -Säuren vermittelte Prozesse wurden bislang hingegen nicht gezeigt. Betrachtet man die oben beschriebene  $\pi$ -Säure-Aktivierung von Alkenen genauer, scheint dieser Ansatz jedoch eine Möglichkeit zu eröffnen (Schema 25). Bekannt ist zum einen, dass Styrole mit oxidierten Selenverbindungen Selenofunktionalisierungen eingehen, wobei beispielsweise Alkohole oder Carbonsäuren als Nucleophile dienen.<sup>[53]</sup> Außerdem sind elektronenreiche Aromaten bekannte Nucleophile, die bislang allerdings kaum in der Hauptgruppen- $\pi$ -Säure Chemie eingesetzt werden.

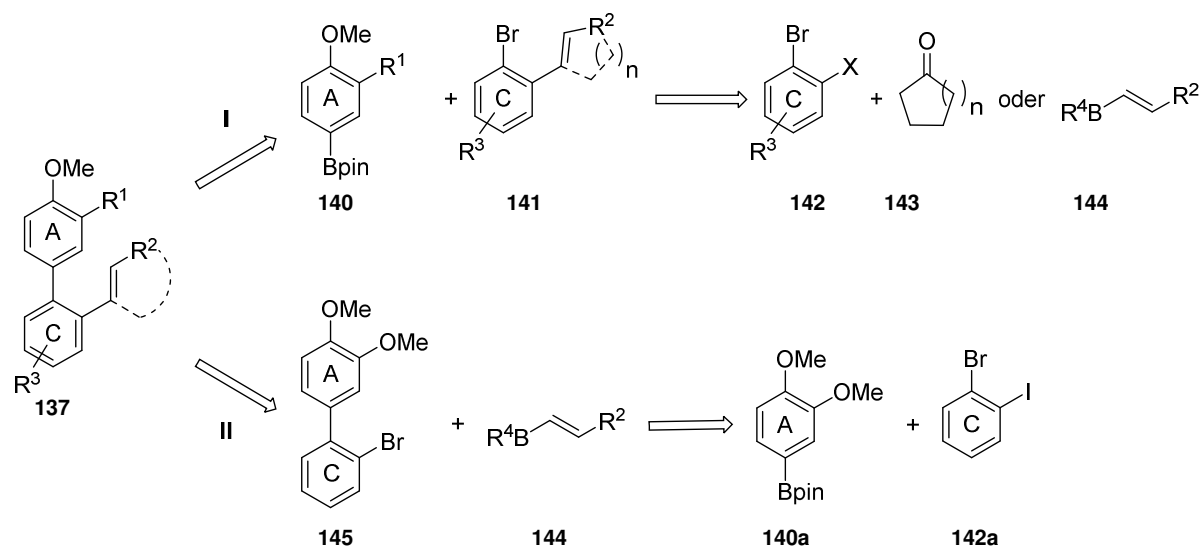
Das Konzept sieht vor, dass die Phenanthrene retrosynthetisch im Sinne von Weg (b) zerlegt werden, wodurch Verbindungen des Typs **137** erhalten werden (Schema 25). Diese Moleküle besitzen einen elektronenreichen, nucleophilen aromatischen Ring A, der über den Ring C mit einer styrolischen C-C-Doppelbindung verbunden ist. Sie fungieren im Folgenden als die Substrate. Die Reaktion würde dabei durch die Aktivierung der Doppelbindung mit einer elektrophilen Selenpezies erfolgen, wobei Seleniraniumion **138** entstehen würde. Dieses reaktive Intermediat würde dann, durch den elektronenreichen Aromaten A nucleophil und intramolekular angegriffen und schließt Ring B. Nach dem oxidativen Abspalten des Katalysators würde somit ein neuer Zugang zum Phenanthren-Gerüst **139** geschaffen werden (Schema 25). Der Umstand, dass es sich um eine intramolekulare Reaktion handelt, sollte sich dabei zusätzlich positiv auf die Reaktivität auswirken.



**Schema 25:** Allgemeines Substrat für die oxidative Carbocyclisierung

### 4.1.2 Synthese der Startmaterialien 137

Zu Beginn des Projekts erfolgte die Synthese eines passenden Substrates **137**, um daran die Reaktionsbedingungen für die eigentliche Carbocyclisierungsreaktion optimieren zu können. Es erfolgte zudem die Darstellung diverser anderer Substrate mit verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften, um deren Auswirkungen auf die Reaktivität zu untersuchen. Für die Substrate wurden zwei verschiedene Syntheserouten entwickelt. Für Substrate mit einem cyclischen Alken-Rest  $R^2$  oder einem höher substituierten A- respektive B-Ring ( $R^1$  oder  $R^3 \neq H$ ) wurde die Syntheseroute **I** gewählt, in welcher zuerst retrosynthetisch die Bindung zwischen Ring A und C gebrochen wird. Dadurch können einfach Variationen an beiden Ringen vorgenommen werden. Im zweiten retrosynthetischen Schnitt können zudem cyclische Alkenreste ( $R^2$ ) durch eine metallorganische Reaktion in das Molekül eingebracht werden (Schema 26).



**Schema 26** : Retrosynthetische Analyse zum Aufbau der Substrate **137** für die Carbocyclisierungsreaktion;  $R^1 = \text{OMe, Me}$ ;  $R^2 = \text{Alk, Aryl}$ ;  $R^3 = \text{Me, F}$ ;  $R^4 = (\text{OH})_2, \text{pin, catechol}$

In der zweiten erdachten Syntheseroute **II** wird hingegen zunächst die Bindung zwischen Ring C und dem Alken-Rest  $R^2$  im Sinne einer SUZUKI-Reaktion gebrochen. Dies ist von Vorteil, wenn lediglich der Rest  $R^2$  verändert werden soll. In diesem Fall kann Verbindung **145** im größeren Maßstab hergestellt und anschließend mit verschiedenen Boronsäuren **144** modular gekuppelt werden.

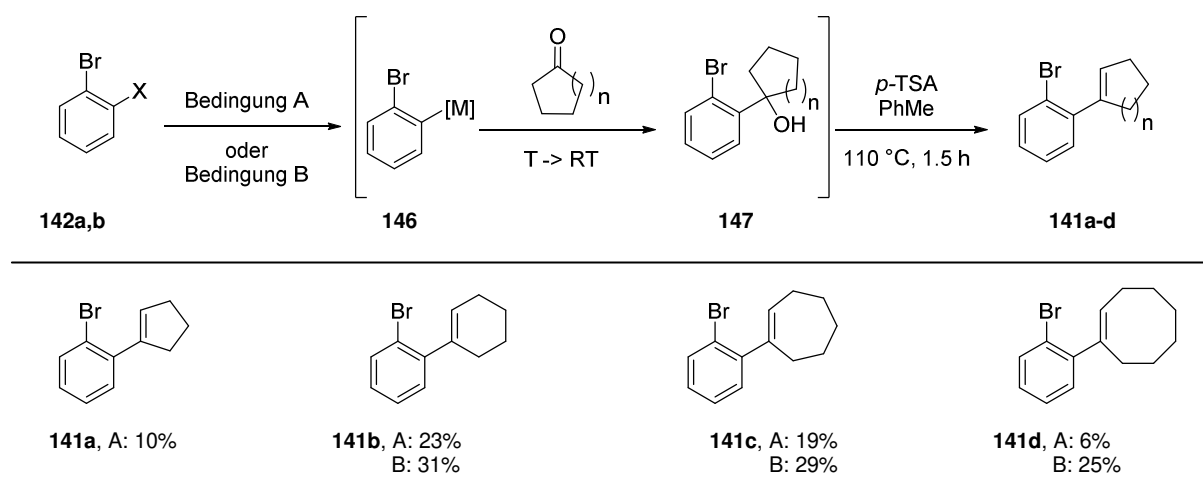
#### 4.1.2.1 Syntheseroute I

Die Syntheseroute **I** begann, ausgehend von Dihalobenzol **142**, mit dem Aufbau der cyclischen *ortho*-Bromstyrole **141a-d**. Für diese erste Reaktion wurde zunächst eine Methode von KENNEDY *et al.* verwendet.<sup>[118]</sup> Hierbei wird Bromiodbenzol **142a** bei  $-40^\circ\text{C}$

## Diskussion

in THF mit *iso*-Propylmagnesiumbromid zur Reaktion gebracht, welches das Magnesiumorganyl **146** bildet (Bedingung A, Tabelle 2). Die anschließende Eliminierung zu den cyclischen Styrolen **141a-d** erfolgte nach vereinfachter Aufarbeitung der Alkohole **147** unter sauren Bedingungen in Toluol. Mit dieser Methode konnten jedoch nur Ausbeuten von 6-23% erreicht werden. Ein möglicher Grund für die geringe Ausbeute ist die hohe Reaktionstemperatur von  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Dadurch könnte eine Eliminierung zum Arin stattfinden, welche eine größere Anzahl an Nebenprodukten liefert. Daher wurde versucht, durch eine andere Art der Metallierung die Ausbeute zu steigern. In der Tat konnte die Anwendung der Bedingung B im ersten Schritt auf Dibrombenzol **142b** die Ausbeuten, nach Eliminierung über zwei Schritte signifikant, um das bis zu vierfache, auf 25-31% steigern (Tabelle 2).<sup>[119]</sup> Diese Reaktion wurde mit *n*-Butyllithium als Metallierungsreagenz bei einer Temperatur von  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt, was mit einem Kältebad aus Pentan und flüssigem Stickstoff realisiert wurde. Die anschließende Eliminierung verlief analog zur Methode A. Die Bildung der Produkte **141a-d** konnte zuverlässig anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums durch ein neu entstehendes, charakteristisches Doppelbindungssignal zwischen 5.5 und 5.7 ppm beobachtet werden. Auch die für Brom typische Isotopenverteilung von 1:1 ( $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$ ) konnte in der hochauflösenden massenspektrometrischen Analyse, zusammen mit den jeweiligen Molekülionenpeaks, beobachtet werden (siehe Abschnitt 6.2.2).

**Tabelle 2:** Metallorganische Addition mit folgender Eliminierung zur Darstellung von **141a-d**

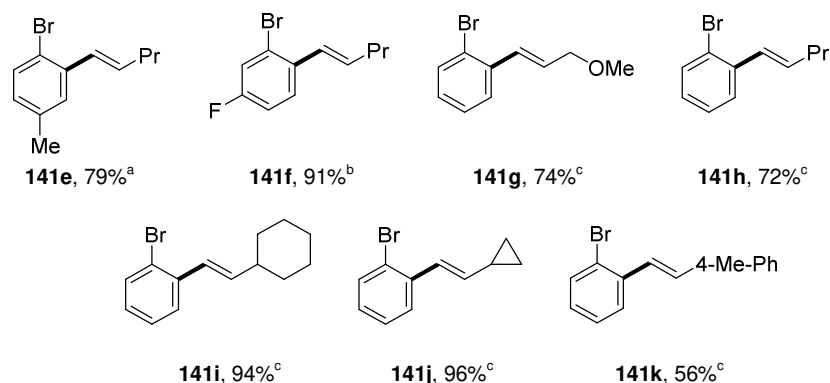
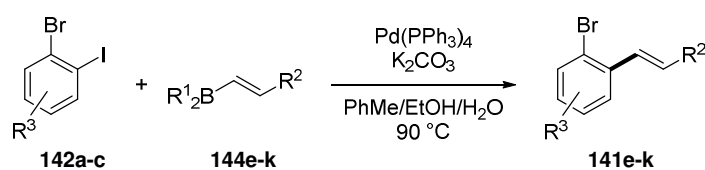


Bedingung A: *i*-PrMgCl,  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF, X=I; Bedingung B: *n*-BuLi,  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , THF/Et<sub>2</sub>O (1:1), X=Br; *n*=1-4

Auch die Analoga **141e-k** wurden über die Syntheseroute **I** hergestellt. Aufgrund der guten kommerziellen Verfügbarkeit der Boronsäure(-ester) **144e-k**, sowie der deutlich einfacheren experimentellen Bedingungen, wurden SUZUKI-Kupplungen angewendet. Insbesondere für die am Ring A unsymmetrisch substituierten Substrate **142a** und **142b** war dieser Ansatz vorteilhaft, da diese Reaktion regioselektiver abläuft als die Metallierungs-Eliminierungs-Sequenz.<sup>[120]</sup> In der Kupplungsreaktion wurden die

1-Brom-2-iodbenzole **142** mit einem Überschuss der entsprechenden Boronsäure(-estern) **144** umgesetzt. Dieser Überschuss ist notwendig, um eine möglichst vollständige Reaktion des Bromiodbenzols **142** zu erreichen. Trotzdem wurden in den Fällen mit besonders unpolaren Verbindungen **141e,f,h** und **i** chromatographisch nicht trennbare Gemische mit dem Substrat **142** erhalten. Die zu erwartende Mehrfach-Alkenylierung stellte hingegen überraschender Weise kein Problem dar. Als Katalysator für diese Reaktion wurde Tetrakis(triphenyl)palladium(0) und als Base Kaliumcarbonat verwendet. Nach Erhitzen (90°C) in einem Lösungsmittelgemisch von Toluol, Ethanol und Wasser konnten gute bis exzellente Ausbeuten von 54-96% erreicht werden (Tabelle 3). Die Bildung der Produkte wurde anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums beobachtet, indem die veränderte chemische Umgebung zu einer Aufspaltung der Signale der Doppelbindungsprotonen führt. Die für Styrol-Protonen typische Aufspaltung in ein dd (bei 6.5-7.0 ppm) sowie einer hochfeldverschobenen Resonanz bei 6.0-6.3 ppm, unterscheidet sich dabei stark von den Doppelbindungsprotonen des Substrates **144** (7.05 und 7.42 ppm).

**Tabelle 3:** SUZUKI-Kupplung zur Synthese des Bausteins **141**

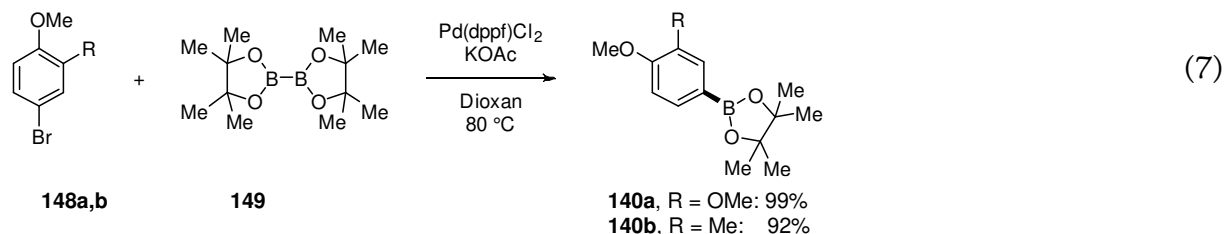


$R^1 = (\text{OH})_2, \text{pin}$ ;  $R^2 = \text{Ar}, \text{Alk}$ ;  $R^3 = \text{F}, \text{Me}$ ; <sup>a</sup> **142a**: 4-Brom-3-Iodtoluol  $R^3 = \text{Me}$ ; <sup>b</sup> **142b**: 2-Brom-4-Fluoriodbenzol  $R^3 = \text{F}$ ; <sup>c</sup> **142c**: 2-Bromiodbenzol  $R^3 = \text{H}$ .

Die anschließende Verknüpfung der Bromstyrole **141** mit Ring A erfolgte in einer weiteren Kreuzkupplung, wobei die Boronsäurepinacolester **140a,b** für beide Syntheserouten **I** und **II** die selben Substrate darstellen. Diese wurde aus den kommerziellen Arylbromiden **148a,b** und Bispinacoldiboron (**149**) in einer MIYAUURA-Borylierung hergestellt (Gleichung 7), bei der exzellente Ausbeuten von 92-98% erreicht wurden. Auch hier erfolgte die Beobachtung der Produktbildung über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die Resonanzen der zum Boronsäureester *ortho*-ständigen Protonen bei 7.29 und

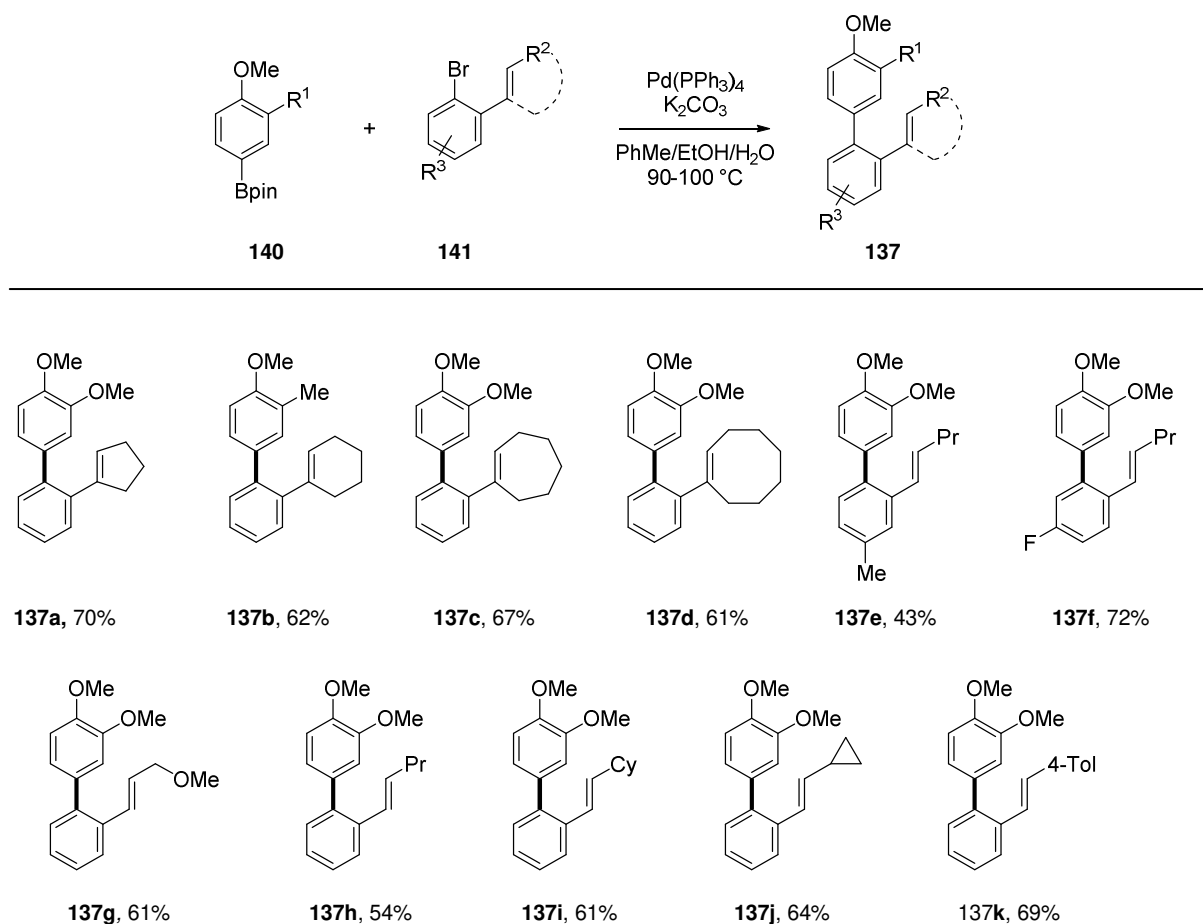
## Diskussion

7.42 ppm sind nach der Reaktion deutlich weiter Tieffeld-verschoben als die Resonanzen der Substrate (7.00 ppm). Auch die im  $^{11}\text{B}$ -NMR sichtbare Resonanz bei 30.8 ppm ist in beiden Fällen ein Indikator für die Bildung des Produktes.



Nun konnte der letzte Schritt der Substratsynthese, die SUZUKI-Kupplung zwischen der Arylboronsäure (Ring A, **140**) und den 2-Bromstyrolen (Ring B, **141**) erfolgen, die analog zu den bereits oben genannten Bedingungen durchgeführt wurde (Tabelle 4).

**Tabelle 4:** SUZUKI-Kreuzkupplung liefert die Carbocyclisierungssubstrate **137**

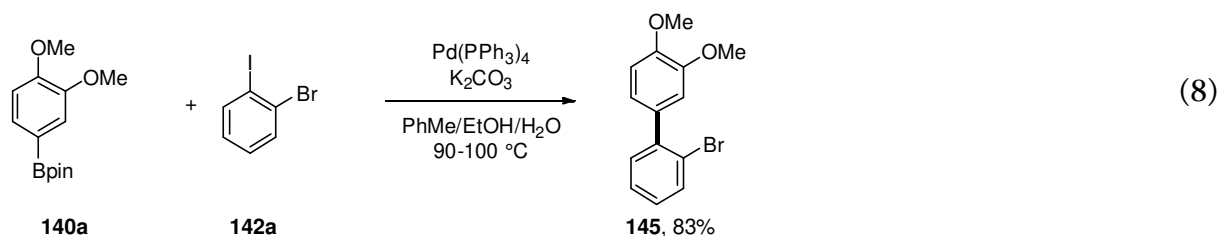


Die Produktbildung ist durch die starke Hochfeld-Verschiebung der  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der aromatischen Protonen des A-Rings sowie einer Überlagerung der zuvor klar getrennten Resonanzen des B-Rings zu beobachten. Die zuvor elektronenziehenden Brom- und Boronsäure(-ester)-Substituenten werden durch Aryl-Substituenten mit geringerem  $-I$ -Effekt ausgetauscht. Durch die verdrehte Konforma-

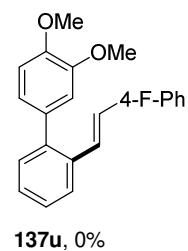
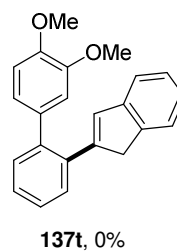
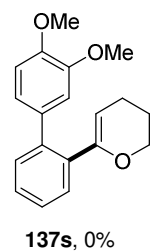
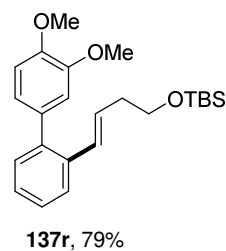
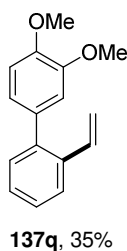
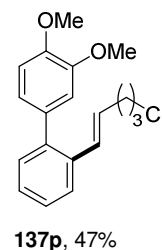
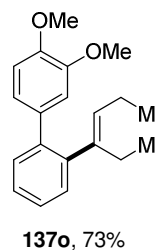
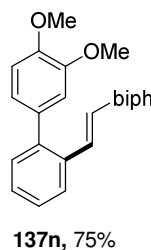
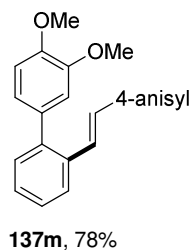
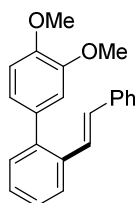
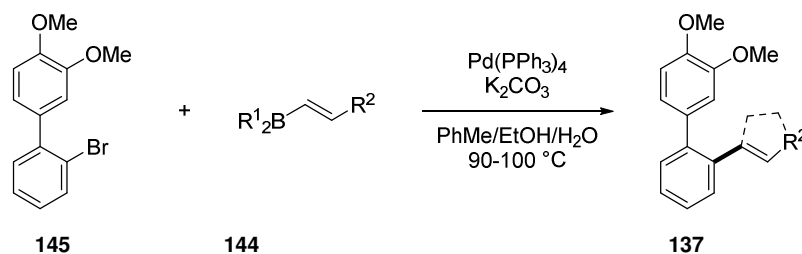
tion der Biphenyl-Struktur ist dieser Effekt zudem abgeschwächt, was zu den beschriebenen Verschiebungen führt. Die Ausbeuten lagen im Bereich zwischen 43 und 72%. Wie zu erwarten wurde beobachtet, dass die für Kreuzkupplungen typische Reaktivität für das elektronenarme Bromid **141f** das beste und das elektronenreiche Bromid **141e** das schlechteste Ergebnis lieferte.

#### 4.1.2.2 Syntheseroute II

Um die Darstellung von mehreren Carbocyclisierungs substraten, welche nur in der R<sup>2</sup>-Position substituiert sind, zu erleichtern, wurde eine andere Syntheseroute entwickelt. Hierbei wurde zuerst die Verknüpfung des Boronsäureesters **140a** (Ring A) mit Bromiodbenzol **142a** (Ring B) durchgeführt. Dieses Fragment **145** ist für alle über diese Route hergestellten Substrate gleich, so dass diese Reaktion im größeren Maßstab durchgeführt wurde. Die Reaktionsbedingungen entsprechen auch hier den zuvor für SUZUKI-Reaktionen angewandten Bedingungen (Gleichung 8).



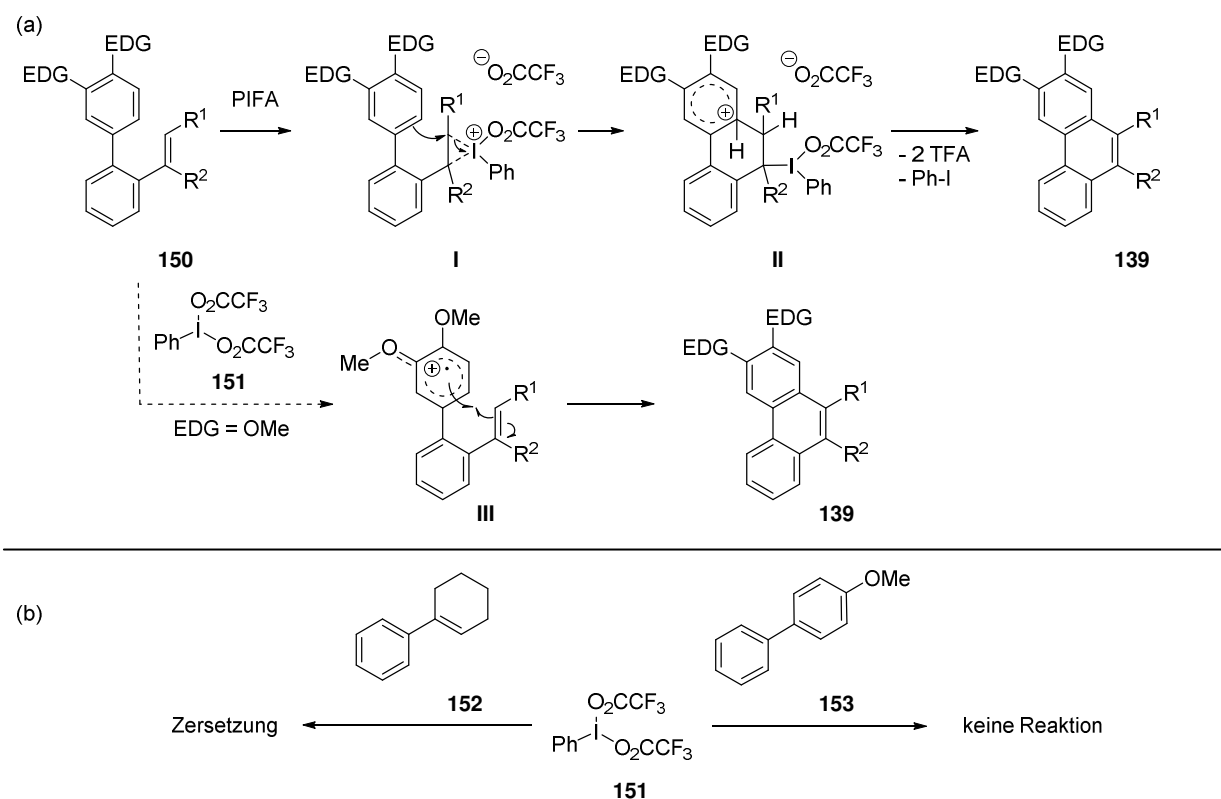
**Tabelle 5:** Kupplung von Bromid **145** zu den Carbocyclisierungs substraten **137**; R<sup>1</sup> = (OH)<sub>2</sub>, pin, catechol; R<sup>2</sup> = Ar, Alk



Die Ausbeute betrug zunächst 63%, wobei festgestellt wurde, dass die Substrate nicht vollständig reagierten. Dies wurde auf die Empfindlichkeit des Katalysators Pd(PPh)<sub>4</sub> des Katalysators zurückgeführt. Daher wurde die Reaktionszeit von 16 h auf 48 h erhöht und weitere 5 mol% des Katalysators nach 16 h zugegeben. Diese Maßnahme erhöhte die Ausbeute auf 83%. Doppelarylierung wurde nicht beobachtet. Das Biphenylbromid **145** wurde anschließend mit den jeweiligen Boronsäuren nach den beschriebenen Standardbedingungen in die korrespondierenden Carbocyclisierungs-substrate **137** überführt. Die Boronsäuren **144l-r** lieferten Ausbeuten zwischen 35 und 78% (Tabelle 5). In den Fällen von Enoether-Boronsäure **144s**, Indenboronsäure **144t** und 4-Fluorstyrylboronsäure **144u** konnten die Produkte jedoch nicht isoliert werden. Zwar ist durch die Reaktionsverfolgung mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie eine Reaktion zu erkennen, allerdings konnte die Produktbildung nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Durch weitere Probleme bei der Isolation der Verbindungen, wurde die Synthese nicht weiter verfolgt.

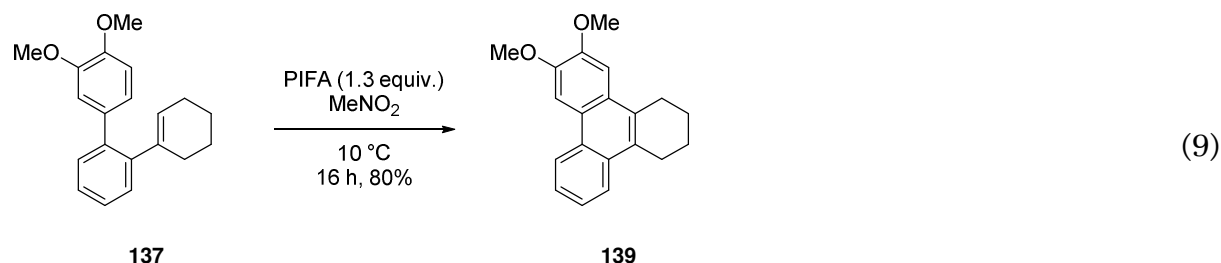
### 4.1.3 Carbocyclisierungsreaktion

Nach dem erfolgreichen Abschluss der Substratsynthese, konnten nun die Studien zur Carbocyclisierungsreaktion beginnen. Die angewendeten Bedingungen entsprechenden den Ergebnissen der von DEPKEN *et al.* entwickelten Optimierung.<sup>[121]</sup>



**Schema 27:** Mechanistische Untersuchungen der Iod-vermittelten Carbocyclisierung<sup>[121]</sup>

Diese Optimierung beinhaltete verschiedene Selen-basierte Katalysatoren, das Lösungsmittel und das Oxidationsmittel. Nach Kontrollexperimenten stellte sich jedoch heraus, dass die Reaktion nicht wie vermutet Selen-katalysiert verläuft, sondern auch ohne den Katalysator stattfindet. Vermutlich bildet hier die hypervalente Iod-Spezies ein dem Seleniraniumion ähnliches Intermediat **I** (Schema 27).<sup>[122]</sup> Diese These wurde durch Kontrollexperimente gestützt (Schema 1a), welche zeigten, dass eine Mischung aus PIFA und Styrol **152** zur Zersetzung führt, während PIFA in einer Lösung aus Anisol **153** in Nitromethan keine Reaktion zeigt. Ein alternativ möglicher Mechanismus, in dem PIFA mit dem Aromaten in einer radikalischen Reaktion zum Radikal-kation **III** reagiert, ist somit wenig wahrscheinlich.<sup>[123]</sup> Nach einer kurzen erneuten Optimierung wurde Substrat **137** nun mit 1.10 Äquivalente PIFA als Oxidationsmittel bei 10°C in Nitromethan umgesetzt, was das Produkt **139** mit einer Ausbeute von 80% lieferte (Gleichung 9).



Unter der Annahme des postulierten Mechanismus, sollte die Reaktion in hohem Maße von den elektronischen Eigenschaften der Doppelbindung abhängig sein, da diese Einheit einmal als Nucleophile und einmal als elektrophile Komponente dient. Eine elektronenreiche, also nucleophilere Doppelbindung sollte die Bildung des Iodoniumions zudem bevorzugen. Im Gegenzug sollten elektronenziehende Substituenten der Doppelbindung den elektrophilen Charakter des Iodoniumions erhöhen und somit den zweiten, ringschließenden Schritt beschleunigen. Außerdem sollte die Reaktion von der Nucleophilie des Aromaten abhängen. Anhand der beobachteten Ausbeute der Substrate mit verschiedenen Eigenschaften könnten sich so Rückschlüsse auf den Verlauf und den Mechanismus ziehen lassen.

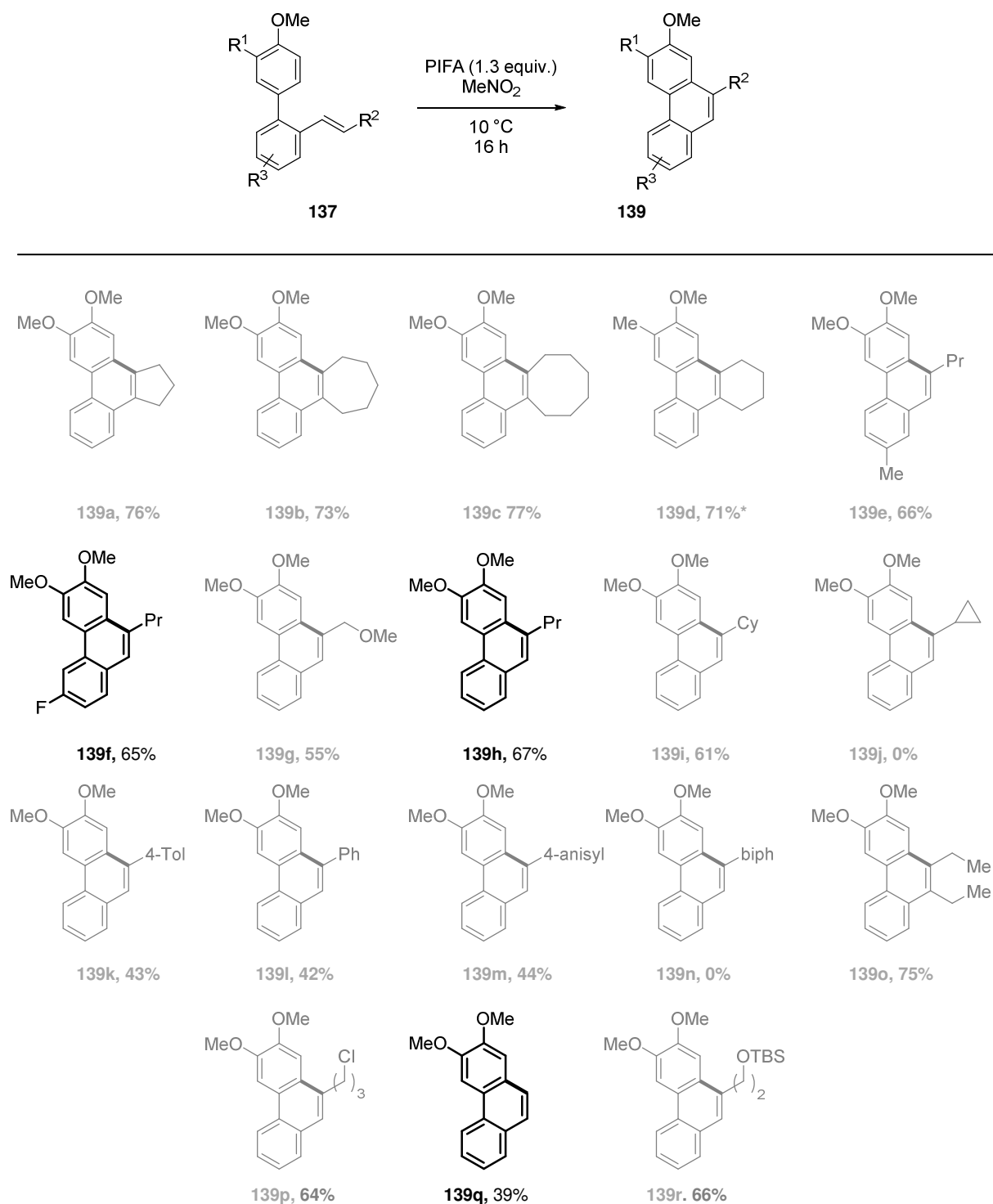
Im Folgenden wurden dazu die einzelnen Substrate den Reaktionsbedingungen ausgesetzt. Dabei ist eine langsame Zugabe der PIFA-Lösung über eine Spritzenpumpe wichtig, da ansonsten das überschüssige Oxidationsmittel Nebenreaktionen verursacht (Tabelle 6). Interessanterweise lässt sich anhand der isolierten Ausbeute ein relativ eindeutiger Trend beobachten. Substrate mit dialkyl-substituierten, elektronenreichen Doppelbindungen geben deutlich höhere Ausbeuten (71-77%, Verbindungen **139a-d, o**), als beispielsweise einfach alkyl-substituierte Doppelbindungen (55-67%, Verbindungen **139e-i, p, r**), oder vergleichsweise elektronenarme Stilbene (42-44%



## Diskussion

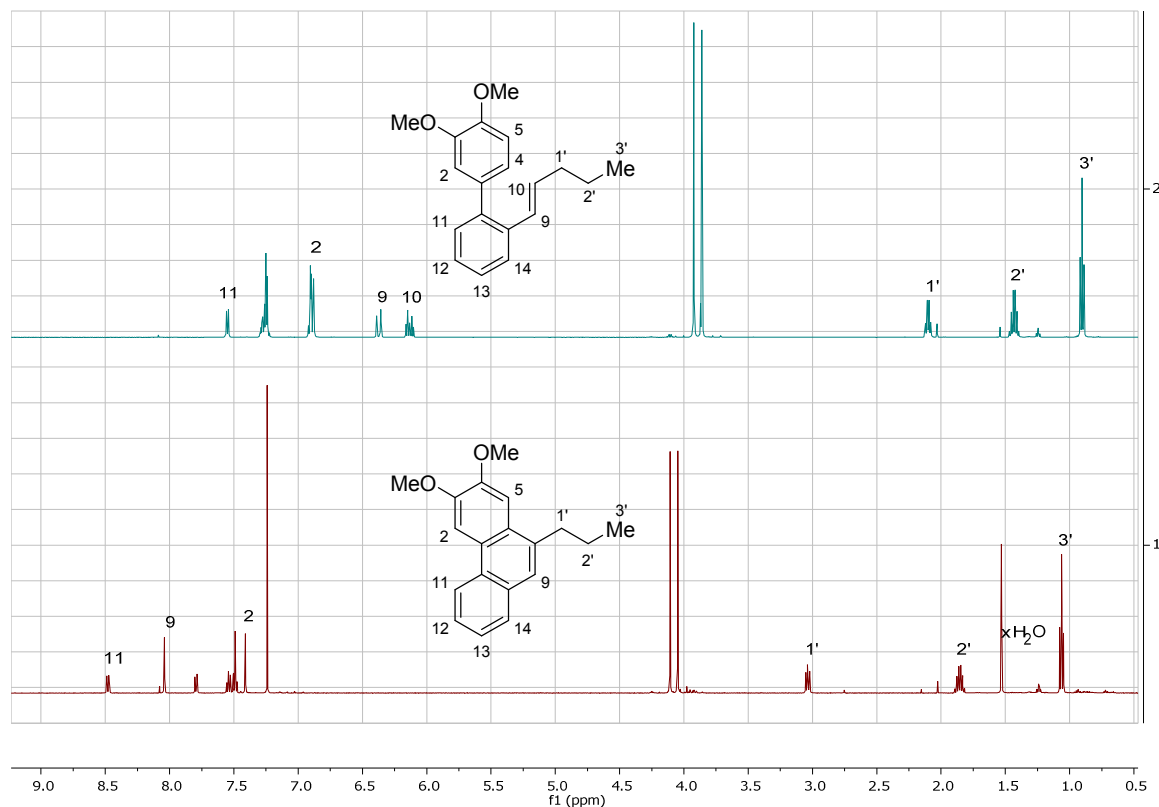
Verbindungen **3 k-m**). Auch Substrat **139q**, welches nur eine unsubstituierte elektro-nenarme styrolische Doppelbindung besitzt, lieferte eine geringere Ausbeute von 39%. Da die Reaktion stets bis zum vollständigen Umsatz des Startmaterials durchge-führt wurde, werden folglich umso mehr Nebenprodukte gebildet, umso elektro-nen-ärmer die Doppelbindung ist.

**Tabelle 6:** Carbocyclisierungsreaktion



grau hinterlegte Strukturen wurden von Herrn C. Depken hergestellt

Diese Beobachtung ist ein Indiz dafür, dass der erste Schritt, die Bildung des Iodoniums, schneller verläuft, als der nachfolgende nucleophile Angriff des Aromaten. Das wird zudem durch die Beobachtungen gestützt, dass das Oxidationsmittel PIFA langsam zugegeben werden muss, was die Konzentration der Iodiranium-Spezies gering hält. Dies ist auch im Einklang mit dem Ergebnis, dass ein Substituent am C-Ring die Reaktion nicht besonders zu beeinflussen scheint: Das Substrat **139e** (66%) mit einem elektronenreicheren, methyl-substituierten Aromaten und das Substrat **139f** (65%) mit einem elektronenziehenden Fluor-Substituenten weisen die in etwa selbe Ausbeute, wie das analoge, unsubstituierte Substrat **139h** auf. Neben den mechanistischen Erkenntnissen konnte auch die breite Einsetzbarkeit der Reaktion gezeigt werden. Neben einfachen alkylierten und arylierten Substraten, sind die Reaktionsbedingungen mit Halogenen (**139f,p**), Silylschutzgruppen (**139r**) und Methoxy-Gruppen (**139g**) kompatibel.



**Abbildung 1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von Substrat **137** (oben) und dem korrespondierenden Carbocyclisierungsprodukt **139** (unten)

Analytisch konnte die erfolgte Reaktion einfach und eindeutig anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren verfolgt werden und wird im folgenden Beispiel von Verbindung **139h** ausgeführt (Abbildung 1): Bedingt durch den neu entstandenen, aromatische Ring nach der Cyclisierung, ist eine generelle Tieffeldverschiebung aller Signale zu beobachten. Besonders deutlich ist das für die Resonanzen der zur Verknüpfung der Ringe A und

## Diskussion

Bei *ortho*-ständigen Protonen (2- und 11-H). Bei Substrat **137h** verschieben sich diese Signale von 6.90 (2-H) bzw. 7.55 ppm (11-H) vor der Cyclisierung auf eine, für Phenanthrene charakteristische, Verschiebung von 8.48 (11-H) bzw. 7.41 ppm (2-H) nach der Cyclisierung. Eine ebenfalls starke Veränderung der Resonanz ist für das vormalig allylische Proton 1' des Propyl-Restes (2.09 ppm) zu beobachten, die sich durch die nach der Reaktion benzyliche Umgebung auf 3.04 ppm verschiebt. Die vormaligen styrolischen Protonen (9- und 10-H) sind nicht mehr erkennbar, da 10-H durch die Oxidation abgespalten wird, während sich die Multiplettstruktur von 9-H, durch das Fehlen eines Kopplungspartners im Produkt, auf ein Singulett (8.04 ppm) vereinfacht. Das Ergebnis wurde zusätzlich durch hochauflösende Massenspektroskopie bestätigt, welches in allen Fällen ein um zwei Masseneinheiten leichteres Molekül zeigt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dieser Carbocyclisierungsreaktion ein neues effizientes Werkzeug zur konzisen und milden Darstellung von Phenanthrenen entwickelt wurde. Es wurde außerdem gezeigt, dass elektronenreiche Aromaten als Nucleophil unter derartigen Reaktionsbedingungen einsetzbar sind, was ein Ausgangspunkt für zukünftige  $\pi$ -Säure vermittelte, eventuell auch katalysierte Arylierungen sein könnte.

## 4.2 Phosphatierung

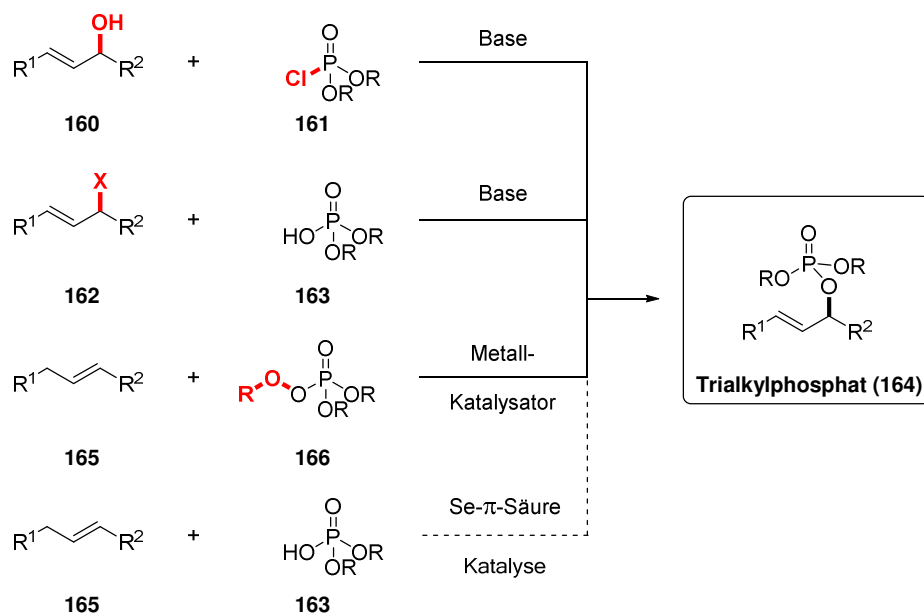
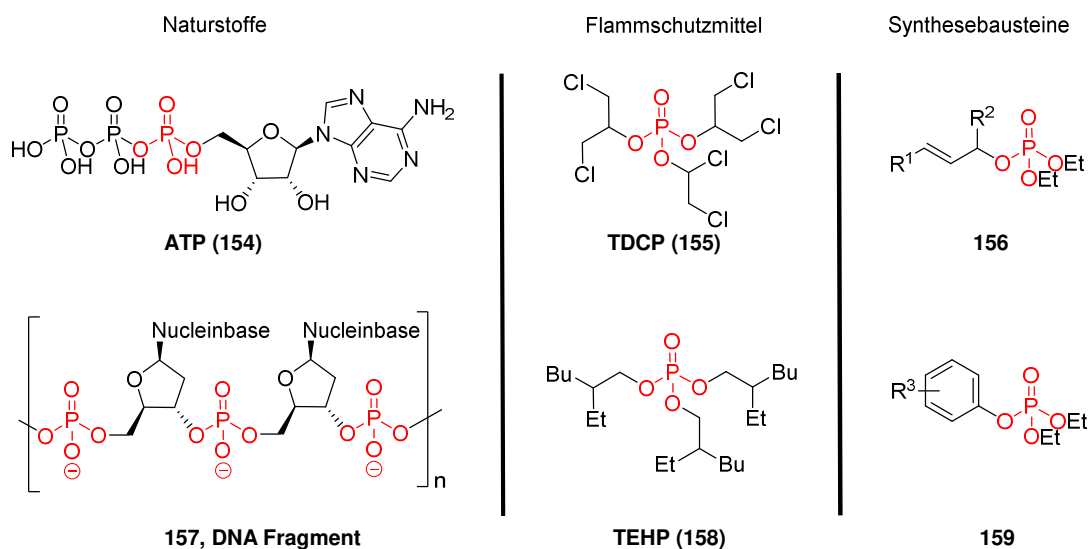
### 4.2.1 Konzept

Generell eröffnet sich mit der oxidativen Funktionalisierung von Alkenen ein weites Feld. Insbesondere die Untersuchungen zu atomökonomischeren Oxidationsmitteln sowie die Anwendung von immer neuen Nucleophilen erschienen dabei als interessante Forschungsgebiete zur Effizienzsteigerung von Reaktionen. Die erfolgreiche C-C-kuppelnde Carbocyclisierungsreaktion ermutigte daher zu weiteren Arbeiten in diesem Feld.<sup>[121]</sup> In Zusammenhang mit zuvor im Arbeitskreis entwickelten Photokatalytischen Methoden (Abschnitt 2.2.2.8) stellte sich somit die Frage nach weiteren Anwendungsmöglichkeiten. Dabei fiel der Fokus auf Organophosphate.

Organophosphorsäureester sind eine wichtige, häufig vorkommende funktionelle Gruppe. In biologischen Systemen verknüpfen Phosphatgruppen beispielsweise die Riboseeinheiten der DNA (**157**) und übernehmen somit strukturelle Aufgaben. Auch im Nucleotid Adenosintriphosphat (ATP (**154**)) sind die energiespeichernden Phosphorsäureanhydrid-Gruppen an das Ribose-Trägermolekül über eine Esterbindung gebunden. Doch Organophosphate sind auch jenseits von biologischen Systemen anzutreffen. In der Kunststoffindustrie spielen sie zum Beispiel eine wichtige Rolle als Flammenschutzmittel (beispielsweise TDCPP (**155**),<sup>[124]</sup> TEHP (**158**)<sup>[125]</sup>). Durch eine verstärkte Verkohlung, Schwellung und Glasbildung setzen sie die Brennbarkeit von Materialien herab. Gleichzeitig wird die Entflammbarkeit reduziert.<sup>[126]</sup> Zusätzlich dienen sie, auf Grund ihrer raumfordernden, dreidimensionalen Struktur, als Weichmacher. Diese sehr vorteilhaften Eigenschaften führen dazu, dass diese im großen, industriellen Maßstab hergestellt werden.<sup>[127]</sup> In der organischen Synthesechemie finden Organophosphate hingegen vor allem als Abgangsgruppe eine Anwendung.<sup>[128]</sup> Insbesondere bei Kreuzkupplungen oder allylische Substitutionsreaktionen, wie die TSUJI-TROST-Reaktion werden Phosphorsäuretriester eingesetzt. Durch ihre weichen Eigenschaften ist es außerdem möglich mit, beispielsweise Cuprat-Reagenzien  $S_N2'$ -Substitutionen in allylischen Systemen durchzuführen (Schema 28, oben). Erstaunlich ist, dass trotz dieser vielfältigen und häufigen Anwendungen, Strategien zum Aufbau dieser Verbindung rar sind. Traditionell werden sie durch die Kondensation von Alkoholen **160** mit Phosphoroxyhalogeniden **161** synthetisiert,<sup>[129]</sup> wobei mit dem Phosphoroxyhalogenid eine aktivierte Spezies und dem Alkohol eine bereits oxidierte eingesetzt werden müssen, sodass der Prozess redoxneutral ist. Alternativ kann auch eine nucleophile Substitution durchgeführt werden, wobei das Phosphat als nucleophile Komponente eingesetzt wird. Doch auch hier muss eine aktivierte Komponente, beispielsweise ein Allylhalogenid **162** verwendet werden.<sup>[130]</sup> Seltener ist die Kupplung

## Diskussion

von aktivierten Phosphorreagenzien, wie Phosphorsäuren mittels Metallkatalyse mit Alkenen.<sup>[131]</sup> Für all diese bekannten Strategien sind somit aktivierte Startmaterialien notwendig, welche zunächst, in einer häufig oxidativen, Vorfunktionalisierung hergestellt werden müssen (Schema 28, unten).



**Schema 28:** Vorkommen von Phosphorsäureestern (oben) und gängige Methoden zur deren Darstellung (unten); DNA: Desoxyribonukleinsäure; TDCP: Tris(1,3-dichlorisopropyl)phosphat; TEHP: Tris(2-ethylhexyl)phosphat.

Ein weiterer Nachteil ist die Verwendung (super-)stöchiometrisch eingesetzter giftiger Substanzen wie  $\text{POCl}_3$ , welche zudem nach der Reaktion beispielsweise korrosives

HCl freisetzen. Um diese Nachteile zu vermeiden ist also eine Strategie wünschenswert, die unfunktionalisierte Substrate unter milden Bedingungen zur Reaktion bringt. In diesem Zusammenhang wurden insbesondere die Vorarbeiten von BREDER *et al.* zu Acetoxylierungsreaktionen interessant.<sup>[85,87]</sup> Es wurde dort unter anderem gezeigt, dass sich unaktivierte Alkene unter aeroben Bedingungen allylisch mit einfachen Carbonsäuren zu Estern funktionalisieren lassen. Grundlage ist die in Abschnitt 2.2.2.8 besprochene Selen- $\pi$ -Säure-Photoredoxkatalyse. Phosphorsäurediester besitzen einen zu Carbonsäuren ähnlichen  $pK_s$ -Wert (Dibutylphosphat:  $pK_s = 1.72$ ,<sup>[132]</sup> Essigsäure 4.76,<sup>[133]</sup> Trifluoressigsäure 0.23<sup>[134]</sup> in  $H_2O$ ), die in einer ähnlichen Nucleophilie und Reaktivität münden.

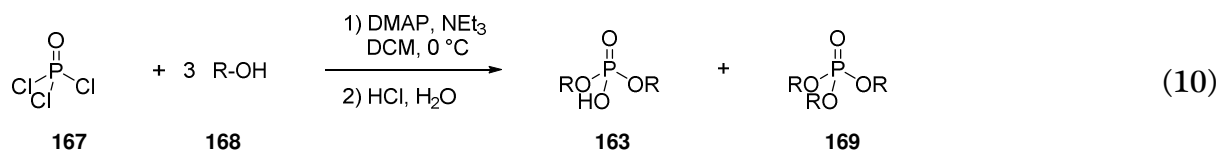
Die Fragestellung war somit, ob sich ein System entwickeln lässt, welches eine oxidative Phosphatierung von Alkenen unter aeroben, photochemischen Bedingungen ermöglicht. Ein solches System würde ohne aktivierte Reagenzien auskommen und die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel wäre ein erheblicher Fortschritt zu bekannten Methoden. Die Untersuchungen zu dieser prognostizierten Reaktivität begannen mit einem einfachen System, bestehend aus Dibutylphosphat als Phosphatquelle und (*5E*)-5-Decen als einfaches unaktiviertes Alken.<sup>[135]</sup> Als Ausgangspunkt wurden zunächst die Bedingungen vorheriger Reaktionen genutzt.<sup>[85,87]</sup> Nach ersten erfolversprechenden Experimenten von Herrn Christian Depken (siehe auch Abschnitt 4.2.4), die die grundsätzliche Durchführbarkeit der Reaktion bestätigten, war insbesondere die Frage nach der Generalität der Reaktion zu beantworten.<sup>[136]</sup> Neben zahlreichen kommerziellen Startmaterialien wurden daher verschiedene, nicht kommerzielle Moleküle aufgebaut, welche durch ihre unterschiedlichen Eigenschaften diese Frage beantworten sollten. Konkret handelte es sich dabei um diverse Dialkylphosphate, sowie verschiedene unaktivierte Alkene, deren Synthese im Folgenden beschrieben wird.

#### 4.2.2 Synthese der Phosphate

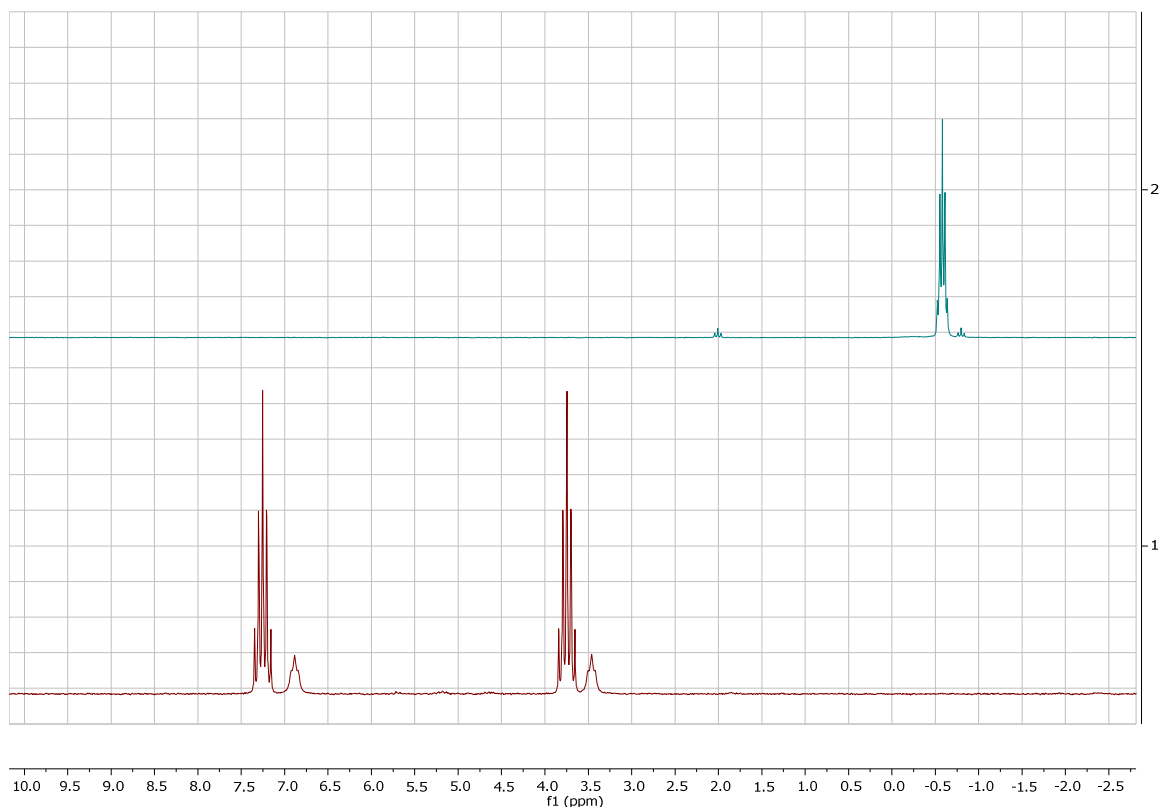
Als erstes wurden die Dialkylphosphate hergestellt. Substituenten am Phosphor sollten sich auf die Nucleophilie des Phosphats auswirken und somit die Reaktion maßgeblich beeinflussen. Es wurde zudem spekuliert, ob die Einführung von chirale Substituenten unter Umständen eine diastereoselektive Reaktion ermöglicht. Zur Synthese der Organophosphate wurden zwei literaturbekannte Methoden angewendet. Die als erstes untersuchte, direkte und einstufige Synthese aus Phosphorylchlorid **167** und den korrespondierenden Alkoholen **168** lieferte zwar grundsätzlich die gewünschten Produkte, allerdings erwies sich deren Aufreinigung als herausfordernd. Einerseits reagierten die Reaktanden teilweise zu den dreifach substituierten Phosphorsäuretriestern, welche nur schwer abtrennbar sind (Gleichung 10). Andererseits

## Diskussion

verlief die säulenchromatographische Aufreinigung der intermediären Phosphorsäurediesterchloride nur mit sehr hohen Verlusten, da diese entweder untrennbar am Kieselgel adsorbierten oder unter den sauren Bedingungen hydrolysierten.



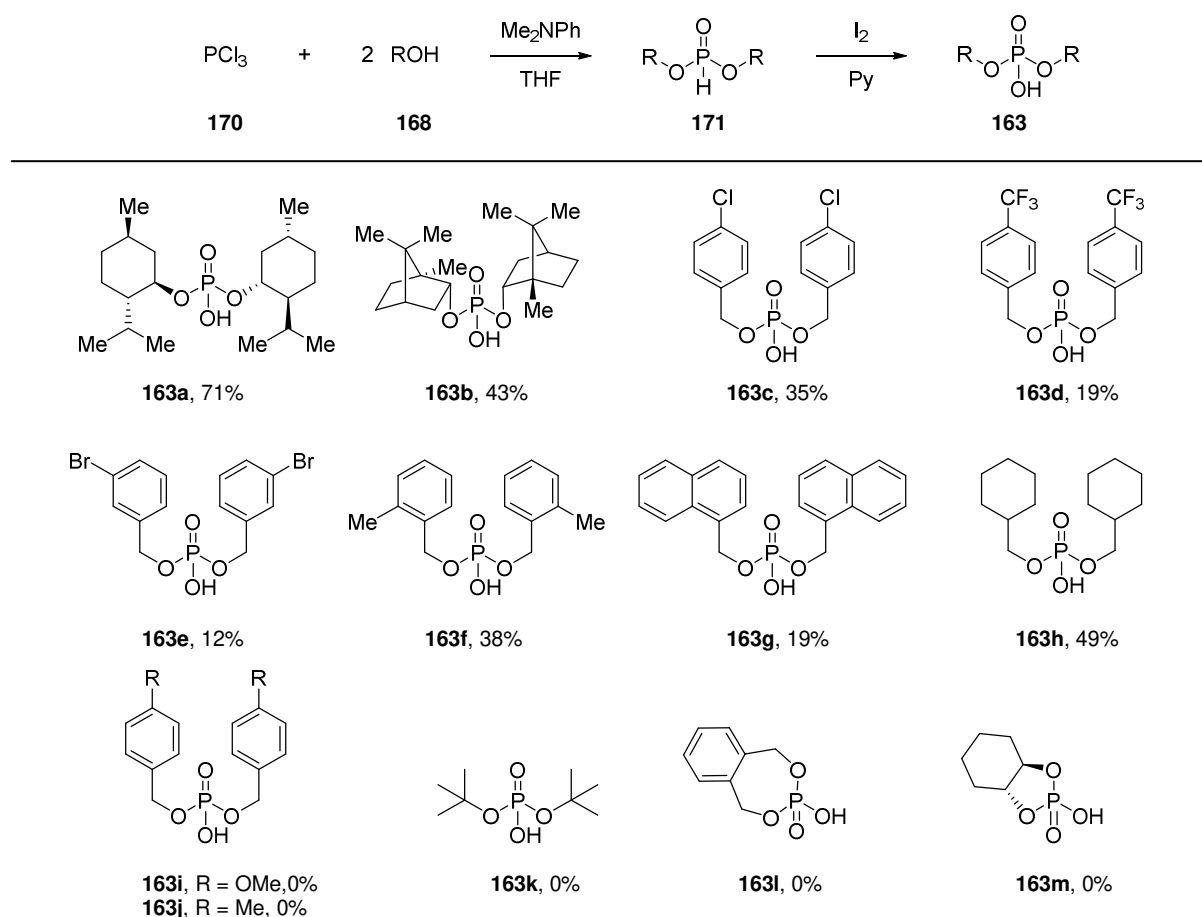
Daher wurde diese Strategie nicht weiter verfolgt und eine alternative zweistufige Syntheseroute untersucht: die Umsetzung der jeweiligen Alkohole mit Phosphortrichlorid in THF.<sup>[137]</sup> In dieser Reaktion wird Dimethylanilin zum Neutralisieren des entstehenden Chlorwasserstoffs zugesetzt und es entstehen zunächst selektiv die Phosphonate **163** (Tabelle 7). Diese können sehr gut mittels <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden, da sie neben der sehr großen <sup>1</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung (ca. 700 Hz) des Phosphonat H-Atoms auch die Kopplung zu den α-H-Atomen der Reste zeigt (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung, ca. 8 Hz, Abbildung 2).



**Abbildung 2:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren des Phosphonates **171** (unten) und des Dialkylphosphates **163** (oben)

Durch letztere Kopplung kann zudem bestimmt werden, ob die Substitution einfach oder doppelt erfolgte, wie man in Abbildung 2 erkennen kann. Dies ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nicht ohne weiteres möglich. Alkohol **168** besitzt beispielsweise 2 α-H-Atome. Die zweifach substituierte Spezies zeigt somit ein Dublett von Pentetts (Signa-

le bei 7.3 und 3.7 ppm), da neben der  $^1J_{PH}$ -Kopplung des Phosphonat-Protons die  $^3J_{PH}$ -Kopplungen zu allen 4  $\alpha$ -H-Atomen zu sehen sind. Im Falle des einfach substituierten Phosphonates **171** sind nur 2  $\alpha$ -H-Atome vorhanden und es ergibt sich eine Dublett von Triplet-Struktur. Da die monosubstituierten Strukturen jedoch sehr hydrolyseempfindlich sind, konnten sie, falls vorhanden, durch ihre sehr polare Struktur einfach durch Säulenchromatographie abgetrennt werden. Die Bildung der Phosphonate erfolgte zuverlässig, allerdings konnten mehrere gewünschte Strukturen nicht aufgebaut werden (Tabelle 7). Phosphonat **171k** konnte, vermutlich aus sterischen Gründen, nur als einfach substituierte Verbindung erhalten werden. Bei der Reaktion der Alkohole **168l** und **m** konnte hingegen nur die Zersetzung der Substrate beobachtet werden.

Tabelle 7: Synthese der Hydrogenphosphate **163**

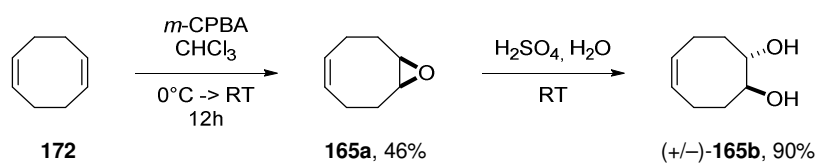
Vermutlich konnten die Strukturen auf Grund der für Phosphor ungünstigen 5- bzw. 7-gliedrigen Ringstruktur nicht gebildet werden. Die Oxidation der Phosphonate zu den gewünschten Phosphorsäurediestern erfolgte mit Iod in wässrigem Pyridin. Auch hier konnte die Umsetzung gut anhand des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums beobachtet werden, da die große Dublett-Aufspaltung des Phosphonats verschwindet und nur noch die  $^3J_{PH}$ -Kopplung zwischen dem Phosphor und den C-H-Resten verbleibt (Abbildung 2,



oben). Über diese Methode konnten die Dialkylphosphate **163a-h** mit Ausbeuten zwischen 12% und 71% erhalten werden. Im Falle der Phosphonate **171i** und **j** konnte die Umsetzung nicht erfolgen, da sie sich vermutlich auf Grund ihrer elektronenreichen aromatischen Substituenten zersetzten. Häufig wurden zudem, trotz des Waschens mit Thiosulfatlösung, schwer entfernbare bräunliche Rückstände in der Probe beobachtet. Es wird angenommen, dass es sich um Iod-Rückstände handelt. Da diese die nachfolgende Photoreaktion inhibiert, musste in allen Fällen, nach der erfolgten Reaktion, die rückstandsfreie Abtrennung aller Iod-Rückstände bei der Aufreinigung sichergestellt werden. In den meisten Fällen wurde daher eine Umkristallisierung oder Ausfällung vorgenommen, um die Rückstände vollständig zu entfernen. Diese Vorgehensweise lieferte die sauberen Verbindungen, war allerdings zum Teil mit höheren Ausbeuteverlusten verbunden.

### 4.2.3 Synthese der Alken-Substrate

Ebenfalls von Interesse war der Einfluss von Substituenten des Alkenteils auf die Reaktion. Neben zahlreichen, kommerziell erhältlichen Alkenen, wurden daher auch mehrere dieser Katalyse-Substrate selbst hergestellt. Um die Toleranz der Phosphatierungsreaktion bezüglich verschiedener funktioneller Gruppen zu untersuchen, lag der Fokus auf einer modularen Grundstruktur, die in viele verschiedene Derivate überführt werden konnte. Als geeignete Ausgangsverbindung wurde das symmetrische Diol (+/-)-**165b** identifiziert, welches in zwei Schritten aus Cyclooctadien **165a** hergestellt werden konnte.<sup>[138]</sup> Dieses wurde zunächst mit einem Unterschuss von 0.81 Äquivalenten *m*-Chlorperbenzoesäure in Chloroform selektiv einfach, mit einer Ausbeute von 46%, epoxidiert. Die Reaktion musste jedoch vor der vollständigen Umsetzung abgebrochen werden, um eine Überoxidation zu verhindern. Bei der Destillation des Produkts konnten 23% des Edukts zurückgewonnen werden. Das Produkt **165a** wurde durch die charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Resonanz bei 3.02 ppm identifiziert, welche den Resonanzen der Brückenkopfatom entsprechen. Die anschließende saure Hydrolyse mit Schwefelsäure lieferte selektiv das *trans*-Diol (+/-)-**165b** mit 90% Ausbeute.<sup>[139]</sup>

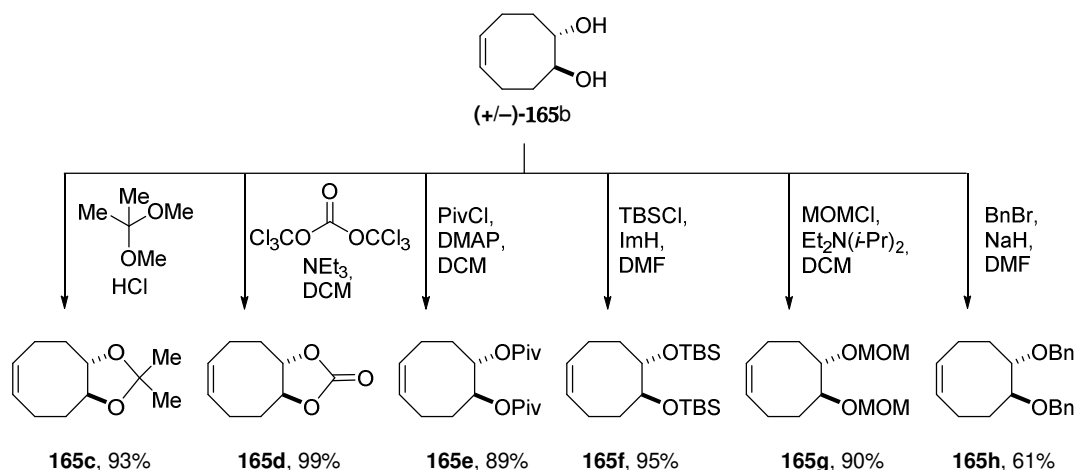


Schema 29: Monoepoxidierung von COD und anschließende Öffnung des Epoxids

Das *trans*-Diol (+/-)-**165b** wurde anschließend mit einer Reihe von verschiedenen Standard-Reaktionen geschützt, womit die jeweiligen Schutzgruppen unter den Reaktionsbedingungen getestet werden konnten. Durch die Umsetzung mit 2,2-

Dimethoxypropan unter sauren Bedingungen wurde Acetal **165c** in 93% Ausbeute erhalten. Die Synthese des bicyclischen Carbonats **165d** erfolgte durch die Reaktion von (+/-)-**165b** mit Triphosgen und Triethylamin mit 99% Ausbeute. Die SCHOTTEN-BAUMANN-Reaktion von Diol (+/-)-**165b** mit Pivalylchlorid und DMAP lieferte zudem den Diester **165e** mit einer Ausbeute von 89%. Außerdem wurde der Disilylether **165f** aus dem Diol (+/-)-**165b** mittels einer Silylschätzung mit TBSCl und Imidazol in DMF hergestellt (95% Ausbeute, Schema 30). Die Produktbildung wurde in allen Fällen anhand der Tieffeld-Verschiebung der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der Carbinol-Protonen im Verhältnis zum Substrat bestimmt, welche insbesondere für den Ester **165e** mit einer Tieffeld-Verschiebung von 3.65 auf 5.22 ppm erheblich ausfällt. Die Bildung von Carbonat **165d** konnte auch durch die, für Carbonate charakteristische <sup>13</sup>C-NMR Resonanz der Carbonylgruppe bei 154 ppm, sowie der C=O-Schwingungsbande bei 1800 cm<sup>-1</sup> in Infrarotspektrum bestätigt werden. Für Acetal **165c** ist zudem das <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei 107 ppm, welches der Resonanz des acetalischen C-Atoms entspricht, charakteristisch.

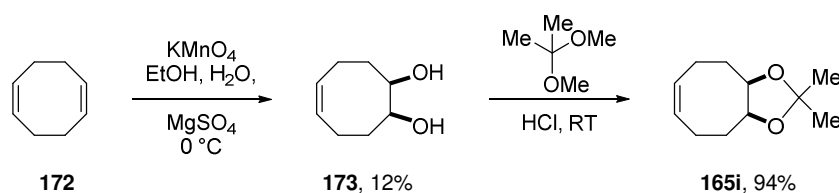
Neben Estern, Carbonaten und Acetalen sind auch Ether gängige Schutzgruppen, von denen hier zwei untersucht wurden. Die MOM-geschützte Verbindung **165g** wurde durch Umsetzung von Diol (+/-)-**165b** mit MOMCl und Diethyl-*iso*-propylamin mit 90% Ausbeute erhalten.<sup>[140]</sup> Dibenzylether **165h** wurde durch Umsetzung von (+/-)-**165b** mit Natriumhydrid und Benzylchlorid in DMF (61% Ausbeute) synthetisiert (Schema 30).<sup>[141]</sup> Die Bildung der Ether konnte anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der carbinolischen CH<sub>2</sub>-Gruppen beobachtet werden, da sich diese im Produkt auf Grund ihrer Diastereotopie jeweils in zwei Dubletts bei 4.5 und 4.7 ppm aufspalten.



**Schema 30:** Schätzung von Diol (+/-)-**165b** mit gängigen Schutzgruppen

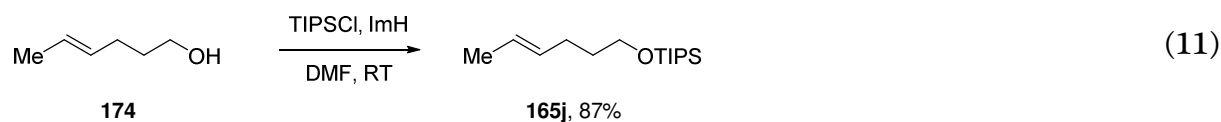
Auch bei größeren Ringstrukturen beeinflusst die Konfiguration von Substituenten die Konformation des Substrates. Es wurde daher auch ein Zugang zu dem entsprechenden *syn*-Diol **173** gesucht, um diesen Effekt auf die Phosphatierungsreaktion un-

tersuchen zu können. Dafür wurde eine Bishydroxylierung von Cyclooctadien **172** mit Kaliumpermanganat in einem Ethanol-Wasser-Gemisch angewandt. Aufgrund der möglichen Überreaktion, in der beide Doppelbindungen reagieren, musste die Reaktion auch hier vorzeitig abgebrochen werden, was zu einer geringen Ausbeute von 12% führte.<sup>[142]</sup> Im Gegensatz zu Verbindung (+/-)-**165b**, bei der die Carbinol-H-Atome bei 3.61 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum resonieren, beträgt die chemische Verschiebung der Carbinol-Protonen bei *syn*-Diol **173** 4.00 ppm. Das Schützen des Diols **173** mit Dimethoxypropan unter sauren Bedingungen lieferte dann das bicyclische Acetal **165i** mit 94% Ausbeute (Schema 31).

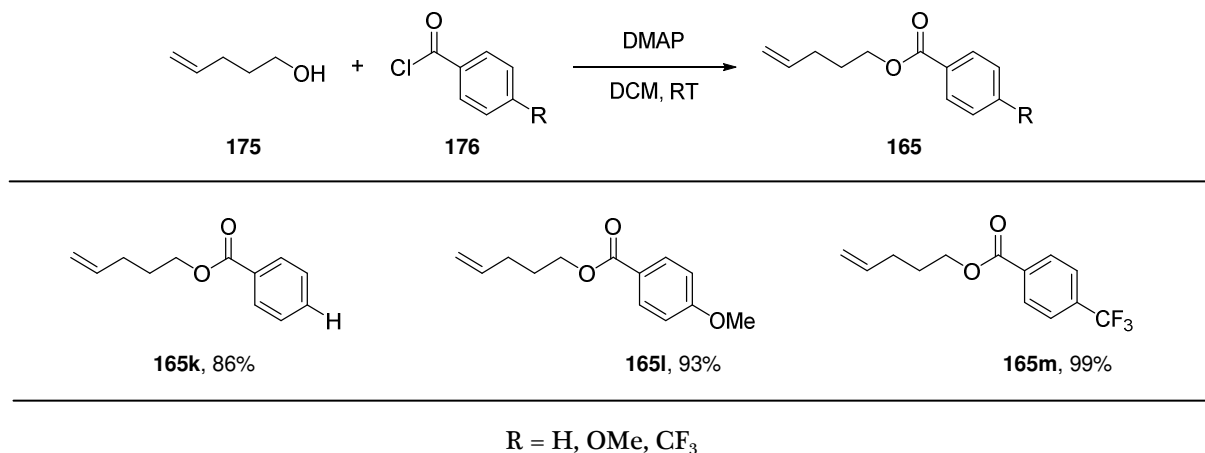


**Schema 31:** Bishydroxylierung von COD

Zusätzlich zu den cyclischen Substraten **165a-i** wurden auch acyclische Alkene hergestellt. Silylether **165j** wurde ausgehend von Hexen-2-ol (**174**) in einer Silylierungsreaktion mit Triisopropylsilylchlorid und Imidazol als Base in DMF erhalten. Die Umsetzung erfolgte mit 87% Ausbeute (Gleichung 11). Für das Produkt waren wiederum die <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen der carbinolischen Protonen bei 5.51 – 5.35 ppm charakteristisch. Es konnte darüber hinaus ein passendes Signal im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum bei 12 ppm beobachtet werden.



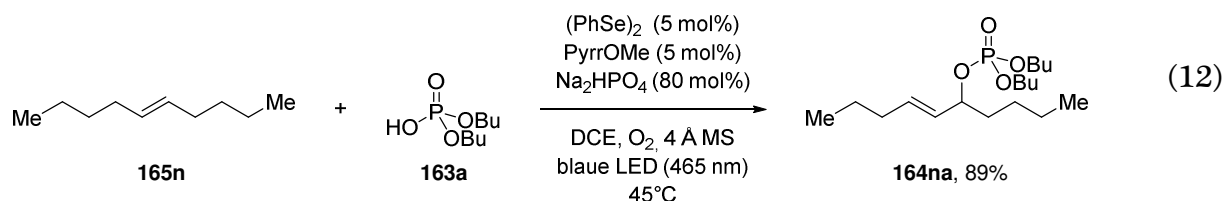
Als letzte Gruppe der zu untersuchenden Alken-Substrate wurden noch einige primäre Alkene hergestellt. Um nicht flüchtige Verbindungen zu erhalten, wurde 4-Penten-1-ol (**175**) mit drei verschiedenen Benzoesäurechloriden **176** und substöchiometrischen Mengen DMAP zu den korrespondierenden Benzoesäureestern **165k-m** umgesetzt. Um die elektronischen Eigenschaften der Doppelbindung leicht zu variieren, wurde je ein elektronenreicher, elektronenarmer und unsubstituierter Aromat eingesetzt, was Produkte mit Ausbeuten von 86-99% lieferte (Tabelle 8). Die Identifikation der Produkte erfolgte auch hier durch die Resonanz des tieffeldverschobenen Carbinol-Protons im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 4.3 ppm sowie durch die charakteristischen Carbonyl-Schwingungsresonanzen im Infrarot-Spektrum zwischen 1710-1730 cm<sup>-1</sup>.

Tabelle 8: Synthese der 4-Pentenolbenzoesäureester **165k-m**

## 4.2.4 Aerobe Phosphatierung

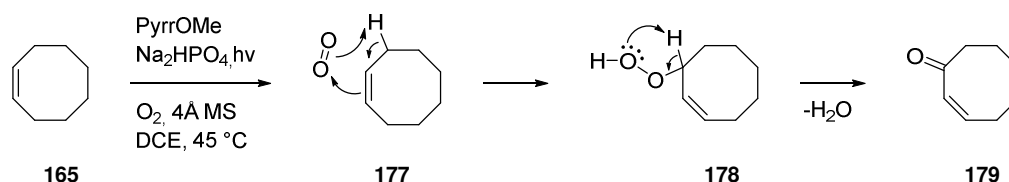
### 4.2.4.1 Allgemeines

Ausgangspunkt der in dieser Arbeit untersuchten Phosphatierungsreaktionen, bildeten die zuvor von DEPKEN und RIEGER entwickelten Reaktionsbedingungen. Diese wurden basierend auf der Reaktion von 5-Decen (**165n**) mit Dibutylphosphat (**163**) entwickelt und optimiert.<sup>[135]</sup> Das Katalysatorsystem für diese Reaktion besteht aus 5 mol% des  $\pi$ -Säure Katalysators Diphenyldiselenid sowie 5 mol% des Photosensibilisators Trianisylpyrilliumtetrafluorborat (TAPT, **101**), welcher durch die Bestrahlung mit blauen LED (465 nm) aktiviert wird.



In der Reaktion, welche in DCE als Lösungsmittel abläuft, muss reiner Sauerstoff als terminales Oxidationsmittel verwendet werden, da Luft nur zur Bildung von Spuren des Produktes führte (Gleichung 12). Ein Nebeneffekt dieser Kombination aus dem Photosensibilisator und der Sauerstoffatmosphäre ist die Anregung von Triplett-Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff. Zusammen mit dem gelösten Alken kommt es daher zu einer SCHENK-En-Reaktion als Konkurrenzreaktion (am Beispiel von Cycloocten, Schema 32), welche das entsprechende Hydroperoxid **178** bzw. nach Eliminierung das korrespondierende  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **179** liefert. Um diese Nebenreaktion zu unterdrücken, wurden mehrere Maßnahmen ergriffen.

## Diskussion



**Schema 32:** SCHENK-En-Reaktion von Cycloocten mit Sauerstoff

Der Einsatz eines dreifachen Überschusses des Alkens sollte die vollständige Reaktion des Phosphats sicherstellen. Außerdem wurde als Base Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zugegeben um die Eliminierungsreaktion des Selenofunktionalisierungsproduktes und somit die ganze Reaktion zu beschleunigen. Dadurch ist das Alken-Substrat insgesamt für kürzere Zeit den Bestrahlungsbedingungen ausgesetzt. Weiterhin wurde 4 Å Molekularsieb als effektives Additiv zur physikalischen Abregung von Singulett-Sauerstoff identifiziert.<sup>[143]</sup> Unter Anwendung dieser Standardbedingungen konnte der Phosphorsäuretrialkylester **164na** letztendlich mit einer Ausbeute von 89% erhalten werden.

Eine zusätzliche Herausforderung stellte die Hydrolyse-Empfindlichkeit der Trialkylphosphorsäureester dar.<sup>[144]</sup> Experimentell konnte dies anhand der carbinolischen Protonen des Allylphosphats beobachtet werden. Dieses weist im Produkt, zusätzlich zu den <sup>3</sup>J<sub>HH'</sub>Kopplungen, auch eine <sup>3</sup>J<sub>HP'</sub>Kopplung auf. Anhand der Änderung der Multiplizität im <sup>1</sup>H- sowie <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum, beispielsweise nach der säulenchromatographischen Aufreinigung, konnte daher die Hydrolyse zum korrespondierenden Allyl-Alkohol festgestellt werden. Um dennoch eine saubere Charakterisierung der Produkte durchführen zu können, wurden daher mehrere Methoden angewendet, um die empfindlichen Produkte zu isolieren. Neben chromatographischen Methoden mit verschiedenen stationären Phasen, wie mit Triethylamin oder NaHCO<sub>3</sub> passiviertem Kieselgel, neutralem Aluminiumoxid oder Gelpermeationschromatographie (GPC) kamen auch Kugelrohrdestillationen zum Einsatz. Es stellte sich jedoch heraus, dass die Produkte auch hitzeempfindlich sind. Da es sich bei den Produkten um Öle handelt, konnte zudem keine Umkristallisation erfolgen. Aufgrund dessen wurden, trotz hohen Ausbeuteverlusten, in der Folge nur chromatographische Methoden zur Isolation angewandt. Um jedoch die tatsächliche Produktbildung der Reaktion quantifizieren zu können und somit das eigentliche Konzept bewerten zu können, mussten die Artefakte der Aufarbeitung ausgeblendet werden. Anstatt der isolierten Ausbeute wurde daher, mittels eines <sup>1</sup>H- beziehungsweise <sup>31</sup>P-NMR-Standards, die Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt. Anschließend wurde das Produkt isoliert und die Spektren wurden verglichen. Am Beispiel des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums der Reaktionsmischung der Phosphatierungsreaktion von Alken **165o** lässt sich dies exemplarisch erklären (Tabelle 9). Bei der Reaktion entstehen das terminale Doppelbindungsisomer **164(A)** und das interne Doppelbindungsisomer **164(B)**, für welche jeweils ihre carbinolischen

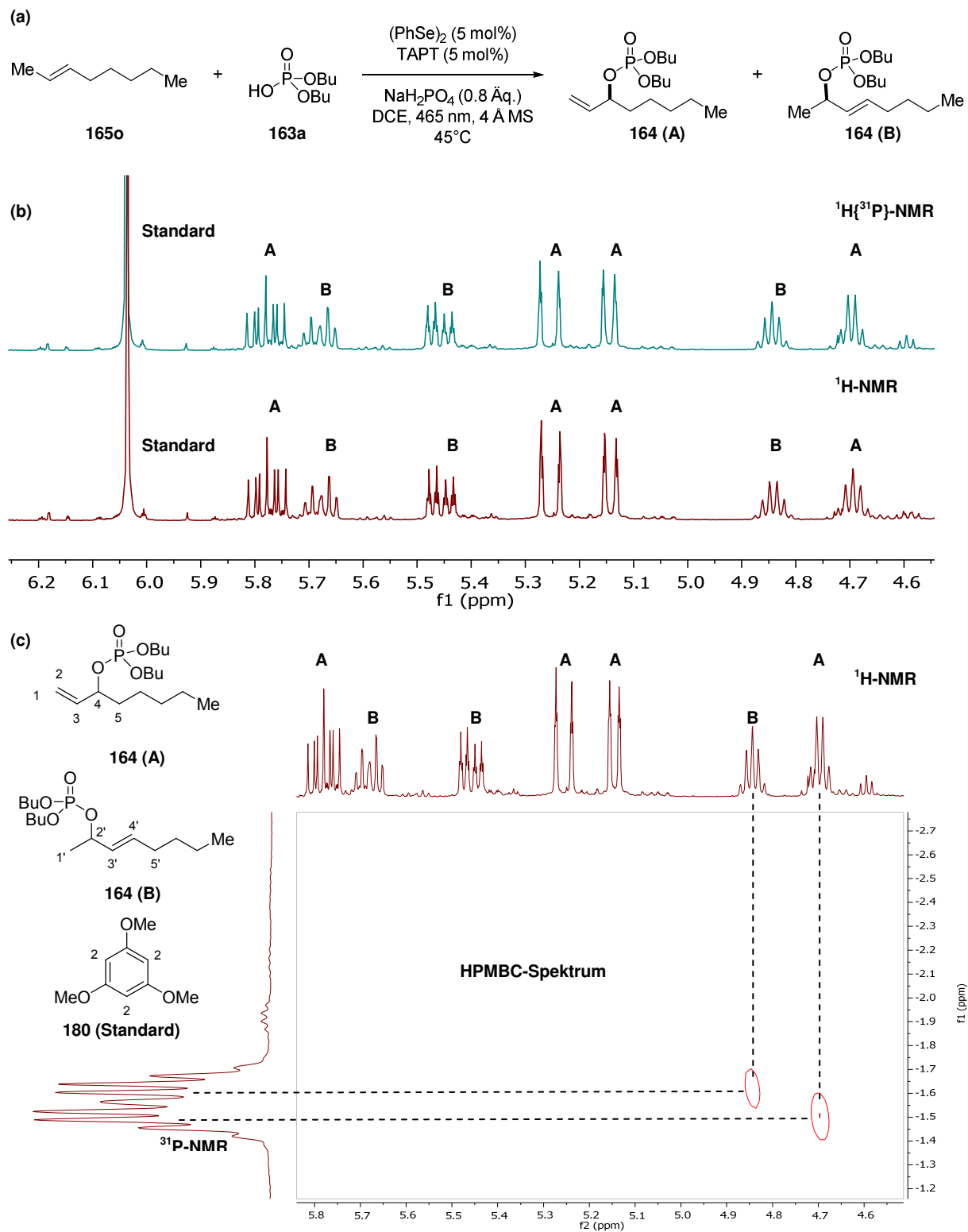
Protonen (Resonanzen bei 4.73 bzw. 4.88 ppm) und ihre Doppelbindungsprotonen (Resonanzen bei 5.19, 5.30, 5.50 und 5.65-5.87 ppm) charakteristisch sind. Das carbinolische Proton (4.73 ppm) von Verbindung **164(A)** erscheint als Qunitett. Dies resultiert aus den Kopplungen zu den Protonen der CH<sub>2</sub>-Gruppe (5-H), zudem Doppelbindungsproton (3-H, 5.80 ppm), sowie der Kopplung zu Phosphor, deren Kopplungskonstanten alle denselben Betrag besitzen (Tabelle 9a). Zu Verbindung **164(A)** gehören außerdem die zwei Dubletts von Triplets bei 5.19 ppm und 5.30 ppm, deren Aufspaltung, typisch für terminale Alkene, einmal eine *Z*-Kopplung (5.19 ppm, 10.3 Hz, 1-H) sowie einmal eine *E*-Kopplung (5.30 ppm, 17.2 Hz, 2-H) zu Doppelbindungsproton 3 aufweisen.

In Verbindung **164(B)** koppelt das carbinolische Proton (4.88 ppm) zu den drei Protonen der benachbarten Methylgruppe (1'-H), zu einem Doppelbindungsproton (3'-H) sowie zum Phosphor. Da es sich auch hier in allen Fällen um <sup>3</sup>*J*-Kopplungen handelt und sie ebenfalls die betragsmäßig gleiche Kopplungskonstante haben, erscheint das Signal somit als Sextett, im Gegensatz zu Verbindung **164(B)** (Tabelle 9a). Diese Kopplungskonstante kann auch bei der Resonanz bei 5.50 ppm gefunden werden, dessen Aufspaltung zu Proton 3' passt. Die kleine Kopplungskonstante von 1.4 Hz resultiert dabei aus der Kopplung zu der CH<sub>2</sub>-Gruppe 5'. Die <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>-Kopplungen finden sich auch im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum wieder. Im Falle von Verbindung **164(B)** ist dies jedoch auf Grund der zusätzlichen <sup>3</sup>*J*<sub>HP</sub>-Kopplungen des Phosphors zu den CH<sub>2</sub>-Gruppen der Butyl-Reste und des Isomerengemisches schwierig zu erkennen, da ein komplexes Signal entsteht. Besser erkennbar wird die Kopplung in einem HPMBC-Spektrum (Tabelle 9b). Die Signale des Phosphors zeigen dort zwei überlappende Sextetts, da sie mit den 4 Protonen der Butylgruppen, sowie dem carbinolischen Proton koppeln. Dennoch können anhand der Kreuzungssignale klar die Kopplungen der Carbinolprotonen mit dem oberen und unteren Teil des Phosphorsignals gesehen werden (Tabelle 9, Mitte). Die Aufspaltung des Phosphorsignals ist in beiden Spezies gleich, da das Phosphoratom in beiden Molekülen gleich viele Nachbarn besitzt.

Mittels dieser Methode konnten die Produkte in der Reaktionsmischung sicher identifiziert werden, auch wenn eine vollständige Charakterisierung auf Grund der Empfindlichkeit der Verbindung nicht möglich war. In diesem Fall gelang die Isolation des terminalen Doppelbindungsisomers, während das interne Doppelbindungsprodukt unter den untersuchten Methoden der Aufreinigung hydrolysierte.

## Diskussion

**Tabelle 9:** (a) Phosphatierung von Substrat **165o**; (b)  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Spektrum der Reaktionsmischung mit NMR-Standard nach der Phosphatierung; (c) HPMBC-Spektrum; (d) Übersicht der Multiplett-Signale und deren Zuordnung.



(d)

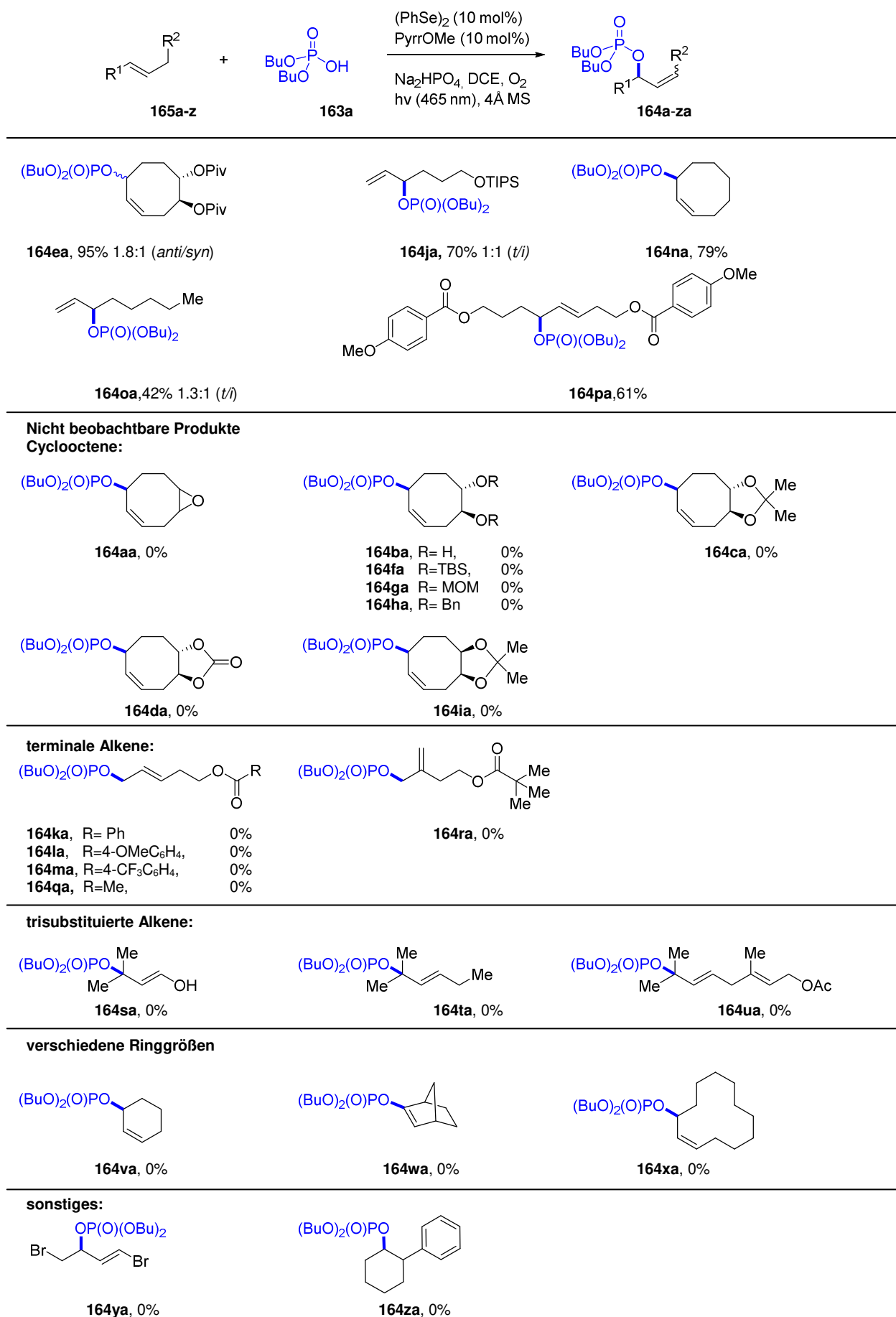
Eintrag	$\delta$ [ppm]	Verbindung	Multiplizität	$J$ [Hz]	H-Anzahl
1	4.73	<b>164</b> (A) (4-H)	p (dddd)	${}^3J_{HH} = 6.8, {}^3J_{HP} = 6.8$	2
2	4.88	<b>164</b> (B) (2'-H)	h (ddq)	${}^3J_{HH} = 6.4, {}^3J_{HP} = 6.4$	1
3	5.19	<b>164</b> (A) (1-H)	dt	${}^3J_{HH} = 10.3, {}^4J_{HH} = 1.3$	1
4	5.30	<b>164</b> (A) (2-H)	dt	${}^3J_{HH} = 17.2, {}^4J_{HH} = 1.3$	1
5	5.50	<b>164</b> (B) (3'-H)	ddt	${}^3J_{HH} = 15.4, 7.1, 1.4$	1
6	5.65 – 5.87	<b>164</b> (A) (3-H) <b>164</b> (B) (4'-H)	m	-	2
7	6.08	<b>181</b> C (2-H)	s	-	3

#### 4.2.4.2 Phosphatierung verschiedener Alkene

Zur Validierung der Substratbreite der Reaktion bezüglich der elektronischen und sterischen Eigenschaften der Alkene sowie der Kompatibilität der Reaktionsbedingungen mit verschiedenen funktionellen Gruppen, wurden die zuvor synthetisierten Alken-Substrate **165a-i** gemeinsam mit diversen kommerziell erhältlichen Alkenen umgesetzt. Es stellte sich heraus, dass die Umsetzung sehr empfindlich auf die verwendeten Substrate ist. Die Cycloocten-Substrate **165e** und **n** konnten mit sehr guten Ausbeuten von 95 bzw. 79% zu den Allylphosphaten **164ea** bzw. **na** umgesetzt werden. Für Cycloocten **165e** konnte dabei eine leichte Präferenz für das *anti*-Isomer (1.8:1) im Produkt **164ea** festgestellt werden. Auch Diester **165p** lieferte das korrespondierende Allylphosphat **164pa** mit 61% Ausbeute. Die Alkensubstrate **165j** und **o** mit einer Doppelbindung in 2-Position konnten ebenfalls erfolgreich phosphatiert werden, wobei im Fall von **164oa** eine leichte Präferenz zum terminalen Produkt (1.3:1 *t/i*, siehe auch Tabelle 9) beobachtet wurde. In beiden Fällen waren die internen Doppelbindungsprodukte stärker hydrolyseempfindlich wobei die Isolation nur in Fall von **164ja** gelang. Bei Substrat **165xa** lassen die Signale im  ${}^1\text{H-NMR}$  Spektrum und  ${}^{31}\text{P}$ -Spektrum zwar die Produktbildung vermuten, das Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. Alle weiteren getesteten Alkene konnten nicht in die entsprechenden Allylphosphate überführt werden. In den meisten Fällen wurde die Reaktion nach 16 h abgebrochen, wenn weder Konsum des Alkens noch Produktbildung erkannt werden konnte. Bei den terminalen Alkenen **165a, l-g** lag dies vermutlich an der vergleichsweise elektronenarmen Doppelbindung, da nur ein Alkyl-Substituent vorhanden ist. Auf Grund der elektronenziehenden Gruppen des dibromierten Substrates **165y** gilt hier vermutlich dasselbe Argument, da dieses ebenfalls nicht konsumiert wurde. Bei späteren Untersuchungen konnte jedoch gezeigt werden, dass ein vollständig unsubstituiertes, terminales Alken umgesetzt werden kann.<sup>[135]</sup> Bei den Substraten **165s,t** sind sterische Gründe für die nicht ausbleibende Reaktion wahr-



**Tabelle 10:** Phosphatierung verschiedener Alkene

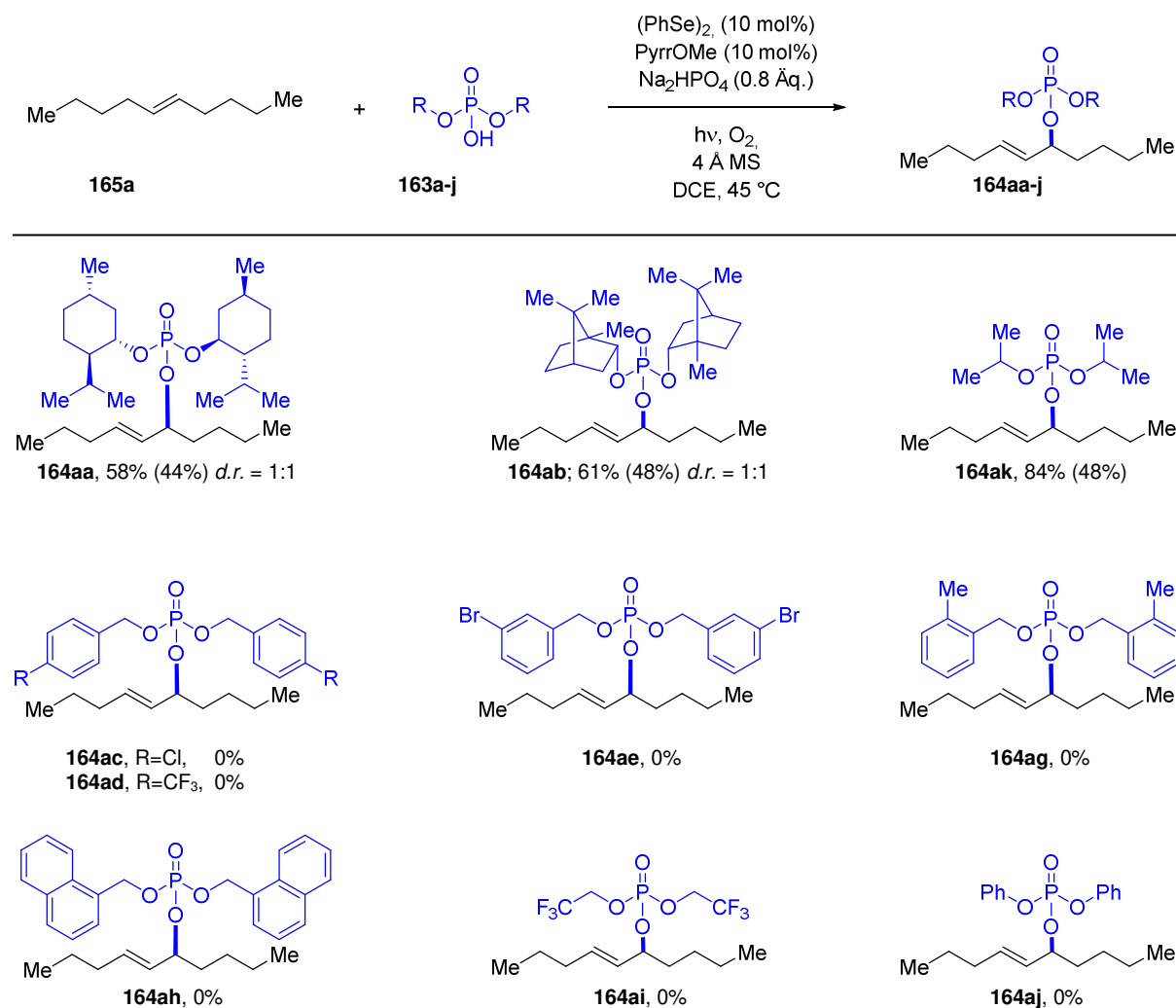


scheinlich, da das intermediäre Seleniraniumion sehr raumfordernd ist. Warum es bei den Substraten **165a-c** und **f-i** nicht zur Umsetzung kam ist hingegen unklar, zumal mit Substrat **165ea** ein ähnlich strukturiertes Alken und mit Substrat **165ja** ein elektronisch ähnliches Alken erfolgreich phosphatiert wurde. In vielen Fällen, in denen die Substrate nicht reagierten, wurde nach längerer Reaktionszeit die SCHENK-Oxidation der Alkene beobachtet. In den Fällen von Substrat **165u** und **i** konnte nur die Zersetzung des Alkensubstrates und ein resultierendes komplexes Produktgemisch erhalten werden. Eine genaue Angabe von Gründen ist auch hier nicht möglich. Bei Substrat **165h** wurde die Entschützung der OH-Gruppen festgestellt, wobei Benzylphenylselenid isoliert wurde. Die styrolische Doppelbindung von Substrat **165z** ist stark oxidationsanfällig und wurde unter den Reaktionsbedingungen oxidiert.

#### 4.2.4.3 Alkenylierung verschiedener Phosphate

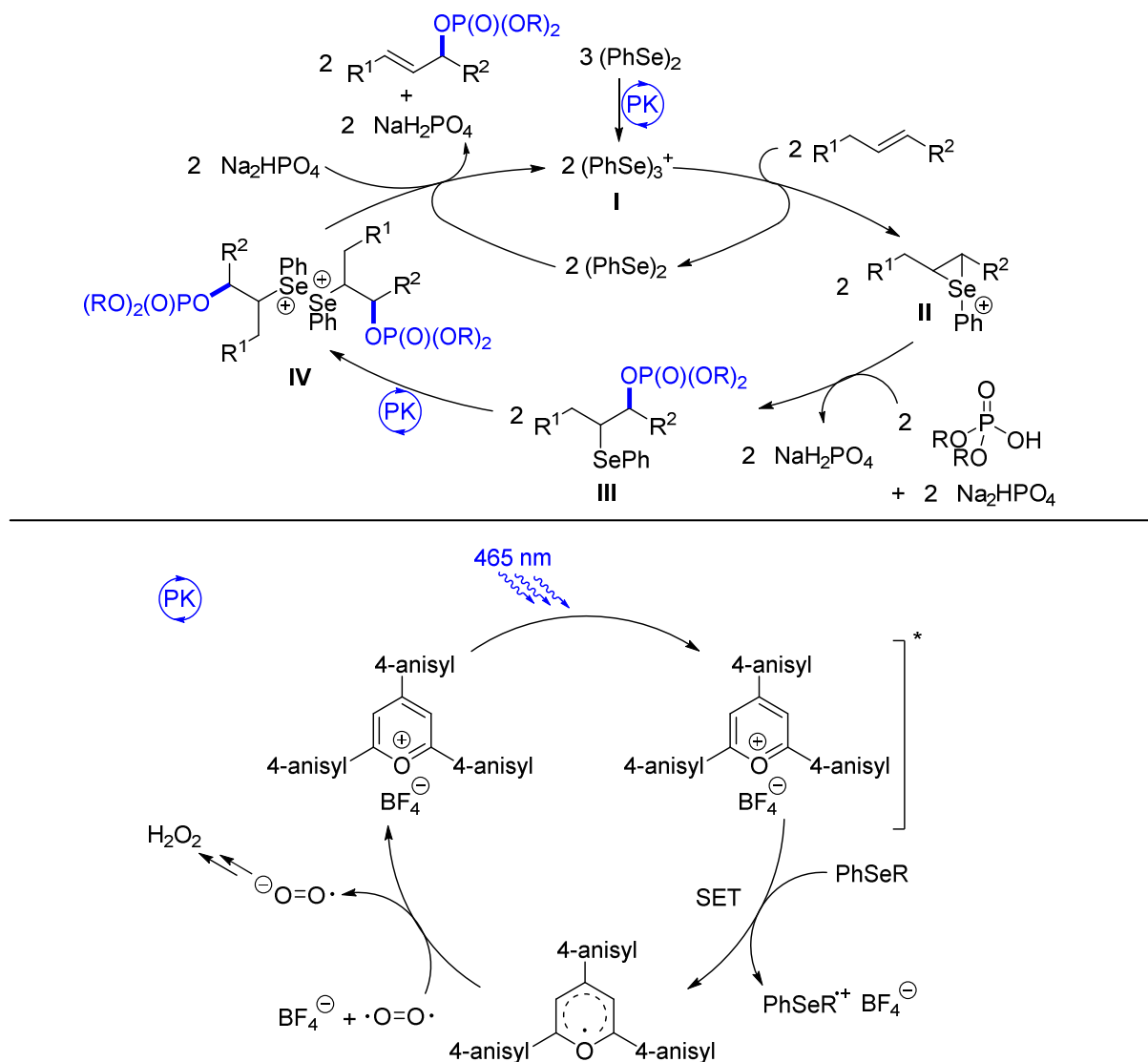
Analog zu den Untersuchungen der Alkensubstrate, wurde auch der Einfluss verschiedener Phosphate untersucht. Als Alken diente das zuvor zur Optimierung genutzte 5-Decen (**165n**). Die Dialkylphosphate **163a,b,k** konnten dabei mit moderater bis guter Ausbeute von 58-84% zu den entsprechenden Allylphosphaten umgesetzt werden. Da es sich bei den Verbindungen **163a** und **b** um enantiomerenreine, chirale Phosphate handelt, war es von Interesse ob diese eine Auxiliar-Funktion einnehmen können und die Bildung eines Diastereomers bevorzugen. Dies konnte jedoch nicht beobachtet werden, da stets ein Diastereomerenverhältnis von 1:1 aus der Reaktion hervorging, was anhand der  $^{31}\text{P}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR Resonanzen erkannt werden konnte. Im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum besitzen alle Signale beider Diastereomere hingegen die exakt selbe Verschiebung. Sowohl im  $^{13}\text{C}$ -NMR als auch im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum kann ein doppelter Signalsatz beobachtet werden. Obwohl kommerzielles Dibenzylphosphat gut zum gewünschten Produkt umgesetzt werden kann, konnten bei allen getesteten analogen Verbindungen **163c-j** nur Spuren des Produktes beobachtet werden.<sup>[135]</sup> Ein möglicher Grund ist die schlechte Löslichkeit der Phosphate im Lösungsmittel DCE. Dies ist aus mehreren Gründen ungünstig, da die Phosphate zum einen nicht in der Lösung zur Verfügung stehen und zum anderen die Lösung trüben sodass die Eindringtiefe des Lichtes stark verringert ist. Arylphosphate wie Diphenylphosphat reagierten gar nicht, vermutlich auf Grund der zu geringen Nucleophilie.

**Tabelle 11:** Phosphatierung verschiedener Phosphorsäurediester; NMR-Ausbeute (isolierte Ausbeute)



#### 4.2.4.4 Mechanismus der Phosphatierung

Mechanistisch betrachtet ist eine Analogie zu bisherigen Verfahren wahrscheinlich.<sup>[87]</sup> Die photochemische Oxidation von Diphenyldiselenid führt zunächst zur Bildung des katalytisch aktiven Selenylphenyl-Oligomer-Kation (vermutlich Trimer **I**). Dieses reagiert mit dem Alkensäbstrat zur Seleniraniumspezies **II** unter Abspaltung von Diphenyldiselenid. Es folgt die Öffnung durch das Phosphatnucleophil, was zum Selenophosphatierungs-Intermediat **III** führt. Durch eine weitere photochemische Oxidation des Selen und eine anschließende radikalische Dimerisierung wird Dikation **IV** gebildet. Im letzten Schritt erfolgt dann die Eliminierung des Selenophenylrestes. Dabei wird das Produkt freigesetzt und der Katalysator durch die Reaktion mit Diphenyldiselenid zurückgebildet.

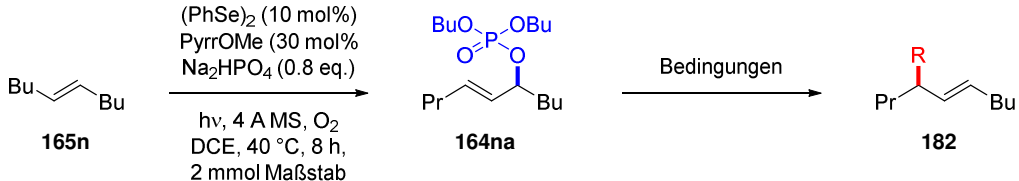
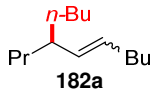
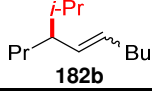
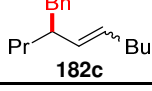
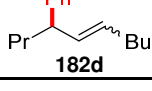
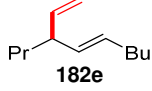
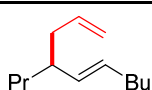
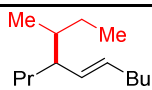

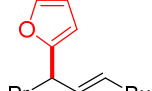

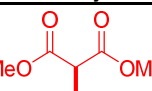


**Schema 33:** postulierter Katalysezyklus der oxidativen Phosphatierung oben: Selenokatalytischer Zyklus; unten photochemischer Zyklus (PK).

#### 4.2.4.5 *In Situ* Derivatisierungen

Eine wichtige Anwendung von Allylphosphaten ist die Nutzung als synthetischer Baustein, wobei häufig Übergangsmetall-katalysierte S<sub>N</sub>2- oder S<sub>N</sub>2'-Reaktionen mit Allylkomplexen durchgeführt werden.<sup>[145,146]</sup> In den meisten Fällen wird dabei die Phosphatgruppe abgespalten. Phosphate sind vergleichsweise weiche Abgangsgruppen, sodass bei einer geeigneten Wahl der Reagenzien, wie beispielsweise bei Cupraten, S<sub>N</sub>2'-Reaktionen erfolgen. Für das untersuchte System ergibt sich daher die Möglichkeit, in einer Eintopf-Phosphatierungs-Substitutions-Reaktion allylisch zur ursprünglichen Doppelbindung zu funktionalisieren. Da viele der zuvor hergestellten Produkte hydrolyseempfindlich sind, wurden einige Versuche durchgeführt, um die Produkte der Phosphatierung ohne Aufreinigung auf diese Weise sofort weiter zu verwenden und direkt wertvolle C-C-verknüpfte Verbindungen zu erhalten.

**Tabelle 12:** *In situ* Derivatisierung von (*E*)-Dec-6-en-5-yl-dibutylphosphat

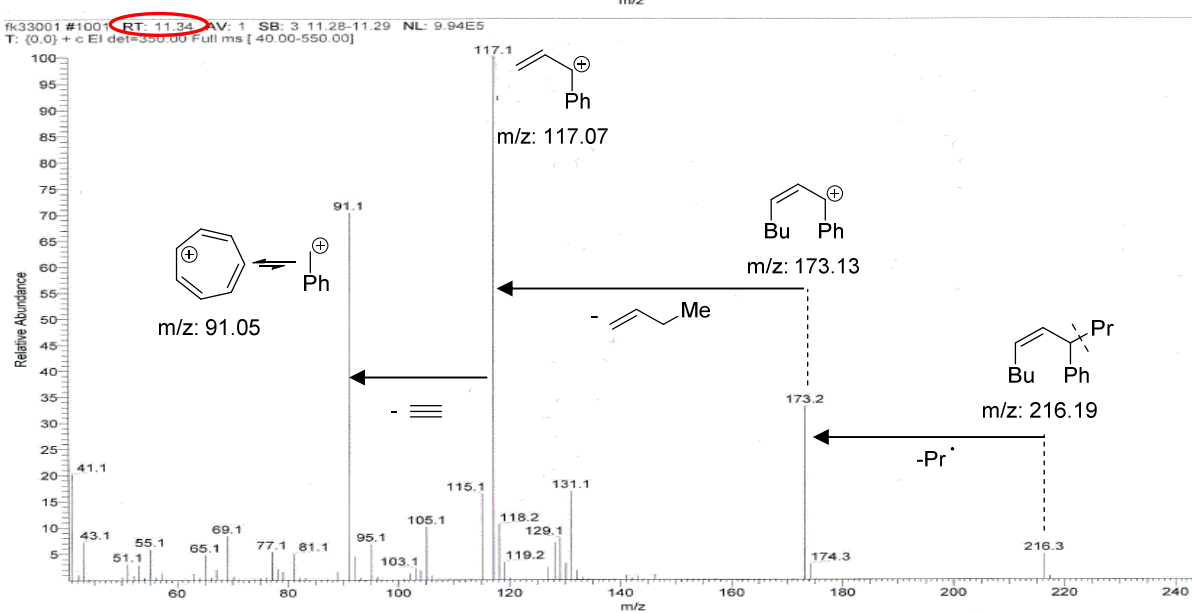
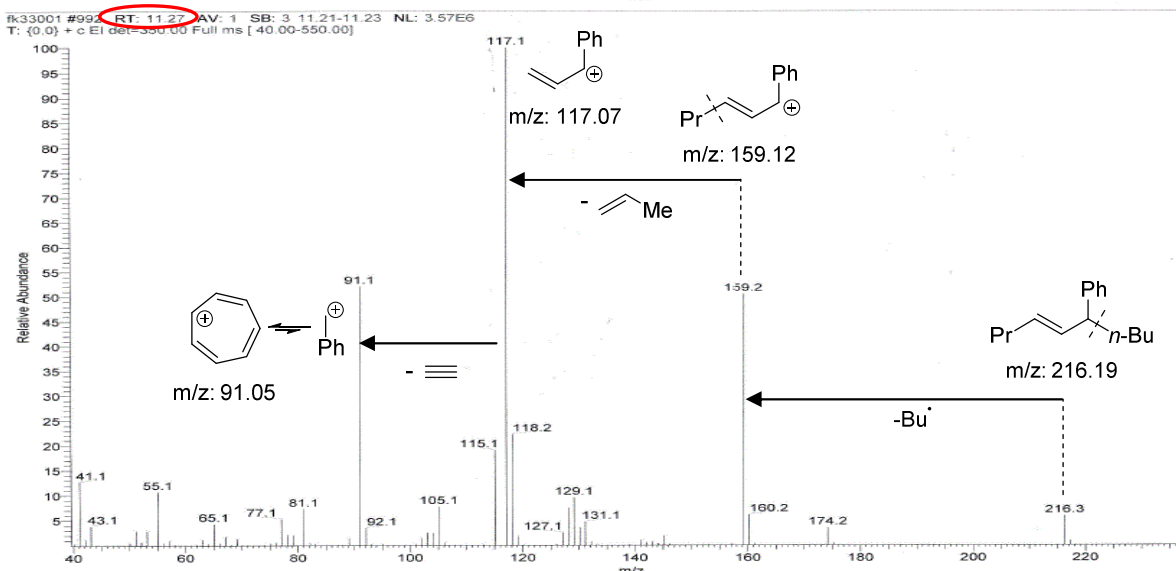
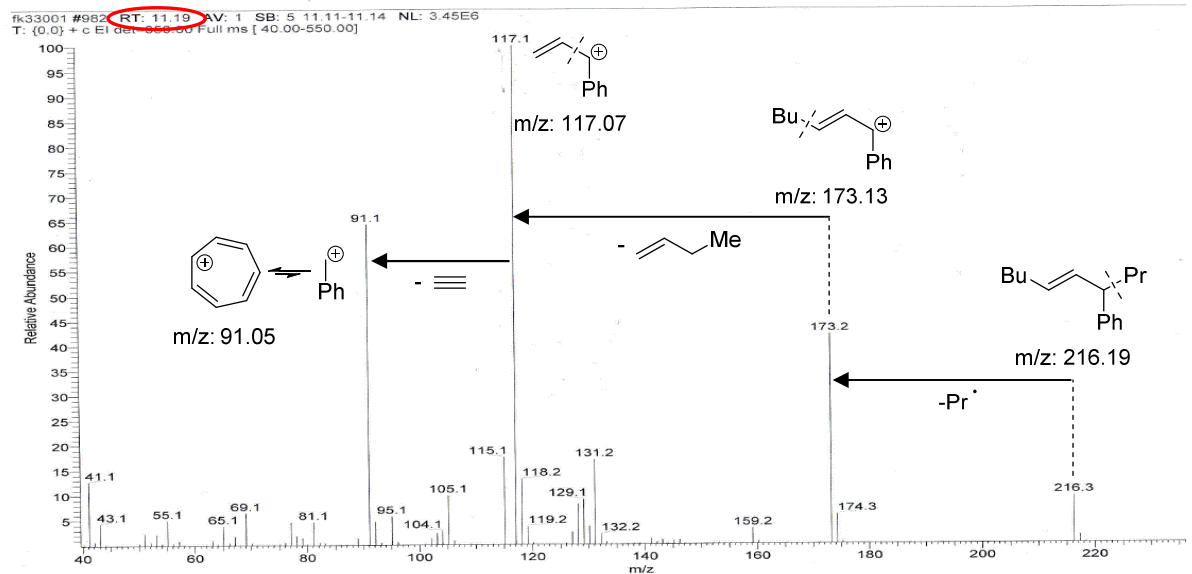
Eintrag	Bedingungen	Nr.	Ausbeute (GC-MS) ( <i>E</i> , <i>S<sub>N</sub>2'</i> : <i>E</i> , <i>S<sub>N</sub>2</i> : <i>Z</i> , <i>S<sub>N</sub>2'</i> )
<div style="text-align: center;">  </div>			
1	CuCN, <i>n</i> -BuLi, Et <sub>2</sub> O <sup>[147]</sup>	 <b>182a</b>	52% (1.0:1.0:0)
2	CuCN, <i>i</i> -PrMgCl·LiCl, THF	 <b>182b</b>	43%(1.0:1.0:1.0)
3	CuCN, BnMgBr, LiBr, THF	 <b>182c</b>	84%, Gemisch
4	CuBr·SMe <sub>2</sub> , PhMgBr, THF <sup>[148]</sup>	 <b>182d</b>	50% (5.4:3.0:1.0)
5	CuBr·SMe <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> C=CHMgBr, THF <sup>[139]</sup>	 <b>182e</b>	0%
6	CuCN, H <sub>2</sub> C=CHCH <sub>2</sub> MgBr, THF	 <b>182f</b>	0%
7	CuCN, <i>sec</i> -BuLi, THF	 <b>182g</b>	0%
8	CuBr, TMSCH <sub>2</sub> MgCl, LiBr, THF	 <b>182h</b>	0%
9	Furan, <i>n</i> -BuLi, THF <sup>[149]</sup>	 <b>182i</b>	0%
10	CuCl, PhC≡CH, Phenantrolin LiO <i>t</i> -Bu, THF <sup>[150]</sup>	 <b>182j</b>	0%
11	Pd(OAc) <sub>2</sub> , NaOEt, Diethylma- lonat, DiPhos(dppe) <sup>[145]</sup>	 <b>182k</b>	0%

Als Modellsubstrat wurden die Standard-Phosphatierungsreaktion zwischen 5-Decen **165n** und Dibutylphosphat **163a** durchgeführt, das Lösungsmittel nach erfolgter Pro-

duktbildung entfernt und der Rückstand unter Argonatmosphäre in dem jeweils benötigten wasserfreien Lösungsmittel gelöst. Dabei konnte die Base sowie das Molekularsieb abfiltriert werden. Anschließend wurde das Rohprodukt verschiedenen, literaturbekannten Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Tabelle 12). Es konnte gezeigt werden, dass sich durch Cuprat-Substitution effektiv neue, C-C-gekuppelte Produkte erhalten lassen. Insbesondere bei C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Kupplungen (**182a-c**) konnten Ausbeuten von bis zu 84% über zwei Stufen erreicht werden. Auch das phenylsubstituierte Produkt **182d** wurde in einer guten Ausbeute von 50% über zwei Schritte erhalten. Leider konnten jedoch keine reinen S<sub>N</sub>2'-Produkte, sondern nur Isomergemische erhalten werden. Dies ist jedoch für die eingesetzten Substrate üblich und bekannt.<sup>[147]</sup> Versuche um andere C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Kupplungen (**182f-h**), C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>2</sup>)-Kupplungen (**182e, i**) oder eine C(sp<sup>3</sup>)-C(sp)-Kupplung (**182j**) durch eine Cuprat-Substitution zu erhalten verliefen nicht erfolgreich (Einträge 5-10). Auch eine TSUJI-TROST-Reaktion mit Diethylmalonat konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Hier ist die Vergiftung des Katalysators durch das noch in der Reaktionsmischung vorhandene Diphenyldiselenid wahrscheinlich (Eintrag 11). In allen Fällen wurde der Umsatz des Allylphosphates anhand des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums festgestellt.

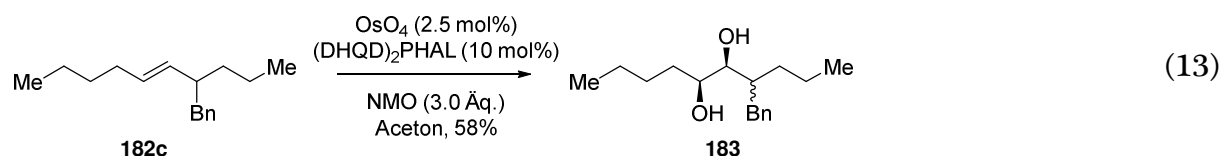
Die erhaltenen Produkte konnten mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, GC-MS sowie in einem Fall durch Derivatisierung identifiziert werden. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum verändert sich die Struktur und Verschiebung der Doppelbindungssignale erheblich, da die Polarisierung der Doppelbindung im Allylphosphat **164aa** im Vergleich, insbesondere zu den alkylsubstituierten Produkten (**182a-c**), abnimmt. Die Signale sind somit weniger voneinander getrennt. Wie zu erwarten verschwindet bei allen Produkten das für Verbindung **164aa** charakteristische Carbinolsignal bei 4.72 ppm. Da in allen Fällen Produktgemische erhalten wurden, lieferte das Spektrum lediglich anhand des Integralvergleichs der zwei vinyllischen Protonen (5.00-5.60 ppm) mit den Protonen im aliphatischen Bereich (0.00-3.30 ppm) weitere Hinweise auf die Produkte. Um eine Produktverteilung bestimmen zu können, wurde eine GC-MS-Analyse durchgeführt (Abbildung 3). Bei Produkt **182d** wurden in der Gaschromatographie drei Signale (11.19, 11.26 und 11.33 min) registriert, die den Retentionszeiten der Isomere entsprechen. Die spezielle Struktur von **182d** begünstigt die Spaltung in Nachbarschaft zu der benzyllisch/allyllischen Position. Durch das Abspalten des ersten Fragments konnte daher erkannt werden, dass es sich bei den Signalen von 11.19 und 11.33 min um eine Butyl-Abspaltung und bei 11.26 min um eine Propyl-Abspaltung handelt. Die Propyl-Abspaltung entspricht daher dem S<sub>N</sub>2-Produkt und die Butyl-Abspaltung dem S<sub>N</sub>2'-Produkt, wobei hier das *Z*- und *E*-Isomer der Doppelbindung gebildet werden.

# Diskussion

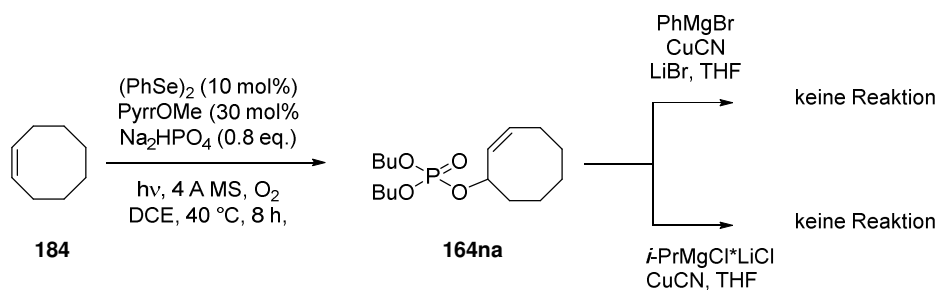


**Abbildung 3:** EI-Massenspektren verschiedener Retentionszeiten (oben: 11:19 min, Mitte: 11:27 min, unten: 11:34 min) nach GC-Trennung von Verbindungsgemisch **182d**

In den anderen Fällen **182a,b** konnte den verschiedenen GC-Signalen jedoch kein Isomer zugeordnet werden, da keine Abspaltung besonders begünstigt ist. Verbindung **182c** konnte gar nicht massenspektrometrisch erfasst werden. Hier erfolgte die massenspektrometrische Bestätigung der Struktur erst nach einer Bishydroxylierung (Gleichung 13.)



Es wurde auch versucht, das phosphatierte Cyclocten analog zu Verbindung **182b,d** zu phenylieren bzw. zu *iso*-propylieren. Leider konnte in keinem der beiden Fälle das Produkt isoliert werden (Schema 34).



**Schema 34:** Versuch einer Zweistufen-Reaktion von Cycloocten



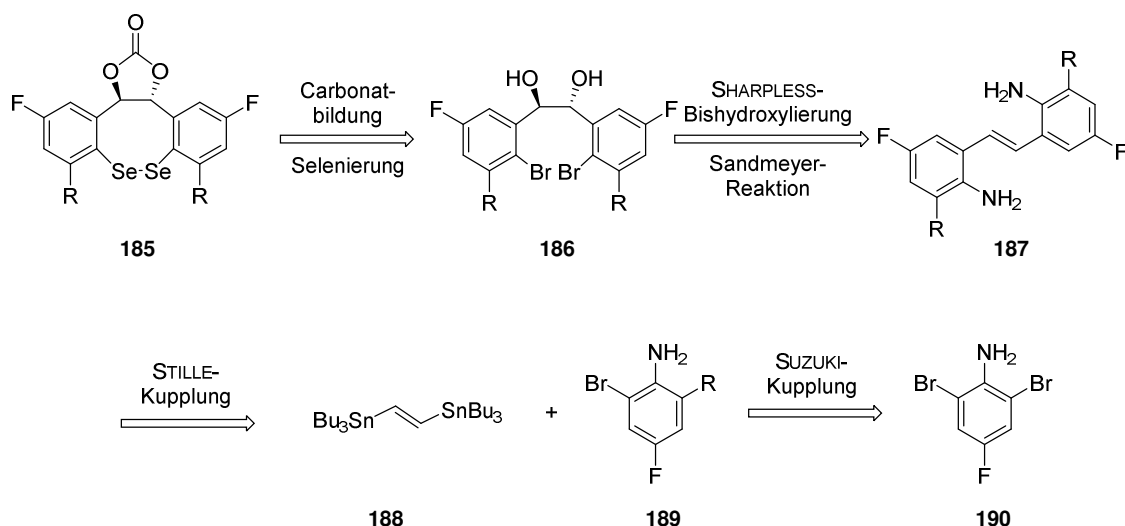
## 4.3 Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren

Obwohl die Selen- $\pi$ -Säure-Katalyse mittlerweile insbesondere im Hinblick auf verschiedene Nucleophile sowie dem verwendbaren Oxidationsmittel viele Fortschritte gemacht hat, bleiben die enantioselektive Methoden auf wenige Beispiele beschränkt. Gleichzeitig unterstreicht die Anwendbarkeit von Selen als  $\pi$ -Säure in der Naturstoffchemie die Notwendigkeit der Entwicklung eines allgemein verwendbaren Katalysatorsystems.<sup>[54,151]</sup> Bislang verwendete Systeme (Abschnitt 2.2.2.10) fokussierten sich zu Beginn dieser Arbeit vor allem auf Methoxylierungsreaktionen und vereinzelte Lactonisierungen.<sup>[53,98,100,101]</sup> Die verwendeten Selen-Katalysatoren besaßen dabei stets Heteroatom-haltige LEWIS-basische Seitenketten. Eine Ausnahme von diesen Verfahren stellten die von ORTGIES *et al.* entwickelten Methoden zur asymmetrischen Imidierung dar, welche den Beginn der Untersuchungen dieser Arbeit markieren.<sup>[103]</sup> Der postulierte Mechanismus der von BREDER *et al.* entwickelten Imidierungs-Reaktion<sup>[61]</sup> führte zur Entwicklung der sehr rigiden Diselenocin-Katalysatoren **132**, welche eine Enantiomerenüberschuss von 50% *ee* erreichten (Schema 23).

### 4.3.1 Synthese chiraler Diselenozine

#### 4.3.1.1 Konzept und Retrosynthese

Trotz dieser guten initialen Ergebnisse war eine weitere Verbesserung im Hinblick auf mögliche Anwendungen notwendig. Die naheliegendste Verbesserung des bestehenden Katalysatorsystems war die Erhöhung des sterischen Druckes um das Selen. Da in der Struktur **132** die *ortho'*-Position zum Selen lediglich H-Atome besitzt, war die Veränderung dieser Substituenten von besonderem Interesse. Ein höherer sterischer Druck auf das Substrat könnte die Ausrichtung und Konfiguration des Seleniraniumions einschränken und somit zu einer Erhöhung der Selektivität führen. Eine solche Struktur kann jedoch nicht wie bislang aus kommerziellem (*R,R*)-Hydrobenzoin hergestellt werden.<sup>[103]</sup> Daher musste eine neue Synthese-Strategie entwickelt werden, wozu die Katalysatoren des Typs **185** zunächst retrosynthetisch analog zur vorhandenen Synthesestrategie, am Carbonat- und Diselenocinring gebrochen (Schema 35) werden. Das daraus resultierende Dibromid **186** sollte durch eine SHARPLESS-Bishydroxylierung, ausgehend von Stilben **193**, mit der entsprechenden Stereoinformation versehen werden. Der Aufbau des Kohlenstoffgerüsts wurde wiederum auf die Verbindung der Aryleinheiten mit einer Ethylen-Einheit im Sinne einer doppelten STILLE-Kupplung erdacht. Somit ergaben sich Anilin **190** und Stannylethen **188** als Ausgangsmaterialien.



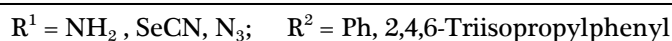
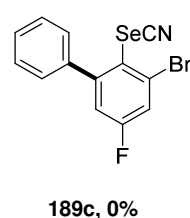
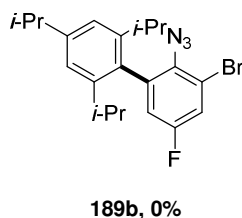
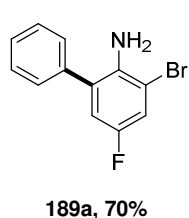
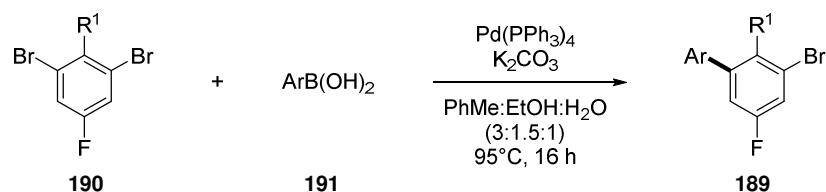
Schema 35: Retrosynthetische Analyse des Diselenocin-Katalysators **185**

#### 4.3.1.2 Modifikationen des Anilins

##### 4.3.1.3 Suzuki-Reaktion

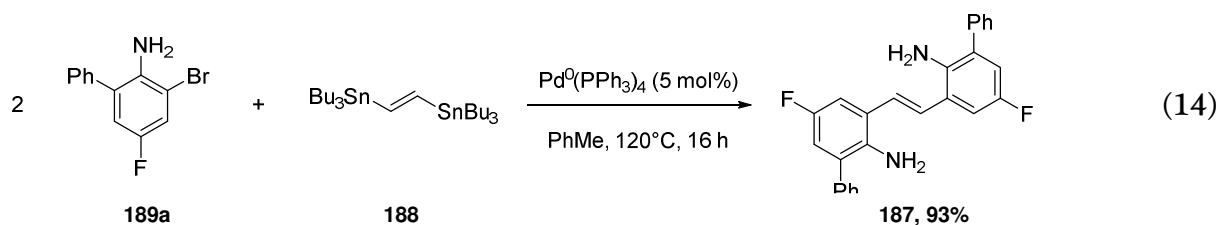
Am Anfang stand somit die Einführung des *ortho*-Substituenten. Diese erfolgte in Form einer SUZUKI-Kreuzkupplung, in der das kommerzielle Dibromid **190a** mit den Arylboronsäuren **191** zu den Biphenylen **189** umgesetzt wurde. Um auch alternative Strategien zu erlauben, wurden zudem die Analoga **190b** und **190c** versucht herzustellen, bei denen das Azid **189b** als geschütztes Amin eingeführt wird. Bei Substrat **190c** wurde hingegen die Selenierung bereits im ersten Schritt durchgeführt, um eine spätere Selenierung auf einem sehr sterisch gehinderten Substrat zu vermeiden. Als Katalysatorsystem für diese Reaktion wurden 5 mol% Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) verwendet. Zur Aktivierung der Boronsäure wurde dem Lösungsmittelgemisch aus Toluol, Ethanol und Wasser ein Überschuss Kaliumcarbonat zugesetzt. Um eine Doppelparylierung durch die Reaktion des zweiten Bromsubstituenten zu verhindern, musste eine Lösung der Boronsäure **189** langsam bei 95 °C zugetropft werden um die Konzentration an Boronsäure in der Reaktionslösung gering zu halten. Diese Reaktionsbedingungen lieferten Verbindung **189b** mit einer Ausbeute von 70%. Biphenyl **189b** konnte im  $^1\text{H-NMR}$  anhand der, durch die Desymmetrisierung entstehenden, charakteristischen dd bei 7.21 ppm und 6.85 ppm identifiziert werden. Diese Multipletts entstehen durch die Überlagerung von  $^3J_{\text{HF}}$ , sowie  $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplungen und können auch im  $^{19}\text{F-NMR}$  beobachtet werden. Die sterisch sehr anspruchsvolle Boronsäure **191b** konnte unter den Bedingungen nicht umgesetzt werden. Das selenierte Dibromid **190c** wurde hingegen unter den Reaktionsbedingungen zersetzt.

**Tabelle 13: SUZUKI-Kupplung**



#### 4.3.1.4 STILLE-Kupplung

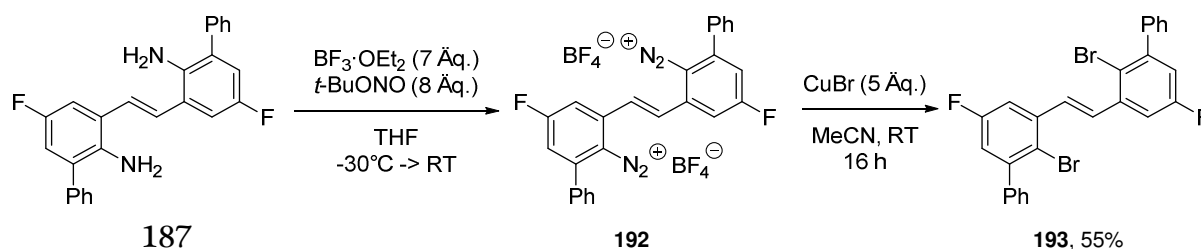
Um das Kohlenstoff-Gerüst des Zielmoleküls fertigzustellen, wurden nun zwei Äquivalente des zuvor erhaltenen Biphenyls **189b** in einer doppelten STILLE-Reaktion mit einem Äquivalent des Bis(tributyl)stannylethens **188** mit Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) als Katalysator umgesetzt. Die Reaktion erfolgte zum Schutz des Katalysators unter vollständig sauerstofffreien Bedingungen in wasserfreiem, entgastem Toluol bei 120°C. Nach der Reaktion konnten etwa 2/3 des stark gelbgrünlich fluoreszierenden und schlecht löslichen Bisaminostilbens **187** direkt durch Filtration erhalten werden. Um die isolierte Ausbeute weiter auf 93% zu steigern, wurde der Rückstand zusätzlich säulenchromatographisch aufgereinigt. Dem Kieselgel wurde dabei KF zugesetzt, um die zinnhaltigen Nebenprodukte abzutrennen. Das Produkt konnte primär durch ein zusätzliches Singulett im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bei 7.10 ppm identifiziert werden, welches den vinyllischen Protonen zuzuordnen ist.



#### 4.3.1.5 SANDMEYER-Reaktion

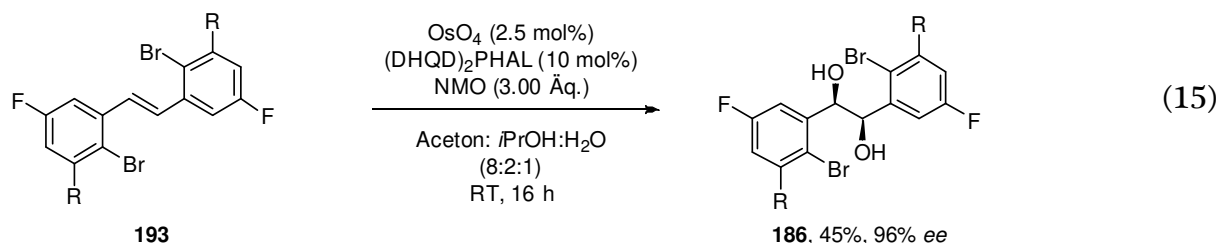
Das so erhaltene Aminostilben **187** wurde nun in einer SANDMEYER-Reaktion in das Dibromid **193** überführt, welches eine spätere Metallierung des Aromaten ermöglicht. Diese Reaktion muss vor der geplanten Bishydroxlierung erfolgen, da Aminofunktionen nicht mit deren oxidativen Bedingungen kompatibel sind. Diamin **187** wurde zunächst mit *tert*-Butylnitrit als Oxidationsmittel und Bortrifluorid-diethylethe-

rat als LEWIS-Säure in THF in das Diazoniumsalz **198** überführt, welches durch Filtration mit 84% Ausbeute isoliert wird. Dieses wird in Acetonitril mit Kupferbromid unter Abspaltung von Stickstoff in das Dibromid umgesetzt, was u.a. anhand der Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Zur Identifizierung des Produkts wurden die Resonanzen der aromatischen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  genutzt. Im Vergleich zum Edukt sind sie, durch die Substitution der elektronenschiebenden Aminogruppen mit elektronenziehenden Halogenen, deutlich von 7.05 ppm auf 7.45 ppm, bzw. von 6.88 ppm auf 7.17 ppm, ins Hochfeld verschoben. Die Amino-Protonen des Edukts bei 3.79 ppm konnten zudem nicht weiter identifiziert werden. Ein weiteres wichtiges Indiz für das Produkt lieferte das Isotopenmuster im Massenspektrum im Verhältnis von 1:2:1, welches durch die charakteristische Isotopenverteilung der Bromatome verursacht wird.



**Schema 36:** SANDMEYER-Reaktion von Diamin **187** zu Dibromid **193**

#### 4.3.1.6 SHARPLESS-Bishydroxylierung

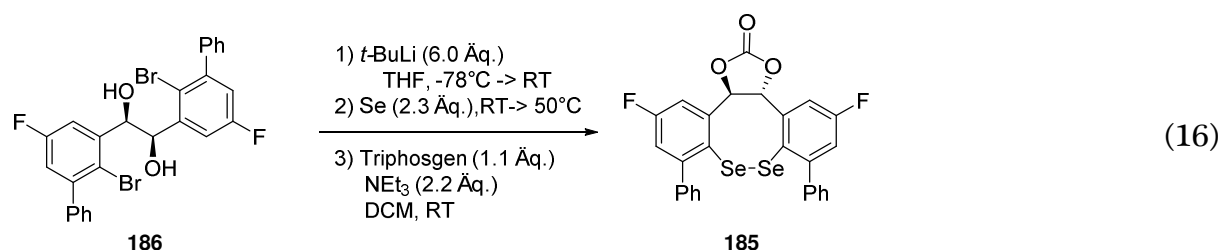


Zur Einführung der Stereoinformation in das Molekül, wurde eine SHARPLESS-Bishydroxylierung angewendet (Gleichung 15). Bei der Reaktionsführung ist zu beachten, dass Osmiumtetroxid und der Chincona-abgeleitete, chirale Ligand  $(\text{DHQD})_2\text{PHAL}$  zuerst zusammen gerührt werden müssen, um eine Koordination an das Osmium und somit die Bildung der chiralen Katalysatorspezies sicherzustellen. Als Lösungsmittel diente ein polares Aceton/Wasser-Gemisch. Die Reaktion konnte nur mit elektronenarmen, fluorsubstituierten Aromaten durchgeführt werden, da ansonsten die oxidativen Bedingungen zu einer Spaltung der Doppelbindung und somit des Moleküls führte.<sup>[136]</sup> Das Ende der Reaktion lässt sich durch einen Farbumschlag zu braun sowie durch das Entstehen einer klaren Lösung beobachten, da das Edukt nur schlecht löslich ist. Neben der Dünnschichtchromatographie, bei der eine

neue polarere Spezies erkennbar ist, wurde das Produkt mittels des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums identifiziert. Die zuvor vinylicischen Protonen mit einer Verschiebung von ca. 7.45 ppm haben nun durch die Oxidation eine benzylicisch-carbinolische Umgebung, womit sich die Resonanz ins Hochfeld auf 5.39 ppm verschiebt. Auch die restlichen aromatischen Protonen zeigten erneut eine klare Aufspaltung, bei der sich die Protonen in *ortho*-Stellung zum Fluor bei 7.53 ppm und 6.98 ppm mit ihrer charakteristischen  $^3J_{\text{HF}}$ -Kopplung von 9.4 Hz zuordnen lassen. Im Infrarotspektrum ist zudem eine charakteristische OH-Bande bei  $3398\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Der Enantiomerenüberschuss wurde durch HPLC-Analyse an einer chiralen Säule mit 96% *ee* beziffert.

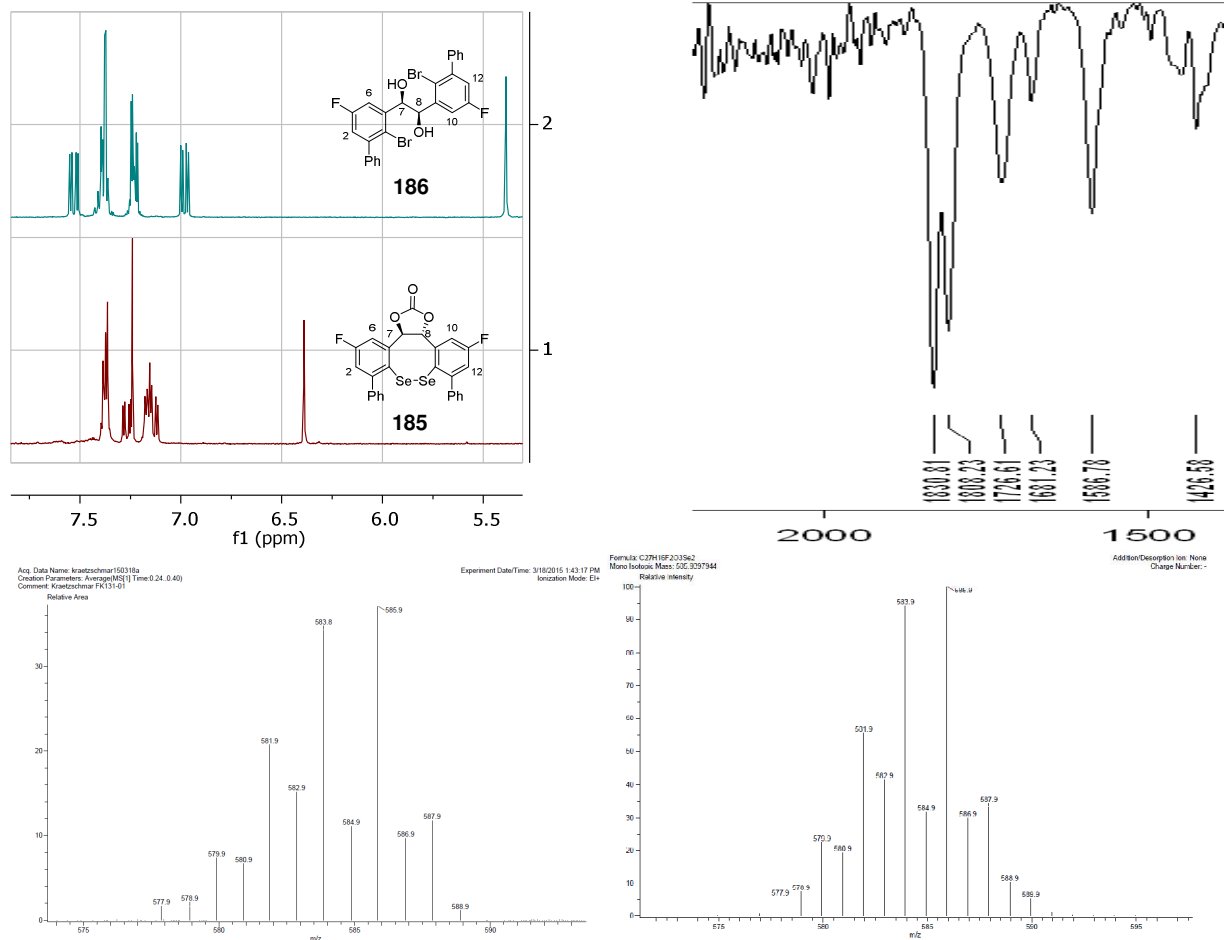
#### 4.3.1.7 Selenierung

Der kritischste Schritt der Synthese ist die Selenierung des Dibromids. Die ursprüngliche Methode verläuft über die Lithierung des Bromids mit *tert*-Butyllithium bei tiefer Temperatur und anschließendem Abfangen der metallorganischen Spezies mit Selenpulver. Dazu sind mindestens 6 Äquivalente *tert*-Butyllithium notwendig, um auch die beiden Hydroxy-Funktionen zu deprotonieren. Um den Selenierungsgrad zu erhöhen, wurde das Gemisch anschließend noch bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Obwohl auf kleinem Maßstab zunächst nur eine Ausbeute von 20% erreicht wurde, konnte diese in der Folge nicht reproduziert werden. Da die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie ebenfalls nicht vollständig gelang, wurde das Material lediglich durch Massenspektrometrie und  $^1\text{H-NMR}$  identifiziert. In der nächsten Reaktion, der Carbonatbildung, wurde daher die erhaltene Mischung eingesetzt. Die Umsetzung des Diols mit Triphosgen in DCM, mit Triethylamin als Puffer, lieferte den Diselenocin-Katalysator mit 5-20% Ausbeute in kleinen Mengen.



Die Analyse erfolgte über das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, wobei sich insbesondere die Resonanzen der carbinolischen Protonen 7-H und 8-H von 5.39 ppm stark ins Tieffeld auf 6.43 ppm verschieben. Auch die aromatischen Protonen-Signale am Fluor-substituierten Phenylring ändern sich, wobei sich im Vergleich zum Substrat **186** die Protonen 2-H und 12-H auf 7.17 ppm ins Tieffeld verschieben (Abbildung 4, oben links). Die  $^{19}\text{F-NMR}$ -Resonanz liegt im Carbonat mit  $-108\text{ ppm}$  leicht über der des Edukts mit  $-115\text{ ppm}$ . Ein sehr deutliches Indiz lieferte außerdem das IR-Spektrum,

in dem die charakteristischen Schwingungsbanden der Carbonat-Funktion bei 1830 und 1808  $\text{cm}^{-1}$  sichtbar sind (Abbildung 4, oben rechts). Auf Grund der unpolaren Struktur war eine ESI-massenspektrometrische Analyse nicht möglich. Stattdessen wurde ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Der Molekülionenpeak wurde hierbei mit einer Simulation verglichen. Dabei konnte die Struktur durch die übereinstimmende Masse sowie das für zwei Selen-Atome eindeutige Isotopenmuster bestätigt werden (Abbildung 4, unten).



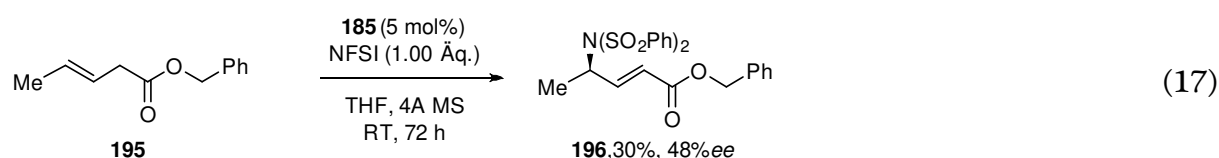
**Abbildung 4:** Charakteristische analytische Daten von Verbindung **185**: oben links:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum, oben rechts: IR-Spektrum; unten links: gemessenes Isotopenmuster (EI); unten rechts: simuliertes Isotopenmuster von **185**

#### 4.3.1.8 Versuch zur asymmetrischen Imidierung

Der erfolgreichen Synthese des Katalysators **185** folgte der Einsatz in der gewünschten katalytischen Imidierungs-Reaktion (Gleichung 17). Um die Aktivität und vor allem die Selektivität des Katalysatorsystems mit anderen zuvor hergestellten Diselectrocinen vergleichen zu können, wurde dieser unter den zuvor entwickelten Standardbedingungen eingesetzt.<sup>[103,152]</sup> Dazu wurde (*E*)-3-Pentensäurebenzylester **195** mit

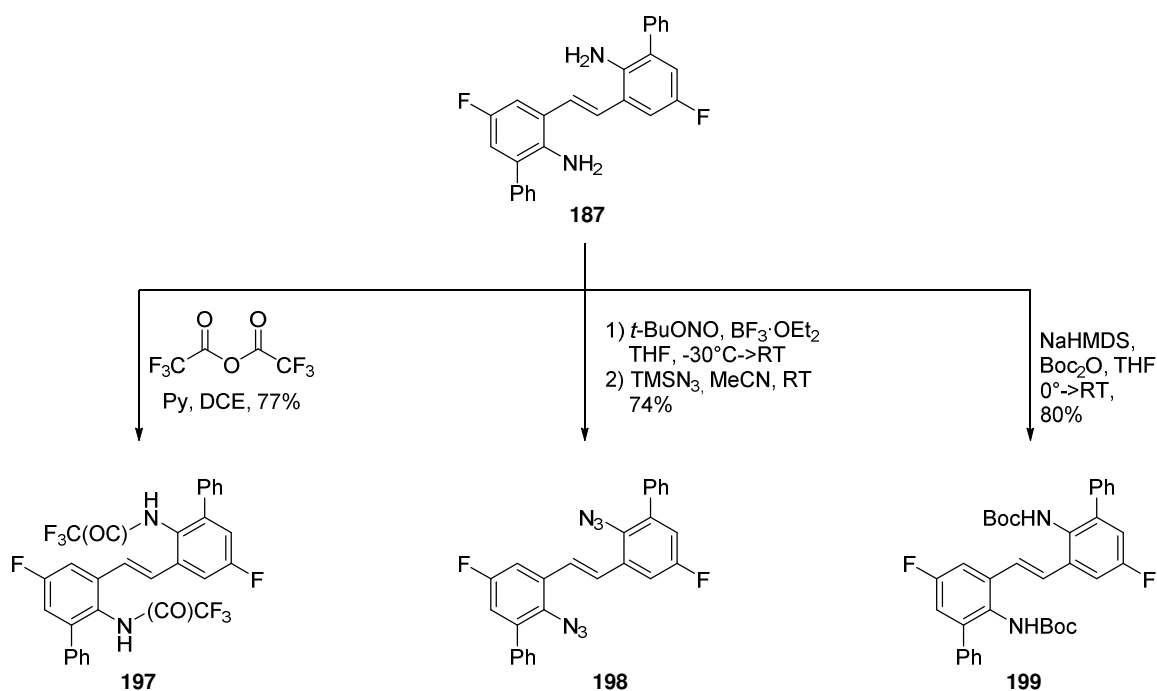
## Diskussion

NFSI (N-Fluorbenzolsulfonsäurediimid), 4Å Molekularsieb und 5 mol% des Katalysators umgesetzt. Die Reaktion ergab für Imid **196** eine Ausbeute von 30% und einen Enantiomerenüberschuss von 48%*ee*. Dieser Wert ist, mit Berücksichtigung der Messgenauigkeit, ähnlich zu den Enantiomerenüberschüssen vorher synthetisierter Katalysatoren. Obwohl eine weitere Optimierung der Ergebnisse wünschenswert wäre, konnte diese bislang nicht durchgeführt werden. Der Grund dafür war ein Mangel an Katalysatormaterial. Es wurden daher weitere Versuche zur Synthese größerer Mengen des Katalysators unternommen, um eine weitere Verbesserung zu erreichen.



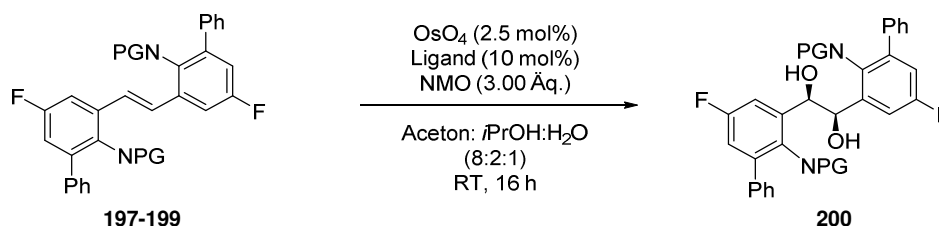
### 4.3.1.9 Versuche zur alternativen Selenierung

In bisherigen Fällen führte vor allem die Selenierung zu großen Verlusten in der Ausbeute. Daher wurden Alternativen für die bisher erfolgte Selenierung durch Metallierung gesucht, welche die beschriebene Syntheseroute, auch in Hinblick auf andere *ortho*-substituierte Verbindungen zuverlässiger machen sollte. Eine bekannte und zuverlässige Route zur Synthese von Arylseleniden ist die Umsetzung von Diazoniumsalzen mit Kaliumselenocyanat in einer SANDMEYER-Reaktion.



Schema 37: Schützung von Diaminostilben **187**

Die Syntheseroute wurde daher so umgestellt, dass diese Reaktion zur Selenierung eingesetzt werden konnte. Da jedoch sowohl das freie Anilin **187** als auch die selenierte Spezies mit den Bedingungen der Bishydroxylierung aufgrund ihrer Oxidationsanfälligkeit nicht kompatibel sind, wurde Anilin **187** mit verschiedenen Schutzgruppen geschützt (Schema 37). Die Umsetzung mit Trifluoressigsäureanhydrid in DCE lieferte das korrespondierende Diamid **197** mit 77% Ausbeute. Das Produkt konnte anhand der Amid-Protonen-Resonanzen bei 11.03 ppm im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie des zusätzlichen Signals im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum bei  $-115$  ppm identifiziert werden. Boc-Schutzung von Anilin **187** mit Boc-Anhydrid und NaHMDS als Base lieferte zudem Carbamat **199** mit 80% Ausbeute. Charakteristisch für das Produkt waren hier wiederum die Signale der Amid-Protonen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 5.93 ppm, die Signale der Methylgruppen (1.81-1.03 ppm) sowie die Schwingungsresonanz des Carbamats bei  $1687\text{ cm}^{-1}$  im IR-Spektrum. Als dritte Schützung wurden die Aminogruppen von Anilin **187** durch eine SANDMEYER-Reaktion in Diazid **198** mit 74% Ausbeute überführt. Hier lieferte die starke Azid-Bande im IR-Spektrum bei  $2122\text{ cm}^{-1}$  den entscheidenden Hinweis auf das Produkt.

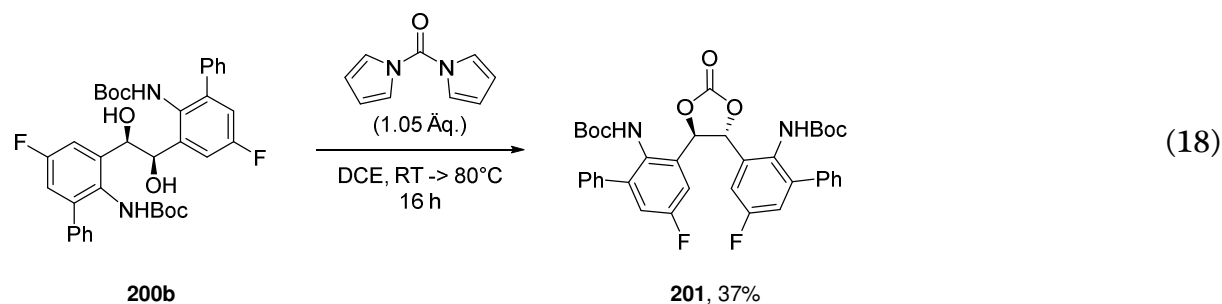
**Tabelle 14:** Bishydroxylierung der geschützten Aniline **197**, **198** und **199**


Eintrag	PG	Anilin	Produkt	Ligand	Ausbeute	ee
1	(H)(CO)CF <sub>3</sub>	<b>197</b>	<b>200a</b>	(DHQD) <sub>2</sub> PHAL	85%	20%
2	(H)(CO)CF <sub>3</sub>	<b>197</b>	<b>200a</b>	(DHQ) <sub>2</sub> PHAL	75%	-20%
3	(H)Boc	<b>199</b>	<b>200b</b>	(DHQD) <sub>2</sub> PHAL	71%	68%
4	N <sub>2</sub>	<b>198</b>	<b>200c</b>	(DHQD) <sub>2</sub> PHAL	49%	84%
5	N <sub>2</sub>	<b>198</b>	<b>200c</b>	(DHQD) <sub>2</sub> Pyr	58%	0%
6	N <sub>2</sub>	<b>198</b>	<b>200c</b>	(DHQD) <sub>2</sub> AQN	78%	90%
7	N <sub>2</sub>	<b>198</b>	<b>200c</b>	(DHQ) <sub>2</sub> PHAL	53%	-82%
8	N <sub>2</sub>	<b>198</b>	<b>200c</b>	(DHQ) <sub>2</sub> AQN	29%	-10%



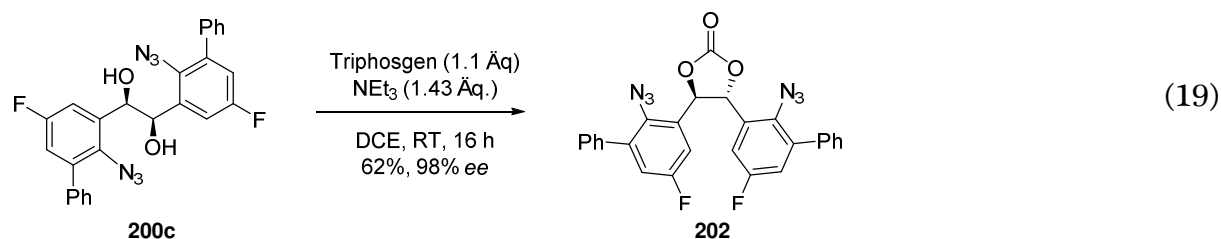
Nach der erfolgten Schützung wurden die Stilbene analog zur bisherigen Synthesesequenz einer Bishydroxylierung unterzogen. Da diese nicht wie bei dem Dibromid **193**, initial zu akzeptablen Ergebnissen führte, wurden mehrere verschiedene Bedingungen, die in Tabelle 14 aufgeführt sind, untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Substrate mit sterisch anspruchsvollen Schutzgruppen (**197** und **199**) nur mit sehr geringen Enantiomerenüberschüssen erhalten werden konnten. Im Gegensatz dazu lieferte Diazid **198** gute Ergebnisse und es konnte ein Enantiomerenüberschuss von 90% *ee* mit dem (DHQD)<sub>2</sub>AQN Liganden erreicht werden.

Die Diole **200b** und **200c**, bei denen die besten Enantiomerenüberschüsse erreicht werden konnten, wurden anschließend weiter für die Carbonat-Bildung verwendet. Diese muss vor der Entschützung erfolgen, da ansonsten die Aminogruppe ein konkurrierendes Nucleophil darstellt. Insbesondere Diol **200b** erwies sich dabei als schwierig umzusetzen, da sich die beiden sterisch sehr anspruchsvollen Schutzgruppen durch die Cyclisierung des Rückgrads stark annähern. Es wurde daher von der in Abschnitt 4.3.1.7 erwähnten Methode abgewichen und die Carbonat-Bildung mit dem Phosgen-Surrogat Carbonyldiimidazol erreicht (Gleichung 18).

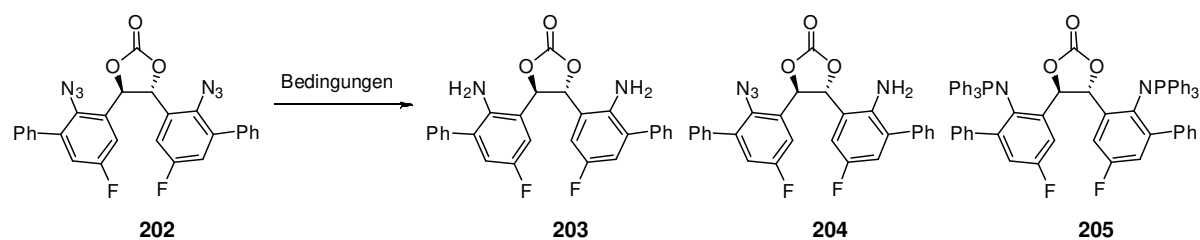


Obwohl die Molekülmasse durch die hochaufgelöste Massenspektrometrie bestätigt wurde und das IR-Spektrum die entsprechenden Banden der Carbonat-Schwingung (1814 cm<sup>-1</sup>), sowie die Carbamat-Schwingungen (1693 und 1600 cm<sup>-1</sup>) zeigte, sind die Signale des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums stark verbreitert und ließen keinen sicheren Rückschluss auf die Reinheit des Produktes zu. Die Verbreiterung resultiert vermutlich aus der eingeschränkten Drehbarkeit der aromatischen Ringe. Auf Grund der geringeren Selektivitäten in den vorhergehenden Schritten sowie der problematischen Analyse wurde dieser Ansatz daher nicht weiter verfolgt.

Stattdessen wurde Diol **200c** unter den in Abschnitt 4.3.1.7 beschriebenen Bedingungen umgesetzt und konnte mit einer guten Ausbeute von 83% erhalten werden. Erfreulicher Weise konnte, durch fraktionierte Kristallisation, die Enantiomerenreinheit auf 98% *ee* gesteigert werden. Nach der Umkristallisation verringerte sich die Ausbeute jedoch auf 62% (Gleichung 19)



Die Entschützung der Azidgruppe sollte durch eine STAUDINGER-Reaktion erfolgen. Dazu wurden verschiedene Phosphine wie Triphenylphosphin, polymergebundenes Triphenylphosphin und Tributylphosphin getestet (Tabelle 15). Im Falle von Tributylphosphin konnte jedoch nur das einfach entschützte Produkt **204** beobachtet werden (Eintrag 1). Die Reaktion mit Triphenylphosphin resultierte in der Bildung des Phosphazens **205**. Dieses konnte jedoch auch unter stark sauren Bedingungen nicht weiter in das Amin überführt werden. Auch bei einem weiteren Versuch mit polymergebundenem Triphenylphosphin konnte keine Reaktion beobachtet werden. Hierbei wurde wahrscheinlich ebenfalls das Phosphazen gebildet, welches dann jedoch polymergebunden vorlag. Es wurde zudem eine radikalische Methode mit Propandithiol durchgeführt, die jedoch ebenfalls nur das einfach entschützte Produkt **204** liefern konnte.

**Tabelle 15:** Versuche zur Reduktion von Diazid **202**


Eintrag	Bedingungen	Ausbeute <b>203</b>	Produkt
1	PBu <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (5:2 (v/v)), RT <sup>[153]</sup>	0%	<b>204</b>
2	PPh <sub>3</sub> , THF/H <sub>2</sub> O (1:1 (v/v)), RT <sup>[154]</sup>	0%	<b>205</b>
3	PPh <sub>3</sub> , polymergebunden, THF/H <sub>2</sub> O (1:1 (v/v)), RT <sup>[154]</sup>	0%	n.b.
4	Propan-1,3-dithiol, DIPEA, MeOH, MeCN (1:1 (v/v)), RT	0%	<b>204</b>

Da die Versuche zur Herstellung von Diamin **203** erfolglos blieben und auch keine Selenierung auf diesem System getestet werden konnte, wurden die Untersuchungen zu diesem Katalysator eingestellt. Obwohl prinzipiell die Synthese des Katalysators gelang, konnte er nicht die erhofften Ergebnisse erbringen und der Einfluss von *ortho*-Substituenten musste als nicht selektivitätsfördernd eingestuft werden. Die Arbeiten zur Photochemie von BREDER *et al.* änderten zudem die Rahmenbedingun-

## Diskussion

gen. Im Gegensatz zu NFSI vermittelten Reaktionen, ist hier die Spaltung der Se-Se-Bindung gegeben. Spätere Untersuchungen zeigten (siehe Abschnitt 4.3.3.2), dass Diselenocin-Katalysatoren zudem unter diesen Bedingungen nicht selektiv sind. Dies lässt sich vermutlich auf den Verlust an Rigidität nach dem Spalten der Se-Se-Bindung zurückführen. Der zentrale Diselenocin-Ring ist mit den beiden Phenylringen, als auch mit dem Carbonat-Ring anneliert. Durch den Bruch dieses zentralen Ringes wird das Molekül somit sehr flexibel, was vermutlich die Induktionskraft verringert. Aus diesen Gründen war es notwendig ein neues Katalysatorsystem zu entwickeln, welches diesen geänderten Bedingungen besser angepasst ist.

### 4.3.2 Synthese neuer chiraler Alkoxyselenide

In der Selen- $\pi$ -Säure-Photoredox-Katalyse sind, wie in den anderen literaturbekannten Methoden, Selenkationen vorhanden. Wie in Kapitel 2.2.2.10 beschrieben, wurden daher Katalysator-Strukturen entwickelt, die LEWIS-basische Seitenketten besitzen, welche das Seleniranium-Ion stabilisieren.<sup>[53]</sup> Die effektivsten Katalysatoren dieser Art besitzen jedoch Gruppen wie Amine oder Thiole,<sup>[101]</sup> welche unter den Bedingungen der photochemischen Reaktion oxidiert würden. Um dennoch das Konzept der koordinierenden Gruppe auf photochemische Reaktionen anwenden zu können, musste somit eine Alternative gefunden werden, die unter den Reaktionsbedingungen stabil verläuft.

In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von COREY *et al.* zu asymmetrischen DIELS-ALDER-Reaktionen interessant, die Anfang der 70iger Jahre Phenylmenthol **206** als chirales Auxiliar nutzten.<sup>[155]</sup> Dieses Auxiliar wurde zudem später häufig für enantioselektive Angriffe auf (Hetero-)Carbonyle verwendet.<sup>[156]</sup> Die gängige Erklärung für die Selektivität dieser Reaktionen ist, dass der elektronenreiche Aromat des Phenylmenthols **206** über sein  $\pi$ -System mit einer Doppelbindung, respektive einem Kation wie in Struktur **207**, auf das positiv geladene Iminium-Kation von einer Seite koordiniert.<sup>[155,156]</sup> Überträgt man diese Wechselwirkung auf einen Selenkatalysator, in dem sich das Selenkation in einer ähnlichen Position zum Aromaten befindet, wie das Iminium-Kation in Struktur **207**, kann man auch hier von einer Wechselwirkung zwischen dem elektronenarmen Selen(iranium)kations und dem elektronenreichen Phenylmenthol-Aromaten ausgehen. Daher wurde als mögliche Katalysatorstruktur Verbindung **208** entwickelt. Durch die Konformation des Menthol-Gerüsts soll auch hier der Aromat, analog zu Struktur **207**, hinter dem Selen-Atom stehen und somit diese Seite vor einem nucleophilen Angriff des Alkens abschirmen.

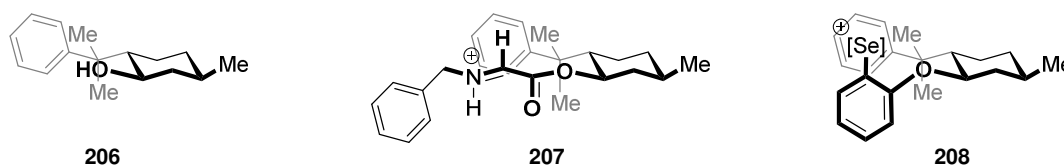


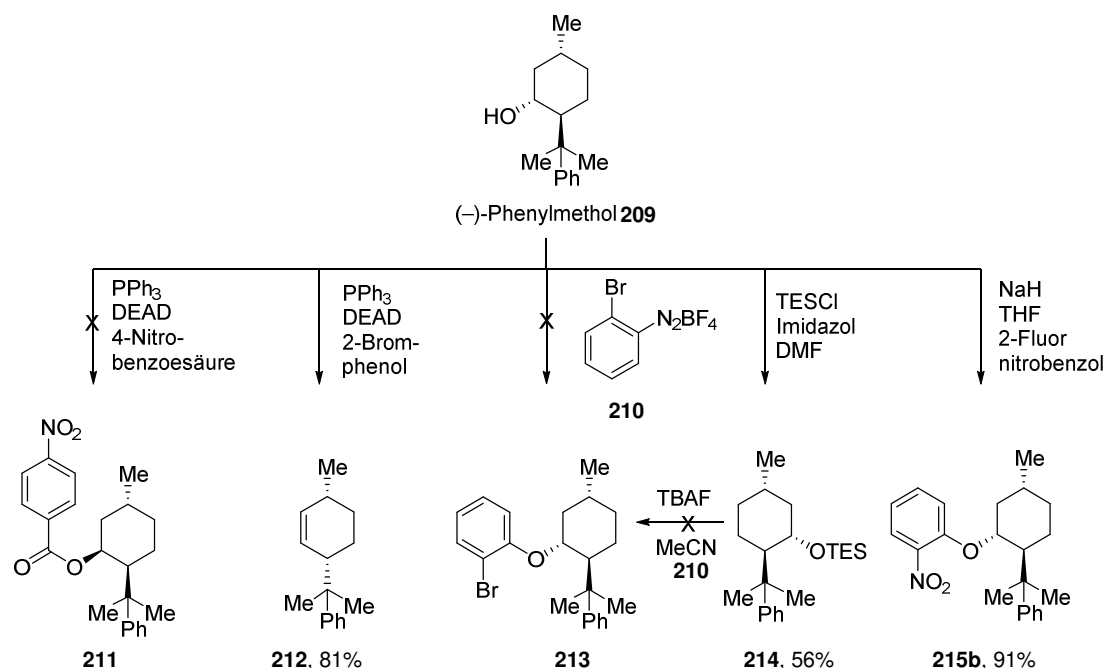
Abbildung 5: Phenylmenthol, postulierte aktive Konformation und Katalysator-Entwurf für die asymmetrische Selen- $\pi$ -Säure Katalyse

#### 4.3.2.1 Entwicklung einer Syntheseroute für Katalysator **208** und Analoga

Um die Katalysatorstrukturen des Typs **208** herzustellen, wurden verschiedene Konzepte erarbeitet. Als Ausgangsstoff sollten diverse kommerzielle chirale Alkohole dienen. Durch die gute Zugänglichkeit von (-)-8-Phenylmenthol **4**, wurden die ersten Versuche zur Katalysatorsynthese davon ausgehend gestartet. Es wurde zunächst versucht, die Alkoholkomponente mittels nucleophiler Substitution mit dem Aromaten-

## Diskussion

teil zu verbinden. Um dieselbe Konfiguration zu erhalten wurde versucht, Phenylmenthol im Sinne einer doppelten MITSUNOBU-Reaktion umzusetzen. Die Behandlung von Phenylmenthol mit Triphenylphosphin, Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) und 4-Nitrobenzoesäure zeigte jedoch keine Reaktion. Unter identischen Bedingungen, jedoch mit 2-Bromphenol als Nucleophil anstatt der 4-Nitrobenzoesäure, kam es zur Eliminierung der Alkoholfunktion und das Alken **212** wurde mit 81% Ausbeute erhalten. Der Versuch Phenylmenthol als Nucleophil mit der Diazospezies **210** mit Natriumhydrid als Base umzusetzen, blieb ebenfalls erfolglos. Eine Reaktivitätssteigerung ließ die Ausnutzung eines schwach koordinierenden Gegenions, wie das Tetrabutylammoniumion erhoffen. Durch Triethylsilylierung von **206** in DMF und Imidazol als Base wurde zuerst Verbindung **214** mit 56% Ausbeute hergestellt. Durch anschließende *in situ* Entschützung mit TBAF sollte nun das kontaktfreie und somit reaktivere Alkoholat die Umsetzung zu **213** ermöglichen. Die Umsetzung mit **210** lieferte jedoch wiederholt nur die Ausgangsverbindung (-)-8-Phenylmenthol **206**.



**Schema 38:** Unterschiedliche Ansätze zur Substitution von L-Phenylmenthol **206**

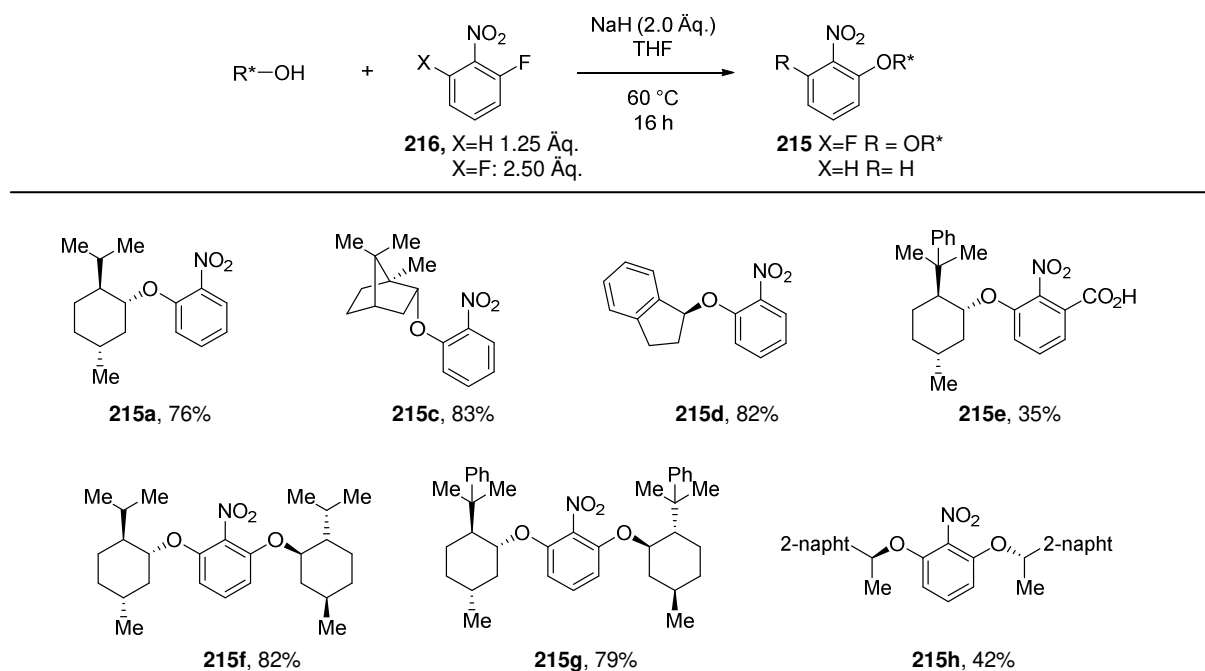
Erfolgreich war letztlich die Umsetzung von **206** mit 2-Fluornitrobenzol in einer nucleophilen aromatischen Substitution.<sup>[157]</sup> Dazu wurde Alkohol **206** mit Natriumhydrid deprotoniert und in das reaktivere Alkoholat überführt. Die anschließende Behandlung mit 2-Fluornitrobenzol lieferte die alkoxylierten Aromaten **215** mit 91% Ausbeute. Charakteristisch für das Produkt **215** sind dabei die hochfeldverschobenen Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum, die durch den Austausch eines elektronenziehenden Substituenten durch eine elektronenreiche Alkoxy-Gruppe entstehen. Die Resonanzen bei 6.93 ppm und 6.88 ppm gehören zu den aromatischen Protonen in *ortho*- und

*para*-Stellung zum neuen Alkoxy-Substituenten. Das Proton des Edukts, welches in *ortho*-Stellung zum Fluor steht, resoniert hingegen bei 8.01 ppm.<sup>[158]</sup> Auch die Verschiebung des carbinolischen Protons des Phenylmenthols verschiebt sich deutlich, von 3.55 ppm auf 4.22 ppm ins Tieffeld.

#### 4.3.2.2 Syntheseroute I

Durch die saubere und einfache Reaktionsführung der nucleophilen aromatischen Substitution und die generell gute kommerzielle Verfügbarkeit diverser chiraler Alkohole, wurde beschlossen, mehrere Analoga aufzubauen. Zu den verwendeten kommerziellen Alkoholen zählten unter anderem (-)-Menthol, (-)-Borneol und (*S*)-1-(2-Naphthyl)ethanol. Zudem wurden einige chirale Alkohole selbst hergestellt (siehe Abschnitt 4.3.2.5). Dadurch konnte schnell und modular eine kleine Bibliothek von Alkoxy-nitro-Verbindungen aufgebaut werden. Nach der Umsetzung in die entsprechenden Selenverbindungen sollten anschließend die Moleküle mit unterschiedlichen Seitengruppen auf ihr Induktionsverhalten hin untersucht werden. Neben dem initial untersuchten  $C_T$ -symmetrischen Grundgerüst, wurde auch versucht  $C_2$ -symmetrische Verbindungen über dieselbe Syntheseroute zu synthetisieren (Tabelle 16). Die einfach substituierten Verbindungen **215a-e** konnten mit guten bis sehr guten Ausbeuten von 66-83% erhalten werden. Wurden hier anfangs noch 2.00 Äq. des chiralen Alkohols für die Substitution eingesetzt,<sup>[157]</sup> konnte diese Menge später schrittweise auf 1.25 Äq. reduziert werden, ohne dass sich die Ausbeute verringerte.

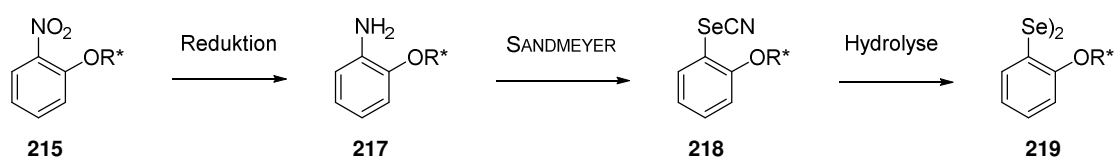
**Tabelle 16:** Nucleophile aromatische Substitution zum Aufbau von  $C_T$  und  $C_2$ -symmetrischen Grundstrukturen



## Diskussion

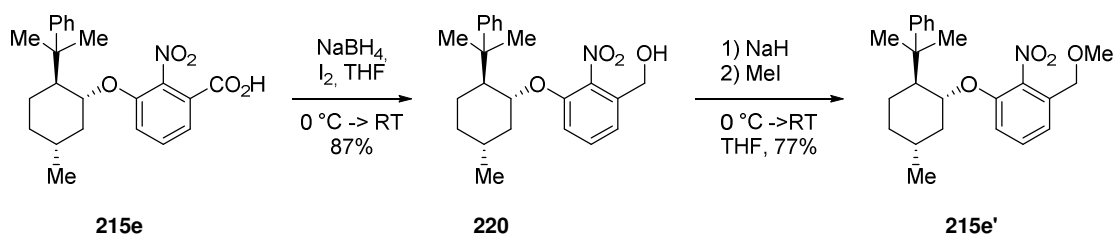
Auch die zweifache Substitution, die ausgehend von 2,6-Difluornitrobenzol durchgeführt wurde, verlief zuverlässig mit 42-82% Ausbeute. Hier wurden jedoch, neben den Produkten, auch die einfach substituierten Spezies als Nebenprodukt erhalten. Die Analytik erfolgte analog zu der im vorherigen Abschnitt besprochenen Methode.

Basierend auf der Zuverlässigkeit dieser Reaktion wurde eine Synthese-Strategie erarbeitet, mit der der Zugang zu einer Reihe von chiralen Diseleniden ermöglicht werden sollte (Schema 39). Diese sah vor, die erhaltene Nitro-Verbindung erst zu reduzieren, um sie dann durch eine SANDMEYER-Reaktion mit einem Selen-Nucleophil zu selenieren. Diese Strategie erschien auch in Hinblick auf die Schwierigkeit der zuvor verwendeten Methode mittels Metallierung und elektrophilem Selenierungsreagenz sinnvoll.



Schema 39: Synthese-Strategie zur Darstellung des Diselenids

Bevor die folgende Reduktion durchgeführt werden konnte, war es für das Substrat **215e** notwendig, die Säurefunktion in die gewünschte Methylen-Methoxy-Einheit zu überführen. Die Carbonsäure wurde durch eine Reduktion mit Natriumborhydrid und Iod zu Benzylalkohol **220** reduziert.<sup>[159]</sup> Die Reaktion verlief mit 87% Ausbeute und das Produkt konnte anhand der neuen Resonanzen der benzylich-carbinolischen Protonen im <sup>1</sup>H-NMR identifiziert werden. Daraufhin folgte die Methylierung der OH-Gruppe mit Methyljodid, die die Methoxy-Verbindung **215e'** mit 77% Ausbeute lieferte (Schema 40).

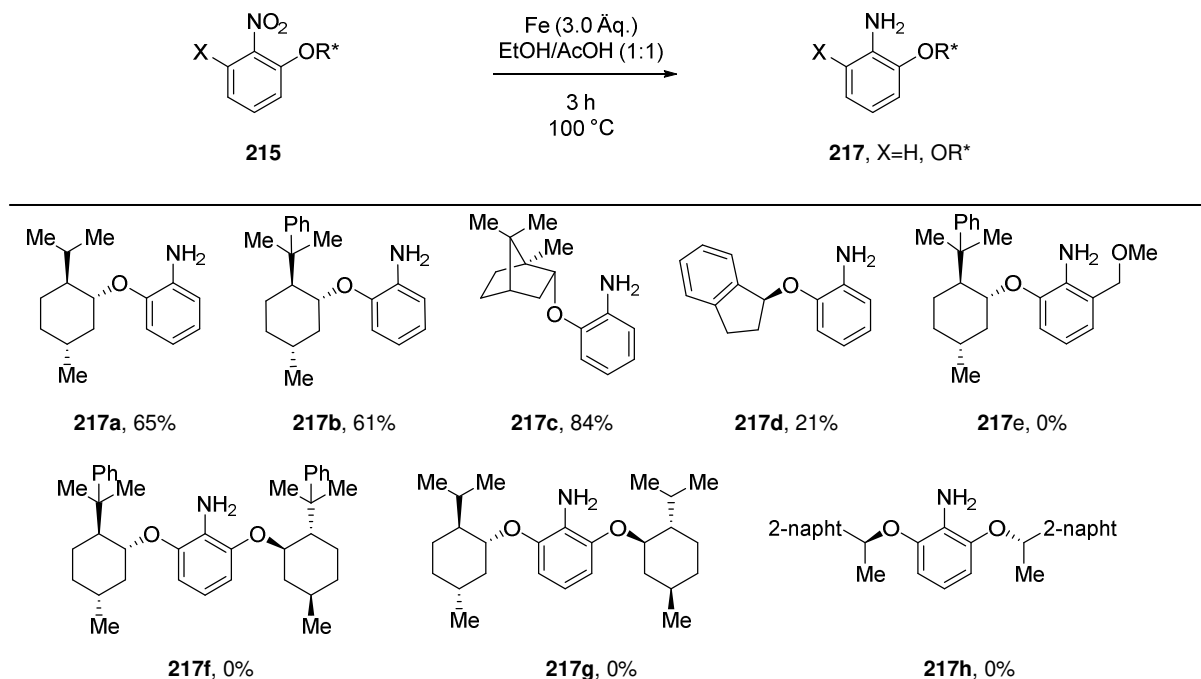


Schema 40: Reduktion von Carbonsäure **215e** mit anschließender Methylierung

Nun konnte die Reduktion der Nitrogruppen folgen, wofür zunächst eine einfache Reduktion mit Eisenpulver in einem Gemisch aus Wasser, Ethanol und Essigsäure analog zu einer Methode von DRIVER *et al.* durchgeführt wurde.<sup>[160]</sup> Damit konnten die *C<sub>T</sub>*-symmetrischen Verbindungen **217a-d** sehr effektiv mit Ausbeuten von 21-84% erhalten werden. Die Produktbildung wurde dabei erneut anhand der Hochfeldverschiebung der aromatischen Protonen-Resonanzen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkannt.

Die elektronenziehende Nitrogruppe wird in eine elektronenschiebende Amino-Gruppe umgewandelt, was durch die Verschiebung und Überlagerung der Signale zu einer Multipllett-Struktur bei 6.7 ppm führt. Das Vorhandensein der Aminogruppe lässt sich zusätzlich durch die IR-Banden bei  $3400\text{ cm}^{-1}$  bestätigen. Allerdings führten diese Reaktionsbedingungen bei den  $C_2$ -symmetrischen Verbindungen **217f-h** zu keinem Umsatz des Startmaterials.

Tabelle 17: Reduktion der Arylnitro-Verbindungen



Um die  $C_2$ -symmetrische Aniline **217f-h** dennoch zu erhalten, wurden im Anschluss mehrere Versuche der Reduktion von Verbindung **215f-h** unternommen (Tabelle 18). Weder die Verwendung von *in situ* Erzeugung von Wasserstoff unter CLEMMENSEN-Bedingungen,<sup>[142]</sup> noch der Einsatz von elementarem Wasserstoff und Palladium auf Kohle bzw. RANEY-Nickel als Katalysator führte jedoch zum Umsatz des Substrates (Einträge 1-3). Auch der Umsatz mit Natriumborhydrid und Nickel(II)chlorid als Katalysator zeigten keine Reaktion (Eintrag 4). Erst die Verwendung von Lithiumaluminiumhydrid führte nach Erwärmen zum Umsatz des Startmaterials, das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht beobachtet werden und es erfolgte stattdessen die Bildung einer komplexen Produktmischung (Eintrag 5). Erfolg brachte schließlich der Einsatz von Eisen(III)triflat als Katalysator in Ethanol als Lösungsmittel, zusammen mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. Dies lieferte das Produkt mit 33% Ausbeute. Die Reaktion verlief zwar nicht vollständig, es konnte jedoch ein Teil des Substrates zurückgewonnen werden, wodurch sich die Ausbeute darauf bezogen auf 59% erhöhte (Eintrag 6).



## Diskussion

Ein Grund für die unvollständige Umsetzung ist das Entstehen eines schwer löslichen Niederschlags, mutmaßlich eines Borat-Komplexes, der das Vermischen der Suspension verhinderte. Die Zugabe von mehr Lösungsmittel führte daher zu einer Erhöhung der Ausbeute auf bis zu 75% (Eintrag 7). Analog wurden auch die Verbindungen **191g** und **191h** eingesetzt und lieferten ebenfalls die jeweiligen Produkte mit exzellenten Ausbeuten von 93% bzw. 91% (Eintrag 8 und 9, Tabelle 18).

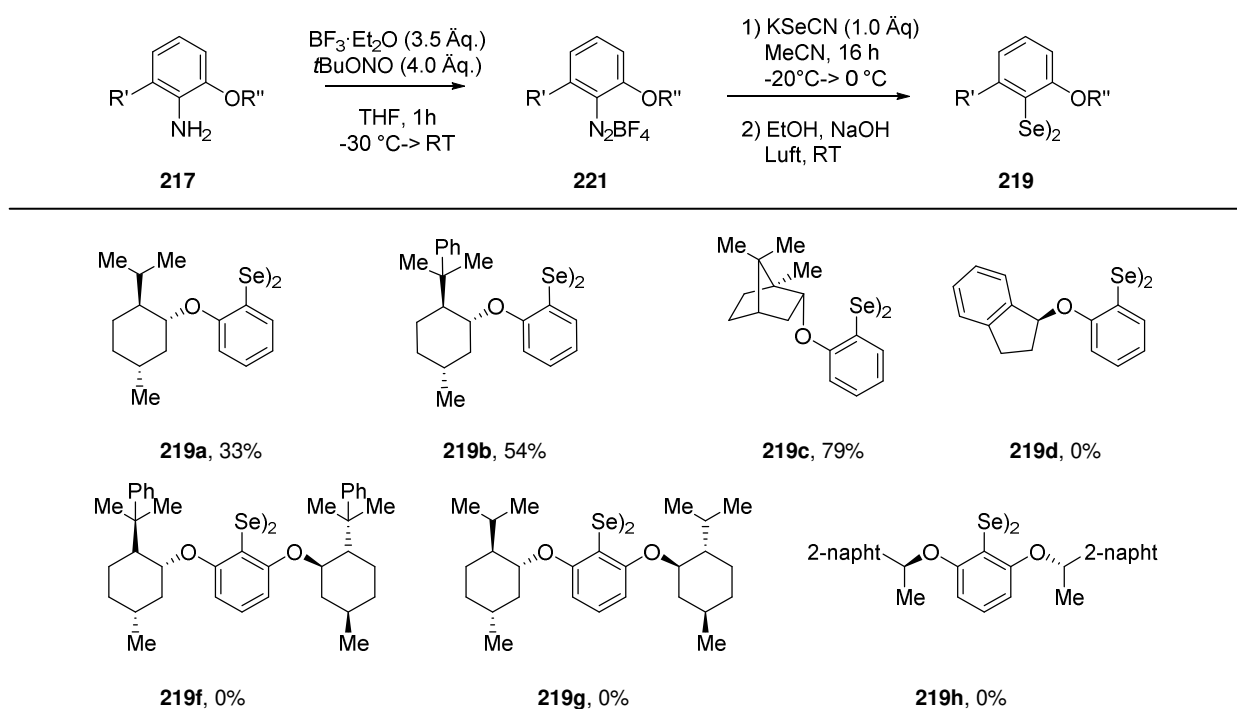
**Tabelle 18:** Versuche zur Reduktion der Dialkoxynitrobenzole **215**

R^\*Oc1ccc([N+](=O)[O-])cc1OR^\*
 $\xrightarrow[16\text{ h}]{\text{Bedingungen}}$ 
R^\*Oc1ccc(N)cc1OR^\*

**215**  **217**

Eintrag	R*	Bedingungen	Ausbeute	Bemerkung
1	R <sup>1</sup>	Zn, HCl, EtOAc	0%	Keine Reaktion
2	R <sup>1</sup>	Raney-Ni 5% (H-cube), H <sub>2</sub> (40 bar), PhMe	0%	Keine Reaktion
3	R <sup>1</sup>	Pd/C 5%, H <sub>2</sub> (1 atm), Dioxan/EtOH (7:1)	0%	Keine Reaktion
4	R <sup>1</sup>	NiCl <sub>2</sub> , NaBH <sub>4</sub> , MeOH, 0°C	0%	Keine Reaktion
5	R <sup>1</sup>	LiAlH <sub>4</sub> , THF, reflux	0%	Zersetzung
6	R <sup>1</sup>	Fe(OTf) <sub>3</sub> , 10 mol%, NaBH <sub>4</sub> , EtOH	59% ( <b>217f</b> )	Unvollst. Umsatz c = 0.13 M
7	R <sup>1</sup>	Fe(OTf) <sub>3</sub> , 10 mol%, NaBH <sub>4</sub> , EtOH	75% ( <b>217f</b> )	Unvollst. Umsatz c = 0.26 M
8	R <sup>2</sup>	Fe(OTf) <sub>3</sub> , 10 mol%, NaBH <sub>4</sub> , EtOH	91% ( <b>217g</b> )	-
9	R <sup>3</sup>	Fe(OTf) <sub>3</sub> , 10 mol%, NaBH <sub>4</sub> , EtOH	93% ( <b>217h</b> )	-

Nachdem die Verfügbarkeit der Aniline **217a-g** gegeben war, konnte nun die Selenierung über eine SANDMEYER-Reaktion folgen. Diese Reaktionssequenz setzt sich für gewöhnlich aus drei Schritten zusammen. Die Bildung des Diazonium-Salzes und dessen Isolierung durch Filtration oder Fällung, das erneute Lösen und Umsetzen mit Kaliumselenocyanat, wobei die Se-C-Bindung gebildet wird und schließlich die Hydrolyse des entstandenen Selenocyanats mit Natronlauge.

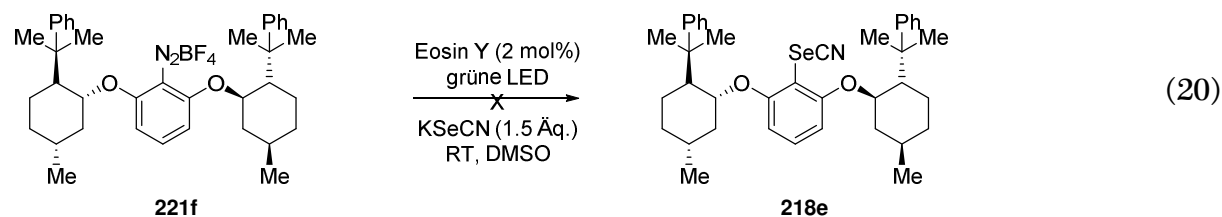
Tabelle 19: Selenierung vom **217** über eine SANDMEYER-Reaktion.

Der erste Schritt erfolgt durch die Behandlung der Aniline **217** mit *tert*-Butylnitrit als Diazotierungs-Reagenz und Trifluorboroetherat als LEWIS-Säure bei  $-40^\circ\text{C}$  in THF. Über diese Methode konnten alle Verbindungen in die jeweiligen Diazoverbindungen überführt werden bzw. im Falle der einfach substituierten Verbindung **221a-d** nach Fällung mit Diethylether abfiltriert. Einzig Verbindung **217d** zersetzte sich unter diesen Reaktionsbedingungen. Im Falle der disubstituierten Verbindungen **217f-h** konnte die Fällung nur mit Pentan erfolgen und die resultierenden Verbindungen wurden als zähflüssiges Öl erhalten, das abdekantiert werden konnte.

Die anschließende Umsetzung mit Kaliumselenocyanat in Acetonitril bei  $-20^\circ\text{C}$  stellte sich als der entscheidende Schritt heraus. Die  $C_1$ -symmetrischen Diselenide konnten, bis auf Verbindung **217d**, in die Selenocyanate umgesetzt werden. Meist erfolgte die Hydrolyse direkt im Anschluss, da die Selenocyanate recht hydrolyseanfällig sind. Die  $C_2$ -symmetrischen Diselenide stellten jedoch ein Problem dar. Durch die sehr elektronenreiche Struktur des Aromaten sind die Diazoniumsalze sehr stabil. Zudem spielen auch sterische Einflüsse eine Rolle, da elektronisch ähnliche Verbindungen wie 2,6-Dimethoxydiazobenzol in diese Reaktionen eingehen. Nichtsdestotrotz konnte **221f** isoliert werden und auch **221g** wurde massenspektrometrisch beobachtet. Trotzdem gelang keine Isolation des Materials. Das Erhitzen der Reaktionsmischung resultierte entweder in keiner Reaktion, oder in Zersetzung, vermutlich durch die Reaktion mit dem Lösungsmittel, jedoch nicht mit dem gewünschten Nucleophil. Auch der Versuch Diazoniumsalz **221f** mit einer photochemischen Methode nach VON WANGELIN *et al.* umzusetzen war nicht erfolgreich (Gleichung 20).<sup>[161]</sup> Später gelang es jedoch,

## Diskussion

spezielle Substrate durch den Verwendung von reaktiverem Natriumbenzylselenid umzusetzen.<sup>[162]</sup>

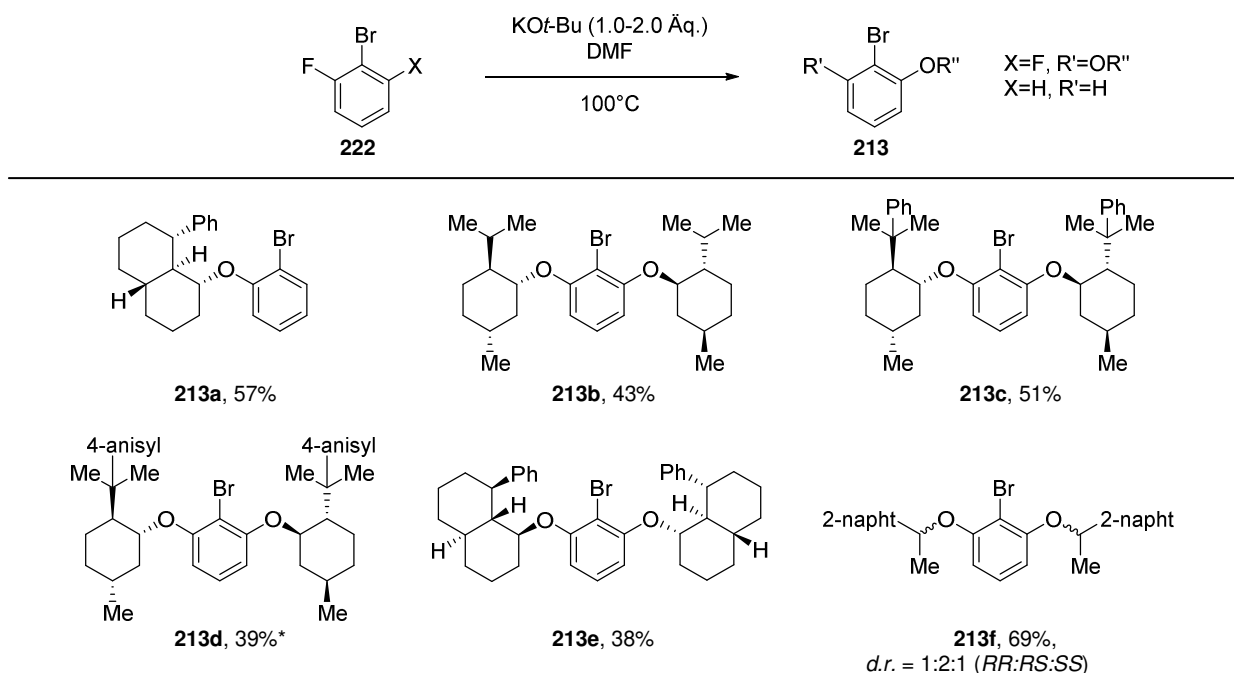


### 4.3.2.3 Alternative Syntheseroute

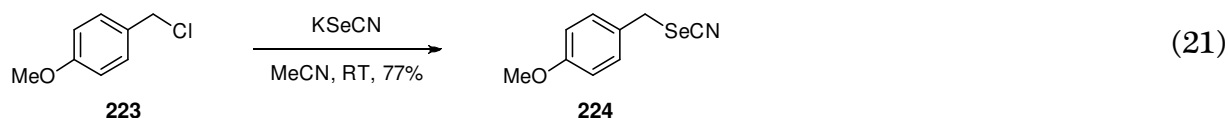
Da die bisherige Methode nur für den Aufbau der  $C_T$ -symmetrischen Verbindungen geeignet ist, wurde nach neuen Wegen gesucht, die auch die  $C_2$ -symmetrischen (Di-)selenide zugänglich machen. Es stellte sich heraus, dass die nucleophile aromatische Substitution nicht nur mit Fluornitrobenzolen, sondern unter geänderten Bedingungen auch mit Fluorbrombenzolen möglich ist.<sup>[163]</sup> Wird Kalium-*tert*-butylat als Base in DMF bei 100 °C eingesetzt, so können die mono- und disubstituierten Arylbromide **213a-e** mit Ausbeuten zwischen 38% und 69% erhalten werden. Hauptnebenprodukte waren dabei, neben dem unreaktierten Startmaterial, die einfach substituierten Spezies. Im Falle von Arylbromid **213f** führte nur der Einsatz von *n*-Butyllithium als Base zur Reaktion, was vermutlich auf Koordinationseffekte des Gegenions zurückzuführen ist. Diese sehr starke Base führte jedoch zu einer Epimerisierung der Stereozentren des Produktes und es wurde ein Gemisch von Diastereomeren erhalten. Dies wurde primär durch den Drehwert erkannt, der nach der Reaktion 0° betrug. Typisch für diese Produkte ist, wie auch bei der vorherigen nucleophilen Substitution (Abschnitt 4.3.2.2), die Resonanz der carbinolischen Protonen bei 4.0 ppm sowie für alle  $C_2$ -symmetrischen Verbindungen das Dublett bei 6.5 ppm, was den Resonanzen der zum Alkoxy-Resten *ortho*-ständigen Protonen entspricht. Die Selenierung der Bromide **213a-f** erfolgte über die klassische Metallierungs-Selenierungs-Sequenz (Tabelle 2). Diese Methode besitzt den Vorteil, dass trotz niedriger Ausbeute im Selenierungs-Schritt, die Strukturen deutlich schneller aufgebaut werden können, da hier nur 2 statt 4 Folgestufen benötigt werden. Bedeutend ist auch, dass die  $C_2$ -symmetrischen Verbindungen **213b-f**, im Gegensatz zur vorher besprochenen Route, hergestellt werden konnten. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 4.3.1.7 behandelten Verbindungen, ist in diesem Fall die elektronenreiche Struktur der Aromaten von Vorteil, da sie die Metallierung des Aromaten erleichtern. Für die Reaktionsführung besteht die Möglichkeit, Selen-Pulver oder *para*-Methoxybenzylselenocyanat (PMBSecN) als Selenierungs-Quelle einzusetzen. Selenpulver ergibt dabei im Fall das *n*-Butyllithium als Base verwendet wird, den Seleno-Butyl-Ether **225**. Ein Nachteil ist die Heterogenität der Mischung, da Selenpulver nicht in Diethylether löslich ist.

Trotzdem wurde die Verbindungen **225a-d** sowie **f** über diese Methoden mit Ausbeuten von 16-22% erfolgreich hergestellt.

**Tabelle 20:** Nucleophile Aromatische Substitution von Fluorbrombenzolen



Die Aryl-Butyl-Selenoether **225** sind im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum anhand der zwei entstehenden diastereotopen Protonen-Resonanzen der Butyl-Gruppe bei 2.5-3.0 ppm zu erkennen. Das  $^{77}\text{Se-NMR}$ -Spektrum zeigt eine Spezies bei 230 ppm. Auch das Massenspektrum zeigt, zusätzlich zu der passenden Molekülmasse die für ein Selen-Atom typische Isotopenverteilung. Die Reaktion mit PMBSeCN (**224**) ist deutlich einfacher durchführbar.

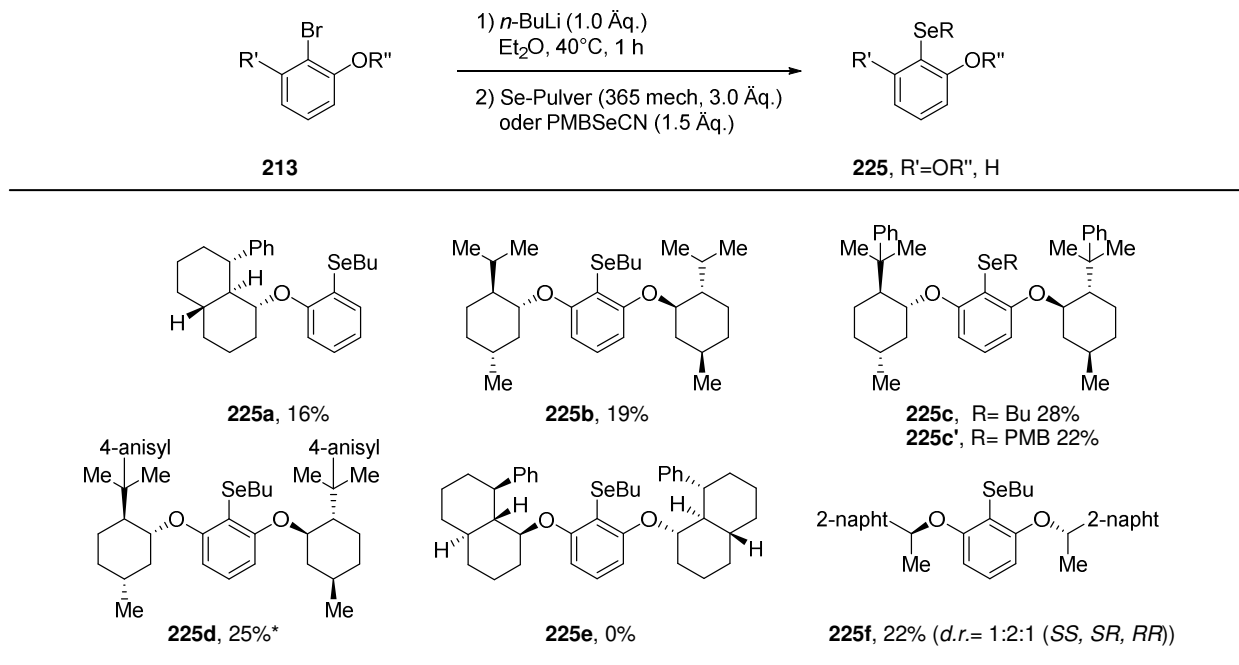


Das Reagenz ist in Diethylether löslich und sorgt für die sichere Umsetzung zu Monoseleniden. Auch die Aufreinigung wird vereinfacht. Ein Nachteil ist, dass das Reagenz erst separat hergestellt werden muss, was jedoch durch einfache Substitution von Benzylchlorid **223** mit Kaliumselenocyanat in einer Stufe mit 77% Ausbeute erfolgen kann (Gleichung 21).<sup>[164]</sup> Der Erfolg der Reaktion konnte auch hier durch die Aufspaltung der Resonanzen der zum Selen  $\alpha$ -ständigen Protonen im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum erfolgen. Während diese in Verbindung **224** ein Singulett bei 4.31 ppm bilden, spalten sie sich, durch die Diastereotopie in **225c'**, in zwei getrennte Dubletts bei 4.17 und 4.01 ppm auf. Bei beiden Methoden entstehen die protio-debromierten Verbindungen

## Diskussion

dungen in signifikanten Mengen, während das Startmaterial nicht zurückgewonnen werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass die Lithiierung vollständig verläuft und die C-Se-Bindungsknüpfung der herausfordernde Schritt ist.

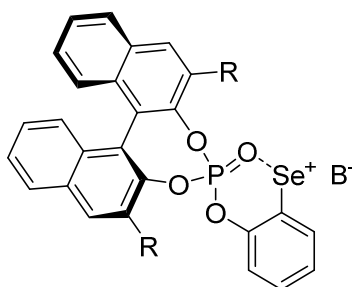
**Tabelle 21:** Selenierung der Arylbromide **213a-f**



\*konnte nur als untrennbares Gemisch mit dem dehalogenierten Produkt erhalten werden

Leider konnte jedoch, auch durch eine längere Reaktionszeit nach Zugabe des Selenierungsreagenzes, die Ausbeute nicht verbessert werden. Aus diesem Grund konnte Verbindung **225e** nicht hergestellt werden. Verbindung **225f** wurde trotz Racemisierung im vorherigen Schritt seleniert, um die grundsätzliche Aktivität des Katalysators zu analysieren.

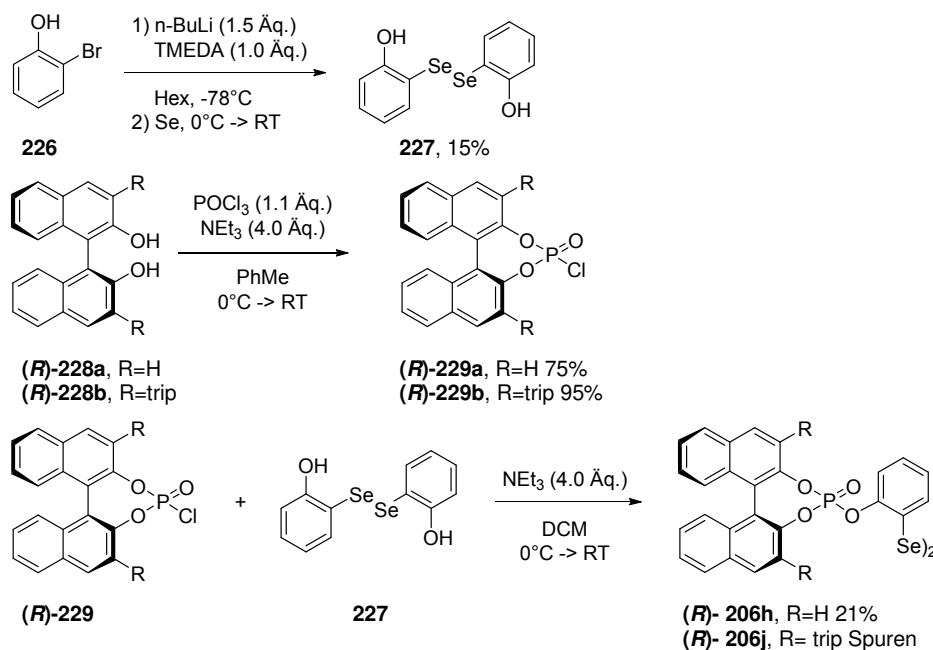
### 4.3.2.4 Sonstige Katalysatoren



**Abbildung 6:** Modell eines Phosphorsäureester-Diselenids

Zusätzlich zu den bisher beschriebenen Methoden, wurden auch noch andere Arylselenide hergestellt, die strukturell ähnlich und gleichzeitig leicht zugänglich sind. Chirale Phosphorsäuren, -ester und -amide haben ein breites Anwendungsgebiet in der asymmetrischen BRÖNSTED-Säurekatalyse oder als Liganden chiraler Übergangs-

metallkatalysatoren.<sup>[165]</sup> Durch die LEWIS-basischen Eigenschaften der am Phosphor gebundenen Sauerstoffatome erschienen Verbindungen wie (*R*)-**206h,j** als interessante Variante zu bisherigen binaphtyl-abgeleiteten Diseleniden (Abbildung 6).<sup>[72]</sup> Die Herstellung erfolgt ausgehend von Diphenoldiselenid **227**, welches nach einer Vorschrift von WIRTH *et al.* hergestellt wurde.<sup>[166]</sup> *ortho*-Bromphenol **226** wird mit *n*-Butyllithium und TMEDA in Hexan lithiiert und die anschließende Umsetzung mit Selenpulver liefert den Vorläufer **227** mit 15% Ausbeute (Schema 41).



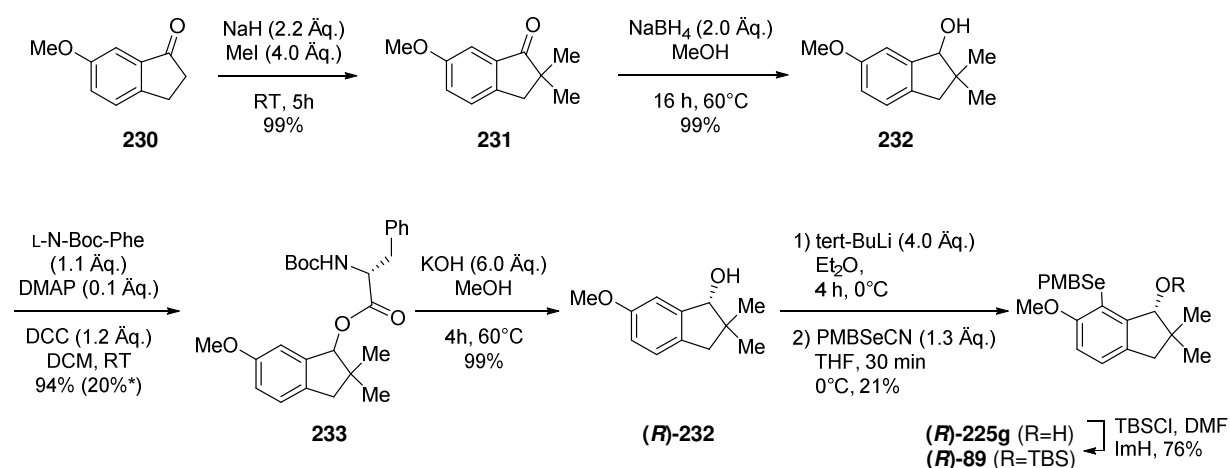
**Schema 41:** Darstellung der Diselenide **206h,j** mit chiralen Phosphors\u00e4ureester-Seitenketten

Wird die Phosphors\u00e4ure ausgehend von enantiomerenreinem Biphenol (*R*)-**228** zun\u00e4chst mit Phosphorylchlorid zu Phosphors\u00e4urechlorid (*R*)-**229** umgesetzt.<sup>[167]</sup> Anschlie\u00dfende Kondensation der zwei Vorl\u00e4ufer mit Triethylamin als Base in DCM liefert den Selenkatalysator (*R*)-**206h**. Die Verbindung wurde mittels <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei die Verschiebungen des Phosphorsignals von 10.9 ppm im Edukt auf  $-3.7$  ppm im Produkt sowie die des Selensignals von 377 ppm auf 364 ppm charakteristisch waren. Es ist zudem eine Tieffeld-Verschiebung der <sup>1</sup>H-Resonanzen des selentragenden Aromaten von 7.01 ppm auf 7.18 ppm, bzw. von 6.79 auf 6.96 ppm zu beobachten. Es wurde au\u00dferdem versucht Verbindung (*R*)-**206j** herzustellen, welche zus\u00e4tzliche Substituenten tr\u00e4gt, die nach dem postulierten Modell in Richtung des Selens zeigen und somit einen gr\u00f6\u00dferen sterischen Druck auf das aktive Zentrum aus\u00fcben sollten (Abbildung 6). Zwar erfolgte die Synthese des literaturbekannten Phosphors\u00e4urechlorids (*R*)-**229b** erfolgreich, die Bildung des Phosphors\u00e4ureesters (*R*)-**206j** konnte unter den vorherigen Bedingungen jedoch nicht erreicht werden.<sup>[168]</sup> Ein weiterer Versuch, **227** mit Natriumhydrid in

## Diskussion

das reaktivere Alkoholat zu überführen und anschließend mit (*R*)-229b umzusetzen, lieferte zwar das Produkt, jedoch war die Umsetzung unvollständig und die Abtrennung von den Startmaterialien gelang nicht. Dies konnte durch das <sup>31</sup>P- und <sup>77</sup>Se-NMR Spektrum bestätigt werden, in denen mehrere Verbindungen erkannt wurden. Aus zeitlichen Gründen unterblieb ein weiterer Versuch der Herstellung.

Ein weiterer Katalysator der für die Untersuchungen interessant wurde, ist das von MARUOKA *et al.* entwickelte Selenid **89g**, da im Folgenden die selbe Lactonisierungsreaktion, jedoch unter anderen photochemischen Bedingungen untersucht wurde.<sup>[80]</sup>



**Schema 42:** Darstellung des von MARUOKA *et al.* entwickelten Selenids **89**

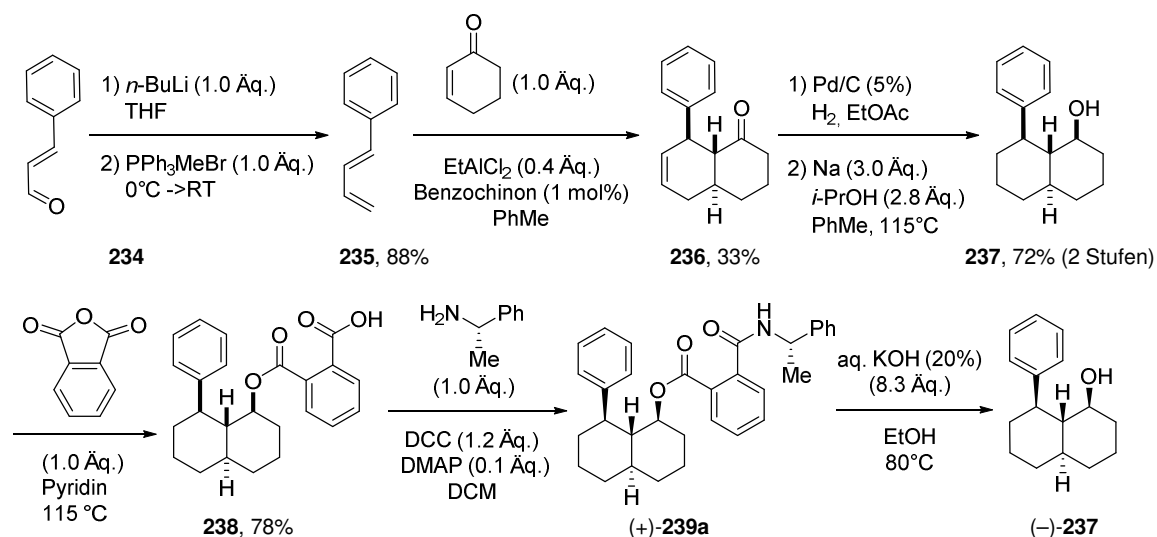
Es ist zudem einer der wenigen bisher untersuchten chiralen Diselenide, die keine leicht oxidierbaren Seitenketten besitzen und bei Raumtemperatur katalytisch aktiv sind. Die Synthese begann analog zur Literaturvorschrift, mit der Methylierung von Indanon **230**, die mit 99% Ausbeute verläuft (Schema 42). Es folgt die Reduktion zu Alkohol **232** und anschließende Racematspaltung durch Kondensation mit der enantiomerenreinen Boc-geschützten Aminosäure L-Phenylalanin und anschließender Trennung der entstandenen Diastereomere durch Kristallisation. Hydrolyse derselben mit KOH, Selenierung und TBS-Schätzung lieferten den Katalysator (*R*)-**89**, dessen experimentelle Daten mit denen der Literatur übereinstimmen.

### 4.3.2.5 Synthese chiraler Alkohole

Die in dieser Arbeit besprochenen Katalysatoren besitzen chirale Ether als Seitenketten. Da nicht alle für dieses Projekt interessanten Alkohole kommerziell erhältlich sind, wurden sie separat hergestellt. Decalinol **237** wurde nach Literaturvorschriften in 7 Stufen hergestellt.<sup>[169,170]</sup> Die Synthesesequenz beginnt mit einer WITTIG-Reaktion von Zimtaldehyd **234** mit Triphenylphosphoniumbromid in THF sie zu Dien **235** führt. Das Produkt kann sehr gut anhand der geminalen Doppelbindungssignale der neuen, terminalen Doppelbindungs-Resonanzen bei 5.17 und 5.34 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum identifiziert werden. Es folgte eine DIELS-ALDER-Reaktion um das Decalin-

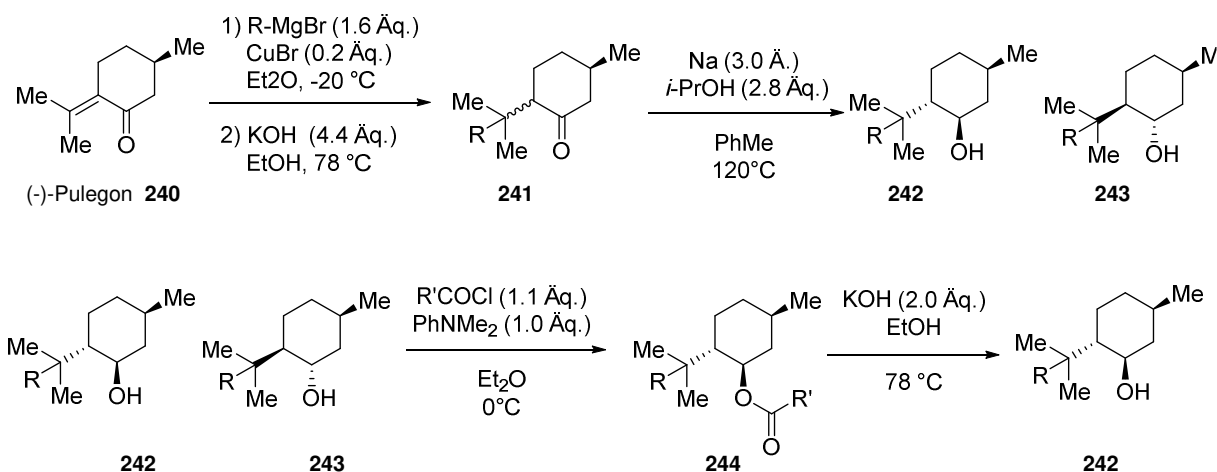
Kohlenstoffgerüst aufzubauen. Die Reaktionsbedingungen führen dabei, durch Keto-Enol-Tautomerie; zur Epimerisierung des zunächst gebildeten *cis*-Produktes; womit das gewünschte *trans*-Produkt **237** mit 33% Ausbeute erhalten wurde. Die Identifikation erfolgte erneut durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. In diesem Fall reduziert sich die Zahl der Doppelbindungsprotonen auf 2, die bei 5.75 und 5.54 ppm resonieren und eine für *Z*-Doppelbindungen charakteristische Kopplungskonstante von 10 Hz aufweisen. Zudem ist das Signal bei 3.89 ppm spezifisch, das dem benzylich-allylischen Proton zuzuordnen ist, wie auch die IR-C=O-Schwingungsbande bei  $1708\text{ cm}^{-1}$  die im Vergleich zum Edukt ( $1796\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich geringer ist.<sup>[171]</sup> Die anschließende Reduktion der Doppelbindung mit Palladium auf Kohle und Wasserstoff verlief mit guter Ausbeute, allerdings konnte das Substrat nicht vollständig umgesetzt werden. Da das Startmaterial eine annähernd ähnliche Polarität besitzt, konnte es nicht abgetrennt werden. Auch spätere Versuche, mit erneuter Katalysatorzugabe den Umsatz zu erhöhen, halfen nicht. Durch die Reduktion sind die Resonanzen der Doppelbindungsprotonen nicht länger sichtbar und das nun nur noch benzyliche Proton verschiebt sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3.89 auf 2.81 ppm. Die Reduktion der Keto-Gruppe konnte auf Grund der Molekülgeometrie nicht mit hydridischen Reagenzien erfolgen, da diese die sterisch weniger gehinderte konvexe Seite angreifen, was zu der ungewünschten *cis*-Konfiguration führt. Anstatt dessen wurde eine Ein-Elektronenreduktion mit Natrium als Reduktionsmittel und *iso*-Propanol als Protonenquelle durchgeführt. In der Reaktion muss das Natrium durch Erhitzen und starkes Rühren verflüssigt und suspendiert werden, um einen guten Umsatz zu erreichen. Durch die hohe Temperatur bildet sich das gewünschte thermodynamische Produkt **237**. Das Produkt unterscheidet sich vom Substrat durch eine neue  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz des carbinolischen Protons bei 3.43 ppm, der fehlenden  $^{13}\text{C-NMR}$ -Resonanz der Carbonylgruppe bei 210 ppm und der neuen, starken OH-Schwingungsbande im IR-Spektrum bei  $3588\text{ cm}^{-1}$ . Damit war die Synthese der Grundstruktur abgeschlossen und es folgte die Racematspaltung über drei Stufen. Die Alkoholfunktion wurde mit Phthalsäureanhydrid zu Carbonsäure **238** verestert, woraufhin eine Amidkupplung mit enantiomerenreinem (*S*)-1-Phenyl-aminoethan, vermittelt durch DCC und DMAP in DCM das Diastereomergemisch **239** lieferte. Dieses wurde säulenchromatographisch getrennt, wobei Diastereomer **239a** mit 42% und Diastereomer **239b** mit 34% Ausbeute gewonnen werden konnte. Die Diastereomere konnten anhand der leichten Unterschiede der drei  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen zwischen 4.5 und 6.0 ppm unterschieden werden, wobei die Diastereomere durch Vergleich mit der Literatur zugeordnet wurden.<sup>[170]</sup> Nach Hydrolyse der beiden Amide konnten jeweils die optisch aktiven Alkohole (+)-**237** und (-)-**237** erhalten werden, wobei ein wiederum mit der Literatur übereinstimmender Drehwert von  $9.9^\circ$  für (+)-**237** und  $-12^\circ$  für (-)-**237** gefunden wurde.





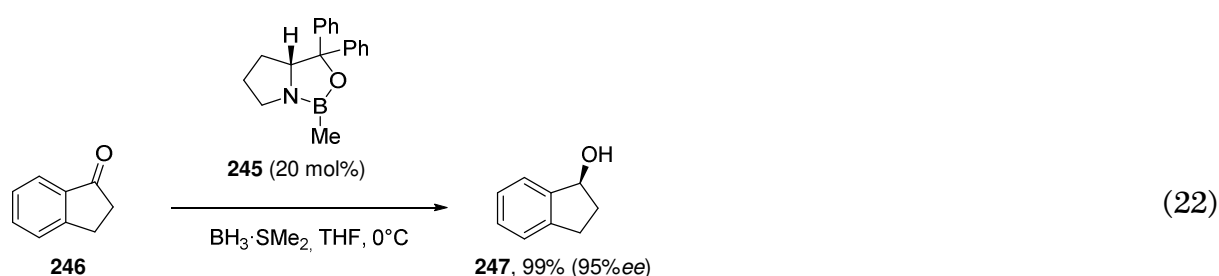
**Schema 43:** Herstellung von Decalinol (-)-**237** aus kommerziell erhältlichen Startmaterialien

Ein wichtiger Effekt im Hinblick auf die postulierte Kation- $\pi$ -Wechselwirkung waren die elektronischen Eigenschaften des Aromaten. Es wurde daher versucht, mehrere Aryl-Analoga von Phenylmenthol **206** herzustellen. Die Vorschrift nach ORT besteht aus einer 4-stufigen Synthese, welche von enantiomerenreinen (-)-Pulegon (98%) ausgeht, welches durch eine Cuprat-Addition zunächst in Keton **241** überführt wird. Reduktion mit Natrium, analog zu der zuvor beschriebenen Methode, liefert die Alkohole **242** und **243** als Diastereomergemisch.<sup>[172]</sup> Durch Veresterung sollte nach Kristallisation das reine Diastereomer **242** erhalten werden (Tabelle 2). Die Reaktionssequenz wurde mit mehreren Analoga mit elektronenarmen und -reichen aromatischen Substituenten durchgeführt. Leider konnte in keinem Fall die Trennung durch Kristallisation erreicht werden, da die Produkte der Veresterung stets als Öle erhalten wurden, welche auch nach längerer Zeit nicht kristallisierten. Lediglich im Fall von 10-(4-Anisyl)menthol **242a** gelang eine Separation durch Säulenchromatographie. Die restlichen Verbindungen wurden anschließend aufgrund der zu geringen Reinheit nicht weiter verwendet.

**Tabelle 22:** Darstellung von Phenylmentholanaloga

Eintrag	R	Verbindung	Bemerkung
1	4-Anisyl	<b>242a</b>	Diastereomerenrein nach Chromatographie <b>242a</b>
	4-Methylphenyl	<b>242b</b>	94:6 ( <b>242b/243b</b> )
3	MeMgBr	<b>242c</b>	71:19 ( <b>242c/243c</b> )
4	3,5-Ditrifluormethylphenyl	<b>241d</b>	Nicht reduziert
5	3,5-Dimethylphenyl	<b>242e</b>	93:7 ( <b>242e/243e</b> )

Das bereits in Tabelle 16 gezeigte Indanol **247** wurde, ausgehend von Indanon **246**, durch eine asymmetrische COREY-BAKSHI-SHIBATA-Reduktion dargestellt. Die Reaktion wurde in THF bei 0°C mit 20 mol% des Oxazaborolidins **245** durchgeführt.<sup>[173]</sup>



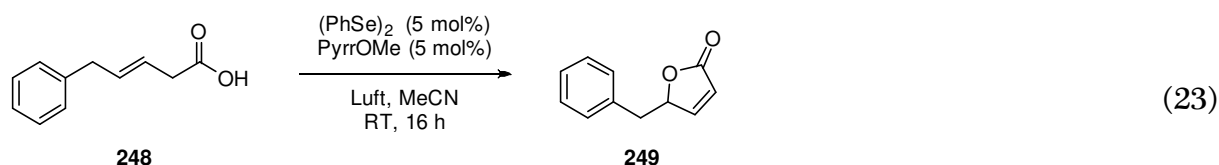
Als Reduktionsmittel wurde Borandimethylsulfid verwendet. Dies lieferte das optisch aktive Produkt mit exzellenten 99% Ausbeute bei 95%*ee*. Außer anhand des Literaturvergleiches, konnte das Produkt zudem sehr gut mit den <sup>1</sup>H-NMR-Resonanzen des Carbinolischen Protons bei 5.26 ppm sowie der  $\alpha$ -ständig zur Hydroxy-Gruppe ständigen Protonen bei 3.07 und 2.83 ppm identifiziert werden. Auch die OH-

## Diskussion

Schwingungsbande im IR-Spektrum bei  $2923\text{ cm}^{-1}$  bestätigte das Ergebnis. Der Drehwert lag bei  $+26.8^\circ$ , was annähernd dem Literaturwert von  $+28^\circ$  entspricht.<sup>[174]</sup>

### 4.3.3 Aerobe enantioselektive Lactonisierung

Nach der Synthese von insgesamt acht strukturell neuen, asymmetrischen (Di-)seleniden, war vor allem die Anwendung, Leistungsfähigkeit und der Vergleich dieser Katalysatoren untereinander in einer Modellreaktion Ziel des Projekts. Damit sollte untersucht werden, ob die postulierten  $\pi$ -Kation-Wechselwirkungen als, zum einen stabilisierendes, zum anderen selektivitätssteuerndes Element, unter photochemischen Bedingungen effektiv ist. Zudem sollte ein Vergleich mit literaturbekannten Systemen erfolgen. Auf Grund dessen wurde eine Reaktion gewählt, bei der Selen- $\pi$ -Säure-Photoredoxkatalyse sehr zuverlässig, unter einfachen Bedingungen und mit wenig Nebenproduktbildung abläuft. Die aerobe Lactonisierung von Pentensäure **248** schien dabei als geeignet, da hier nur der Selenkatalysator, der Photokatalysator und das Substrat zugegen sind und somit die Zahl der Einflussfaktoren minimal gehalten wird (Gleichung 23).<sup>[86]</sup>



Als Oxidationsmittel wurde Luft verwendet, was die in Abschnitt 4.2.4.1 besprochene SCHENCK-En-Reaktion weniger begünstigt und somit auch lange Reaktionszeiten erlaubt. Zunächst wurden dafür die Reaktionsbedingungen erneut überprüft.<sup>[86]</sup> Anschließend wurden alle Katalysatoren denselben Bedingungen ausgesetzt und die Ergebnisse verglichen. Zu bemerken ist, dass in Fällen unvollständiger Umsätze die Aufreinigungsmethode per Säulenchromatographie geändert werden mussten, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Diese Methode führte zu hohen Ausbeuteverlusten, weswegen in den folgenden Tabellen über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie auch die Umsätze zum Produkt angegeben werden (siehe Experimenteller Teil, Abschnitt 4.2.4.1)

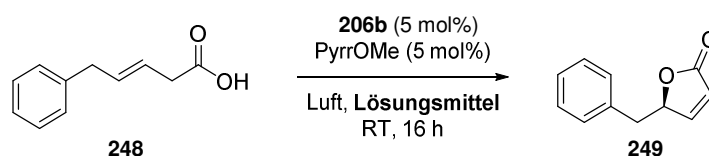
#### 4.3.3.1 Reaktionsbedingungen

Die Untersuchungen begannen mit der Wahl des Lösungsmittels. Das Lösungsmittel ist bei enantioselektiven Reaktionen ein wichtiger Faktor und hat meistens einen großen Einfluss auf die Selektivität. Im vorliegenden Fall ist die Wahl des Lösungsmittels eingeschränkt, weil der standardmäßig genutzte Photokatalysator TAPT **101** auf Grund seiner polaren Struktur nur in wenigen Lösungsmitteln löslich ist. Es wurden daher in den ersten Experimenten nur polare Lösungsmittel verwendet (Tabelle 23). Als Selen-Katalysator wurde Struktur **206b** verwendet. Dabei stellte sich heraus, dass die Reaktion in Aceton (Eintrag 2) nur begrenzt abläuft und kein Enantiomere-

## Diskussion

nüberschuss erreicht werden kann. Wird DCE als Lösungsmittel verwendet, ist die Ausbeute hingegen vergleichbar mit denen der Standardbedingungen, die Enantioselektivität erreichte hingegen nur 25%*ee*. Das beste Ergebnis lieferte das Lösungsmittel MeCN, mit einem Enantiomerenüberschuss von 49%*ee* und einer dem Literaturwert ähnlichen Ausbeute. Zuletzt wurden noch Experimente zum Einfluss von Wasser, das als Nucleophil dienen kann, auf die Reaktion untersucht. Diese Experimente wurden mit Katalysator **225c** durchgeführt, der unter Standardbedingungen dieselben Enantiomerenüberschüsse liefert (Eintrag 4). Interessanter Weise verringerte sich die Selektivität des Katalysators, wenn die Reaktion unter trockenen Bedingungen, wobei auch das Gas getrocknet wurde, durchgeführt wird. Unter wässrigen Bedingungen ist hingegen keinerlei Reaktion zu beobachten.

**Tabelle 23:** Lösungsmittel

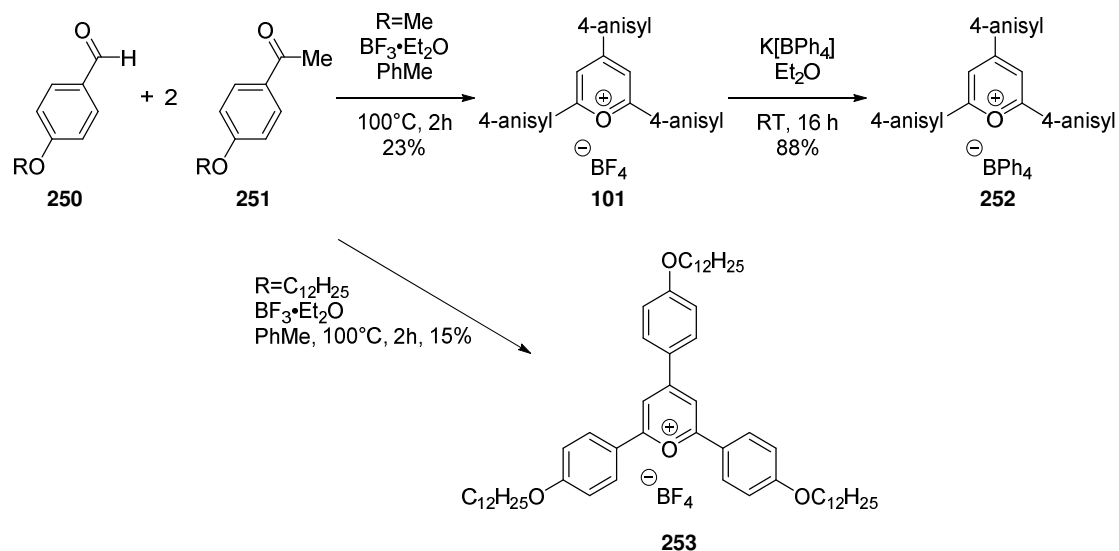


Eintrag	Lösungsmittel	Ausbeute	<i>ee</i>	Umsatz
1	MeCN	68%	49%	100%
2	Aceton	10%	0%	31%
3	DCE	61%	25%	100%
4*	MeCN	24%	48%	71%
5*	MeCN (trocken)	35%	16%	63%
6*	MeCN/H <sub>2</sub> O (10:1)	0%	n.b.	5%

\* Reaktionen wurden mit **225c** (10 mol%) durchgeführt

Einen weiteren Einfluss stellt der Photokatalysator dar. Da nur wenige Photokatalysatoren überhaupt einen Elektronentransfer zu Selenverbindungen ermöglichen,<sup>[175]</sup> wurden diese, sowie NO[BF<sub>4</sub>] als Ein-Elektronen-Oxidationsmittel, untersucht (Tabelle 24). Bei allen verwendeten Photokatalysatoren handelt es sich um Salze, was zudem das Gegenion zu einem möglichen Faktor macht. Neben Katalysatoren mit Tetrafluoroborat als Gegenion (**101**, **254** und [NO]BF<sub>4</sub>), ist bei Ru(bpz)<sub>3</sub> (**255**) Hexafluorophosphat und bei Rhodamin 6G (**256**) Chlorid als Gegenion untersucht worden. Auch wurde der Photokatalysator TAPT **101** durch eine Umsalzung in das Tetraphenylborat **252** überführt (Schema 44).

## Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren



Schema 44: Herstellung von TAPT-Derivaten

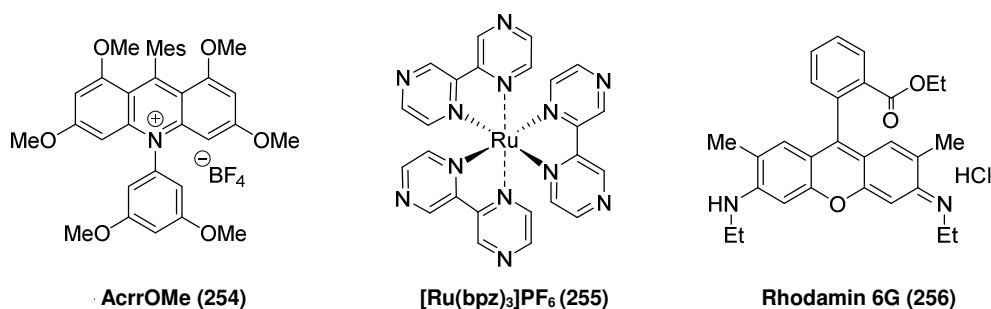
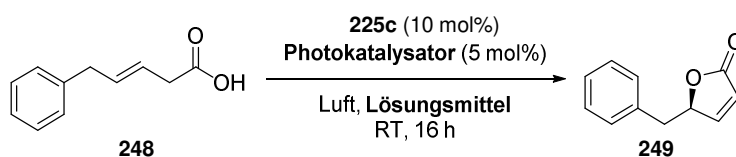


Abbildung 7: Weitere verwendete Photokatalysatoren

Die Reaktionen wurden mit Katalysator **225c** durchgeführt, wobei Eintrag 1 die Standardbedingungen zeigt (Tabelle 24). Der Vergleich zwischen Eintrag 2 und 3 zeigt, dass der Photokatalysator die Reaktion beeinflusst, da trotz der gleichen Gegenionen die Selektivität stark zwischen 8 und 37% *ee* schwankt. Das Gegenion scheint jedoch ebenfalls einen Einfluss zu haben, wie aus den Einträgen 1 und 4 deutlich wird. Mit dem, im Vergleich zu BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, noch weniger koordinierenden Gegenion Tetraphenylborat wurde mit 12% *ee* eine erheblich niedrigere Selektivität als mit TAPT **101** erreicht. Interessant ist auch, dass in Toluol als Lösungsmittel insgesamt nur deutlich geringere Selektivitäten erreicht wurden, welches jedoch im Falle von MARUOKA *et al.* das beste Lösungsmittel für die selbe Transformation darstellt.<sup>[80]</sup> Andere Photokatalysatoren wie Rhodamin G (**256**) katalysierten die Reaktion entweder überhaupt nicht (Eintrag 5) oder lieferten wie im Falle von Ruthenium-Katalysator **255** nur ein Umsatz von 20% (Eintrag 6). Da die Selektivität zudem mit 4% *ee* nur sehr gering ausfiel, wurden keine weiteren Untersuchungen angestellt. Es ist somit festzustellen, dass sowohl Photokatalysator, als auch das Gegenion einen Einfluss haben, die genauen Gründe hierfür benötigen jedoch weitere Untersuchungen.

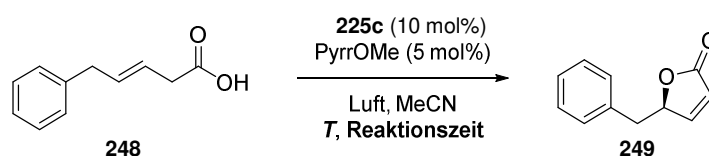
**Tabelle 24:** Photokatalysatoren



Eintrag	Photokatalysator	Lösungsmittel	Ausbeute	<i>ee</i>	Umsatz
1	TAPT 101	MeCN	24%	48%	71%
2	AcrOMe 254	PhMe	33%	8%	94%
3	[NO]BF <sub>4</sub> *	PhMe	n.d.	37%	19%
4	TAPT[BPh <sub>4</sub> ] 252	MeCN	10%	12%	20%
5	Rhodamin G 256	MeCN	0%	n.b.	Spuren
6	Ru(bpz) <sub>3</sub> PF <sub>6</sub> 255	MeCN	19%	4%	20%

\*[NO]BF<sub>4</sub> wurde zur Simulation von Photobedingungen als 1-Elektronenübertragungsreagenz, ohne Bestrahlung verwendet

**Tabelle 25:** Reaktionszeit



Eintrag	<i>T</i>	Reaktionszeit	Ausbeute	<i>ee</i>	Umsatz
1	35°C	6h	23%	15%	18%
2	0°C	16h	21%	20%	15%
3	35°C	16h	24%	48%	71%
4	35°C	40h	59%	33%	100%
5	50°C*	96h	99%	24%	100%

\*maximale Bestrahlung mit 9000 lx

Letzter Punkt der allgemeinen Reaktionsbedingungen war die Reaktionszeit und Temperatur, um zu analysieren ob eine Erosion des Enantiomerenüberschusses stattfindet (Tabelle 25). Mit steigender Reaktionszeit, bzw. Umsatz, ist bei bis zu 16 h eine Erhöhung des *ee* auf 48% zu beobachten. Bei längerer Reaktionszeit geht die Selekti-

vität auf bis zu 24%*ee* zurück, auch wenn im Fall von Eintrag 5 eine erhöhte Temperatur erreicht wurde.

#### 4.3.3.2 Verschiedene Katalysatoren

Nachdem die äußeren Bedingungen für die Reaktion keine weitere Erhöhung der Selektivität mit sich brachten, wurden die ursprünglichen Bedingungen für den Vergleich der verschiedenen Katalysatoren genutzt. Fraglich war hierbei, ob die Aromaten-tragenden Katalysatoren **206b** und **225c** eine bessere Selektivität liefern, als ihre Analoga ohne Aromaten (**206a** und **225b**). In diesem Zusammenhang sind vor allem die Einträge 1-4, für die  $C_1$ -symmetrischen Katalysatoren sowie die Einträge 7-9 für die  $C_2$ -symmetrischen Katalysatoren von Bedeutung (Tabelle 26). Katalysator **206a** besitzt nur einen Menthol-Seitenarm, der keinen Aromaten trägt. Dieser Katalysator lieferte unter Standardbedingungen 19%*ee*. Durch Substitution mit einem Phenylring (Katalysator **206b**, Eintrag 2) erhöhte sich die Selektivität 49%*ee*. Wird die Struktur noch rigider, wie in Katalysator **225a**, ist eine weitere, leichte Erhöhung der Selektivität auf 55%*ee* feststellbar (Eintrag 4). Da in Katalysator **225a** ein Wegdrehen des Phenylrings auf Grund der rigiden Struktur nur eingeschränkt möglich ist und der Phenyl-substituierte Katalysator **206b** eine deutlich höhere Selektivität als **206a** aufweist, ist eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem Selen und dem Phenylring wahrscheinlich. Leider war hier eine Synthese eines Methylmenthyl-substituierten Analogs aufgrund mangelnder Selektivität beim Aufbau nicht möglich gewesen, um rein sterische Effekte ausschließen zu können (siehe Abschnitt 4.3.2.5). Um die trotzdem vergleichsweise niedrige Selektivität erklären zu können, wurde die Ausrichtung des Selen-tragenden Aromaten betrachtet (Abbildung 8). Eine mögliche Erklärung könnte die Drehung des Selen-tragenden Aromaten und ein daraus resultierendes Gleichgewicht zwischen Konformer I und Konformer II sein, welches zu unterschiedlichen Produkten führen würde. Konformer I wäre dabei vermutlich aufgrund weniger 1,3-diachsiiale Wechselwirkung gegenüber Konformer II bevorzugt, sodass eine gewisse Selektivität entsteht. Zur Klärung dieser Hypothese wären allerdings weitere Berechnungen nötig.

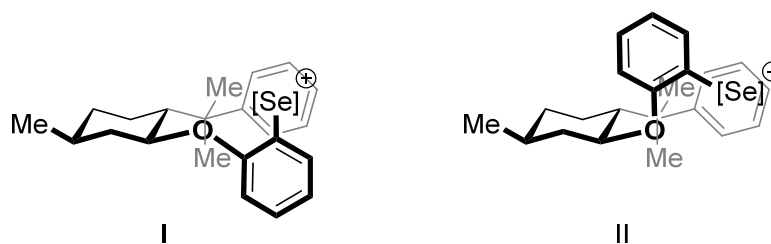


Abbildung 8: Postulat möglicher Konformationen der Selenkationen

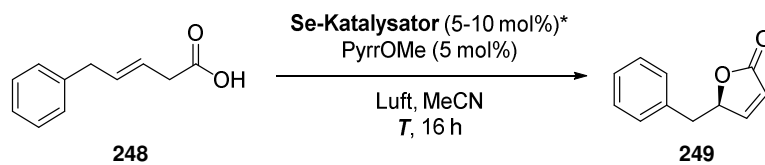


Einen zu den  $C_1$ -symmetrischen Katalysatoren umgekehrten Trend findet man bei den  $C_2$ -symmetrischen Katalysatoren. Der Katalysator mit unsubstituierten Menthol-Substituenten (**225b**) liefert interessanter Weise mit 55%*ee* (Eintrag 7) eine deutlich bessere Selektivität, als der Phenylmenthyl-Katalysator **225c** (48%*ee*, Eintrag 8). Auch Anisylmenthyl-Katalysator **225d**, welcher aufgrund der elektronenreicheren aromatischen Substituenten eine stärkere Kation- $\pi$ -Wechselwirkung vermuten ließe, erreichte ein noch schlechteres Ergebnis (33%*ee*, Eintrag 9). Dieses Ergebnis überrascht, könnte jedoch aus dem großen sterischen Druck der beiden Substituenten resultieren. Letztere werden in der Sequenz immer größer. Zusammen mit dem symmetrischen Aufbau des Moleküls kann es dadurch womöglich nicht zu einer bevorzugten Seleniraniumion-Bildung kommen, sodass die Selektivität sinkt. Eine eindeutige Aussage zur Existenz der Kation- $\pi$ -Wechselwirkung kann somit ohne weitere Untersuchungen und Berechnungen nicht erfolgen.

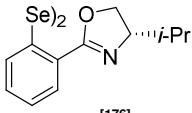
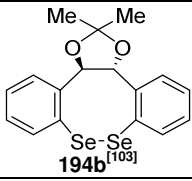
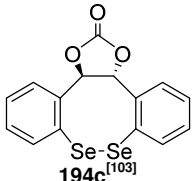
Die restlichen im Rahmen der Arbeit hergestellten Katalysatoren konnten nur niedrige Enantiomerenüberschüsse erreichen. Borneol-Katalysator **206c** zeigte gar keinen *ee*. Der Grund hierfür ist vermutlich die vergleichsweise kugelige Struktur, die nicht genügend sterischen Druck auf das Seleniraniumion ausüben kann, zudem fehlt hier eine LEWIS-basische Gruppe. Phosphorsäureester **206h** konnte hingegen einen Enantiomerenüberschuss von 10% erreichen, obwohl die chirale Achse des Moleküls relativ weit vom Reaktionszentrum entfernt ist. Hier ist eine Koordination des Phosphorgebundenen Sauerstoffs an das Selen wahrscheinlich (Abbildung 6). Eine weitere Untersuchung dieses Strukturmotivs scheint daher vielversprechend. Wichtig für den Vergleich zu anderen Katalysatoren sind die Einträge 10-12. Oxazol **206** katalysierte die Reaktion unter Photokatalytischen Bedingungen nicht (Eintrag 10). Wahrscheinlich sind hier eine Oxidation des Stickstoffs und eine daraus resultierende Inhibierung des Katalysators. Die in vorherigen Projekten untersuchten Diselenocine **194b** und **194c**<sup>[103]</sup> katalysierten zwar die Reaktion, lieferten ebenfalls jedoch ebenfalls maximal 22%*ee* (Eintrag 11).

# Entwicklung enantioselektiver Katalysatoren

**Tabelle 26:** verschiedene Katalysatoren unter Standardbedingungen



Eintrag	Se-Katalysator	<i>T</i>	Ausbeute	<i>ee</i>	Umsatz
1	 219a	35°C	70%	19%	100%
2	 219b	35°C	68%	49%	100%
3 <sup>a)</sup>	 219c	0°C	65%	47%	100%
4	 225a	20°C	40%	55%	100%
5	 219c	35°C	81%	0%	100%
6	 219h	35°C	78%	10%	100%
7	 225b	35°C	40%	55%	100%
8 <sup>a)</sup>	 225c	35°C	24%	48%	71%
9	 225d	20°C	31%	33%	89%

10	 <b>206</b> <sup>[176]</sup>	35°C	0%	n.b.	0%
11	 <b>194b</b> <sup>[103]</sup>	35°C	44%	22%	100%
12	 <b>194c</b> <sup>[103]</sup>	35°C	11%	0%	30%

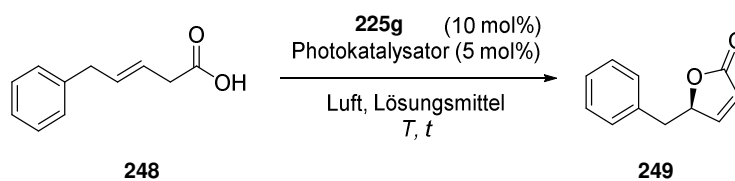
a) Reaktionszeit: 20 h

Interessant hierbei ist, dass das Ketal **194b** unter photochemischen Bedingungen eine bessere Selektivität liefert, als das Carbonat **194c**, das in der enantioselektive Imidierung eine bessere Selektivität aufweist. Dies ist vermutlich durch das Brechen der Se-Se-Bindung begründet, welches die rigide Struktur des Katalysators zerstört und für eine freie Drehbarkeit des Aromaten sorgt. Diese Beobachtung stützt zudem den zuvor postulierten Mechanismus der Selenkatalysierten Imidierung.

#### 4.3.3.3 Vergleich mit literaturbekannten Ergebnissen

Zuletzt folgte die Bewertung des Katalysatorsystems im Vergleich mit der Literatur. Der von MARUOKA *et al.* entwickelte Katalysator **225g** ist in der Lage dieselbe Transformation mit NFSI als Oxidationsmittel zu katalysieren. Dabei wird Lacton **249** mit einer Enantioselektivität von 95%*ee* gebildet. Dieses Ergebnis konnte reproduziert werden. Daraufhin wurde der Katalysator unter photochemischen Bedingungen getestet. Dabei wurden 67%*ee* bei 0°C in Acetonitril erreicht. Dieses Ergebnis liegt zwar leicht über den in dieser Arbeit entwickelten Katalysatoren, jedoch weit unterhalb der Ergebnisse unter den Bedingungen von MARUOKA *et al.* Eine Reaktion unter photochemischen Bedingungen mit AcrOMe **254** als Photokatalysator in Toluol erfolgte nicht, jedoch konnte durch Einsatz eines mit lipophilen Dodecylketten substituiertes Derivat von TAPT, PyrrODodec (**253**), ein direkter Vergleich zwischen Photochemischen und NFSI-Bedingungen im selben Lösungsmittel erfolgen. Hierbei konnte trotz vollständigem Umsatz keine Selektivität bestimmt werden. Auch mit Ein-Elektronen-Oxidationsmitteln wie [NO]BF<sub>4</sub> konnte keine bevorzugte Bildung eines Enantiomers festgestellt werden. Das deutet darauf hin, dass durch einen geänderten Mechanismus auch eine andere Art von Katalysator eingesetzt werden muss.

Tabelle 27: MARUOKAS System

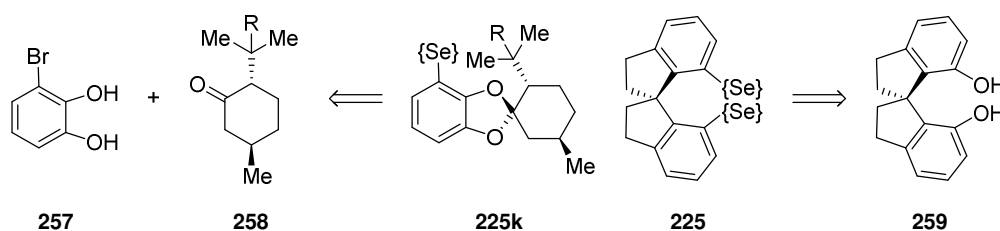


Eintrag	Photokatalysator	Lösungsmittel	$T$	$t$	Ausbeute	$ee$	Umsatz
1	TAPT	MeCN	0°C	48h	10%	65%	25%
2	TAPT	MeCN	0°C	88h	44%	67%	97%
3	PyrrODodec <b>253</b>	PhMe	35°C	16h	27%	0%	100%
4	AcrOMe <b>254</b>	PhMe	35°C	16h	0%	n.b.	0%
5	-*	DCM	25°C	21h	12%	0%	100%

\* [NO]BF<sub>4</sub> als Ein-Elektronenoxidationsmittel

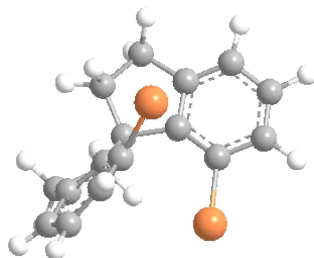
#### 4.3.4 Anpassungen an das Katalysatorsystem

Auch wenn die gezeigten Ergebnisse bisher synthetisierter chiraler Selenide vielversprechend sind, sind die erreichten Selektivitäten für synthetische Zwecke noch nicht ausreichend. Basierend auf den Erkenntnissen des vorherigen Abschnittes, sind Katalysatoren mit rigiden Grundstrukturen, wie die Selenide **89** und **225b**, besonders selektiv. Diese Beobachtung rührt vermutlich aus der für enantioselektive Katalysatoren vergleichsweise hohen Temperatur von 25 °C her, die eine Rotation des Alkoxy-Seitenarms begünstigt. Um diese Rotation zu verhindern, wurden weitere Konzepte erarbeitet, die auf einer rigideren Struktur basieren. Dabei rückten vor allem Spiro-Verbindungen ins Zentrum der Überlegungen. Zunächst wurde eine dem bisherigen Katalysatorsystem **219b** ähnelnde Spiroacetal-Struktur des Typs **225k** in Erwägung gezogen, welche retrosynthetisch aus dem entsprechenden Catechol sowie einem Menthon herzustellen wäre. Leider zeigten jedoch die Arbeiten von TRIENES,<sup>[177]</sup> dass diese Strukturen vermutlich zu stark hydrolyseempfindlich sind. Die Darstellung gelang daher nicht.



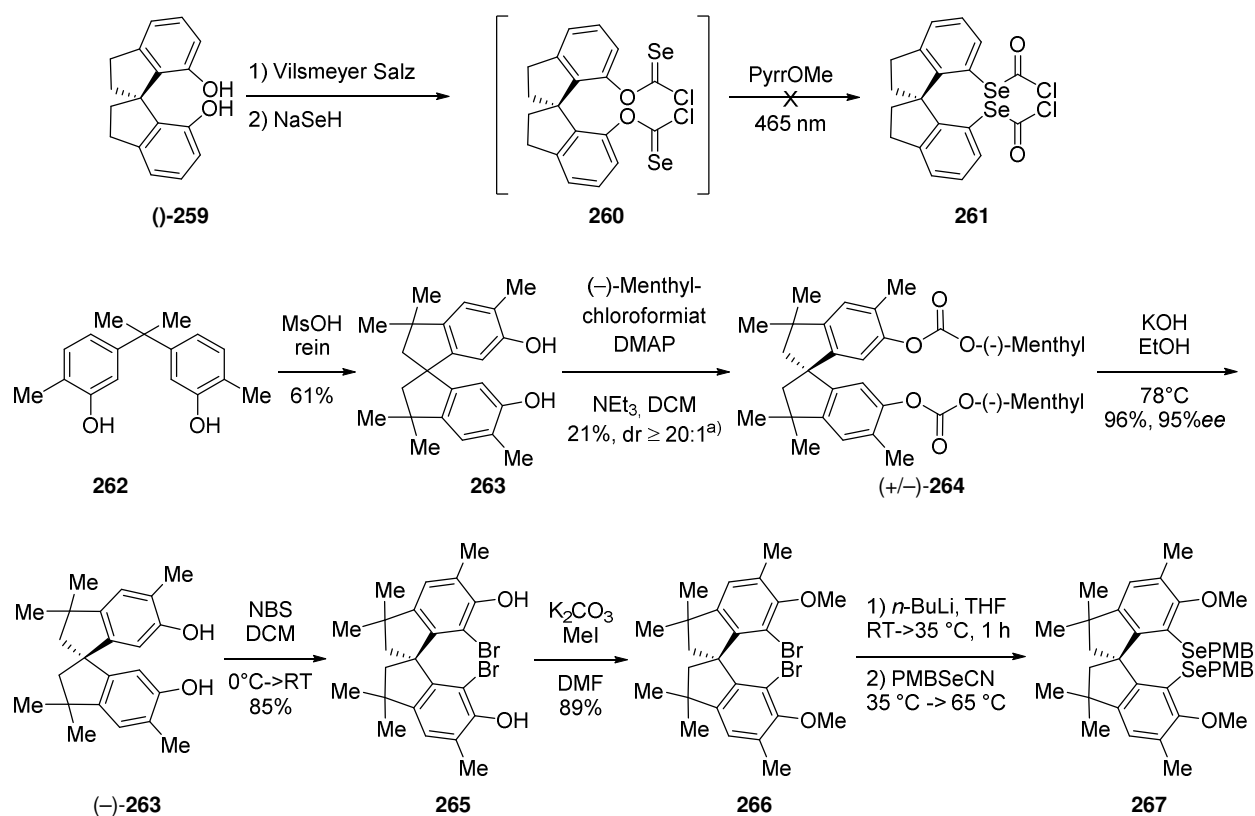
**Schema 45:** Ideen zum Aufbau von Spiroseleniden

Auf der Suche nach geeigneten und einfach zu synthetisierenden Alternativen wurden Spiroindane als vielversprechende Kandidaten entdeckt. Betrachtet man das Molekülmodell, so sieht man, dass das Selen-Atom einseitig vollständig durch das rechteckig dazu stehende Indan-Gerüst verdeckt wird (Abbildung 9). Diese Konfiguration sollte einem Alken lediglich erlauben, das Selen von einer Seite anzugreifen und daher zu einer guten Induktion führen.



**Abbildung 9:** 3D-Struktur eines Spiroindanselenids **267**

Um dieses Struktur-Motiv herzustellen wurde zunächst versucht, eine derartige Verbindung aus kommerziellem enantiomerenreinen Spinol **259** über eine NEWMAN-KWART-Umlagerung herzustellen. Da diese Umlagerungen, insbesondere mit Selen, an vergleichsweise elektronenreichen Aromaten schwierig sind, wurde eine Methode analog zu einer Publikation von NICEWICZ *et al.* versucht.<sup>[178]</sup> In dieser Publikation gelingt die NEWMAN-KWART-Umlagerung mittels Photochemie an elektronenreichen Aromaten. Die angepassten Bedingungen führten jedoch nicht zum Erfolg, vermutlich auf Grund der rigiden Struktur der Verbindung (Schema 46, oben). Daraufhin wurde nach einer alternativen Synthese für Spiroindane gesucht. Es stellte sich heraus, dass diese Synthese insbesondere ausgehend von Bisphenol C möglich ist. Inspiriert von den Arbeiten von HONG und LIN *et al.* zu Spiroindan-basierten Phosphinliganden wurde eine dazu analoge Synthesestrategie entwickelt, welche bis zu Dibromid **265** literaturbekannt ist. Durch eine säurekatalysierte Umlagerungsreaktion kann das Spiroindan-Gerüst **263** mit 61% Ausbeute synthetisiert werden.



**Schema 46:** Synthese des Spinol-basierten Katalysators **267**; a) isolierte Ausbeute der diastereomerenreinen Verbindung **264**, Ausbeute des Diastereomergemisches: 96%

Es folgt eine Kondensation mit enantiomerenreinem (-)-Menthylchloroformiat, nach der durch Kristallisation die Diastereomere getrennt werden können. Eine anschließende Bromierung, Methylierung und Selenierung über einen Metall-

## Diskussion

Halogenaustausch lieferten letztendlich das Di-PMB-Selenid **267**. Besonders interessant ist dabei, dass die Alkoholgruppen neben Methylgruppen, prinzipiell durch diverse andere Gruppen ausgetauscht werden können und somit wiederum eine Bibliothek an Katalysatoren hergestellt werden kann.

Natürlich war nun das Interesse an der Potenz des Katalysators groß. Die Aussetzung des Katalysators unter den Standardbedingungen brachte auch bereits einen beachtlichen Erfolg: die vollständige Umsetzung des Substrates wurde bereits nach 4 h beobachtet. Dabei konnte ein Enantiomerenüberschuss von 71%*ee* bei 25°C und 81%*ee* bei 16°C erreicht werden. Dieser Wert übersteigt die bislang synthetisierten Katalysatoren (max. 55%*ee*, **225b**) erheblich. Auch im Vergleich zu dem Katalysator **89** schneidet das neue System besser ab, womit es das für die aerobe Lactonisierung derzeit selektivste System darstellt.

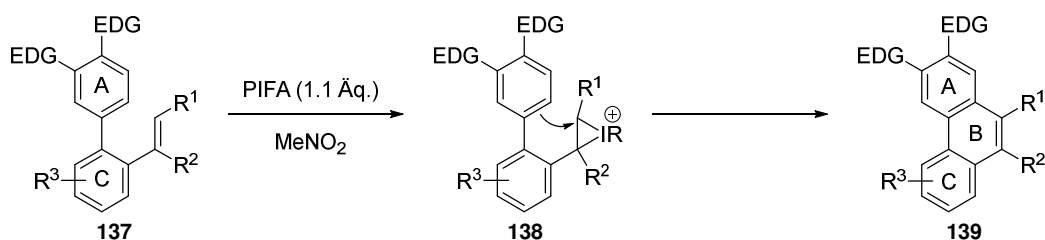






## 5 Zusammenfassung und Ausblick

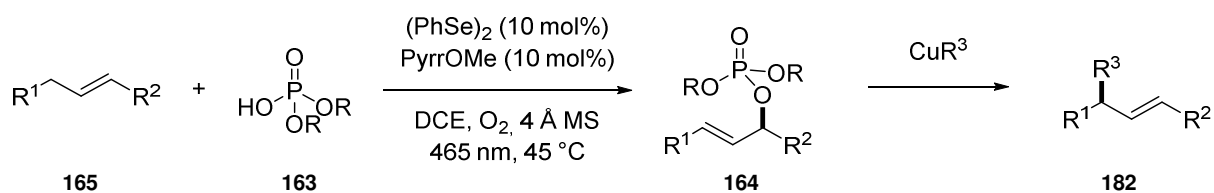
Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 3 Projekte verfolgt und abgeschlossen. Das erste Projekt befasste sich mit der Carbocyclisierung von Biphenylen (Schema 47). Dieser neuartige Ansatz ermöglicht den schnellen und selektiven Aufbau von Phenantrenen innerhalb von 3 Stufen, ausgehend von kommerziellen Startmaterialien. Insgesamt wurden 18 Beispielsubstrate hergestellt, die unter den Reaktionsbedingungen erfolgreich mit Ausbeuten zwischen 37% und 77% cyclisiert werden konnten. Das Oxidationsmittel PIFA vermittelt dabei selbst die Reaktion, bei der vor allem die elektronische Struktur der Doppelbindung einen maßgeblichen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zu haben scheint. Die milden Reaktionsbedingungen sind dabei mit empfindlichen Gruppen wie primären Halogeniden kompatibel. Die zusätzlich einfache Reaktionsführung lässt daher auf eine breite Anwendung dieser neuen Methodik in der Synthese hoffen.



Schema 47: PIFA vermittelte Carbocyclisierung

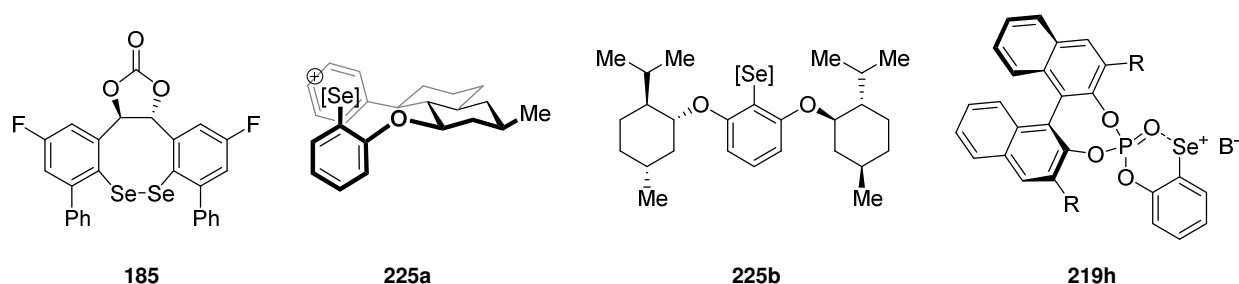
Im zweiten Projekt wurde die Idee der oxidativen Selenkatalyse konsequent weiter verfolgt und um die aerobe Phosphatierung von Alkenen erweitert. Es konnte gezeigt werden, dass mittels dieser Katalyse unaktivierte Alkene mit unaktivierten Phosphorsäurediestern zu Phosphorsäuretriestern umgesetzt werden können (Schema 48). Diese direkte Bindungsknüpfung konnte bisher nur mit stöchiometrischen Mengen aktivierten Startmaterials erreicht werden und stellt ein Novum dar, welches als synthetisches Werkzeug zum Aufbau von Phosphorsäureestern genutzt werden kann. Die Reaktion wird durch das Zusammenspiel von einem Photokatalysator und einem Selenkatalysator möglich, die zusammen die Nutzung von Sauerstoff als atomökonomisches, gut verfügbares und billiges Oxidationsmittel erlauben. Die Strategie der aeroben Phosphatierung bietet zudem, durch eine *in situ* Umsetzung der Phosphorsäuretriester mit metallorganischen Reagenzien, einen schnellen und effektiven Zugang zu C-C-gekoppelten Verbindungen. Insgesamt wurden im Rahmen des Projektes 36 Substrate hergestellt, getestet und 8 verschiedene Substrate erfolgreich mit Ausbeuten von bis zu 95% phosphatiert. Es wurden zudem 4 Beispiele für die *in situ* Derivatisierung der entstandenen Phosphorsäureester zu C-C-gekoppelten Produkten erarbeitet.

## Zusammenfassung und Ausblick



**Schema 48:** Aerobe Phosphatierung von Alkenen und die *in situ* Umsetzung der entstandenen Phosphorsäuretriester zu C-C-gekoppelten Produkten

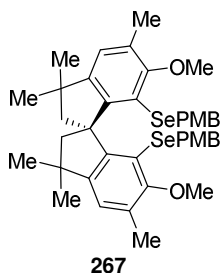
Die Entwicklung von enantioselektiven Katalysatoren stellt in der Selenkatalyse eines der größten Hindernisse dar. Daher wurden im letzten Projekt neue Konzepte für derartige Katalysatoren erdacht, hergestellt und auf ihre Leistungsfähigkeit und Selektivität in der enantioselektiven, photokatalytischen Lactonisierung getestet. Zunächst wurde eine Syntheseroute zum Aufbau von *ortho*-substituierten Diselenocinen des Typs **185** entwickelt. Dieser Katalysator erreicht einen Enantiomerenüberschuss von 49%*ee* in einer enantioselektiven Imidierung. Für photochemische Reaktionen wurden zudem Katalysatoren des Typs **219** und **225** entwickelt. Durch die modulare Synthesestrategie konnte, ausgehend von einem chiralen Alkohol und Brom(di-)fluorbenzol eine kleine Bibliothek an Katalysatoren in jeweils nur zwei Stufen hergestellt werden. Als Konzept zur Abschirmung eines Halbraums und des daraus resultierenden enantioselektiven Angriffes wurden bislang nicht untersuchte elektronenreiche Aromaten, Phosphorsäureester sowie sterisch anspruchsvolle Seitenketten verwendet. Die 11 hergestellten Katalysatoren ermöglichen einen maximalen Enantiomerenüberschuss von 55%*ee*. Es wurde zudem beobachtet, dass rigide Strukturen die Selektivität erhöhen.



**Schema 49:** Verschiedene entwickelte Katalysatorsysteme für die enantioselektive Se- $\pi$ -Säure Katalyse

Zusammengenommen erweitern die durchgeführten Arbeiten das Portfolio der Hauptgruppen- $\pi$ -Säure Chemie durch zwei weitere neuartige Reaktionen und unterstreichen ihre Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Verwendung verschiedener Nucleophile. Die Entwicklung enantioselektiven Katalysatoren wurden durch weitere Konzepte erweitert. Diese Untersuchungen unterstreichen das Potential dieses Gebietes der oxidativen Funktionalisierung als effiziente Methodik und verlangen somit nach einer Weiterführung der Untersuchungen. Konkret bedeutet das die Erweite-

rung des dualen Photoredox-Selen- $\pi$ -Säure Konzeptes auf weitere Reaktionen, wie die Einbringung von Stickstoff-Nucleophilen. Im Bereich der asymmetrischen Katalysatoren wird eine Weiterentwicklung auf starrere Molekülstrukturen vorgeschlagen. Der neu entwickelte Katalysator **267** lieferte dabei erste interessante Verbesserungen mit Enantioselektivitäten von bis zu 81%*ee* und verlangt nach einer eingehenderen genauen Optimierung, sowohl der Struktur als auch der Reaktionsbedingungen.



Gelingt es diese Herausforderungen zu lösen, würde der synthetischen Chemie ein weiteres sehr atomökonomisches Verfahren zur Verfügung gestellt, um zukünftige Synthesen noch effizienter gestalten zu können.



## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Bedingungen

#### 6.1.1 Chemikalien

Wenn nicht anders angegeben wurden alle Chemikalien aus kommerziellen Quellen verschiedener Hersteller ohne weitere Aufreinigung verwendet. Selbst hergestellte Chemikalien wurden nur mit einer Reinheit von über 95% (NMR) eingesetzt.

#### 6.1.2 Reaktionsbedingungen und Lösungsmittel

Wenn nicht anders angegeben, wurden Reaktionen unter Umgebungs-Atmosphäre durchgeführt. Entgasen von Lösungen (Schutzgas) wurde mit Argon durchgeführt. Bei anderen Gasatmosphären ( $H_2$  oder  $O_2$ ) wurde die Lösung zunächst durch Einleiten mit dem Gas gesättigt und anschließend die Reaktion unter 1 atm Gasdruck durchgeführt. Für unter Schutzgasbedingungen (Argonatmosphäre) durchgeführte Reaktionen wurden grundsätzlich getrocknete Lösungsmittel verwendet. Lösungsmittel wurden mit einem Lösungsmittelreinigungssystem (SPS-800 *Solvent Purification System* der Firma *MBraun*) ( $Et_2O$ , DCM, THF, Toluol, DMF) durch Destillation über Natrium ( $Et_2O$ , THF, Toluol, *i*-PrOH) oder durch Rühren über  $P_4O_{10}$  und Destillation (MeCN) getrocknet und anschließend über 4 Å – Molekularsieb gelagert. Bei nicht getrockneten Lösungsmitteln wurde die Reinheit des pro Analysis (p.A.)-Standards verwendet. Bestrahlungen wurden mit kommerziellen blauen LED-Bändern der Wellenlänge  $\lambda = 465$  nm durchgeführt. Für Bestrahlungen mit  $\lambda = 427$  nm wurde eine Lampe der Firma Kessil Lighting verwendet. Es wurde eine Lichtintensität im Bereich zwischen 3500 und 4500 lx verwendet. Als Spritzenpumpe wurde die LA-100 von HL Landgraf Laborsysteme GmbH verwendet.

#### 6.1.3 Ausbeute

Die angegebenen Ausbeuten sind, wenn nicht anders angegeben, Ausbeuten isolierter Verbindungen, die mit mehr als 95% Reinheit (basierend auf NMR-Spektren) erhalten wurden.

Im Falle von gekennzeichneten NMR-Ausbeuten wurden die folgenden Techniken angewandt. Das Lösungsmittel der Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in  $CDCl_3$  (6 mL) aufgenommen, der NMR-standard (1,3,5-Trimethoxybenzene für  $^1H$ -NMR, Triphenylphosphin für  $^{31}P\{^1H\}$ -NMR, 500  $\mu$ mol, 0.50 Äq.) zugegeben und die Mischung 30 min im Ultraschallbad belassen

## Experimenteller Teil

. Dann werden 0.5 mL für die  $^1\text{H}$ -NMR-Messung entnommen und 32 Scans gemessen. Im  $^1\text{H}$ -NMR wird das Integral der charakteristische Resonanz des NMR-Standards (6.03 ppm) auf den Wert = 1 gesetzt und sowohl mit den Signalen der Doppelbindung als auch mit der des Carbionol-Protons abgeglichen. Die Ausbeute wird anhand von Gleichung 24 berechnet:

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{Produkt Integral}}{2/3 \cdot \text{Integral des Standards}} \quad (24)$$

Für die  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Ausbeutebestimmung wurde ein Standard- $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR mit verlängerter d1-time (5 sec, 32 scans) genutzt, das Integral des Standards bei -5.49 ppm auf den Wert = 1 gesetzt und mit dem Produktsignal verglichen. Die Ausbeute wird mit Hilfe von Gleichung 25 berechnet:

$$\text{Ausbeute} = \frac{\text{Produktsignal Integral}}{2 \cdot \text{Integral des interen Standards}} \quad (25)$$

Die Produktresonanzen werden über ein protonen-gekoppeltes  $^{31}\text{P}$ -NMR, H-P-HMBC und Vergleich mit den Produkt-Resonanzen verifiziert.  $^{31}\text{P}$ -NMR wurde in Fällen benutzt, in denen es keine separierten  $^1\text{H}$ -NMR-Signale gab.

### 6.1.4 Chromatographie

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Merck Analytical Chromatography DC Platten TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub>. Zur Beobachtung der Fluoreszenzlöschung wurden die DC-Platten mit 256 bzw. 366 nm UV Licht bestrahlt. Die Anfärbung erfolgte mit Kaliumpermanganat- oder Anisaldehyd-Färbelösungen.

**Gaschromatographie:** ThermoFischer DSQ Autosampler Tri+RSH, TRACE GC Ultra, Säulen wurden, wie in den jeweiligen analytischen Daten angegeben, verwendet.

**Säulenchromatographie (SC):** Trennungen wurden mit Merck Silica 60 (0.063–0.200 mm, 70–230 mesh ASTM) durchgeführt.

**Gel-Permeations Chromatographie (GPC):** Japan Analytical Industries (JAI) LC-92XX II Series, UV- und RI-Detector, Säule: JAIGEL HH series.

**Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):** Agilent Technologies 1290 Infinity, UV-Detektor. Säulen wurden, wie in den jeweiligen analytischen Daten angegeben, verwendet.

### 6.1.5 Spektroskopie und Spektrometrie

**Infrarot-Spektroskopie (IR):** Bruker FT-IR Alpha-Spektrometer und JASCO FT/IR-4600, jeweils mit ATR-Diamant.

**Kernresonanzspektroskopie (NMR):**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ -Spektren wurden mit VARIAN Unity-300, AMX 300, Inova 400 and Inova 500 sowie BRUKER av300 Spektrometern gemessen. Die Proben wurden in den angegebenen deuterierten Lösungsmitteln bei 300, 400, 500 MHz ( $^1\text{H}$ ); 75, 101, 126 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 79, 99 MHz ( $^{29}\text{Si}$ ), 162, 203 MHz ( $^{31}\text{P}$ ) beziehungsweise 95 MHz ( $^{77}\text{Se}$ ) bei 298 K gemessen. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) werden in parts per million (ppm) angegeben. Die Multiplizitäten sind als s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sex = Sextett, Sept = septett, m = Multipllett angegeben. Als interner Standard diene das Lösungsmittelsignal.

**Massenspektrometrie (MS):**

*Gaschromatographie gekoppelt mit Elektronenstoßionisation (EI):*

THERMO FINNIGAN TRACE mit Quadrupol-Detektor; Gaschromatographie Detektor: THERMO FINNIGAN TRACE MS- Autosampler: THERMO FINNIGAN AS2000, Säule: VARIAN GC Capillary Column; wcot fused silica coated CP-SIL 8CB for amines; 30 m Länge x 0.25 mm Innendurchmesser, Schichtdicke = 0.25  $\mu\text{m}$ .

*Gaschromatographie gekoppelt mit hochauflösender Elektronenstoßionisation (HR-EI):*

Fa. JEOL AccuTOF-Massenspektrometer.

*HPLC gekoppelt mit hochauflösender Elektrosprayionisation (HR-ESI):*

Fa. BRUKER Daltonic maXis mit TOF-Detektor, Agilent HPLC oder Fa. BRUKER micrOTOF.

### **6.1.6 Schmelzpunkt**

KRÜSS Melting Point Meter M5000; Büchi Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli.



## 6.2 Carbocyclisierung

### 6.2.1 Allgemeine Vorschriften

#### 6.2.1.1 Allgemeine Vorschrift A<sup>[120]</sup>

Unter Argonatmosphäre wird zu einer entgasten Lösung des Arylbromides **141**, **142** oder **145** (1.00 Äq.), Kaliumcarbonats (3.00 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) (0.05 Äq.) in Toluol/Ethanol/Wasser (3:2:1, 0.5 M) die Boronsäure(-pinacolester) **144** (1.10-1.50 Äq.) zugegeben und die Mischung bei 90 °C für 16 h gerührt. Wasser und DCM werden zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM (3 x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wäss. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Eluent) liefert das Titelprodukt.

#### 6.2.1.2 Allgemeine Vorschrift B<sup>[118]</sup>

Unter Argonatmosphäre wird 1-Brom-2-iodbenzol **142a** (616 µL, 1.35 g, 4.80 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) auf -40 °C gekühlt und mit Isopropylmagnesiumchlorid (2 M in THF, 2 mL, 4 mmol, 0.8 Äq.) versetzt und 1.5 h bei -20 °C gerührt. Anschließend wird bei -40 °C das Keton (9.8 mmol) zugegeben und die Mischung langsam über 16 h auf RT erwärmt. Dann wird Wasser zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und die Lösung unter vermindertem Druck konzentriert. Der Alkohol wurde nach Säulenfiltration (SiO<sub>2</sub>, Pentan → Pentan : EtOAc 15:1) erhalten und direkt ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

Der Alkohol wird in Toluol (20 mL) gelöst, mit *p*-Toluolsulfonsäure (4.80 mmol) versetzt und 16 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wird Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (2 x 20 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) liefert die 1-(2-Bromphenyl)cycloalkene als farblose Öle.

#### 6.2.1.3 Allgemeine Vorschrift C<sup>[119]</sup>

Unter Argonatmosphäre wird Dibrombenzol (1.18 g, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in THF/Et<sub>2</sub>O (40 mL, 1:1 (v/v)) gelöst und auf -110 °C (Pentan-Bad) gekühlt. Dann wird *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 2.7 mL, 5.10 mmol, 1.05 Äq.) über eine Spritzenpumpe

(0.65 mL/h) zugetropft. und die Mischung anschließend 30 min bei  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Dann wird bei  $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  das Keton (8.47 mmol, 1.70 Äq.) zugetropft und die Mischung 16 h bei RT gerührt. Ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (40 mL) wird zugegeben, die Mischung mit EtOAc (3 x 30 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Alkohol wurde nach Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan  $\rightarrow$  Pentan : EtOAc 15:1) erhalten und direkt ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

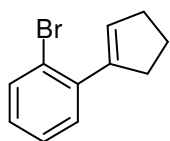
Der Alkohol wird in Toluol (20 mL) gelöst, mit *p*-Toluolsulfonsäure (4.80 mmol) versetzt und 16 h bei  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Anschließend wird Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (2 x 20 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) liefert die 1-(2-Bromphenyl)cycloalkene als farblose Öle.

#### 6.2.1.4 Allgemeine Vorschrift D

Zu einer Lösung des Alkens (1.0 Äq.) in  $\text{MeNO}_2$  (0.3 M) mit aktiviertem Molekularsieb (4 Å, gepulvert, Spatelspitze) wird PIFA (1.3 Äq.) in  $\text{MeNO}_2$  (0.19 M) bei  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit einer Spritzenpumpe (0.25 ml/h) zugegeben. Die Mischung wird insgesamt 16 h gerührt und anschließend ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zugegeben. Die wässrige Phase wird mit DCM (3x20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Eluent) liefert die Cyclisierungsprodukte.

## 6.2.2 Synthese von 1-(2-Bromphenyl)cycloalkenen

### 6.2.2.1 1-Brom-2-(cyclopent-1-en-1-yl)benzol (141a)

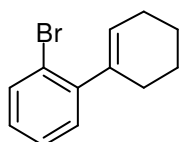


Nach der allgemeinen Vorschrift B: Cyclopentanon (850  $\mu$ L, 808 mg, 9.60 mmol, 2.00 Äq.)

Ausbeute: 104 mg, 466  $\mu$ mol, 10%.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.90; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2927, 2845, 1697, 1467, 1433, 1023, 750  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.61-7.51 (m, 1H), 7.27-7.21 (m, 2H), 7.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9, 5.8, 3.3 Hz, 1H), 5.97 (p,  $^3J_{\text{HH}}$  = 2.2 Hz, 1H), 2.79-2.69 (m, 2H), 2.58-2.49 (m, 2H), 2.09-1.96 (m, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 142.9, 139.6, 133.0, 131.0, 129.8, 127.9, 126.9, 122.1, 36.2, 33.5, 23.9; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br} [\text{M}]^+$ : 222.0044, gefunden: 222.0039.

### 6.2.2.2 1-Brom-2-(cyclohex-1-en-1-yl)benzol (141b)

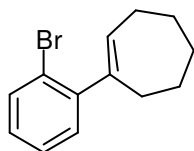


Nach der allgemeinen Vorschrift B: Cyclohexanon (994  $\mu$ L, 942 mg, 9.60 mmol, 2.00 Äq.): Ausbeute: 320 mg, 1.09 mmol, 23%

Nach der allgemeinen Vorschrift C: Cyclohexanon (994  $\mu$ L, 942 mg, 9.60 mmol, 2.00 Äq.) Ausbeute: 364 mg, 1.53 mmol, 31%.<sup>[179]</sup>

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.88; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2921, 2848, 1705, 1662, 1465, 1433, 1358, 1267, 1118, 1092, 1047, 1023, 966, 935, 917, 852, 798, 749, 723, 671  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.53 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz,  $^5J_{\text{HH}}$  = 0.4 Hz, 1H), 7.30 – 7.18 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6, 7.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz 1H), 7.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 1H), 7.08 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.0, 7.2,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 1H), 5.62 (dddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 3.7 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 1H), 2.27 (m, 2H), 2.23 – 2.12 (m, 2H), 1.83 – 1.63 (m, 3H).

### 6.2.2.3 1-(2-Bromphenyl)cyclohept-1-en (141c)



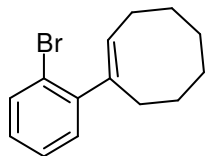
Nach der allgemeinen Vorschrift B: Cycloheptanon (1.13 mL, 1.08 g, 9.60 mmol, 2.00 Äq.); Ausbeute: 230 mg, 916  $\mu$ mol, 19%

Nach der allgemeinen Vorschrift C: Cycloheptanon (1.13 mL, 1.08 g, 9.60 mmol, 2.00 Äq.); Ausbeute: 370 mg, 1.47 mmol, 29%.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.90; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2918, 2848, 1464, 1433, 1023, 853, 750  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 7.52 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 7.22 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 1H), 7.06 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9, 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz, 1H), 5.81 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 1H), 2.52-2.43 (m, 2H), 2.38-2.21 (m, 2H), 1.89-1.76 (m, 2H), 1.65 (m, 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  (ppm) = 147.2, 145.7, 132.5, 132.4, 130.2, 127.7, 127.0, 122.2, 34.5, 32.4, 29.0, 27.0, 26.9;  
**HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $C_{13}H_{15}Br$   $[M]^+$ : 250.0357, gefunden: 250.0366.

#### 6.2.2.4 (E)-1-(2-Bromphenyl)cyclooct-1-en (141d)



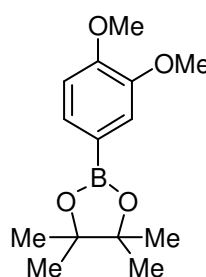
Nach der allgemeinen Vorschrift B: Cycloctanon (1.21 g, 9.60 mmol, 2.00 Äq.); Ausbeute: 72 mg, 272  $\mu$ mol, 6%

Nach der allgemeinen Vorschrift C: Cycloctanon (1.21 g, 9.60 mmol, 2.00 Äq.); Ausbeute: 312 mg, 1.24 mmol, 25%.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.90; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2920, 2849, 1465, 1446, 1022, 751  $cm^{-1}$ ;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.24 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.15 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.6, 2.0 Hz, 1H), 7.08 (ddd,  $^3J_{HH}$  = 7.6, 1.9 Hz, 1H), 5.60 (t,  $^3J_{HH}$  = 8.2 Hz, 1H), 2.61-2.49 (m, 2H), 2.36-2.23 (m, 2H), 1.68-1.56 (m, 6H), 1.54-1.43 (m, 2H);  **$^{13}C$ -NMR** (76 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 145.5, 141.7, 132.6, 130.6, 130.1, 127.9, 126.9, 122.5, 30.0, 29.8, 28.1, 26.7, 26.6, 26.5; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $C_{14}H_{17}Br$   $[M]^+$ : 264.0514, gefunden: 264.0511.

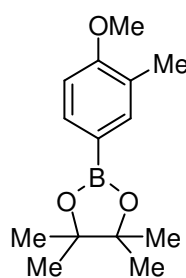
### 6.2.3 MIYaura-Borylierung

#### 6.2.3.1 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (140a)



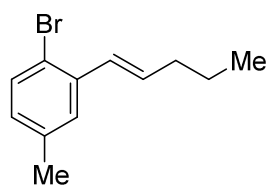
Veratrylbromid (**148a**) (1.50 g, 6.91 mmol, 1.00 Äq.), Bis(pinacolato)-diboron (2.28 g, 8.98 mmol, 1.30 Äq.), KOAc (2.03 g, 20.7 mmol, 3.00 Äq.) und Palladium-1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocendichlorid (253 mg, 346  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) werden in Dioxan (23 mL) gelöst und 30 min entgast. Anschließend wird die Mischung 16 h bei 80 °C gerührt und nach dem Abkühlen durch Kieselgur filtriert und mit  $Et_2O$  (2 x 20 mL) nachgespült. Die org. Phase wird mit Wasser (30 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (10 mL) gewaschen. Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , Pentan/ $EtOAc$  30:1  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  5:1 (v/v)) liefert das Titelprodukt (2.90 g, 29.5 mmol, 99%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hexane/ $EtOAc$  (v/v)) = 0.29; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977, 2934, 2837, 1601, 1519, 1450, 1411, 1380, 1353, 1295, 1256, 1227, 1175, 1139, 1095, 1028, 965, 904, 854, 759, 686  $cm^{-1}$ ;  **$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.42 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 1H), 7.29 (d,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 1H), 6.88 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.0 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 1.34 (s, 12H);  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 151.6, 148.3, 128.5, 116.5, 110.5, 83.6, 55.8, 55.7, 25.0, 24.8;  **$^{11}B$ -NMR** (161 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) = 30.8; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $C_{14}H_{21}O_4BNa$   $[M+Na]^+$ : 287.1428, gefunden: 287.1431.

**6.2.3.2 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan****(140b)**

4-Brom-1,2-dimethoxybenzol (**148b**) (500 mg, 2.49 mmol, 1.00 Äq.), Bis-(pinacolato)diboron (821 mg, 3.23 mmol, 1.30 Äq.), KOAc (732 mg, 7.46 mmol, 3.00 Äq.) und Palladium-1,1'-bis(diphenylphosphino)-ferrocendichlorid (91 mg, 124  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) werden in Dioxan (9 mL) gelöst und 30 min entgast. Anschließend wird die Mischung 16 h bei 80 °C gerührt und nach dem Abkühlen durch Kieselgur filtriert und mit Et<sub>2</sub>O (2 x 10 mL) nachgespült. Die org. Phase wird mit Wasser (10 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (10 mL) gewaschen. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/EtOAc 15:1 (v/v)) liefert das Titelprodukt (566 mg, 2.28 mmol, 92%) als farbloses Öl.

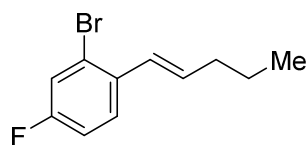
**DC:**  $R_f$  (15:1 Hexane/EtOAc (v/v)) = 0.31; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977, 2929, 1605, 1456, 1418, 1407, 1371, 1352, 1318, 1284, 1248, 1214, 1195, 1176, 1166, 1148, 1133, 1097, 1031, 991, 964, 906, 853, 815, 737, 702, 687, 669 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.63 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 1H), 7.57 (dd, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.8, <sup>5</sup> $J_{\text{HH}}$  = 0.9 Hz, 1H), 6.81 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.32 (s, 12H).; **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 160.4, 137.1, 134.2, 125.9, 109.2, 83.5, 55.2, 24.8, 16.0; **<sup>11</sup>B-NMR** (128 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 30.82; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>B [M]<sup>+</sup>: 249.1659, gefunden: 249.1658.

**6.2.4 SUZUKI-Kupplung von Boronsäure(-estern) mit Arylbromiden****6.2.4.1 (E)-1-Brom-4-methyl-2-(pent-1-en-1-yl)benzol (141e)**

Nach der allgemeinen Vorschrift A: 4-Brom-3-iodtoluol (1.18 g, 3.99 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (231 mg, 200  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.66 g, 12.0 mmol, 3.00 Äq.), (*E*)-Pent-1-en-1-ylboronsäure (500 mg, 4.39 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 12 mL); eluieren mit Pentan; Ausbeute: 915 mg, 3.16 mmol, 79%, farblose Flüssigkeit. Die Probe ist eine nicht trennbare Mischung mit 15 mol% 4-Brom-2-iodtoluol.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.74; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2927, 1693, 1602, 1485, 1458, 1379, 1038, 964, 865, 824, 673 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.38 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0 Hz, 2H), 7.36 (dd, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.7, 0.8 Hz, 1H), 7.04 (ddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.1, 0.6 Hz, 1H), 6.67 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7 Hz, 1H), 6.12 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7, 7.0 Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.22 (qd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H), 1.51 (h, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H), 0.97 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 139.9, 138.2, 134.8, 133.1, 133.0, 128.5, 128.2, 126.4, 35.1, 22.4, 20.6, 13.7; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>Br [M]<sup>+</sup>: 238.0357, gefunden: 238.0357.

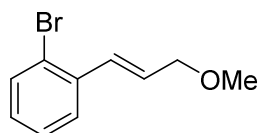
#### 6.2.4.2 (*E*)-2-Brom-4-fluoro-1-(pent-1-en-1-yl)benzol (141f)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-5-fluor-2-iodbenzol (600 mg, 1.99 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (115 mg, 100 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (827 mg, 5.98 mmol, 3.00 Äq.), (*E*)-Pent-1-en-1-ylboronsäure (250 mg, 2.19 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 9 mL); eluieren mit Pentan; Ausbeute: 439 mg, 1.81 mmol, 91%, farblose Flüssigkeit.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.99; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 2929, 2872, 1701, 1598, 1484, 1465, 1382, 1258, 1224, 1181, 1113, 1033, 882, 859, 823 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.45 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.7 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 6.0 Hz, 1H), 7.27 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.3 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz, 1H), 6.97 (dddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0, 2.6 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.7 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 0.6 Hz, 1H), 6.63 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 0.5 Hz, 1H), 6.09 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7, 6.9 Hz, 1H), 2.22 (qd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H), 1.52 (sex, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H), 0.97 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 161.2 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 250.2 Hz), 134.1 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$  = 3.9 Hz), 133.9 (d, <sup>5</sup> $J_{\text{CF}}$  = 2.0 Hz), 127.7, 127.6 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 8.1 Hz), 122.8 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 9.5 Hz), 119.7 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 24.0 Hz), 114.7 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 21.1 Hz), 35.1, 22.4, 13.7; **<sup>19</sup>F-NMR** (283 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = -114.22 (ddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.7, 6.0 Hz). **HR-EI-MS:** ( $m/z$ ) berechnet für: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>FBr [M]<sup>+</sup>: 242.0106, gefunden: 242.0101.

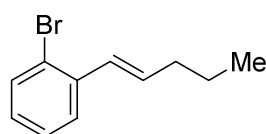
#### 6.2.4.3 (*E*)-1-Brom-2-(3-methoxyprop-1-en-1-yl)benzol (141g)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (641 mg, 2.27 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (131 mg, 113 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (940 mg, 6.80 mmol, 3.00 Äq.), (*E*)-(3-Methoxyprop-1-en-1-yl)boronsäure (494 mg, 2.49 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 100:1 → 30:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ ); Ausbeute: 381 mg, 1.68 mmol, 74%, gelbe Flüssigkeit.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.16; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2925, 2821, 1466, 1436, 1191, 1125, 1109, 1023, 963, 747 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (m, 2H), 7.25 (ddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 7.15-7.04 (m, 1H), 6.93 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.6 Hz, 1H), 6.20 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9, 5.9 Hz, 1H), 4.11 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 5.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 2H), 3.39 (s, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 136.6, 132.9, 131.1, 129.0, 128.9, 127.5, 127.1, 123.6, 72.9, 58.1; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für [C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>BrO]<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup>: 255.9993, gefunden: 225.9996.

#### 6.2.4.4 (*E*)-1-Brom-2-(pent-1-en-1-yl)benzol (141h)



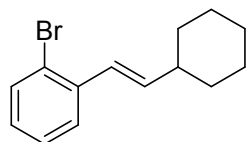
Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (1.13 g, 3.99 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (231 mg, 200 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.66 g, 12.0 mmol, 3.00 Äq.), (*E*)-Pent-1-en-1-ylboronsäure

## Experimenteller Teil

(500 mg, 4.39 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 12 mL); eluieren mit Pentan; Ausbeute: 1.01 g, 3.20 mmol, 72%, farblose Flüssigkeit. Die Probe ist eine nicht trennbare Mischung mit 15 mol% 1-Brom-2-iodbenzol.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.74; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2928, 2871, 1464, 1435, 1022, 1002, 962, 744, 667 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.59-7.46 (m, 2H), 7.26 (tdd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.3, 0.6 Hz, 1H), 7.07 (ddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.7, 7.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.6 Hz, 1H), 6.73 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 1H), 6.19 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7, 6.9 Hz, 1H), 2.26 (qd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H), 1.53 (h, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H), 1.00 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 137.7, 134.0, 132.8, 128.8, 128.1, 127.3, 126.8, 123.1, 35.1, 22.4, 13.7; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>Br [M]<sup>+</sup>: 224.0201, gefunden: 224.0194.

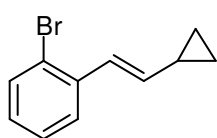
### 6.2.4.5 (E)-1-Brom-2-(2-cyclohexylvinyl)benzol (141i)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (943 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (193 mg, 167  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.38 g, 10.0 mmol, 3.00 Äq.), (E)-2-Cyclohexylvinyl)boronsäure (565 mg, 3.67 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 9 mL); eluieren mit Pentan; Ausbeute: 829 mg, 3.13 mmol, 94%, farbloses Öl. Die Probe ist eine nicht trennbare Mischung mit 8% 1-Brom-2-iodbenzol.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.90; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2850, 1466, 1448, 1023, 964, 746 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.49 (m, 2H), 7.30-7.17 (m, 1H), 7.03 (ddd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0, 7.3 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 1H), 6.66 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 1H), 6.10 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9, 7.0 Hz, 1H), 2.23-2.11 (m, 1H), 1.89-1.60 (m, 5H), 1.40-1.08 (m, 5H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 139.8, 137.7, 132.8, 128.0, 127.3, 126.7, 126.2, 123.3, 41.2, 32.8, 26.1, 26.0; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>Br [M]<sup>+</sup>: 264.0514, gefunden: 264.0521.

### 6.2.4.6 (E)-1-Brom-2-(2-cyclopropylvinyl)benzol (141j)

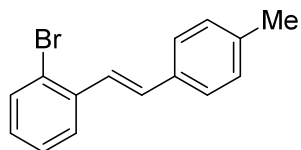


Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (622 mg, 2.20 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (127 mg, 110  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (912 mg, 6.60 mmol, 3.00 Äq.), (E)-2-Cyclopropylvinyl)boronsäure (641 mg, 3.30 mmol, 1.50 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 9 mL); eluieren mit Pentan; Ausbeute: 493 mg, 2.20 mmol, 99%, farblose Flüssigkeit. Die Probe ist eine nicht trennbare Mischung mit 7% 1-Brom-2-iodbenzol.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.74; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3447, 3071, 3006, 1729, 1588, 1567, 1469, 1437, 1250, 1200, 1104, 1027, 746, 686 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.52 (dd,

$^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 1H), 7.43 (dd,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.7$  Hz, 1H), 7.22 (m 1H), 7.03 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.0$ , 7.3 Hz,  $^4J_{HH} = 1.7$  Hz, 1H), 6.80 (d,  $^3J_{HH} = 15.6$  Hz, 1H), 5.67 (dd,  $^3J_{HH} = 15.6$ , 9.1 Hz, 1H), 1.72 – 1.59 (m, 1H), 0.90 – 0.82 (m, 2H), 0.61 – 0.48 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 138.1, 137.4, 132.8, 127.8, 127.3, 126.3, 126.1, 122.8, 14.8, 7.5; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}$   $[\text{M}]^+$ : 220.9960, gefunden: 220.9955.

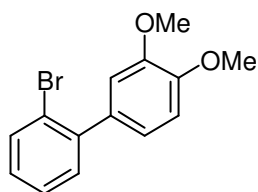
#### 6.2.4.7 (E)-1-Brom-2-(4-methylstyryl)benzol (141k)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (635 mg, 2.24 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (130 mg, 112  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (931 mg, 6.73 mmol, 3.00 Äq.), (E)-(4-methylstyryl)boronsäure (400 mg, 2.47 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 10:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ ); Ausbeute: 341 mg, 1.25 mmol, 56%, gelbe Flüssigkeit.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.56; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3049, 2918, 1512, 1464, 1436, 1022, 960, 801, 746, 610, 500$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.67 (dd,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 1H), 7.58 (dd,  $^3J_{HH} = 8.0$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.3$  Hz, 1H), 7.48-7.38 (m, 3H), 7.35-7.27 (m, 1H), 7.19 (d,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz, 2H), 7.11 (ddd,  $^3J_{HH} = 7.9, 7.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 1H), 7.02 (d,  $^3J_{HH} = 16.2$  Hz, 1H), 2.38 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 138.1, 137.4, 134.3, 133.1, 131.5, 129.5, 128.6, 127.6, 126.8, 126.7, 126.6, 124.1, 21.5; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ )  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$   $[\text{M}]^+$ : berechnet: 272.0201, gefunden: 272.0211.

#### 6.2.4.8 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (148a)

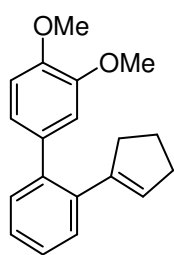


Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-iodbenzol (1.46 g, 5.16 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (298 mg, 258  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.14 g, 15.5 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (1.50 g, 5.68 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 12 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/ EtOAc ( $v/v$ ); Ausbeute: 987 mg, 3.74 mmol, 72%, gelblicher Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.21; **Smp.:** 66 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2934, 2834, 1519, 1468, 1246, 1215, 1172, 1026, 755$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.70-7.64 (m, 1H), 7.37-7.32 (m, 2H), 7.19 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.0, 5.3, 3.8$  Hz, 1H), 6.99-6.91 (m, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.5, 148.2, 142.3, 133.8, 133.1, 131.3, 128.5, 127.3, 122.8, 121.7, 112.8, 110.6, 55.9, 55.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für:  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{BrO}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 314.9981, gefunden: 314.9991.



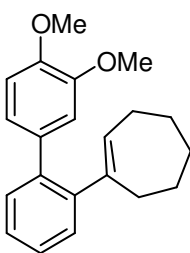
### 6.2.4.9 2-(Cyclopent-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137a)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 1-Brom-2-(cyclopent-1-en-1-yl)benzol (**141a**) (102 mg, 457  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (26 mg, 23.0  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (190 mg, 1.37 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (133 mg, 503  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.),  $\text{PhMe}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 3.5 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ ); Ausbeute: 90 mg, 321  $\mu\text{mol}$ , 70%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.39; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2949, 2836, 1519, 1463, 1439, 1406, 1246, 1213, 1171, 1139, 1028, 756  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.35-7.26 (m, 4H), 6.96-6.86 (m, 3H), 5.67 (p,  $^3J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.41-2.32 (m, 2H), 2.19-2.11 (m, 2H), 1.79 (p,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H).;  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.2, 147.9, 144.7, 139.9, 137.6, 135.1, 130.0, 129.7, 129.0, 126.9, 126.8, 121.0, 112.4, 110.7, 55.8, 55.8, 35.5, 33.2, 24.3; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 281.1536, gefunden: 281.1537.

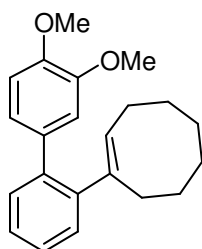
### 6.2.4.10 2-(Cyclohept-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137c)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (1-Brom-2-(cyclohept-1-en-1-yl)benzol (**141c**) (222 mg, 884  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (51 mg, 44.0  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (366 mg, 2.65 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (257 mg, 957  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.),  $\text{PhMe}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 7 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ ); Ausbeute: 183 mg, 593  $\mu\text{mol}$ , 67%, farbloses Öl. Reaktionszeit = 20 h.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.59; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2920, 2846, 1519, 1475, 1439, 1247, 1214, 1172, 1029, 756  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30-7.21 (m, 4H), 7.00 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2.0$  Hz, 1H), 6.97 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ , 2.0 Hz, 1H), 6.89 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 5.93 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.26-2.17 (m, 2H), 1.99 (m, 2H), 1.69-1.62 (m, 2H), 1.54-1.47 (m, 2H), 1.31-1.23 (m, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.2, 147.8, 147.0, 145.3, 138.9, 135.1, 131.8, 129.8, 129.5, 126.8, 126.7, 121.3, 112.7, 110.7, 55.8, 55.7, 34.8, 32.5, 29.2, 26.9, 26.5; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 308.1776, gefunden: 308.1773.

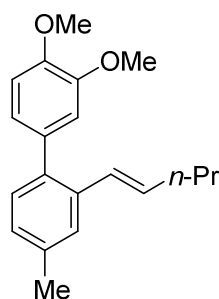
### 6.2.4.11 (E)-2-(Cyclooct-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137d)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (1-Brom-2-(cyclooct-1-en-1-yl)benzol (**141d**) (300 mg, 1.13 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (65 mg, 56.6 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (469 mg, 3.39 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (327 mg, 1.24 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 3 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 221 mg, 685 µmol, 61%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.24; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2849, 1519, 1465, 1439, 1248, 1214, 1172, 1141, 1029, 757 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.34-7.17 (m, 4H), 7.09 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.0 Hz, 1H), 7.01 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 6.88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, 1H), 5.77 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 2.22 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0, 4.7 Hz, 2H), 2.03-1.91 (m, 2H), 1.64-1.40 (m, 6H), 1.31-1.21 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.1, 147.8, 143.4, 143.3, 138.8, 134.8, 130.2, 129.9, 129.6, 126.8, 126.6, 121.0, 112.6, 110.8, 55.9, 55.8, 30.1, 30.0, 28.3, 27.0, 26.7, 26.5; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 323.2006, gefunden: 323.2005.

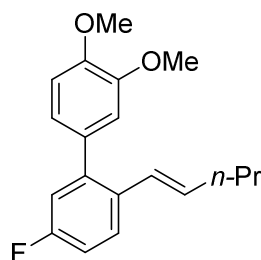
### 6.2.4.12 (E)-3',4'-Dimethoxy-4-methyl-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137e)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-4-Brom-3-(pent-1-en-1-yl)toluol (**141e**) (359 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (87 mg, 75.0 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (622 mg, 4.50 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (435 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 192 mg, 648 µmol, 43%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex:EtOAc (v/v)) = 0.22; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2931, 2870, 2834, 1518, 1463, 1248, 1225, 1167, 1139, 1029, 970, 808, 763 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 7.11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.95-6.86 (m, 3H), 6.35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.8 Hz, 1H), 6.10 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.7, 6.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.10 (qd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.1, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H), 1.44 (h, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.3 Hz, 2H), 0.91 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.2, 147.9, 139.8, 136.4, 134.0, 133.2, 130.8, 130.6, 128.8, 128.0, 125.8, 121.9, 113.2, 110.7, 55.9, 55.8, 35.2, 22.6, 21.1, 13.7; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 296.1776, gefunden: 296.1784.

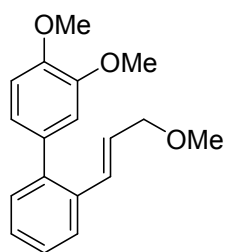
**6.2.4.13 (E)-5-Fluor-3',4'-dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137f)**



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-2-Brom-4-fluor-1-(pent-1-en-1-yl)benzol (**141f**) (429 mg, 1.76 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (102 mg, 88.2 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (732 mg, 5.29 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (513 mg, 1.94 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 9 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 380 mg, 1.27 mmol, 72%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex:EtOAc (v/v)) = 0.38; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2957, 1605, 1573, 1518, 1483, 1464, 1324, 1248, 1228, 1164, 1140, 1029, 970, 859, 810, 764 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.57-7.45 (m, 1H), 7.03-6.86 (m, 5H), 6.32 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 1H), 6.07 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7, 6.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 2.16-2.04 (m, 2H), 1.44 (h, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H), 0.92 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 3H).; **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 161.5 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 245.9 Hz), 148.4, 141.6 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 7.6 Hz), 132.8 (d, <sup>5</sup> $J_{\text{CF}}$  = 1.9 Hz), 132.3 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$  = 3.2 Hz), 131.4 (d,  $J$  = 1.8 Hz), 128.2, 127.6 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 8.2 Hz), 121.9, 116.4 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 21.3 Hz), 114.1 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 21.1 Hz), 113.0, 110.8, 55.9, 55.9, 35.1, 22.6, 13.7; **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -116.30 - -116.45 (m); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>FNa [M+Na]<sup>+</sup>: 323.1418, gefunden: 323.1421.

**6.2.4.14 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(3-methoxyprop-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137g)**

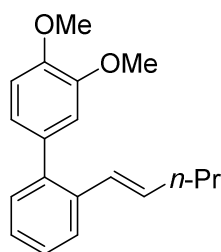


Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-1-Brom-2-(3-methoxyprop-1-en-1-yl)benzol (**141g**) (369 mg, 1.62 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (94 mg, 81.2 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (673 mg, 4.87 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetra-methyl-1,3,2-dioxaborolan (472 mg, 1.79 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 3.0 mL); eluieren mit 30:1→10:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 282 mg,

992 μmol, 61%, gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.24; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2931, 2832, 1518, 1440, 1406, 1324, 1244, 1216, 1138, 1025, 969, 754 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.61-7.57 (m, 1H), 7.34-7.26 (m, 3H), 6.90 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H), 6.88-6.85 (m, 2H), 6.61 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9 Hz, 1H), 6.20 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9, 6.2 Hz, 1H), 3.99 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.31 (s, 3H).; **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.1, 140.6, 134.8, 133.5, 132.0, 130.1, 127.5, 127.3, 126.7, 126.2, 122.0, 113.2, 110.7, 73.3, 57.9, 55.9, 55.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 307.1306, gefunden: 307.1305.

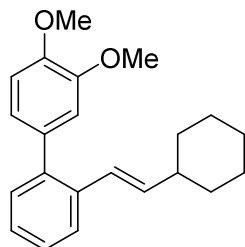
### 6.2.4.15 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137h)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-1-Brom-2-(pent-1-en-1-yl)benzol (**141h**) (338 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (87 mg, 75.0 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (622 mg, 4.50 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (435 mg, 1.65 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/EtOAc (*v/v*); Ausbeute: 227 mg, 803 μmol, 54%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex:EtOAc (*v/v*)) = 0.29; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 2931, 2834, 1519, 1477, 1463, 1440, 1246, 1217, 1172, 1139, 1028, 969, 755 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.57 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 1H), 7.34-7.22 (m, 3H), 6.97-6.85 (m, 3H), 6.39 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.7, 6.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 2.12 (qd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.1, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H), 1.44 (h, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.3 Hz, 2H), 0.92 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.2, 148.0, 139.9, 136.0, 133.9, 131.7, 130.0, 129.1, 127.2, 126.7, 125.9, 121.9, 113.2, 110.7, 55.9, 55.8, 35.2, 22.6, 13.7; **HR-MS** (EI): (*m/z*) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 282.1620, gefunden: 282.1633.

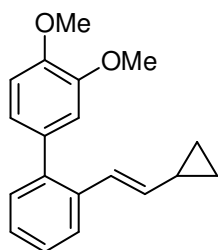
### 6.2.4.16 (E)-2-(2-Cyclohexylvinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137i)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-1-Brom-2-(2-cyclohexylvinyl)benzol (**141i**) (339 mg, 1.28 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (74 mg, 64.0 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (532 mg, 3.85 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (373 mg, 1.41 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 3.0 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/EtOAc (*v/v*); Ausbeute: 252 mg, 781 μmol, 61%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (*v/v*)) = 0.27; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2923, 2849, 1519, 1463, 1441, 1246, 1217, 1172, 1139, 1028, 968, 755 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.60-7.53 (m, 1H), 7.35-7.22 (m, 3H), 6.98-6.87 (m, 3H), 6.36 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 16.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 0.9 Hz, 1H), 6.09 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9, 6.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 2.05 (q, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 3.3 Hz, 1H), 1.77-1.60 (m, 5H), 1.34-1.21 (m, 2H), 1.21-1.06 (m, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.1, 147.9, 140.0, 137.5, 136.2, 133.9, 130.0, 127.2, 126.7, 126.5, 125.9, 121.9, 113.3, 110.7, 55.9, 55.8, 41.2, 33.0, 26.1, 26.0; **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 323.2006, gefunden: 323.2006.

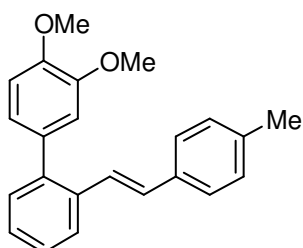
**6.2.4.17 (E)-2-(2-Cyclopropylvinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137j)**



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-1-Brom-2-(2-cyclopropylvinyl)benzol (**141j**) (464 mg, 2.08 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (120 mg, 104 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (862 mg, 6.24 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (464 mg, 2.70 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6.0 mL); eluieren mit 20:1 → 15:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 374 mg, 1.33 μmol, 64%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.26; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3004, 2956, 2832, 1520, 1645, 1409, 1327, 1249, 1219, 1170, 1141, 1029, 954, 809, 757 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.55 – 7.46 (m, 1H), 7.32 – 7.22 (m, 3H), 6.99 – 6.89 (m, 3H), 6.48 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 15.7 Hz, 1H), 5.66 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 15.7, 8.9 Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 1.48 (dddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.6, 4.7 Hz, 1H), 0.82 – 0.72 (m, 2H), 0.50 – 0.42 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.0, 139.7, 135.9, 135.5, 134.0, 130.1, 127.2, 126.5, 126.4, 125.5, 122.0, 113.3, 110.8, 55.9, 55.9, 14.6, 7.2; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 280.1458, gefunden: 280.1464.

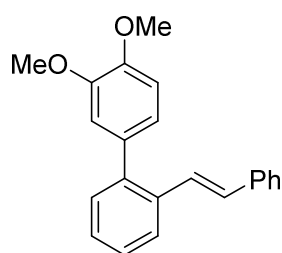
**6.2.4.18 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(4-methylstyryl)-1,1'-biphenyl (137k)**



Nach der allgemeinen Vorschrift A: (*E*)-1-Brom-2-(4-methylstyryl)benzol (**141k**) (341 mg, 1.25 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (72 mg, 62.4 μmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (518 mg, 3.74 mmol, 3.00 Äq.), 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (363 mg, 1.37 mmol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 3.0 mL); eluieren mit Pentan/EtOAc 30:1 → 15:1; Ausbeute: 284 mg, 859 μmol, 69%, gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.29; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2932, 2833, 1511, 1462, 1439, 1245, 1218, 1171, 1026, 967, 806, 754, 731 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.79-7.71 (m, 1H), 7.42-7.27 (m, 5H), 7.20-7.03 (m, 4H), 7.02-6.91 (m, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 2.35 (s, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.0, 140.6, 137.2, 135.5, 134.7, 133.6, 130.0, 129.2, 129.1, 127.2, 127.2, 126.9, 126.3, 125.7, 122.1, 113.2, 110.8, 55.9, 55.9, 21.3; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 330.1620, gefunden: 330.1621.

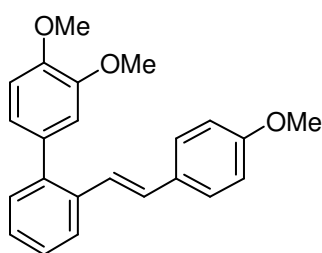
### 6.2.4.19 (E)-2-(Hex-3-en-3-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137l)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (200 mg, 682  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (39 mg, 31.1  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (283 mg, 2.05 mmol, 3.00 Äq.), (*E*)-Styrylboronsäure (111 mg, 750  $\mu\text{mol}$ , 1.30 Äq.),  $\text{PhMe}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 5.25 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (*v/v*); Ausbeute: 112 mg, 354  $\mu\text{mol}$ , 52 %, farbloses Öl. Reaktionszeit = 24 h

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc (*v/v*)) = 0.12; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2933, 2832, 1518, 1462, 1440, 1246, 1218, 1171, 1139, 1026, 966, 857, 812, 758, 692, 599  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.75 (m, 1H), 7.42-7.20 (m, 8H), 7.16 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 16.4 Hz, 1H), 7.02 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 16.3 Hz, 1H), 6.94 (m, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.83 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.1, 140.8, 137.5, 135.4, 133.5, 130.0, 129.1, 128.6, 127.9, 127.4, 127.4, 127.3, 126.4, 125.8, 122.1, 113.2, 110.9, 56.0, 55.9; **HR-MS** (EI): (*m/z*) berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ : 316.1463, gefunden: 316.1460.

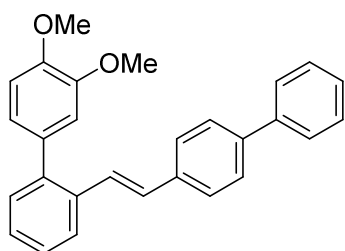
### 6.2.4.20 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(4-methoxystyryl)-1,1'-biphenyl (137m)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (400 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äq.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (79 mg, 68.0  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (566 mg, 4.09 mmol, 3.00 Äq.), ((*E*)-(3-Methoxy-1-propen-1-yl)boronsäure (317 mg, 1.77 mmol, 1.30 Äq.),  $\text{PhMe}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$  (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 15:1→5:1 Pentan/EtOAc (*v/v*); Ausbeute: 369 mg, 1.06 mmol, 78%, gelblicher Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hexane/EtOAc (*v/v*)) = 0.24; **Smp.:** 91°C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2932, 2834, 1605, 1509, 1462, 1440, 1247, 1219, 1173, 1140, 1028, 819, 755  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.80-7.65 (m, 1H), 7.41-7.28 (m, 5H), 7.00 (d,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 2H), 6.95 (s, 3H), 6.92-6.80 (m, 2H), 3.95 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.81 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 159.1, 148.3, 148.0, 140.5, 135.7, 133.6, 130.4, 130.0, 128.7, 127.6, 127.2, 127.0, 125.8, 125.6, 122.1, 114.0, 113.2, 110.8, 56.9, 55.9, 55.3; **HR-MS** (EI): (*m/z*) berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3$  [ $\text{M}$ ] $^+$ : 346.1569, gefunden: 346.1570.

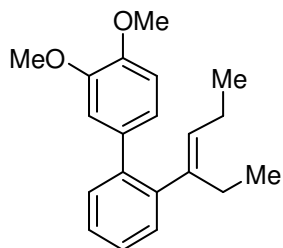
**6.2.4.21 (E)-2-(2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137n)**



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (200 mg, 682  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (39 mg, 34.1  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (283 mg, 2.05 mmol, 3.00 Äq.), (E)-2-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)vinyl-boronsäure (168 mg, 750  $\mu$ mol, 1.30 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 5 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 92 mg, 234  $\mu$ mol, 34%, gelblicher Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hexane/EtOAc (v/v)) = 0.22; **Smp.:** 129°C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3028, 2933, 2834, 1601, 1486, 1462, 1407, 1324, 1245, 1218, 1171, 1140, 1026, 968, 909, 823, 764, 731, 697 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.77 (dt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.3 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.62 – 7.58 (m, 2H), 7.58 – 7.53 (m, 2H), 7.49 – 7.42 (m, 4H), 7.41 – 7.29 (m, 4H), 7.21 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 16.4 Hz, 1H), 7.08 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 16.3 Hz, 1H), 6.97 – 6.94 (m, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.86 (s, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.4, 148.2, 140.9, 140.6, 140.2, 136.6, 135.5, 133.6, 130.2, 128.8, 128.7, 128.1, 127.5, 127.4, 127.3, 127.3, 126.9, 125.9, 122.2, 113.3, 110.9, 55.9; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 392.1776, gefunden: 392.1770.

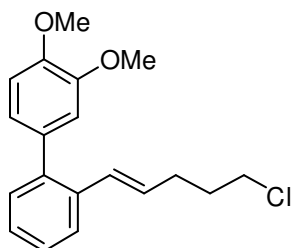
**6.2.4.22 (E)-2-(Hex-3-en-3-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137o)**



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (400 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (79 mg, 68.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (566 mg, 4.09 mmol, 3.00 Äq.), (Z)-2-(Hex-3-en-3-yl)benzo[d][1,3,2]dioxaborolan (358 mg, 1.77 mmol, 1.30 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 295 mg, 996  $\mu$ mol, 73%, farbloses Öl. Reaktionszeit = 64 h.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.32; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2962, 1519, 1464, 1406, 1324, 1245, 1213, 1172, 1140, 1030, 859, 810, 757 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.29-7.22 (m, 3H), 7.20-7.17 (m, 1H), 7.00 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 2.0 Hz, 1H), 6.96 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.2, 2.0 Hz, 1H), 6.85 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.2 Hz, 1H), 5.42 (t, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.3 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 2.10 (dq, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 2H), 1.87 (q, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 2H), 0.99 (t, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 3H), 0.69 (t, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.5 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.1, 147.8, 143.2, 142.9, 139.3, 135.0, 132.0, 130.6, 129.7, 126.7, 126.7, 121.1, 112.5, 110.7, 55.8, 55.7, 23.7, 21.4, 14.3, 13.1; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 319.1669, gefunden: 319.1672.

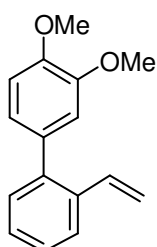
### 6.2.4.23 (E)-2-(5-Chlorpent-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137p)



Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (100 mg, 341  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mg, 17.1  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (141 mg, 1.02 mmol, 3.00 Äq.), (E)-5-Chlor-1-pentene-1-yl)boronsäure (87 mg, 375  $\mu$ mol, 1.10 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 3.5 mL); eluieren mit 15:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 44 mg, 139  $\mu$ mol, 41%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hexane/EtOAc (v/v)) = 0.10; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2934, 2835, 1519, 1477, 1464, 1440, 1246, 1218, 1172, 1140, 1028, 756 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.58-7.52 (m, 1H), 7.32-7.27 (m, 3H), 6.93 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H), 6.90-6.86 (m, 2H), 6.45 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.8 Hz, 1H), 6.09 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.8, 7.0 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.88 (s, 3H), 3.55 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H), 2.30 (qd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.1, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 2H), 1.90 (dq, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.0, 6.7 Hz, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.1, 140.1, 135.6, 133.7, 130.3, 130.1, 129.4, 127.2, 127.0, 125.9, 122.0, 113.1, 110.8, 55.9, 55.9, 44.3, 32.1, 30.2; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Cl [M]<sup>+</sup>: 316.1230, gefunden: 316.1225.

### 6.2.4.24 3',4'-Dimethoxy-2-vinyl-1,1'-biphenyl (137q)

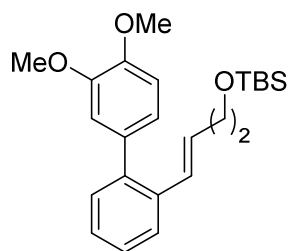


Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (400 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (79 mg, 68.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (566 mg, 4.09 mmol, 3.00 Äq.), Vinylboronsäurepinacolester (243 mg, 1.58  $\mu$ mol, 1.16 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit Pentan/EtOAc 15:1; Ausbeute: 116 mg, 483  $\mu$ mol, 35%, farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hexane/EtOAc (v/v)) = 0.51; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2933, 2833, 1601, 1518, 1494, 1476, 1463, 1441, 1406, 1325, 1249, 1221, 1172, 1141, 1025, 967, 857, 812, 760, 738, 693 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.67-7.60 (m, 1H), 7.37-7.28 (m, 3H), 6.95-6.86 (m, 3H), 6.75 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 17.5, 11.0 Hz, 1H), 5.69 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 17.5, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.4 Hz, 1H), 5.19 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 11.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.3 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.88 (s, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.4, 148.2, 140.6, 136.1, 135.8, 133.5, 130.0, 127.6, 127.2, 125.8, 122.0, 114.4, 113.2, 110.8, 55.9, 55.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 241.1223, gefunden: 241.1217.



**6.2.4.25 (E)-tert-Butyl((4-(3',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)but-3-en-1-yl)-oxy)dimethyl-silan (137r)**

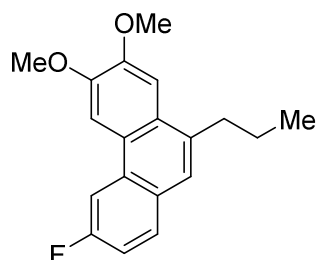


Nach der allgemeinen Vorschrift A: 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (**145a**) (400 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äq.), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (79 mg, 68.0 µmol, 0.05 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (566 mg, 4.09 mmol, 3.00 Äq.), (E)-tert-Butyldimethyl((4-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxabolan-2-yl)but-3-en-1-yl)oxy)silan (556 mg, 1.77 mmol, 1.30 Äq.), PhMe/EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2:1, 6 mL); eluieren mit 30:1 Pentan/EtOAc (v/v); Ausbeute: 432 mg, 1.08 mmol, 79%, farblores Öl. Reaktionszeit = 64 h

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.36; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2930, 2856, 1519, 1463, 1406, 1247, 1218, 1172, 1140, 1097, 1030, 835, 775, 755 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.55 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.2 Hz, 1H), 7.31-7.22 (m, 3H), 6.90 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 8.1 Hz, 1H), 6.88 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 1H), 6.89-6.84 (m, 1H), 6.44 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.9 Hz, 1H), 6.14 (dt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.8, 7.0 Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.66 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.8 Hz, 2H), 2.34 (dq, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.9, 1.5 Hz, 2H), 0.87 (s, 9H), 0.03 (s, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 148.3, 148.0, 140.1, 135.8, 133.8, 130.7, 130.0, 127.8, 127.2, 126.9, 125.8, 122.0, 113.2, 110.7, 63.1, 55.9, 55.8, 36.8, 25.9, 18.3, -5.3; **<sup>29</sup>Si-NMR** (99.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>) = 19.02; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>SiNa [M+Na]<sup>+</sup>: 421.2169, gefunden: 421.2162.

## 6.2.5 Carbocyclisierung

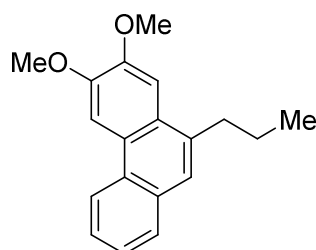
### 6.2.5.1 6-Fluoro-2,3-dimethoxy-10-propylphenanthren (139f)



Nach der allgemeinen Vorschrift D: (E)-5-Fluoro-3',4'-dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (100 mg, 333  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), PIFA (186 mg, 433  $\mu\text{mol}$ , 1.30 Äq.). Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/EtOAc 30:1) liefert das Produkt als gelbes Öl (65 mg, 218  $\mu\text{mol}$ , 65%).

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.32; **IR:**  $\tilde{\nu}$  = 2962, 2250, 1529, 1505, 1467, 1435, 1415, 1265, 1200, 1155, 1103, 1030, 913, 862, 845, 792, 721, 643, 615, 559  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**   $\delta$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 8.06 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.4$  Hz,  $^4J_{\text{HF}} = 2.4$  Hz, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.76 (dd,  $^3J_{\text{HF}} = 8.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 6.0$  Hz, 1H), 7.45 (s, 1H), 7.38 (s, 1H), 7.28-7.21 (m, 1H), 4.10 (s, 3H), 4.06 (s, 3H), 3.05-2.96 (m, 2H), 1.93-1.79 (m, 2H), 1.08 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 161.0 (d,  $^1J_{\text{CF}} = 243.4$  Hz), 149.5, 148.8, 134.9 (d,  $^5J_{\text{CF}} = 2.6$  Hz), 130.2 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 8.2$  Hz), 130.1 (d,  $^3J_{\text{CF}} = 8.9$  Hz), 128.0 (d,  $^5J_{\text{CF}} = 1.4$  Hz), 126.7, 124.7 (d,  $^4J_{\text{CF}} = 4.4$  Hz), 123.7, 114.6 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 23.9$  Hz), 106.8 (d,  $^2J_{\text{CF}} = 22.2$  Hz), 104.7, 103.8, 55.9, 55.8, 35.5, 22.9, 14.3; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{F}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 299.1442, gefunden: 299.1429.

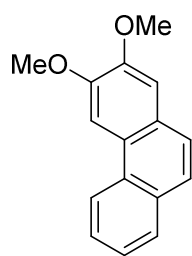
### 6.2.5.2 2,3-Dimethoxy-10-propylphenanthrene (139h)



Nach der allgemeinen Vorschrift D: (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (70 mg, 248  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), PIFA (128 mg, 322  $\mu\text{mol}$ , 1.30 Äq.). Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/EtOAc 30:1) liefert das Produkt als gelbliches Öl (47 mg, 166  $\mu\text{mol}$ , 67%).

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.43; **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2956, 1616, 1528, 1503, 1465, 1436, 1340, 1269, 1230, 1209, 1166, 1039, 851, 805, 746;  **$^1\text{H-NMR}$**   $\delta$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 8.48 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.79 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.58-7.46 (m, 3H), 7.41 (s, 1H), 4.11 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 3.07-3.00 (m, 2H), 1.92-1.78 (m, 2H), 1.06 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.0, 148.8, 135.8, 131.4, 129.0, 128.1, 126.4, 125.6, 125.5, 125.4, 124.4, 121.9, 104.8, 103.8, 55.9, 55.9, 35.7, 22.9, 14.3; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 303.1356; gefunden: 33.1354.

### 6.2.5.3 2,3-Dimethoxyphenanthren (139q)



Nach der allgemeinen Vorschrift D: 3',4'-Dimethoxy-2-vinyl-1,1'-biphenyl (100 mg, 449  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.), PIFA (231 mg, 584  $\mu\text{mol}$ , 1.30 Äq.). Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/EtOAc 15:1) liefert das Produkt als farbloses Öl (42 mg, 176  $\mu\text{mol}$ , 39%).

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.38; **IR:**  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3001, 2961, 1615, 1523, 1506, 1462, 1435, 1391, 1373, 1268, 1219, 1193, 1155, 1105, 1037, 1022, 855, 801, 779, 743;  **$^1\text{H-NMR}$**   $\delta$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 8.54 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.5$  Hz, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.88 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4, 0.5$  Hz, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.66 (s, 2H), 7.63 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, 5.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.54 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0, 5.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 4.13 (s, 3H), 4.05 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.3, 131.3, 129.7, 128.7, 127.1, 126.2, 125.9, 125.5, 125.2, 124.8, 122.1, 108.3, 103.3, 56.0, 55.9; **HR-MS:** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2[\text{M}]^+$ : 238.0994, gefunden: 238.0997.

## 6.3 Phosphatierung

### 6.3.1 Allgemeine Vorschriften

#### 6.3.1.1 Allgemeine Vorschrift E: Phosphorsäurediester Synthese

Unter Argonatmosphäre wird Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.) zu trockenem Toluol (10 mL) gegeben und auf 0 °C gekühlt. Dann wird der Alkohol (2.50 mmol, 2.50 Äq.) und Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.) in trockenem Toluol (5 mL) bei 0 °C innerhalb von 20 min zugetropft und die Mischung für weiter 2 h bei RT gerührt. Wasser wird zur Reaktionslösung gegeben und die Mischung für weitere 30 min gerührt. Die Mischung wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Phosphonat wird ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

Das Phosphonat wird in Pyridin/Wasser (10:1) gelöst, Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und die Mischung 3 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird mit  $^{31}\text{P}$ -NMR verfolgt. Ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. (30 mL) wird zugegeben und die Mischung mit  $\text{EtOAc}$  (3 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit 5 M wäss.  $\text{HCl}$  (ca. 120 mL) gewaschen und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit  $\text{EtOAc}$  (2 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

#### 6.3.1.2 Allgemeine Vorschrift F: Aerobe Phosphatierung

Zu einer Lösung des Alkens (3.00 mmol, 3.00 Äq.) in 1,2-Dichloroethan (10 mL), werden der Phosphorsäurediester (1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (114 mg, 800  $\mu\text{mol}$ , 0.80 Äq.), 4 Å Molekularsieb (30 mg), Diphenyldiselenid (31.2 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) und TAPT (**101**) (48.6 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) zugegeben. Eine Sauerstoff-Atmosphäre (1 atm, Ballon) wird hergestellt und die Mischung bestrahlt (blaue LED,  $\lambda = 465 \text{ nm}$ , 7500 lx). Die Mischung wird stark mit einem Kreuzrührfisch (750 rpm) bei 45 °C gerührt bis die vollständige Umsetzung (4-16 h) im  $^{31}\text{P}$ -NMR sichtbar ist (Abbildung 10). Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  (1:1) aufgenommen. Die wässrige Phase wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ) aufgereinigt.

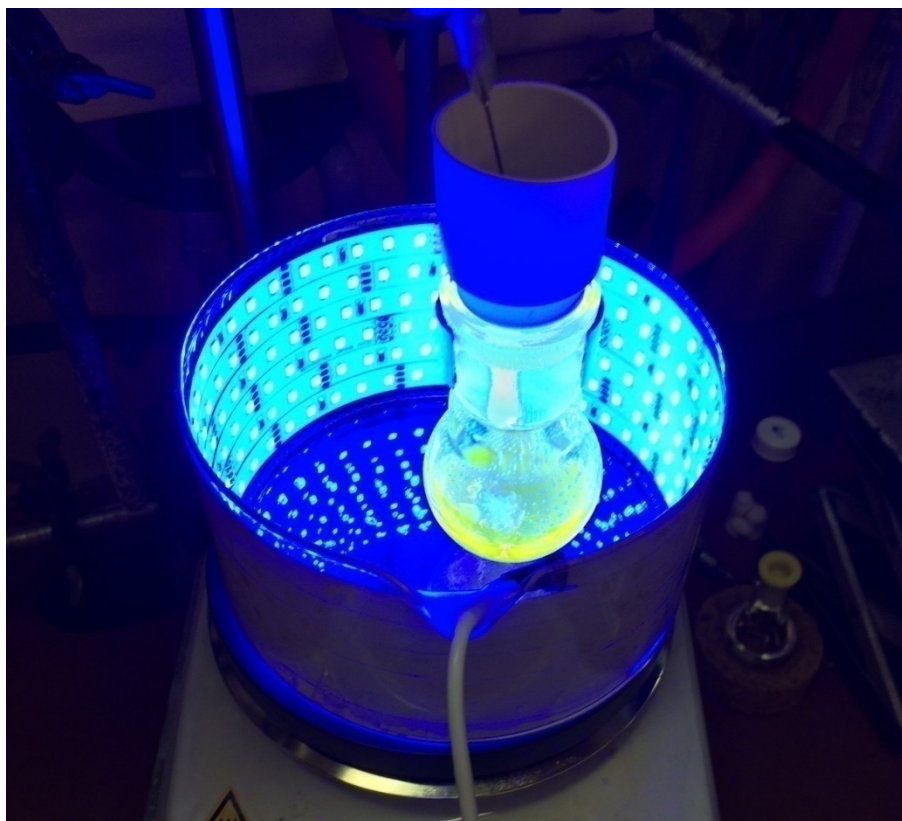


Abbildung 10: Experimenteller Aufbau der aeroben Phosphatierung

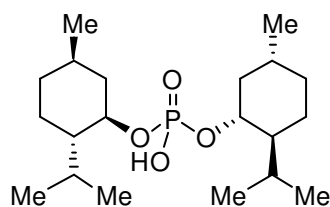
### 6.3.1.3 Allgemeine Vorschrift G: Cuprat Substitutionen

(*E*)-5-Decene (420 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) wurde nach der Allgemeine Vorschrift F mit Dibutylphosphat (210 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu$ mol, 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.), TAPT (49 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) phosphatiert. Zusätzliches TAPT (25 mg, 50.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurde nach 4 h zugesetzt und die Reaktion eine weitere Stunde gerührt.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand unter Argonatmosphäre in trockenem THF (5 mL) aufgenommen. Die Mischung wurde mit Hilfe einer Kanüle unter Schutzgas vom entstandenen Feststoff abgetrennt, und auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Das entsprechende Cuprat (siehe individuelle Vorschrift) wird zugegeben, auf RT erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (25 mL) wird zugegeben, die Mischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) liefert das Produkt. Da nicht trennbare Isomere erhalten wurden, wurden die Produktverhältnisse mittels Gaschromatographie (Varian Capillary Column CP-Sil CB for Amines, 30 m, 0.25 mm Durchmesser, 0.25  $\mu$ m Ummantelung) bestimmt.

## 6.3.2 Synthese der Dialkylphosphate

### 6.3.2.1 Di(-)-menthylhydrogenphosphat (163a)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), (-)-Menthol (3.91 g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.)

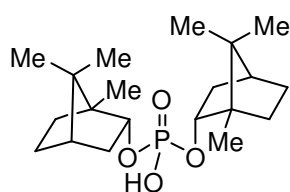
Phosponat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2954, 2927, 2870, 1457, 1257, 987, 961 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 686.9 \text{ Hz}$ , 1H), 4.19 (m, 2H), 2.14 (m, 2H), 2.02 (septd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0, 2.7 \text{ Hz}$ , 1H), 2.09 (septd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0, 2.7 \text{ Hz}$ , 1H), 1.67 – 1.58 (m, 4H), 1.41 (m, 2H), 1.36 – 1.27 (m, 2H), 1.19 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H), 1.14 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 12.2 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 1H), 1.04 – 0.92 (m, 2H), 0.91 – 0.85 (m, 12H), 0.85 – 0.80 (m, 2H), 0.77 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0, ^4J_{\text{HH}} = 2.1 \text{ Hz}$ , 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 77.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.6 \text{ Hz}$ ), 77.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.5 \text{ Hz}$ ), 48.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.8 \text{ Hz}$ ), 48.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.4 \text{ Hz}$ ), 43.3, 42.8 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 1.4 \text{ Hz}$ ), 33.9, 33.9, 31.5, 31.5, 25.8, 25.5, 22.8, 22.8, 21.9, 21.8, 20.9, 20.8, 15.6, 15.6;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 5.43 (dt,  $^1J_{\text{HP}} = 687.0$ ;  $^3J_{\text{HP}} = 8.7 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_3\text{P} [\text{M}+\text{H}]^+$ : 359.2710; gefunden: 359.2714.

Umkristallisation aus Hexan lieferte das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.06 g, 4.27 mmol, 43%)

**Smp.:** 102 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2953, 2923, 2867, 1456, 1388, 1370, 1216, 1011, 1000, 976, 897 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.54 (s<sub>br</sub>, 1H), 4.08 (tdd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7, 4.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 2H), 2.25 (dtd,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 4.6, 4.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$ , 2H), 2.18 (septd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1, ^4J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}$ , 2H), 1.70 – 1.60 (m, 4H), 1.47 – 1.34 (m, 2H), 1.33 (ddt,  $^2J_{\text{HH}} = 13.7 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7, 3.1 \text{ Hz}$ , 4H), 1.15 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 12.2, 10.9 \text{ Hz}$ , 4H), 1.04 – 0.94 (m, 2H), 0.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$ , 6H), 0.90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$ , 4H), 0.88 – 0.82 (m, 2H), 0.80 (d,  $J = 6.9 \text{ Hz}$ , 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 78.9 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.6 \text{ Hz}$ ), 48.5, 48.5, 42.4 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 0.9 \text{ Hz}$ ), 34.1, 31.6, 25.4, 22.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.3 \text{ Hz}$ ), 22.0, 21.0, 15.7;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.59 (t,  $^3J_{\text{HP}} = 7.4 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für: 375.2659  $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{P} [\text{M} + \text{H}]^+$ : gefunden: 375.2653. **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -87^\circ$  (c = 1.01, EtOH)

### 6.3.2.2 Di(-)-borneylhydrogenphosphat (163b)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (680  $\mu\text{L}$ , 1.07 g, 7.80 mmol, 1.00 Äq.), (-)-Borneol (3.00 g, 19.4 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.04 g, 16.8 mmol, 2.16 Äq.), Iod (6.00 g, 23.0 mmol, 3.00 Äq.)

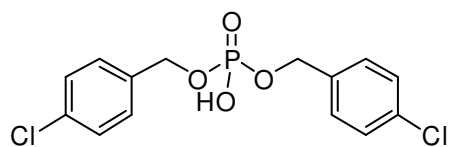
Phosphonat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2981, 2951, 2879, 2365, 1454, 1258, 1112, 1038, 966  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (d,  $^1J_{\text{HP}}$  = 690.2 Hz, 1H), 4.68 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.9, 3.3, 1.7 Hz, 2H), 2.42 – 2.27 (m, 2H), 2.05 – 1.88 (m, 2H), 1.85 – 1.54 (m, 4H), 1.39 – 1.22 (m, 6H), 0.93 – 0.88 (m, 18H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 82.4 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.5 Hz), 82.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.5 Hz), 49.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.4 Hz), 49.7 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 1.9 Hz), 47.7, 47.7, 45.0, 45.0, 37.4 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.1 Hz), 37.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.4 Hz), 28.1, 28.1, 26.6, 26.5, 20.0, 18.8, 13.4, 13.4;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.88 (dt,  $^1J_{\text{HP}}$  = 690.2 Hz,  $^2J_{\text{HP}}$  = 8.9 Hz); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_3\text{P}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 355.2397; gefunden: 355.2392.

Der entstandene braune Feststoff wurde in Aceton (5 mL) suspendiert und filtriert, um das Titelprodukt als weißen Feststoff (2.04 g, 5.51 mmol, 71%) zu erhalten.

**Smp.:** 224  $^{\circ}\text{C}$ ; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2981, 2951, 2877, 1454, 1233, 1024, 1000, 964  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.89 ( $s_{\text{br}}$ , 1H), 4.50 (dddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.8, 3.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.0 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 6.7 Hz, 2H), 2.28 (dddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.2, 9.8, 4.6, 3.2 Hz, 2H), 1.96 (ddd,  $^2J_{\text{HH}}$  = 12.5 Hz,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.8, 4.6 Hz, 2H), 1.77 – 1.68 (m, 2H), 1.66 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 4.5 Hz, 2H), 1.36 – 1.19 (m, 6H), 0.90 (s, 6H), 0.87 (s, 6H), 0.86 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 83.9 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 6.3 Hz), 49.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.5 Hz), 47.6, 44.8, 36.9 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.8 Hz), 27.9, 26.4, 19.9, 18.8, 13.2;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 2.22 (t,  $^2J_{\text{HP}}$  = 6.5 Hz); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{P}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 371.2346; gefunden: 371.2335. **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -26^{\circ}$  ( $c = 1.01$ , EtOH)

### 6.3.2.3 Bis(4-chlorobenzyl)hydrogenphosphat (163c)

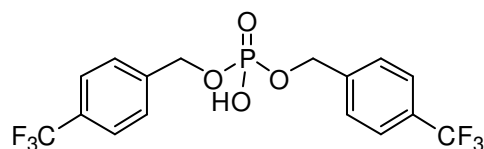


Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), 4-Chlorbenzylalkohol (g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.). Die Aufarbeitung lieferte die Titelverbindung als farblosen Feststoff (1.21 g, 3.49 mmol, 35%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2975, 2897, 1599, 1493, 1409, 1372, 1217, 1091, 1008, 801, 717, 632, 540, 404  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.29 (s, 1H), 7.32 – 7.28 (m, 4H), 7.25 –

7.19 (m, 4H), 4.95 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 8.1$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 134.5, 133.9 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.3$  Hz), 129.2, 128.8, 68.5 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.4$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.46 (p,  $^3J_{\text{HP}} = 8.2$  Hz); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{PCl}_2\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 368.9821; gefunden: 368.9810.

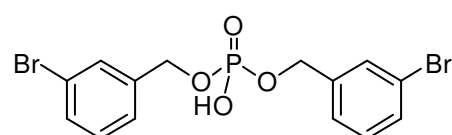
### 6.3.2.4 Bis(4-(trifluoromethyl)benzyl)hydrogenphosphat (163d)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), 4-Trifluormethylbenzylalkohol (4.40 g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.). Die Aufarbeitung lieferte das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.59 g, 3.83 mmol, 38%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1421, 1325, 1164, 1109, 1066, 1032, 1014, 896, 846, 821, 732$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.90 (s, 1H), 7.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 4H), 7.38 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 4H), 5.04 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 8.0$  Hz, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 139.27 (q,  $^4J_{\text{CF}} = 1.6$  Hz), 139.22 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 1.5$  Hz), 130.75 (q,  $^2J_{\text{CF}} = 32.6$  Hz), 127.58, 125.54 (q,  $^3J_{\text{CF}} = 3.8$  Hz), 123.81 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 272.2$  Hz), 68.26 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.2$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.13 (p,  $^3J_{\text{HP}} = 8.0$  Hz);  $^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = -62.74; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{O}_4\text{P}$   $[\text{M-H}]^-$ : 413.0383, gefunden: 413.0390.

### 6.3.2.5 Bis(3-bromobenzyl)hydrogenphosphat (163e)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (632  $\mu\text{L}$ , 993 mg, 7.23 mmol, 1.00 Äq.), (3-Bromophenyl)-methanol (2.84 g, 15.2 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (1.89 g, 15.6 mmol, 2.16 Äq.). Säulenchromatographie lieferte das Phosphonat (444 mg, 1.06 mmol, 14%) als farbloses Öl. Iod (1.07 g, 4.23 mmol, 3.00 Äq.).

Phosphonat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1572, 1475, 1430, 1256, 1211, 1071, 959, 856, 774, 690, 669, 543$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.52 – 7.42 (m, 4H), 7.30 – 7.18 (m, 4H), 6.95 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 712.3$  Hz, 1H), 5.08 – 5.01 (m, 2H), 5.01 – 4.94 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 137.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1$  Hz), 131.8, 130.8, 130.3, 126.3, 122.7, 66.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7$  Hz);  $^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.79 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{PBr}_2$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 418.9042; gefunden: 418.9023.

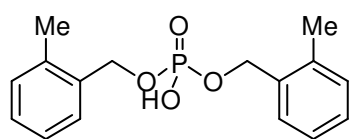


## Experimenteller Teil

Umkristallisation aus EtOAc lieferte Verbindung **2e** als farblosen Feststoff (383 mg, 878  $\mu\text{mol}$ , 12%)

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2955, 2925, 1573, 1474, 1432, 1375, 1255, 1211, 1069, 1038, 960, 856, 776, 687, 670 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.47 – 7.39 (m, 4H), 7.24 – 7.14 (m, 4H), 5.76 (s, 1H), 4.95 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 7.9 \text{ Hz}$ , 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 137.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.6 \text{ Hz}$ ), 131.6, 130.6, 130.2, 126.2, 122.6, 68.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.3 \text{ Hz}$ );  **$^{31}\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR** (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.28 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2\text{P}$  [M - H]: 432.8845; gefunden: 432.8824.

### 6.3.2.6 Bis(2-methylbenzyl)hydrogenphosphat (163f)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), o-Tolylmethanol (3.05 g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.)

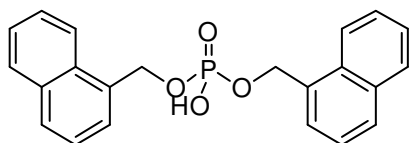
Phosphonat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959, 2995, 1493, 1463, 1256, 979, 953, 743, 395 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$ , 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.20 – 7.14 (m, 4H), 6.90 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 705.5 \text{ Hz}$ , 1H), 5.08 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9 \text{ Hz}$ ,  $^1J_{\text{HP}} = 9.4 \text{ Hz}$ , 2H), 5.01 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 8.5 \text{ Hz}$ , 2H), 2.32 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 136.9, 133.6 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.3 \text{ Hz}$ ), 130.5, 129.0 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5.9 \text{ Hz}$ ), 126.1, 65.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.8 \text{ Hz}$ ), 18.7;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.76 (dq,  $^1J_{\text{HP}} = 705.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 9.4, 8.5 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{P}$  [M + H] $^+$ : 291.1145; gefunden: 291.1146.

Umkristallisation aus EtOAc lieferte Verbindung **2e** als farblosen Feststoff (983 mg, 3.53 mmol, 35%)

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 1463, 1222, 1000, 890, 742, 614, 494, 434 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 10.75 (s, 1H), 7.30 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8, 1.6 \text{ Hz}$ , 1H), 7.26 – 7.19 (m, 1H), 7.19 – 7.12 (m, 2H), 5.02 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 6.9 \text{ Hz}$ , 2H), 2.31 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 136.8, 133.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.7 \text{ Hz}$ ), 130.3, 128.9, 128.7, 126.0, 67.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.4 \text{ Hz}$ ), 18.7;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (121 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 0.62 (quint,  $^3J_{\text{HP}} = 6.9 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{P}$  [M + H] $^+$ : 307.1094; gefunden: 307.1083.

### 6.3.2.7 Bis(naphthalin-1-ylmethyl)hydrogenphosphat (163g)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), Naphthalin-1-ylmethanol (3.95 g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.)

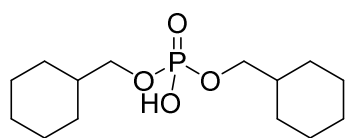
Phosphonat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3048, 1599, 1512, 1255, 975, 947, 792, 774 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.97 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.4 \text{ Hz}$ ,  $^5J_{\text{HH}} = 0.8 \text{ Hz}$ , 1H), 7.90 – 7.83 (m, 6H), 7.54 – 7.50 (m, 4H), 7.46 – 7.43 (m, 2H), 7.39 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1, 7.0 \text{ Hz}$ , 1H), 6.93 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 712 \text{ Hz}$ , 1H), 5.50 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9, ^3J_{\text{HP}} = 9.8 \text{ Hz}$ , 2H), 5.41 (dd,  $^2J_{\text{HH}} = 11.9, ^3J_{\text{HP}} = 8.9 \text{ Hz}$ , 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 133.6, 131.2, 131.0 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.1 \text{ Hz}$ ), 129.8, 128.7, 127.4, 126.8, 126.1, 125.2, 123.4, 65.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.8 \text{ Hz}$ );  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm) = 7.80 (dtt,  $^1J_{\text{HP}} = 712 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 8.9, 9.8 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{PNa} [\text{M} + \text{Na}]^+$ : 385.0964; gefunden: 385.0966.

Umkristallisation aus EtOAc lieferte Verbindung **2e** als farblosen Feststoff (725 mg, 1.92 mmol, 19%)

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3048, 1511, 1256, 1233, 1102, 1083, 1071, 999, 869, 792, 770, 728, 544, 490 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.12 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4, ^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , 2H), 7.95 – 7.89 (m, 2H), 7.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3 \text{ Hz}$ , 2H), 7.54 – 7.42 (m, 8H), 5.14 (d,  $^3J_{\text{HP}} = 5.7 \text{ Hz}$ , 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 135.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 8.0 \text{ Hz}$ ), 133.1, 131.1, 128.2, 127.7, 125.9, 125.6, 125.5, 125.3, 124.2, 64.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.1 \text{ Hz}$ );  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ )  $\delta$  (ppm) = -0.58 (quint,  $^3J_{\text{HP}} = 5.7 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{P} [\text{M} - \text{H}]^-$ : 377.0948; gefunden: 377.0941.

### 6.3.2.8 Bis(cyclohexylmethyl)hydrogenphosphat (163h)



Nach der allgemeinen Vorschrift E: Phosphortrichlorid (873  $\mu\text{L}$ , 1.37 g, 10.0 mmol, 1.00 Äq.), Cyclohexylmethanol (2.85 g, 2.50 mmol, 2.50 Äq.), Dimethylanilin (2.62 g, 21.6 mmol, 2.16 Äq.), Iod (7.62 g, 30.0 mmol, 3.00 Äq.). Phosphonat:

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2924, 2852, 1450, 1259, 1037, 976, 955 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.77 (d,  $^1J_{\text{HP}} = 692.0 \text{ Hz}$ , 1H), 3.89 – 3.79 (m, 4H), 1.79 – 1.57 (m, 12H), 1.32 – 1.07 (m, 6H), 1.03 – 0.87 (m, 4H).;  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 70.7 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.3 \text{ Hz}$ ), 38.4 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 6.2 \text{ Hz}$ ), 29.2, 26.3, 25.5;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) =

## Experimenteller Teil

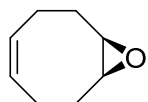
8.27 (dq,  $^1J_{\text{HP}} = 692.0, 8.1 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{P} [\text{M} + \text{H}]^+$ : 275.1771; gefunden: 275.1777.

Die Aufarbeitung lieferte die Titelverbindung als braunes Öl (1.42 g, 4.89 mmol, 49%):

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2922, 2852, 1449, 1231, 1110, 1015, 515 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) =  $\delta$  7.82 (s, 1H), 3.79 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 6.4 \text{ Hz}$ , 4H), 1.79 – 1.59 (m, 12H), 1.30 – 1.07 (m, 6H), 1.02 – 0.86 (m, 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 72.6 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 6.1 \text{ Hz}$ ), 38.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 7.2 \text{ Hz}$ ), 29.2, 26.3, 25.6;  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.37 (quint,  $^3J_{\text{HP}} = 6.3 \text{ Hz}$ ); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{P} [\text{M} + \text{H}]^+$ : 291.1720; gefunden: 291.1719.

### 6.3.3 Synthese der Alkensubstrate

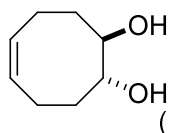
#### 6.3.3.1 (*Z*)-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-ene (165a)



Cycloocta-1,5-dien (10.8 g, 100 mmol, 1.00 Äq.) wird auf 0 °C (Eisbad) gekühlt und *m*-CPBA (55% Reinheit, 13.9 g, 80.5 mmol, 0.81 Äq.) in  $\text{CHCl}_3$  (225 mL) über 2 h zugetropft. Die Reaktion wird für weitere 12 h gerührt und mit ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. beendet (150 mL). Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (150 mL) und ges. wäss.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (150 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Vakuumdestillation lieferte das Titelprodukt als farblose Flüssigkeit (5.74 g, 45.9 mmol, 46%).

**Sdp.:** 72 °C (15 mbar); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3004, 2954, 2909, 2837, 1486, 1446, 1040, 935, 863, 745, 697, 460, 404 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.66 – 5.49 (m, 2 H), 3.11 – 2.96 (m, 2 H), 2.52 – 2.32 (m, 2 H), 2.26 – 1.91 (m, 6 H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 128.7, 56.7, 28.2, 23.7; **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O} [\text{M} + \text{H}]^+$ : 125.0961, gefunden: 125.0962.

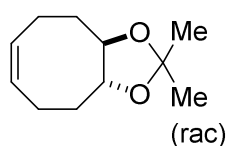
#### 6.3.3.2 (*anti,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-165b)



(*Z*)-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-en (165a) (4.00 g, 32.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in Wasser (64 mL) suspendiert und es werden 2 Tropfen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter starkem Rühren zugegeben. Die Mischung wird 48 h bei RT gerührt und Diethylether (70 mL) und ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (70 mL) zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit ges. wäss.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (30 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt als farblosen Öl (4.07 g, 28.6 mmol, 90%).

**DC:**  $R_f$  (Pentan/EtOAc, 1:1 (v/v)) = 0.44; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3383, 3362, 3015, 2927, 1468, 1431, 1275, 1203, 1042, 995, 977, 948, 733, 720  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.71 – 5.48 (m, 2 H), 3.78 – 3.59 (m, 2 H), 2.75 (s, 2 H), 2.48 – 2.24 (m, 2 H), 2.22 – 2.03 (m, 4 H), 1.69 – 1.49 (m, 2 H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 129.0, 73.9, 33.5, 22.8; **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 165.0886; gefunden: 165.0889.

### 6.3.3.3 (*anti,Z*)-2,2-Dimethyl-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]dioxolon (165c)

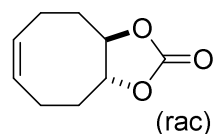


*trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (710 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wird in Dimethoxypropan (5 mL, 4.24 g, 41.0 mmol, 8.00 Äq.) gelöst, mit einem Tropfen *konz.* Salzsäure versetzt und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg.

(10 mL) zugegeben, die Mischung mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 12 mL) extrahiert und die vereinten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck (max. 100 mbar) lieferte das Titelprodukt als farblose Flüssigkeit (843 mg, 4.63 mmol, 93%).

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.75; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3018, 2984, 2934, 2864, 1466, 1369, 1255, 1211, 1170, 1056, 886, 732  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.74 – 5.58 (m, 2H), 4.01 – 3.84 (m, 2H), 2.35 – 2.03 (m, 6H), 1.58 – 1.39 (m, 2H), 1.37 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 129.5, 107.3, 80.9, 31.7, 26.1, 22.0; **HR-MS** (EI): berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$   $[\text{M}]^+$ : 182.1307; gefunden: 182.1304.

### 6.3.3.4 (*anti,Z*)-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]dioxol-2-on (165d)

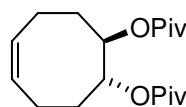


*trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (710 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wird in DCM (10 mL) gelöst und Triphosgen (1.63 g, 5.50 mmol, 2.20 Äq.) zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Triethylamin (1.52 mL, 1.11 g, 11.0 mmol, 2.20 Äq.) langsam

zutropft und die Mischung 16 h bei RT gerührt. Dann wird 1 M HCl (20 mL) zugegeben und die Mischung mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 20 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt als bräunlichen Feststoff (832 mg, 4.95 mmol, 99%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3022, 2944, 2871, 1800, 1454, 1346, 1059, 775, 737, 725  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.79 – 5.55 (m, 2H), 4.63 – 4.34 (m, 2H), 2.46 – 2.09 (m, 6H), 1.87 – 1.54 (m, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 154.3, 129.3, 82.4, 30.0, 20.6; **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_3$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 169.0859; gefunden: 169.0861.

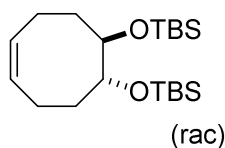
### 6.3.3.5 (*anti,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diyl bis(2,2-dimethylpropansäureester) (165e)



*trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (710 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) und DMAP (1.56 g, 10.0 mmol, 2.00 Äq.) werden in DCM (20 mL) gelöst und Pivalylchlorid (1.34 mL, 1.32 g, 11.0 mmol, 2.20 Äq.) über 15 min bei RT zugetropft. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt und anschließend ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (20 mL) unter starkem Rühren zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit 1 M wäss. HCl (20 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (20 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pentane/EtOAc) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (1.38 g, 4.45 mmol, 89%).

**DC:**  $R_f$  (Pentan/EtOAc, 3:1 (v/v)) = 0.71; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2971, 2935, 2872, 1726, 1480, 1281, 1167, 1147, 1037 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.70 – 5.56 (m, 2 H), 5.31 – 5.18 (m, 2 H), 2.56 – 2.39 (m, 2 H), 2.29 – 2.02 (m, 4 H), 1.88 – 1.70 (m, 2 H), 1.15 (s, 18 H); **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 177.4, 128.6, 73.6, 38.7, 29.3, 27.1, 23.3; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>31</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>: 328.2482; gefunden: 328.2492.

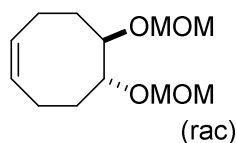
### 6.3.3.6 (*anti,Z*)-5,6-Bis((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)cyclooct-1-en (165f)



Unter Argonatmosphäre werden *trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (710 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) und Imidazol (1.02 g, 15.0 mmol, 3.00 Äq.) in trockenem DMF (20 mL) gelöst und *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (1.02 g, 15.0 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei RT gerührt und dann ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (20 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit einem Gemisch aus Wasser/Et<sub>2</sub>O (1:1, 50 mL) verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 40 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (40 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographie (30:1 Pent:EtOAc) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (1.77 g, 4.77 mmol, 95%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2928, 2857, 1471, 1361, 1252, 1099, 1070, 974, 829, 771, 692, 668 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.68 – 5.50 (m, 2H), 3.97 – 3.85 (m, 2H), 2.44 – 2.22 (m, 2H), 2.18 – 2.06 (m, 2H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.63 (dddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 14.2, 7.9, 5.8, 3.7 Hz, 2H), 0.89 (s, 18H), 0.04 (s, 6H), 0.02 (s, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 129.8, 73.9, 33.2, 25.9, 22.1, 18.1, -4.6, -4.8; **<sup>29</sup>Si-NMR** (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 16.74 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 393.2616; gefunden: 393.2611.

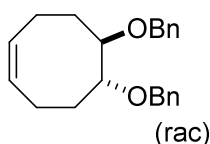
### 6.3.3.7 (*anti,Z*)-5,6-Bis(methoxymethoxy)cyclooct-1-en (165g)



*trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (710 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) wird in DCM (10 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit Diisopropylethylamin (7.00 mL, 5.17 g, 40.0 mmol, 8.00 Äq.) und (Chlormethyl)methylether (1.14 mL, 1.21 g, 15 mmol, 3.00 Äq.) versetzt. Die Mischung wird 20 h bei RT gerührt, anschließend mit Wasser (30 mL) und ges. wäss. KHSO<sub>4</sub>-Lsg (30 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Titelprodukt als farbloses Öl (1.04 g, 4.47 mmol, 90%).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2985, 2933, 2886, 1468, 1440, 1399, 1148, 1099, 1028, 916, 720 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.64 – 5.51 (m, 2H), 4.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H), 4.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 2H), 3.83 – 3.75 (m, 2H), 3.37 (s, 6H), 2.54 – 2.37 (m, 2H), 2.21 – 2.04 (m, 4H), 1.82 – 1.66 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 128.8, 96.8, 79.9, 55.4, 30.8, 23.4; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 253.1410; gefunden: 253.1415.

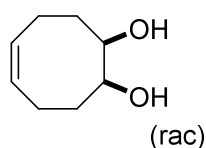
### 6.3.3.8 (*anti,Z*)-5,6-Bis(benzyloxy)cyclooct-1-en (165h)



Unter Argonatmosphäre wird *trans*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-**165b**) (468 mg, 3.29 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DMF (15 mL) vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 316 mg, 7.90 mmol, 2.40 Äq.) versetzt. Anschließend wird Benzylbromid (1.35 g, 7.90 mmol, 2.40 Äq.) bei 0 °C zugegeben, die Mischung 72 h bei RT gerührt und anschließend Wasser (20 mL) zugegeben. Das Gemisch wird mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen erneut mit Wasser (30 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 30:1 Pent/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (641 mg, 2.00 mmol, 61%).

**DC**:  $R_f$ (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.24; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3028, 2928, 2863, 1496, 1454, 1098, 1071, 1028, 734, 697 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.46 – 7.18 (m, 10H), 5.68 – 5.45 (m, 2H), 4.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.6 Hz, 2H), 4.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11.7 Hz, 2H), 3.71 (ddt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.9, 3.0, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.5 Hz, 2H), 2.64 – 2.35 (m, 2H), 2.26 – 2.04 (m, 4H), 1.87 – 1.66 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 139.3, 128.9, 128.1, 127.6, 127.2, 82.4, 72.9, 30.1, 23.5; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 345.1825; gefunden: 345.1825.

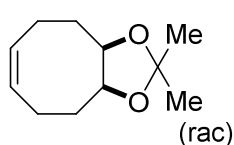
### 6.3.3.9 (*syn,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diol (173)



1,5-Cyclooctadien (12.3 mL, 10.8 g, 100 mmol, 2.00 Äq.) wird in Ethanol (200 mL) gelöst und Kaliumpermanganat (7.90 g, 50.0 mmol, 1.00 Äq.) und Magnesiumsulfat (5.00 g) in Wasser (125 mL) bei 0 °C (Innenthermometer!) zugetropft, ohne dass die Temperatur 5 °C überschreitet. Die Mischung wird 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend filtriert. Die Mischung wird auf ca. 125 ml konzentriert, mit Natriumchlorid gesättigt, mit Chloroform (4 x 50 mL) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Umkristallisation aus Hexan liefert das Produkt als farblosen Feststoff (818 mg, 5.75 mmol, 12%)

**DC:**  $R_f(1:1 \text{ Pent/EtOAc (v/v)}) = 0.25$ ; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3294, 3266, 2953, 2913, 1470, 1431, 1333, 1302, 1282, 1117, 1039, 1029, 991, 896, 877, 733, 416 \text{ cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.76 – 5.60 (m, 2H), 4.00 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8, 5.2 \text{ Hz}$ , 2H), 2.62 – 2.42 (m, 2H), 2.16 – 1.96 (m, 2H), 1.91 (s, 2H), 1.87 – 1.74 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 129.9, 75.0, 31.9, 22.9; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 165.0886; gefunden: 165.0887.

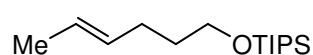
### 6.3.3.10 (*syn,Z*)-2,2-Dimethyl-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]-dioxol (165i)



*syn*-Cyclooct-5-ene-1,2-diol (173) (244 mg, 1.72 mmol, 1.00 Äq.) wird in Dimethoxypropan (1.69 mL, 1.43 g, 13.7 mmol, 8.00 Äq.) gelöst mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 4 h bei RT gerührt. Anschließend wird ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (5 mL) zugegeben, die Mischung mit Et<sub>2</sub>O (3 x 5 mL) extrahiert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (min. 100 mbar) entfernt. Das Titelprodukt wurde als farblose Flüssigkeit (295 mg, 1.62 mmol, 94%) erhalten.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3355, 2986, 1713, 1458, 1370, 1246, 1218, 1168, 1053, 868, 720, 509 \text{ cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.70 – 5.49 (m, 2H), 4.30 – 4.17 (m, 2H), 2.59 – 2.43 (m, 2H), 2.23 – 1.97 (m, 4H), 1.97 – 1.83 (m, 2H), 1.44 (q,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 3H), 1.31 (q,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7 \text{ Hz}$ , 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 129.0, 106.2, 78.4, 28.6, 28.4, 25.8, 23.7; **HR-MS** (EI): Verbindung ist unter massenspektrometrischen Bedingungen nicht stabil.

### 6.3.3.11 (*E*)-(Hex-4-en-1-yloxy)triisopropylsilan (165h)

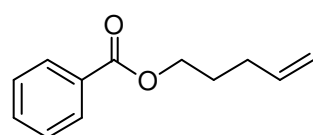


Unter Argonatmosphäre wird Hex-4-en-1-ol (584 µL, 501 mg, 5.00 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DMF (15 mL) gelöst, Imidazol (511 mg, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) und Triisopropylsilylchlorid (1.60 mL, 1.45 g, 7.50 mmol, 1.50 Äq.) zugetropft und die Mischung 16 h bei RT gerührt. Ges. wäss.

NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (20 mL) wird zugegeben und die Mischung mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser (2 x 20 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (20 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pent:EtOAc 10:1 (v/v)) liefert das Produkt als farbloses Öl (1.11 g, 4.33 mmol, 87%).

**DC:**  $R_f$  (Pentane/EtOAc, 10:1 (v/v)) = 0.60; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2942, 2892, 2866, 1463, 1383, 1104, 1069, 997, 882, 796, 725, 681, 656 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.51 – 5.35 (m, 2 H), 3.69 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.5 Hz, 2 H), 2.20 – 2.07 (m, 2 H), 1.65 – 1.55 (m, 5 H), 1.15 – 1.01 (m, 21 H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 130.2, 124.1, 62.9, 32.9, 23.2, 18.0, 12.7, 12.0; **<sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR** (79 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  12.13 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>OSi [M + H]<sup>+</sup>: 257.2295; gefunden: 257.2305.

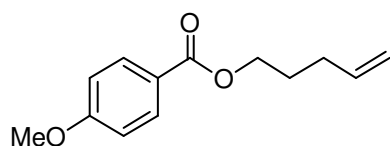
### 6.3.3.12 Pent-4-enbenzoesäureester (165i)



4-Pentenol (500 mg, 5.80 mmol, 1.00 Äq.), Benzoylchlorid (900 mg, 6.39 mmol, 1.10 Äq.) und DMAP (780 mg, 6.39 mmol, 1.10 Äq.), werden in DCM (20 mL) gelöst und 17 h bei RT gerührt. Ges. wäss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. (20 mL) und DCM (10 mL) werden zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit ges. wäss. NaCl-Lsg. (20 mL) und wäss. HCl-Lsg. (1 M, 20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit DCM (2 x 5 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pent/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (952 mg, 5.00 mmol, 86%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.40; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3074, 2955, 1717, 1640, 1603, 1451, 1312, 1271, 1173, 1114, 1069, 1027, 913, 995, 710 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.10 – 8.02 (m, 2H), 7.60 – 7.53 (m, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 5.86 (ddt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 17.0, 10.2, 6.6 Hz, 1H), 5.08 (dq, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.7 Hz, 1H), 5.02 (ddt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 10.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.9, 1.2 Hz, 1H), 4.34 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 6.6 Hz, 2H), 2.30 – 2.17 (m, 2H), 1.96 – 1.82 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 166.6, 137.5, 132.8, 130.4, 129.5, 128.3, 115.3, 64.3, 30.2, 27.9; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 213.0886; gefunden: 213.0894.

### 6.3.3.13 Pent-4-en-1-yl 4-methoxybenzoesäureester (165j)



4-Pentenol (500 mg, 5.80 mmol, 1.00 Äq.), 4-Methoxybenzoesäure (1.77 g, 11.6 mmol, 2.00 Äq.), *N,N*-DMAP (709 mg, 5.80 mmol, 1.00 Äq.) und DCC (2.40 g, 11.6 mmol, 2.00 Äq.) werden in Chloroform (40 mL)

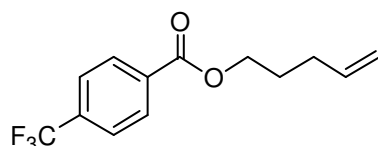


## Experimenteller Teil

gelöst und die Mischung 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird DCM (20 mL) zugegeben, die Mischung auf -10 °C gekühlt und kalt filtriert. Das Filtrat wird mit wäss. HCl-Lsg. (1 M, 40 mL), ges. wäss. NaCl-Lsg. (40 mL) und wäss. NaOH-Lsg. (1 M, 40 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (1.19 g, 5.40 mmol, 93%).

**DC:** *R<sub>f</sub>* (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.25; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2934, 2841, 1711, 1607, 1511, 1275, 1256, 1168, 1103, 1031, 848, 771 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.00 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, 2H), 6.92 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 9.0 Hz, 2H), 5.85 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 16.8, 10.2, 6.6 Hz, 1H), 5.10 – 5.04 (m, 1H), 5.01 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 10.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.9, 1.2 Hz, 1H), 4.31 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 2.26 – 2.17 (m, 2H), 1.93 – 1.81 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 166.3, 163.3, 137.5, 131.5, 122.9, 115.3, 113.6, 64.0, 55.4, 30.2, 28.0; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 243.0992; gefunden: 243.0994.

### 6.3.3.14 Pent-4-en-1-yl 4-(trifluoromethyl)benzoatesäurester (165k)

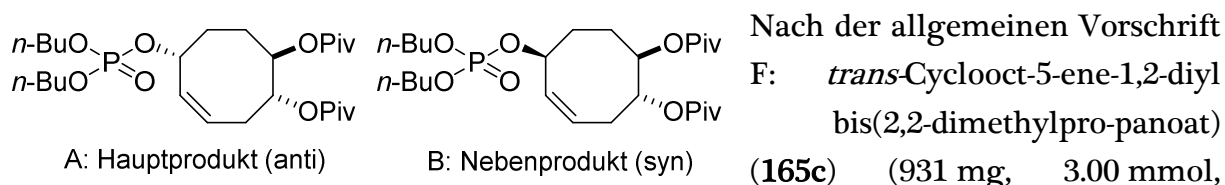


4-Pentanol (500 mg, 5.80 mmol, 1.00 Äq.), 4-Trifluormethylbenzoessäure (2.21 g, 11.6 mmol, 2.00 Äq.), DMAP (709 mg, 5.80 mmol, 1.00 Äq.) und DCC (2.40 g, 11.6 mmol, 2.00 Äq.) werden in Chloroform (40 mL) gelöst und die Mischung 48 h bei RT gerührt. Anschließend wird DCM (20 mL) zugegeben, die Mischung auf -10 °C gekühlt und kalt filtriert. Das Filtrat wird mit wäss. HCl-Lsg. (1 M, 40 mL), ges. wäss. NaCl-Lsg. (40 mL) und wäss. 1 M NaOH-Lsg. gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (1.49 g, 5.80 mmol, 99%).

**DC:** *R<sub>f</sub>* (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.55; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2958, 2927, 1725, 1412, 1325, 1274, 1168, 1130, 1067, 1018, 916, 863, 776, 704 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.21 – 8.12 (m, 2H), 7.71 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 0.7 Hz, 2H), 5.85 (ddt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 16.9, 10.1, 6.6 Hz, 1H), 5.18 – 4.91 (m, 2H), 4.37 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 2H), 2.35 – 2.10 (m, 2H), 2.00 – 1.80 (m, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 165.2, 137.2, 134.3 (q, <sup>2</sup>*J*<sub>CF</sub> = 32.4 Hz), 133.6, 130.9, 129.9, 126.0 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.6 Hz), 125.3 (q, <sup>3</sup>*J*<sub>CF</sub> = 3.7 Hz), 123.6 (q, <sup>1</sup>*J*<sub>CF</sub> = 272.4 Hz), 115.4, 65.0, 30.2, 27.9; **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -63.14; **HR-MS** (ESI/EI): Nicht ionisierbar

### 6.3.4 Synthese der Allylphosphate

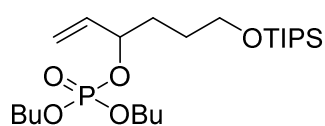
#### 6.3.4.1 *trans*-6-((Dibutoxyphosphoryl)oxy)cyclooct-4-ene-1,2-diyl bispivalylsäureester (164ea)



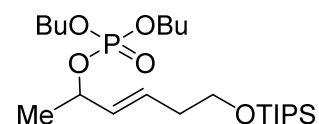
3.00 Äq.), Dibutylphosphat (210 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu$ mol, 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.), TAPT (101) (49 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) Zusätzliches TAPT (101) (25 mg, 50.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurde nach 4 h zugegeben Gesamte Reaktionszeit: 5 h. Eluieren mit DCM $\rightarrow$ DCM:EtOAc 20:1 (v/v), das Titelprodukt wurde als gelbliches Öl (358 mg, 690  $\mu$ mol, 69%) erhalten,  $^{31}$ P-NMR-Ausbeute 95% (1.8:1 *anti/syn*) mit Triphenylphosphan (131 mg, 500  $\mu$ mol, 0.50 Äq.) als Standard.

**DC:**  $R_f$  (DCM/EtOAc, 10:1 (v/v)) = 0.41; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2964, 2874, 1727, 1481, 1461, 1282, 1169, 1147, 1031  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Hauptprodukt (*anti*):  $\delta$  (ppm) = 5.80 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 11.0, 5.8 Hz, 1H), 5.58 (tdd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 10.9, 10.4, 6.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.8 Hz, 1H), 5.12 (m, 1H), 5.05 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.7, 3.8,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 1H), 4.89 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz, 1H), 2.48 (dddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.6, 10.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.2, 1.1 Hz, 1H), 2.32 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.6, 6.5, 3.9 Hz, 1H), 2.14 – 2.05 (m, 1H), 1.96-1.83 (m, 2H), 1.69-1.58 (m, 5H), 1.43-1.32 (m, 4H), 1.14 (s, 9H), 1.12 (s, 9H), 0.93-0.88 (m, 6H); Nebenprodukt (*syn*):  $\delta$  (ppm) = 5.76-5.66 (m, 2H), 5.12 (m, 1H), 4.86 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 9.0, 3.4 Hz, 1H), 4.82 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.5 Hz, 1H), 2.52 (m, 1H), 2.33 (m, 1H), 2.19 (tt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.0, 11.8, 4.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.6 Hz, 1H), 1.96-1.83 (m, 1H), 1.74 (ddt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.7, 9.0, 5.6,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.5 Hz, 1H), 1.69-1.58 (m, 4H), 1.53 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 15.3, 5.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.8 Hz, 1H), 1.43-1.32 (m, 4H), 1.13 (s, 9H), 1.11 (s, 9H), 0.93-0.88 (m, 6H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Hauptprodukt (*anti*):  $\delta$  (ppm) = 177.8, 177.3, 135.0 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz), 124.4, 76.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.4 Hz), 74.6, 34.0, 32.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.1 Hz), 32.2 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.6 Hz), 28.5, 28.0, 27.1, 27.0, 18.6 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.1 Hz), 13.6 Nebenprodukt (*syn*):  $\delta$  (ppm) = 177.4, 177.3, 132.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 3.9 Hz), 125.5, 75.4, 74.3 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.6 Hz), 73.2, 32.2 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 2.5 Hz), 31.3 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.0 Hz), 29.7, 28.0, 27.1, 18.7 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 1.4 Hz), 13.6;  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (208 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): Hauptprodukt (*anti*)  $\delta$  (ppm) = -1.48 (s), Nebenprodukt (*syn*)  $\delta$  (ppm) = -1.29 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{O}_8\text{P}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 519.3081; gefunden: 519.3080.

### 6.3.4.2 Bisbutyl(6-((triisopropylsilyl)oxy)hex-1-en-3-yl)phosphat/ (*E*)-Dibutyl(6-((triisopropylsilyl)oxy)hex-3-en-2-yl)phosphat (164ja)



terminales Produkt



internes Produkt

Nach der allgemeinen Vorschrift F: (*E*)-(Hex-4-en-1-yloxy)triisopropylsilan (**165h**) (770 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Dibutylphosphat (210 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu\text{mol}$ , 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.), TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) Zusätzlicher TAPT (**101**) (25 mg, 50.0  $\mu\text{mol}$ , 0.05 Äq.) wurde nach 4 h zugegeben. Gesamte Reaktionszeit 5 h. Eluieren mit DCM $\rightarrow$ DCM:EtOAc 20:1 (*v/v*), das Titelprodukt wurde als gelbliches Öl (68 mg, 146  $\mu\text{mol}$ , 15% *terminal*), (87 mg, 187  $\mu\text{mol}$ , 19%, *intern*) erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Ausbeute 71% (1:1 *terminal/intern*) mit Triphenylphosphan (131 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) als Standard.

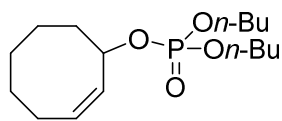
Terminales Doppelbindungsprodukt:

**DC:**  $R_f$  (20:1 DCM/EtOAc (*v/v*)) = 0.41; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 2866, 1464, 1264, 1103, 1063, 995, 919, 882, 681  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H}$ -NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 17.3, 10.4, 6.9 Hz, 1H), 5.31 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 17.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 5.20 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 10.4,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 4.77 (tquint,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.4 Hz,  $^3J_{\text{HP}}$  = 6.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.2 Hz, 1H), 4.07 – 3.96 (m, 4H), 3.70 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.2 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 0.8 Hz, 2H), 1.82 – 1.73 (m, 2H), 1.69 – 1.56 (m, 6H), 1.45 – 1.34 (m, 4H), 1.10 – 1.01 (m, 21H), 0.92 (m, 6H);  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 137.0 (d,  $J$  = 3.6 Hz), 117.1, 79.6 (d,  $J$  = 5.9 Hz), 67.3 (d,  $J$  = 1.5 Hz), 67.2 (d,  $J$  = 1.4 Hz), 62.8, 32.3 (d,  $J$  = 3.0 Hz), 32.3 (s), 32.2 (d,  $J$  = 1.8 Hz), 28.2, 18.7, 18.0, 13.6, 12.0;  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.43 (s);  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 12.39; **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{PSi}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 465.3160; gefunden: 465.3166.

Internes Doppelbindungsprodukt:

**DC:**  $R_f$  (DCM/EtOAc, 20:1 (*v/v*)) = 0.39; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2941, 2866, 1728, 1463, 1382, 1255, 1105, 996, 882, 680  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H}$ -NMR** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.81 (m, 1H), 5.64 (m, 1H), 4.52 – 4.42 (m, 2H), 4.03 (q,  $^3J_{\text{HP}}$  = 6.7 Hz, 4H), 3.68 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.3 Hz, 2H), 2.21 – 2.12 (m, 2H), 1.70 – 1.59 (m, 4H), 1.45 – 1.36 (m, 4H), 1.15 – 1.01 (m, 24H), 0.93 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.4 Hz, 6H);  **$^{13}\text{C}$ -NMR** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 136.1, 124.6 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.6 Hz), 68.1 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 5.6 Hz), 67.4, 62.6, 32.3, 32.2, 32.1, 28.5, 18.7, 18.0, 13.6, 12.0;  **$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (208 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.64 (s);  **$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 12.35; **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{50}\text{O}_5\text{P}$   $[\text{M} + \text{H}]^+$ : 465.3160; gefunden: 465.3152.

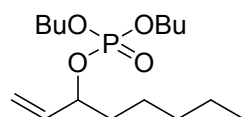
### 6.3.4.3 (Z)-Dibutylcyclooct-2-en-1-ylphosphat (164na)



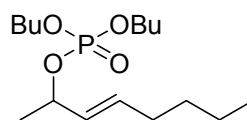
Nach der allgemeinen Vorschrift F: (*Z*)-Cyclooctene (330 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Dibutylphosphat (210 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu$ mol, 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.), TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) Zusätzlicher TAPT (**101**) (25 mg, 50.0  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) wurde nach 5 h zugegeben. Gesamte Reaktionszeit: 6 h. Eluting with DCM $\rightarrow$ DCM:EtOAc 20:1, gelbes Öl (111 mg, 349  $\mu$ mol, 35%),  $^1\text{H-NMR}$ -Ausbeute 79% mit Trimethoxybenzol (84.0 mg, 500  $\mu$ mol, 0.50 Äq.) als Standard.

**DC:**  $R_f = 0.21$  (DCM/EtOAc, 20:1); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959, 2931, 2872, 1459, 1279, 1020, 911, 753 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.70 – 5.61 (m, 1H), 5.58 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.9, 6.6 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 0.9 \text{ Hz}$ , 1H), 5.27 – 5.17 (m, 1H), 4.07 – 3.95 (m, 4H), 2.24 – 2.01 (m, 3H), 1.72 – 1.47 (m, 10H), 1.47 – 1.31 (m, 5H), 0.92 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4, ^4J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$ , 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 131.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.0 \text{ Hz}$ ), 129.5, 76.3 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.7 \text{ Hz}$ ), 67.3 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.1 \text{ Hz}$ ), 67.2 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.2 \text{ Hz}$ ), 36.9 (d,  $^4J_{\text{CP}} = 5.0 \text{ Hz}$ ), 32.5, 32.1, 28.8, 26.3, 25.7, 23.3, 18.7, 13.6;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.31. (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{PNa}$   $[\text{M} + \text{Na}]^+$ : 341.1852; gefunden: 341.1853.

### 6.3.4.4 Dibutyloct-1-en-3-ylphosphat / (*E*)-Dibutyloct-3-en-2-yl phosphat (164oa)



terminales Produkt



internes Produkt

Nach der allgemeinen Vorschrift F: (*Z*)-2-Octen (336 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Dibutylphosphat (210 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu$ mol, 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.), TAPT (**101**). (49 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) Gesamte Reaktionszeit: 2 h, Eluieren mit DCM $\rightarrow$ DCM:EtOAc 10:1, das Produkt wurde als gelbliches Öl (90.5 mg, 283  $\mu$ mol, 28%, terminales Produkt) erhalten,  $^1\text{H-NMR}$ -Ausbeute 24% (terminales Produkt), 18% (internes Produkt) mit Trimethoxybenzol (168.8 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) als Standard.

Terminales Doppelbindungsprodukt:

**DC:**  $R_f$  (DCM/EtOAc, 20:1 (v/v)) = 0.76; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2959, 2933, 2873, 1466, 1266, 987 \text{ cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.82 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 17.3, 10.4, 7.0 \text{ Hz}$ , 1H), 5.29 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 17.1 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2 \text{ Hz}$ , 1H), 5.19 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1 \text{ Hz}$ , 1H), 4.73 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HP}} = 6.8 \text{ Hz}$ , 1H), 4.06 – 3.96 (m, 4H), 1.77 – 1.55 (m, 6H), 1.45 – 1.22 (m, 9H), 0.92 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 3.7 \text{ Hz}$ , 6H), 0.90 – 0.85 (m, 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 137.1 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 3.7 \text{ Hz}$ ), 117.0, 79.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 5.9$

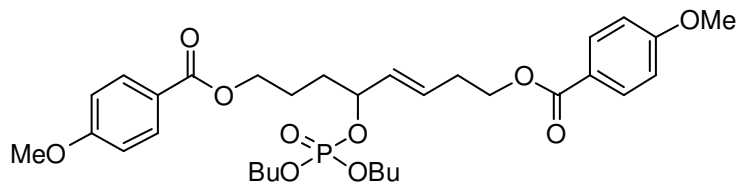
## Experimenteller Teil

Hz), 67.2 (dd,  $^2J_{CP} = 6.1$  Hz), 67.2 (dd,  $^2J_{CP} = 6.1$  Hz), 35.8 (d,  $^3J_{CP} = 5.8$  Hz), 32.28 (d,  $^4J_{CP} = 2.6$  Hz), 32.22 (d,  $^4J_{CP} = 2.6$  Hz), 31.5, 24.4, 22.5, 18.7 (d,  $^4J_{CP} = 1.4$  Hz), 14.0, 13.6;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (208 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.39. (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O}_4\text{PNa} [\text{M} + \text{Na}]^+$ : 343.2006; gefunden: 343.2009.

internes Doppelbindungsprodukt: Das interne Produkt konnte lediglich durch die folgenden charakteristischen  $^1\text{H}$ -NMR und  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR Signale, sowie  $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$ -HMBC bestimmt werden (siehe Spektren-Anhang und Diskussion Abschnitt 4.2.4.1).

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.70 (dtd,  $J = 15.4, 6.8, 1.0$  Hz, 1H), 5.48 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 15.4, 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 4.86 (sext,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 6.5$  Hz, 1H);  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.70 (dtd,  $J = 15.4, 6.8, 1.0$  Hz, 1H), 5.48 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 15.4, 7.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 4.86 (pent,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 1H).

### 6.3.4.5 (*E*)-5-((Dibutoxyphosphoryl)oxy)oct-3-ene-1,8-diyl-bis(4-methoxybenzesäureester) (164pa)

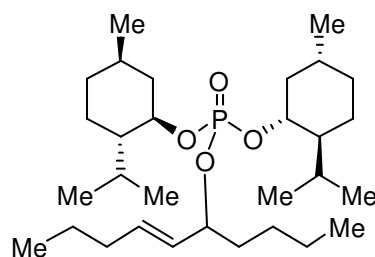


Nach der allgemeinen Vorschrift F: (*E*)-Oct-4-ene-1,8-diyl bis(4-methoxy-benzoesäureester) (1.24 g, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Dibutylphosphat (210 mg,

1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu\text{mol}$ , 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.), TAPT (101) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) Eluieren mit  $\text{DCM} \rightarrow \text{DCM}:\text{EtOAc}$  20:1 und  $\text{Pent}:\text{EtOAc}$  5:1, das Titelprodukt wurde als gelbliches Öl (365 mg, 589  $\mu\text{mol}$ , 53%) erhalten,  $^1\text{H}$ -NMR-Ausbeute 61% mit 1,3,5-Trimethoxybenzene (84 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) als Standard.

**DC:**  $R_f$  (20:1 Hex/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.05; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2960, 1711, 1606, 1511, 1317, 1274, 1256, 1168, 1103, 1027, 994, 848, 771$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 4H), 6.89 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9, 8.3$  Hz, 4H), 5.84 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 15.4, 7.1, 6.3$  Hz, 1H), 5.63 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 15.4, 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H), 4.80 (quint,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^3J_{\text{HP}} = 7.4$  Hz, 1H), 4.33 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 2H), 4.25 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 2H), 4.07 – 3.93 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.52 (qd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4, ^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 2H), 1.92 – 1.70 (m, 4H), 1.70 – 1.54 (m, 4H), 1.45 – 1.29 (m, 4H), 0.90 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.6$  Hz, 6H). ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 166.2, 163.4, 163.3, 131.5, 131.5, 131.4 (d,  $^3J_{CP} = 3.6$  Hz), 129.9, 122.8, 122.4, 113.6, 113.6, 78.8 (d,  $^2J_{CP} = 6.0$  Hz), 67.3 (d,  $^2J_{CP} = 5.8$  Hz), 66.2, 64.1, 63.4, 55.4, 55.4, 32.7 (d,  $^3J_{CP} = 6.1$  Hz), 32.3 (d,  $^4J_{CP} = 1.7$  Hz), 32.2 (d,  $^4J_{CP} = 1.8$  Hz), 31.7, 24.3, 18.7, 13.6;  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -1.42. (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{45}\text{O}_{10}\text{PNa} [\text{M} + \text{Na}]^+$ : 643.2643; gefunden: 643.2632.

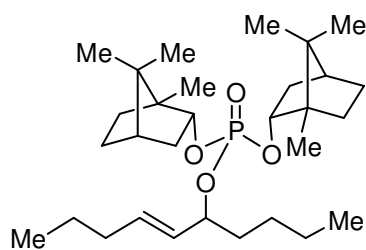
### 6.3.4.6 (*E*)-Dec-6-en-5-yl bis(-)-menthylphosphat (164aa)



Nach der allgemeinen Vorschrift F: 5-Decene (420 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Di(-)-menthylhydrogenphosphat (**163a**) (374 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu\text{mol}$ , 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.), TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.). Zusätzliches TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) wurde nach 3 h zugegeben. Gesamte Reaktionszeit 7 h. Eluieren mit Pentan/Diethylether 10:1  $\rightarrow$  5:1 (*v/v*) ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{NEt}_3$ ). Das erhaltene Öl wird in einer MeCN/Hexane Mischung (1:1, 10 mL) aufgenommen und das Produkt mit Hexan (2 x 5 mL) extrahiert. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das Titelprodukt als gelbliches Öl (226 mg, 441  $\mu\text{mol}$ , 44%). NMR-Ausbeute 58%, Triphenylphosphan (131 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) als Standard. Diastereomerenverhältnis: 1:1

**DC:**  $R_f$  (5:1 Pent/Et<sub>2</sub>O (*v/v*)) = 0.63; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2926, 2869, 1456, 1367, 1257, 1011, 993, 966, 897  $\text{cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.77 – 5.63 (m, 1H), 5.43 (m, 1H), 4.70 (quint, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HP}}$  = 6.7 Hz, 1H), 4.14 – 4.05 (m, 2H), 2.32 – 2.12 (m, 5H), 2.06 – 1.96 (m, 2H), 1.82 – 1.51 (m, 8H), 1.48 – 1.21 (m, 9H), 1.18 – 0.72 (m, 28H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 134.1, 133.9, 129.5 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz), 129.3 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz), 79.9 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.2 Hz), 79.8 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.2 Hz), 78.6 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.7 Hz), 78.5 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.6 Hz), 78.5, 78.4 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.7 Hz), 48.6, 48.5, 48.5, 48.5, 48.5, 42.8, 42.7, 36.0 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz), 36.0 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz), 34.2, 34.2, 34.1, 34.1, 31.9, 27.0, 25.3, 25.2, 22.8, 22.8, 22.7, 22.5, 22.5, 22.1, 22.0, 22.0, 21.0, 21.0, 21.0, 15.8, 15.8, 15.7, 15.7, 14.0, 13.7 (d,  $J$  = 1.6 Hz); **<sup>31</sup>P-NMR** (203 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = -2.46 (m); **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>57</sub>O<sub>4</sub>PNa [M + Na]<sup>+</sup>: 535.3887; gefunden: 535.3882.

### 6.3.4.7 (*E*)-Dec-6-en-5-yl-bis(-)-borneylphosphat (164ab)

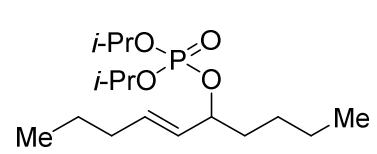


Nach der allgemeinen Vorschrift F: 5-Decene (420 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Di(-)-borneylhydrogenphosphat (**163b**) (370 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu\text{mol}$ , 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.), TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.). Zusätzliches TAPT (**101**) (49 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) wurde nach 3 h zugegeben. Gesamte Reaktionszeit 7 h. Eluieren mit Pentan/Diethylether 10:1  $\rightarrow$  5:1 ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{NEt}_3$ ). Das Titelprodukt wurde als gelbliches Öl (242 mg, 476  $\mu\text{mol}$ , 48%) erhalten. NMR-Ausbeute 61% mit Trimethoxybenzol (84.1 mg, 500  $\mu\text{mol}$ , 0.50 Äq.) als Standard. Diastereomerenverhältnis: 1:1.

## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (5:1 Pent:Et<sub>2</sub>O (v/v)) = 0.22; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2986, 2955, 2935, 2872, 2360, 1457, 1265, 1012, 991, 976 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.76 – 5.65 (m, 1H), 5.44 (dddt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.4, 7.8 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 2.3, 1.5 Hz, 1H), 4.70 (quint, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HP}}$  = 7.0 Hz 1H), 4.57 – 4.45 (m, 2H), 2.37 – 2.19 (m, 2H), 2.10 – 1.89 (m, 4H), 1.81 – 1.67 (m, 3H), 1.68 – 1.62 (m, 2H), 1.62 – 1.52 (m, 1H), 1.47 – 1.17 (m, 12H), 0.95 – 0.80 (m, 24H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 134.0, 133.9, 129.4 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 3.6 Hz), 129.4 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 3.9 Hz), 83.4, 83.4, 83.4 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.5 Hz), 83.2 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.5 Hz), 80.0 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.3 Hz), 80.0 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.2 Hz), 49.6, 49.6, 47.5, 47.5, 44.8, 37.1 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 1.5 Hz), 37.1 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 1.4 Hz), 37.1 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 1.5 Hz), 36.9 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 1.8 Hz), 36.1 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 2.5 Hz), 36.0 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz), 34.2, 34.2, 28.0, 28.0, 27.1, 27.1, 26.4, 22.5, 22.5, 22.1, 19.9, 18.8, 18.8, 14.0, 13.7, 13.7, 13.4, 13.2; **<sup>31</sup>P-NMR** (203 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = -0.88 (qd, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 7.0), -1.04 (qd, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 7.0); **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>53</sub>O<sub>4</sub>PNa [M + Na]<sup>+</sup>: 531.3574; gefunden: 531.3574.

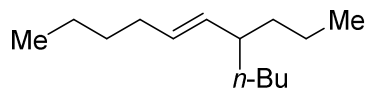
### 6.3.4.8 (E)-Dec-6-en-5-yl-diisopropylphosphat (164ac)

  
Nach der allgemeinen Vorschrift F: *trans*-5-Decene (420 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.), Di(*iso*-propyl)phosphat (182 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.), Natriumhydrogenphosphat (113 mg, 800  $\mu$ mol, 0.80 Äq.), Diphenyldiselenid (31 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.), TAPT **101** (49 mg, 100  $\mu$ mol, 0.10 Äq.). Reaktionszeit 5 h. Eluieren mit 40:1  $\rightarrow$  20:1 DCM  $\rightarrow$  DCM:EtOAc (v/v), (SiO<sub>2</sub>:NEt<sub>3</sub>), gelbliches Öl (153 mg, 478  $\mu$ mol, 48%). **<sup>1</sup>H-NMR** Ausbeutebestimmung mit 1,3,5-Trimethoxybenzol als Standard: 84%.

**DC:**  $R_f$  (DCM) = 0.16; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2959, 2932, 2873, 1466, 1376, 1259, 1178, 1142, 1109, 986, 900, 779, 552 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 5.69 (dtd, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.4, 6.7 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 0.6 Hz, 1H), 5.42 (ddt, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 15.4, 7.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 1.5 Hz, 1H), 4.67 (quint, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 7.0 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HP}}$  = 7.0 Hz, 1H), 4.57 (ddquint, <sup>3</sup> $J_{\text{HH}}$  = 11.4, 6.2 Hz, <sup>3</sup> $J_{\text{HP}}$  = 7.2 Hz, 2H), 2.04 – 1.95 (m, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 2H), 1.62 – 1.49 (m, 1H), 1.45 – 1.20 (m, 17H), 0.94 – 0.81 (m, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 134.2, 129.3 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CP}}$  = 3.7 Hz), 79.9 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 6.1 Hz), 71.9 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 4.5 Hz), 71.8 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CP}}$  = 4.5 Hz), 36.0, 35.9, 34.2, 27.1, 22.4, 22.1, 14.0, 13.6; **<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR** (162 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = -3.19 (s); **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>O<sub>4</sub>PNa [M + Na]<sup>+</sup>: 343.2009; gefunden: 343.2008.

### 6.3.5 Synthese der Cupratsubstitutions-Produkte

#### 6.3.5.1 (*E*)-7-Propylundec-5-en (182a)



Nach der allgemeinen Vorschrift G: Synthese des Cuprates: Unter Argonatmosphäre wird Kupfercyanid (179 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) in trockenem Diethylether (10 mL) suspendiert, auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan, 1.6 mL, 4.00 mmol, 4.00 Äq.) zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt bis sich eine klare Lösung bildet. Das Cuprat wurde frisch eingesetzt. Ausbeute der Produktmischung: 121 mg, 616  $\mu\text{mol}$ , 52%, [GC-Integral ( $R_T$ )] = 1.00 (18.28): 1.00 (18.37).

**DC:**  $R_f$  = 1.00 (Pentan); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2924, 2859, 1465, 1378, 968, 728  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.45 – 5.23 (m, 1H), 5.17 – 4.95 (m, 1H), 2.35 – 2.20 (m, 1H), 2.06 – 1.92 (m, 2H), 1.86 (m, 1H), 1.47 – 1.06 (m, 14H), 0.95 – 0.80 (m, 10H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 135.2, 135.0, 134.9, 132.3, 130.2, 129.8, 129.6, 129.4, 128.9, 42.8, 42.6, 38.4, 37.9, 36.9, 35.7, 35.3, 34.8, 32.4, 32.3, 32.2, 32.0, 31.9, 29.7, 29.6, 29.6, 29.6, 27.5, 23.0, 22.9, 22.9, 22.5, 22.3, 22.2, 20.5, 20.4, 14.4, 14.3, 14.2, 14.1, 14.0, 14.0, 13.7; **GC-MS** (EI): ThermoFischer DSQ Autosampler Tri+RSH, TRACE GC Ultra, Säule: Agilent J&W GC Column VF-5ms, 30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ + 5 m EZ Guard P/N CP9012

Heizrate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Hold Time [min]
	40.0	1
10.0	90.0	1
3.0	120	1
20	280	1

Retentionszeit 16.47 min: Integralwert: 78763060

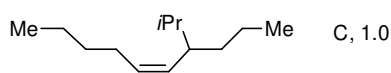
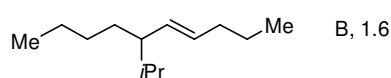
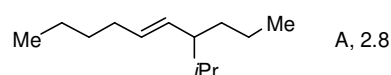
$m/z$  (%) = 196.2 (16) [**182a**] $^+$ , 154.2 (4) [**182a**-Pr] $^+$ , 139.2 (9) [**182a**-Bu] $^+$ , 111.2 (18) [**182a**-Pr-Pr] $^+$ , 97.1 (70) [**182a**-Bu-Pr] $^+$ , 83.1 (100) [**182a**-Bu-Bu] $^+$ ;

Retentionszeit 16.62 min: Integralwert: 61186223

$m/z$  (%) = 196.2 (7) [**182a'**] $^+$ , 139.2 (5) [**182a'**-Bu] $^+$ , 111.2 (18) [**182a'**-Pr-Pr] $^+$ , 97.1 (54) [**182a'**-Bu-Pr] $^+$ , 83.1 (83) [**182a'**-Bu-Bu] $^+$ .



### 6.3.5.2 (E)-4-Isopropyldec-5-en (182b)



Nach der allgemeinen Vorschrift G: Synthese des Cuprates: In einem trockenen Schlenk-Rohr wird Kupfercyanid (172 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) unter Argonatmosphäre in trockenem THF (7 mL) suspendiert und auf  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird Isopropylmagnesiumchlorid Lithiumchlorid-Komplex (1 M in THF, 2.0 mL, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft und die resultierende Mischung 1 h gerührt bis sich eine klar leicht gelbe Lösung bildet. Das Cuprat wurde direkt eingesetzt. Ausbeute: 78 mg, 428  $\mu\text{mol}$ , 43%, Isomerengemisch, Verhältnis [GC-integral (RT)] = C 1.00 (7.92): A 2.83 (7.97): B 1.58 (8.05).

**DC:**  $R_f$  = 1.00 (Pentan); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2926, 2872, 1465, 1382, 1367, 970, 728  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 5.52 – 5.46 (m, 1H) (A), 5.39 – 5.31 (m, 1H) (B,C), 5.21 – 5.10 (m, 1H) (A,B,C), 2.22 – 2.09 (m, 1H) (A), 2.08 – 1.90 (m, 2H) (A,B,C), 1.81 – 1.68 (m, 1H) (B,C), 1.53 (dtd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.4, 6.7, 5.2 Hz, 2H) (A), 1.47 – 1.10 (m, 8H) (A,B,C), 1.03 – 0.76 (m, 12H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 132.9, 132.7, 132.6, 131.7, 131.5, 130.8, 49.9, 49.6, 43.7, 43.6, 35.8, 35.3, 35.3, 33.2, 32.9, 32.8, 32.8, 32.8, 32.6, 32.5, 30.5, 30.4, 28.0, 23.5, 23.5, 23.4, 22.9, 22.7, 21.3, 21.3, 21.3, 21.2, 21.1, 19.4, 19.3, 19.3, 14.8, 14.6, 14.5, 14.5, 14.4, 14.3, 14.0; **GC-MS** (EI): ThermoFischer DSQ Autosampler Tri+RSH, TRACE GC Ultra, column: Agilent J&W GC Column VF-5ms, 30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ + 5 m EZ Guard P/N CP9012

Heizrate [ $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Hold Time [min]
	40.0	1.00
15	280	1.00

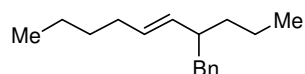
Retentionszeit 7.93, Integralwert: 311768463

$m/z$  (%) = 182.2 (46) [**182b**] $^+$ , 139.2 (23) [**182b** -Pr] $^+$ , 97.2 (54) [**182b** -Pr-Pr] $^+$ , 83.1 (85) [**182b** -Pr-Bu] $^+$ ;

Retentionszeit 7.99, Integralwert: 883127775

$m/z$  (%) = 182.2 (14) [**182b**] $^+$ , 139.2 (9) [**182b** -Pr] $^+$ , 97.2 (45) [**182b** -Pr-Pr] $^+$ , 83.1 (100) [**182b** -Pr-Bu] $^+$ , 8.07 (491516335)  $m/z$  (%) = 182.2 (8) [**182b**] $^+$ , 139.2 (12) [**182b** -Pr] $^+$ , 97.2 (46) [**182b** -Pr-Pr] $^+$ , 83.2 (96) [**182b** -Pr-Bu] $^+$ .

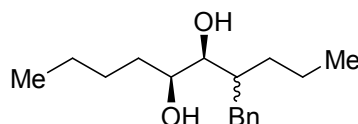
### 6.3.5.3 (E)-(2)-Propyloct-3-en-1-yl)benzol (182c)



Nach der allgemeinen Vorschrift G: Synthese des Cuprates: In einem trockenem Schenkrohr werden trockenes Lithiumbromid (172 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) und Kupfercyanid (171 mg, 2.00 mmol, 2.00 Äq.) unter Argonatmosphäre in trockenem THF (7 mL) gelöst und auf -60 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird Benzylmagnesiumbromid (1 M in THF, 3.0 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) langsam zugetropft und die Lösung 1 h gerührt. Das Cuprat wurde frisch verwendet. Ausbeute: 193 mg, 837  $\mu$ mol, 84%, Isomerengemisch

**DC:**  $R_f$  = 0.80 (Pentan); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2924, 2871, 1495, 1454, 967, 741, 697  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.26 (s, 2H), 7.20 – 7.10 (m, 3H), 5.27 – 5.12 (m, 2H), 2.67 – 2.50 (m, 2H), 2.29 – 2.15 (m, 1H), 2.03 – 1.86 (m, 2H), 1.46 – 1.12 (m, 8H), 0.92 – 0.74 (m, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 141.1, 134.1, 133.9, 130.6, 130.4, 129.3, 129.3, 127.9, 127.9, 125.5, 44.5, 44.3, 42.4, 36.9, 34.7, 34.4, 32.2, 31.8, 29.5, 22.7, 22.7, 22.0, 20.4, 14.1, 14.1, 14.0, 13.9, 13.5; **HR-MS** (EI): Die Verbindung konnte im ESI-MS nicht detektiert werden, und EI zeigte nur geringe Sensitivität. Die Verbindung wurde daher zum Nachweis bishydroxyliert.

### 6.3.5.4 4-Benzyldecane-5,6-diol (183)



(2)-Propyloct-3-en-1-yl)benzol (**182c**) (73 mg, 317  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), (DHQD)<sub>2</sub>PHAL (25 mg, 37.7  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) und Osmiumtetroxid (2.5 gewt% in *tert*-BuOH, 80 mg, 7.92  $\mu$ mol, 0.025 Äq.) werden in Aceton (9 mL) gelöst und bei 0 °C gerührt. Anschließend wird NMO (111 mg, 950  $\mu$ mol, 3.00 Äq.) zugegeben. Die Reaktion wurde 16 h bei RT gerührt, anschließend mit DCM (9 mL) verdünnt, mit ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg. (9 mL) und ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (9 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan:EtOAc, 5:1) lieferte die Titelverbindung als gelbes Öl (49 mg, 185  $\mu$ mol, 54%) Isomerengemisch.

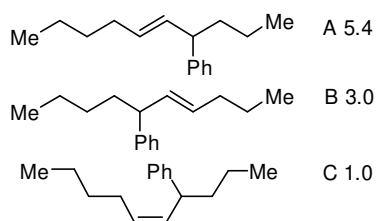
**DC:**  $R_f$  = 0.4 (5:1 Pentan/EtOAc); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3409, 2955, 2929, 2871, 1495, 1455, 1378, 1132, 1030, 734, 699, 517  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30 – 7.26 (m, 2H) (A/B), 7.20 – 7.16 (m, 3H) (A/B), 3.65 (m, 1H) (A/B), 3.44 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 5.8, 4.2 Hz, 1H) (A), 3.25 (dt,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1, 3.8 Hz, 1H) (B), 2.85 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.0, 5.2, 2.0 Hz, 1H) (A), 2.76 (ddd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.6, 5.8, 3.0 Hz, 1H) (B), 2.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 13.7, 9.1 Hz, 1H) (B), 2.54 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 14.0, 8.5 Hz, 1H) (A), 1.94 (s, 2H) (A/B), 1.89 – 1.83 (m, 1H) (A), 1.83 – 1.76 (m, 1H) (B), 1.55 – 1.14 (m, 10H) (A/B), 0.95 – 0.81 (m, 6H) (A/B);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 141.3, 141.0, 129.2, 129.1, 128.4, 128.3, 125.9, 125.8, 75.8, 75.8, 75.2, 75.1, 72.4, 72.2, 72.1, 71.9, 42.0, 41.9, 41.8, 41.7, 37.1, 35.8, 35.4, 35.2, 35.2, 33.4, 33.0, 32.6, 30.5, 30.0, 29.7, 29.1, 27.9, 27.7, 27.3, 23.0, 22.9, 22.7, 22.6, 20.6, 20.0, 18.7, 18.4, 14.4, 14.3,

## Experimenteller Teil

14.1, 14.1, 14.0, 14.0, 14.0; **HR-MS** (ESI):  $[C_{17}H_{28}O_2Na]^+$  ( $[M + Na]^+$ ): gefunden: 287.1982; berechnet: 287.1982.

### 6.3.5.5 (*E*)-Dec-6-en-5-ylbenzol (182d)

Nach der allgemeinen Vorschrift G: Synthese des Cuprates: In einem trockenen Schlenk-Rohr wurde  $CuBr \cdot SMe_2$  (226 mg, 1.10 mmol, 1.10 Äq.) in trockenem THF (10 mL) suspendiert und Phenylmagnesiumbromid (1.0 M in THF, 3.0 mL, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei  $-60^\circ C$  gerührt bis sich eine milchige Suspension bildet. Das Cuprat wurde frisch verwendet. Ausbeute: 199 mg, 633  $\mu$ mol, 63%, Isomerenmisch.



Die Produktverteilung wurde mittels GC-EI-MS und 600 MHz  $^1H$ -NMR bestimmt. Verbindung A kann durch das Signal bei 5.54 ppm (dddt,  $^3J_{HH} = 15.2, 7.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 2.8, 1.3$  Hz) im  $^1H$ -NMR und eine charakteristische bevorzugte Propyl-Fragmentierung durch die benzylich/allyliche Umgebung des Protons im EI-MS (RT = 11.34 min (216.3  $[M]^+$ , 173.2  $[M-Pr]^+$ )) identifiziert werden. Die gleiche Fragmentierung kann auch bei RT = 11.19 min gefunden werden. Da keine anderen intensiven NMR-Signale gefunden werden können, handelt es sich wahrscheinlich um Verbindung C. Im Gegensatz dazu sollte Verbindung B eine andere Butylfragmentierung im EI-MS zeigen, welche bei einer RT = 11.27 min ((216.3  $[M]^+$ , 159.2  $[M-Bu]^+$ )) gefunden werden kann. Aus diesen Gründen wurde die Produktverteilung als 5.4: 3.0: 1.0 (A:B:C) bestimmt.

**DC:**  $R_f = 0.95$  (Pentan); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3027, 2956, 2927, 2871, 1493, 1453, 1378, 946, 756, 698$   $cm^{-1}$ ;  **$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.30 – 7.26 (m, 2H), 7.22 – 7.14 (m, 3H), 5.54 (dddt,  $^3J_{HH} = 15.2, 7.8, 2.8, 1.3$  Hz, 1H) (A/B), 5.50 – 5.47 (m, 1H) (C), 5.46 – 5.39 (m, 1H), 3.57 (td,  $^3J_{HH} = 9.0, 6.6$  Hz, 1H) (C), 3.20 (q,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 1H) (A), 3.18 (q,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 1H) (B), 2.19 – 2.03 (m, 1H) (C), 2.03 – 1.95 (m, 2H), 1.66 (q,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 1H) (B), 1.64 (q,  $^3J_{HH} = 7.6$  Hz, 2H) (A), 1.41 – 1.13 (m, 6H), 0.92 – 0.84 (m, 6H);  **$^{13}C$ -NMR** (126 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 145.6, 145.6, 134.2, 133.9, 133.7, 130.0, 130.0, 129.6, 128.3, 128.2, 127.4, 127.2, 125.7, 125.7, 48.9, 48.6, 43.2, 39.3, 38.5, 35.9, 34.7, 32.3, 31.9, 31.8, 29.9, 27.3, 22.7, 22.7, 22.5, 22.3, 20.8, 14.1, 14.0, 13.7; **GC-MS** (EI): ThermoFischer TRACE GC Säule: Varian Capillary Column CP-Sil8CB for Amines 30 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu$ m.

Heizrate [°C/min]	Temperatur [°C]	Hold Time [min]
	40.0	1.00
15.0	300	1.00

Retentionszeit 11.19, Integralwert: 15710914

m/z (%) = 216.3 (10) [C]<sup>+</sup>, 173.2 (42) [C-Pr]<sup>+</sup>, 117.1 (100) [C-Pr-Bu]<sup>+</sup>; 11.26 (47459244),  
m/z (%) = 216.3 (5) [B]<sup>+</sup>, 159.2 (51) [B-Bu]<sup>+</sup>, 117.1 [B-Bu-Pr]<sup>+</sup>;

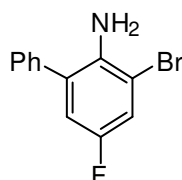
Retentionszeit 11.33, Integralwert: 85202746

m/z (%) = 216.3 (4) [C]<sup>+</sup>, 173.2 (33) [C-Pr]<sup>+</sup>, 117.1 (100) [C-Pr-Bu]<sup>+</sup>.

## 6.4 Katalysatorsynthese

### 6.4.1 Diselenocin Katalysator

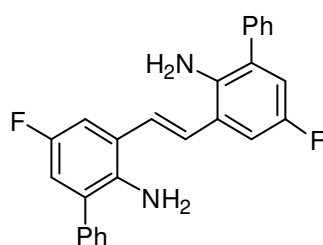
#### 6.4.1.1 2-Brom-4-fluor-6-phenylanilin (189)



Unter Argonatmosphäre werden 2,6-Dibrom-4-fluoranilin (5.00 g, 18.6 mmol, 1.00 Äq.), Kaliumcarbonat (10.3 g, 74.4 mmol, 4.00 Äq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)-palladium(0) (1.07 g, 0.93 mmol, 0.05 Äq) in Toluol (124 mL) gelöst, über 30 min entgast und anschließend Phenylboronsäure (2.49 g, 20.5 mmol, 1.10 Äq.) in entgastem Toluol/EtOH (7.5 mL, 1.5:1 (v/v)) über 4 h bei 95 °C zugetropft. Das Gemisch wird weitere 12 h bei 95°C gerührt und anschließend nach Abkühlen auf RT mit ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (100 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt, und die wässrige Phase mit DCM (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (300 mL), ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (300 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (300 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/DCM (4:1 (v/v))) lieferte das Titelprodukt aus farblosen Feststoff (3.45 g, 13.0 mmol, 70%).

**DC:**  $R_f$  (4:1 PE/DCM (v/v)) = 0.20; **Smp.:** 64 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3427, 3339, 3075, 1568, 1466, 1294, 1171, 760, 700 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.50 – 7.37 (m, 5 H), 7.21 (dd, <sup>3</sup> $J_{HF}$  = 7.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.9 Hz, 1H), 6.85 (dd, <sup>3</sup> $J_{HF}$  = 8.8 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.9 Hz, 1H), 3.97 (s, 2 H). **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 155.1 (d, <sup>1</sup> $J_{CF}$  = 240 Hz), 138.4 (d, <sup>4</sup> $J_{CF}$  = 2:0 Hz), 138.2 (d, <sup>4</sup> $J_{CF}$  = 2:5 Hz), 129.2, 129.1 (d, <sup>3</sup> $J_{CF}$  = 7 Hz), 128.9, 128.2, 118.5 (d, <sup>3</sup> $J_{CF}$  = 27 Hz), 116.5 (d, <sup>2</sup> $J_{CF}$  = 23 Hz), 109.1 (d, <sup>3</sup> $J_{CF}$  = 10 Hz); **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -126.0 (m); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>BrNF [M+H]<sup>+</sup>: 267.9955, gefunden: 267.9955.

#### 6.4.1.2 (E)-3,3''-(Ethen-1,2-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-amin) (187)

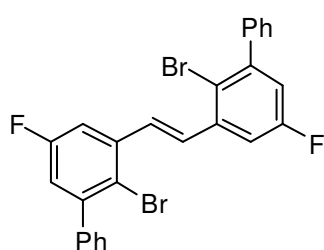


Unter Argonatmosphäre werden 2-Brom-4-fluor-6-phenylanilin (189) (1.50 g, 7.21 mmol, 2.00 Äq.), Bis(tributylstannyl)ethen (2.16 g, 3.61 mmol, 1.00 Äq.) und Tetrakis(triphenyl-phosphan)palladium(0) (208 mg, 180  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) in entgastem Toluol (72 mL) gelöst und 16 h bei 120 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird durch Kieselgur filtriert und die Lösung unter vermindertem Druck konzentriert, wobei ein Teil des Titelprodukts (747 mg, 2.65 mmol, 73%) als gelber Feststoff abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum weiter konzentriert. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub> + 10 gew% KF;

15:1 → 5:1 Pentan/EtOAc (v/v) + 1 vol% NEt<sub>3</sub> liefert weiteres Titelprodukt (199 mg, 705 μmol, 20%) als gelben Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (5:1 PE:EtOAc (v/v)) = 0.35; **Smp.:** 157 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1596, 1460, 1440, 1345, 1211, 1136, 1025, 862, 766, 703 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.55 – 7.38 (m, 10H), 7.17 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 6.88 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 9.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0 Hz, 2H), 3.79 (s, 4H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 156.1 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 236.7 Hz), 138.4, 137.4 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.0 Hz), 130.0 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.5 Hz), 129.0, 129.0, 127.8, 126.6 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.3 Hz), 125.1 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 7.4 Hz), 116.6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.7 Hz), 112.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.4 Hz); **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -126.5 (t, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 9.1 Hz); **HR-MS** (ESI): (m/z) berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 399.1667, gefunden: 399.1669.

#### 6.4.1.3 (E)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (193)

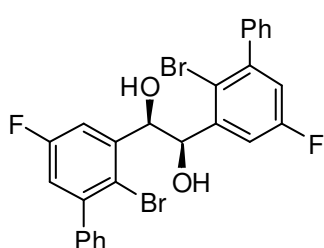


Unter Argonatmosphäre wird bei -30 °C (*E*)-3,3''-(Ethen-1,2-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-amin) (**189**) (1.25 g, 3.14 mmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (18 mL) und anschließend *tert*-Butylnitrit in trockenem THF (3 mL) zu BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O (2.76 mL, 3.12 g, 22.0 mmol, 7.00 Äq) getropft. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt.

Es wird Pentan (36 mL) zugegeben und entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Acetonitril (6.3 mL) gelöst, Kupfer(I)bromid (2.25 g, 15.7 mmol, 5.00 Äq.) zugegeben und die Mischung 16 h bei RT gerührt. Es wird Wasser (30 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt (906 mg, 1.72 mmol, 55%) als braunen Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (15:1 PE:EtOAc) = 0.15; **Smp.:** 203 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2925, 1584, 1408, 1343, 1161, 1010, 958, 867, 765, 698, 603 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.56 – 7.33 (m, 16H), 7.05 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HF</sub> = 8.7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 3.0, 0.8 Hz, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 247.2 Hz), 145.6 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.1 Hz), 140.7 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 1.7 Hz), 139.2 (d, <sup>3</sup>J<sub>CF</sub> = 8.1 Hz), 131.9 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 2.3 Hz), 129.2, 128.1, 128.1, 119.0 (d, <sup>4</sup>J<sub>CF</sub> = 3.0 Hz), 117.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 22.9 Hz), 113.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 23.1 Hz); **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -115.20 (t, <sup>3</sup>J<sub>FH</sub> = 8.7 Hz); **HR-MS** (EI): (m/z) berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>F<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> [M]<sup>+</sup>: 523.9587, gefunden: 523.9578

#### 6.4.1.4 (1R,2R)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethan-1,2-diol (186)



Unter Argonatmosphäre wird (*E*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (**193**) (800 mg, 1.52 mmol, 1.00 Äq), dann (DHQD)<sub>2</sub>PHAL (118 mg, 152 μmol, 0.10 Äq), dann

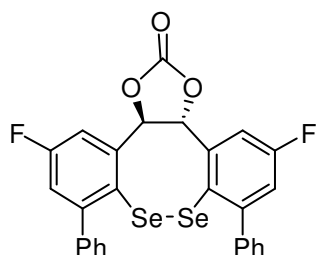
## Experimenteller Teil

Osmiumtetroxid (2.5 gew.% in *t*BuOH, 506  $\mu$ L, 400 mg, 38.0  $\mu$ mol, 2.5 mol%) und dann *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (534 mg, 4.56 mmol, 3.00 Äq.) werden nacheinander in Aceton/*i*PrOH/H<sub>2</sub>O (8:2:1 (v/v/v)) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird mit DCM (25 mL) verdünnt und die organische Phase mit ges. wäss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg (50 mL), ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub> (50 mL) und Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 8:1→4:1 (v/v) Pentan/EtOAc) liefert das Titelprodukt (381 mg, 680  $\mu$ mol, 45%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Pent:EtOAc (v/v)) = 0.32; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3398, 1586, 1446, 1321, 1155, 1022, 1052, 1023, 876, 766, 699, 597 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.53 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 3.1 Hz, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 6H), 7.23 (m, 4H), 6.98 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 3.1 Hz, 2H), 5.39 (s, 2H), 3.10 (s, 2H).; **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.6 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 247.6 Hz), 145.1 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 7.7 Hz), 142.0 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 7.4 Hz), 140.8 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$  = 1.7 Hz), 129.2, 128.0, 127.9, 118.0 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 22.7 Hz), 117.3, 115.8 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 23.7 Hz), 75.4; **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -114.79 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{FH}}$  = 8.8 Hz); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [M-H]: 556.9569; gefunden: 556.9553. **HPLC:** 96% *ee*, 15.912 min (Nebenprodukt), 17.740 min (Hauptprodukt) (Daicel Chiralpak IA Hexan/*i*PrOH 90:10 (v:v), Flussrate 0.6 mL/min, 250 nm).

#### 6.4.1.5 (3a*R*,13b*R*)-5,12-Difluor-7,10-diphenyl-3a,13b-

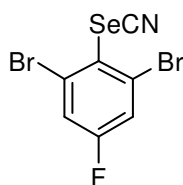
##### dihydrodibenzo[3,4:7,8][1,2]diselenocino[5,6-d][1,3]dioxol-2-on (185)



Unter Argonatmosphäre wird (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethane-1,2-diol (**186**) (279 mg, 500  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (9 mL) gelöst und langsam mit *tert*-Butyllithium (1.7 M in Pentan, 1.94 mL, 3.29 mmol, 6.60 Äq.) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  versetzt. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und weitere 1 h gerührt. Dann wird Selen (90.0 mg, 1.15 mmol, 2.30 Äq.) bei RT zugegeben und 16 h bei  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Es wird vorsichtig Wasser (25 mL) zugetropft und das Gemisch mit EtOAc (3 x 25 mL) extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Das Gemisch wird in Ethanol (25 mL) gelöst, NaOH (565 mg, 14.1 mmol, 28 Äq.) zugegeben und 1 h bei RT gerührt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) liefert den Diseleniddialkohol als Zwischenproduktgemisch (25 mg, 45  $\mu$ mol). Das Zwischenprodukt wird in DCM (2 mL) gelöst und mit Triphosgen (14.7 mg, 50  $\mu$ mol, 1.10 Äq.) und Triethylamin (13.5  $\mu$ L, 10 mg, 109  $\mu$ mol, 2.20 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Es wird Wasser (2 mL) zugeben und mit DCM (3 x 4 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 40:1 PE/EtOAc (v/v)) lieferte das Produkt (8.1 mg, 14  $\mu$ mol, 26%) als gelben Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (30:1 PE:EtOAc (v/v)) = 0.23; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2927, 1830, 1808, 1726, 1586, 1323, 1147, 1068, 764, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47 – 7.37 (m, 6H), 7.31 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.8 Hz, 2H), 7.23 – 7.18 (m, 4H), 7.17 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.8 Hz, 2H), 6.43 (s, 2H);  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  =  $-108.31$  (t,  $^3J_{\text{FH}}$  = 8.8 Hz); **EI-MS**  $m/z$  (%) = 585.9 (37)  $[\text{M}]^+$ , 523.9 (36)  $[\text{M}-\text{H}_2\text{CO}_3]^+$ .

#### 6.4.1.6 1,3-Dibrom-5-fluor-2-selenocyanatobenzol (190c)



Unter Argonatmosphäre wird zu Bortrifluorid-diethyletherat (326  $\mu$ L, 369 mg, 2.6 mmol, 3.50 Äq.) bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 2,6-Dibrom-4-fluoranilin (200 mg, 744  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (5 mL) und anschließend eine Lösung von *tert*-Butylnitrit (307 mg, 2.97 mmol, 4.00 Äq.) in trockenem THF (1 mL) zugetropft. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Es wird Pentan (10 mL) zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in trockenem Acetonitril suspendiert, Kaliumselenocyanat (268 mg, 1.86 mmol, 2.50 Äq.) bei RT zugegeben und die Mischung 6 h bei RT gerührt. Es wird Wasser (5 mL) zugegeben, mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel

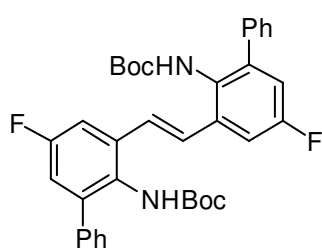


## Experimenteller Teil

unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (40:1 Pentan: EtOAc (*v/v*)) lieferte das Produkt (126 mg, 352  $\mu\text{mol}$ , 47%) als gelben Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (30:1 PE/EtOAc (*v/v*)) = 0.26; **Smp.:** 85 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3077, 2155, 1572, 1557, 1409, 1369, 1231, 1163, 911, 862, 748  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47 (d,  $^3J_{\text{HF}}$  = 7.6 Hz, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.3 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 260.7 Hz), 131.6 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 10.3 Hz), 123.0 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 4.3 Hz), 121.0 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 24.5 Hz), 99.6 (d,  $^6J_{\text{CF}}$  = 1.7 Hz);  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -104.80 (t,  $^3J_{\text{FH}}$  = 7.6 Hz); **MS** (EI): (*m/z*) = 356.8 [ $\text{M}$ ] $^+$ , 332.8 [ $\text{M-CN}$ ] $^+$ , 277.9 [ $\text{M-Br}$ ] $^+$ , 251.9 [ $\text{M-Br-CN}$ ] $^+$ .

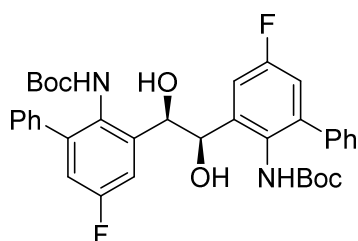
### 6.4.1.7 Di-*tert*-butyl(ethen-1,2-diylbis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-(*E*)-dicarbamat (199)



Unter Argonatmosphäre wird (*E*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (**187**) (100 mg, 251  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in trockenem THF (5 mL) gelöst und Natriumhexamethyldisilazan (2 M in THF, 550  $\mu\text{L}$ , 1.12 mmol, 4.50 Äq.) bei RT zuge tropft. Dann wird bei 0 °C eine Lösung von Di-*tert*-butyldicarbonat (132 mg, 602  $\mu\text{mol}$ , 2.20 Äq.) in trockenem THF (1 mL) zuge tropft und anschließend die Lösung 2 h bei RT gerührt. Es wird Wasser (10 mL) zur Reaktionsmischung gegeben und mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg (2 x 20 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie (10:1  $\rightarrow$  5:1 Pentan/EtOAc) lieferte das Produkt (121 mg, 202  $\mu\text{mol}$ , 81%) als rötlichen Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (5:1 PE/EtOAc (*v/v*)) = 0.27; **Smp.:** 207 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3291, 2978, 1687, 1596, 1366, 1248, 1158, 861, 733  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.47 – 7.15 (m, 14H), 6.95 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.6 Hz 2H), 5.93 (s, 2H), 1.81 – 1.03 (m, 18H).;  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.1 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 245.9 Hz), 142.1 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8.5 Hz), 137.7 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 5.5 Hz), 128.8, 128.4, 127.8, 126.8 – 126.7 (m), 116.5 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.1 Hz), 111.4 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.1 Hz), 80.4, 29.7, 28.1;  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -115.4 (m); **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_2\text{F}_2$  [ $\text{M+Na}$ ] $^+$ : 621.2535 gefunden: 621.2530.

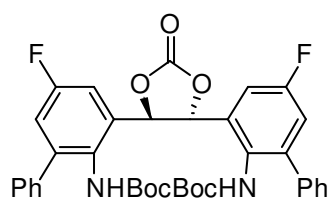
**6.4.1.8 *tert*-Butyl (3-((1*R*,2*S*)-2-(2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,2-dihydroxyethyl)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-yl)carbamat (200b)**



Di-*tert*-butyl(ethen-1,2-diylbis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-(*E*)-dicarbamat (**199**) (110 mg, 184  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq), dann (DHQD)<sub>2</sub>PHAL (14.0 mg, 18.4  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq), dann Osmiumtetroxid (2.5 gew.% in *t*BuOH, 59  $\mu\text{L}$ , 4.59  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mol%) und dann *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (65.0 mg, 551  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äq.) werden nacheinander in Aceton/*i*PrOH/H<sub>2</sub>O (8:2:1 (*v:v:v*), 11 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird mit DCM (7 mL) verdünnt und die organische Phase mit ges. wäss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg (15 mL), ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg (15 mL) und Wasser (15 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 5:1 → 4:1 Pentan:EtOAc) liefert des Titelprodukt (83 mg, 131  $\mu\text{mol}$ , 71%) als weißen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (3:1 PE/EtOAc (*v/v*)) = 0.37; **Smp.:** 201 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3369, 2981, 1698, 1599, 1489, 1367, 1248, 1154, 1048, 764, 700 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.78 – 7.02 (m, 12H), 6.95 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.5 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 2H), 5.98 (s, 2H), 5.10 (s, 2H), 4.08 (s, 2H), 1.64 – 0.70 (m, 18H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 161.0 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 246.9 Hz), 154.6, 142.3, 141.1, 138.5, 128.7, 128.3, 127.8, 127.6, 116.8 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 22.6 Hz), 113.9 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 23.4 Hz), 80.5, 72.3, 29.7, 28.0; **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = -113.9 (m); **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>F<sub>2</sub> [M-H]: 631.2625, gefunden: 631.2627. **HPLC:** 68% *ee*, 15.666 min (Hauptprodukt), 22.483 min (Nebenprodukt), (Daicel Chiralpak IA Hexan/*i*PrOH 95:5 (*v:v*), Flussrate 0.6 mL/min, 260 nm).

**6.4.1.9 Di-*tert*-butyl ((2-oxo-1,3-dioxolane-4,5-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-bi-phenyl]-3,2-diyl))dicarbamat (201)**

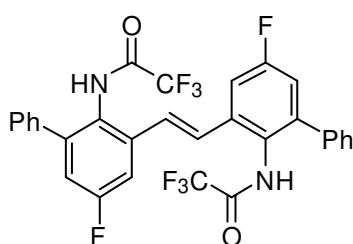


Unter Argonatmosphäre werden *tert*-Butyl(3-((1*R*,2*S*)-2-(2-((*tert*-butoxycarbonyl)amino)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,2-dihydroxyethyl)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-yl)carbamat (**200**) (26 mg, 41  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Carbonyldiimidazol (7.0 mg, 43  $\mu\text{mol}$ , 1.05 Äq.) in DCE (1 mL) gelöst und für 16 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg (3 mL) zugegeben, mit DCM (3 x 5 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 5:1 Pentan/EtOAc (*v/v*)) liefert das Titelprodukt (10 mg, 15  $\mu\text{mol}$ , 37%) als farblosen Feststoff.

## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (3:1 PE/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.31; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3320, 2927, 1814, 1693, 1600, 1489, 1249 1159, 1058, 702  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.49 – 7.28 (m, 14H), 7.12 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.9 Hz, 2H), 6.09 (s, 2H), 5.84 (s, 2H), 1.35 – 1.05 (m, 18H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**   $\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 161.6 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 249.3 Hz), 154.7, 153.4, 144.4, 138.2, 137.6, 118.3 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 22.5 Hz), 112.2 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 24.1 Hz), 80.5, 79.9, 29.7, 27.8;  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -111.4 (m); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{37}\text{H}_{35}\text{O}_7\text{N}_2\text{F}_2$  [ $\text{M-H}$ ]: 657.2418, gefunden: 657.2421.

### 6.4.1.10 (*E*)-*N,N'*-(Ethen-1,2-diylobis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-bis(2,2,2-trifluoroacetamid) (197)

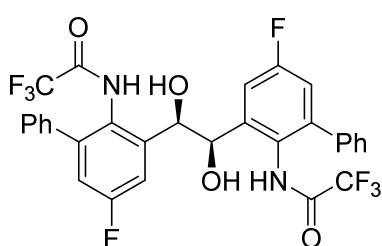


(*E*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (187) (150 mg, 376  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) und Pyridin (180  $\mu\text{L}$ , 178 mg, 2.26 mmol, 6.00 Äq.) werden in DCE (1.5 mL) gelöst und Trifluoressigsäureanhydrid (212  $\mu\text{L}$ , 316 mg, 1.50  $\mu\text{mol}$ , 4.00 Äq.) bei 0 °C zugetropft. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt und zum beenden der Reaktion  $\text{H}_2\text{O}$  (1.5 mL) zu-

gegeben. Die Mischung wird mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Gemisch unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie (15:1  $\rightarrow$  3:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) lieferte das Produkt (172 mg, 291  $\mu\text{mol}$ , 77%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (5:1 PE/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.34; **Smp.:** >240 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3232, 1705, 1595, 1533, 1158, 763, 697, 498  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 11.03 (s, 2H), 7.59 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 9.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.9 Hz, 2H), 7.49 – 7.22 (m, 14H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**   $\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = 161.3 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 245.6 Hz), 155.5 (q,  $^2J_{\text{CF}}$  = 36.7 Hz), 143.2 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 9.0 Hz), 137.2 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 1.6 Hz), 137.0 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8.9 Hz), 128.2, 128.1, 127.9, 126.7 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 2.3 Hz), 126.4, 117.1 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.2 Hz), 115.7 (q,  $^1J_{\text{CF}}$  = 288.6 Hz), 111.3 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.3 Hz);  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  = -69.5, -108.2 (t,  $^3J_{\text{FH}}$  = 9.5 Hz); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{F}_8\text{Na}$  [ $\text{M+Na}$ ] $^+$ : 613.1133, gefunden: 613.1131.

### 6.4.1.11 *N,N'*-(((1*R*,2*S*)-1,2-Dihydroxyethane-1,2-diyl)bis(5-fluoro-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))bis(2,2,2-trifluoroacetamid) (200a)



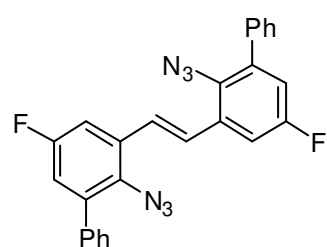
(*E*)-*N,N'*-(Ethen-1,2-diylobis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-bis(2,2,2-trifluoroacetamid) (197) (80.0 mg, 135  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq), dann der Ligand (13.6  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq), dann Osmiumtetroxid (2.5 gew.% in *t*BuOH, 43  $\mu\text{L}$ , 3.39  $\mu\text{mol}$ , 2.5 mol%) und dann *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (48.0 mg, 406  $\mu\text{mol}$ , 3.00 Äq.) werden nacheinander in

Aceton/*i*-PrOH/H<sub>2</sub>O (8:2:1 (v/v/v), 5.5 mL) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird mit DCM (7 mL) verdünnt und die organische Phase mit ges. wäss. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lsg (10 mL), ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg (10 mL) und H<sub>2</sub>O (10 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 10:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (73 mg, 116 μmol, 85%) als gelben Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (5:1 PE/EtOAc (v/v)) = 0.23; **Smp.:** 192 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3260, 1716, 1598, 1526, 1460, 1194, 1154, 765, 700 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 7.87 (s, 2H), 7.43 – 7.32 (m, 10H), 7.04 (dd, <sup>3</sup> $J_{\text{HF}}$  = 8.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 2H), 6.98 – 6.90 (m, 2H), 5.18 (s, 2H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = 162.9 (d, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 246.6 Hz), 157.0 (q, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 37.4 Hz), 144.0 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{CF}}$  = 8.4 Hz), 142.3, 139.6 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$  = 1.5 Hz), 129.6, 129.3, 128.9, 126.9 (d, <sup>4</sup> $J_{\text{CF}}$  = 2.9 Hz), 117.6 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 23.3 Hz), 117.3 (q, <sup>1</sup> $J_{\text{CF}}$  = 287.5 Hz), 115.2 (d, <sup>2</sup> $J_{\text{CF}}$  = 23.9 Hz), 79.4, 74.4; **<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>):  $\delta$  = -75.5 (s), -111.5 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{FH}}$  = 8.8 Hz); **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 647.1188, gefunden: 647.1190. **HPLC:** 9.962 min, 11.466 (Daicel Chiralpak IA Hexan/*i*-PrOH 95:5 (v/v), Flussrate 0.6 mL/min, 250 nm).

Eintrag	Ligand	Ausbeute	ee
1	(DHQD) <sub>2</sub> PHAL	73 mg (85%)	20%
2	(DHQ) <sub>2</sub> PHAL	65 mg (75%)	-20%

#### 6.4.1.12 (E)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (198)



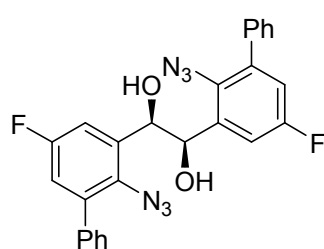
Unter Argonatmosphäre wird bei -30 °C eine Lösung von (*E*)-3,3''-(Ethen-1,2-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-amin) (**187**) (150 mg, 376 μmol, 1.00 Äq) in trockenem THF (9 mL) zu Bortrifluoriddiethyletherat (331 μL, 374 mg, mmol, 7.00 Äq) getropft und anschließend *tert*-Butylnitrit (384 μL, 311 mg, 3.02 mmol, 8.00 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Es wird Pentan (18 mL) zugegeben und entstandene Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in Acetonitril (3.7 mL) gelöst und bei 0 °C Trimethylsilylazid (360 μL, 316 mg, 3.00 Äq.) zugetropft. Anschließend wird die Lösung 16 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1→10:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (125 mg, 277 μmol, 74%) als farbloses Öl.

## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (5:1 PE/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.27; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2122, 1593, 1427, 1161, 863, 699  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.52 – 7.43 (m, 12H), 7.39 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.8 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 2H), 6.98 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.8,  $^4J_{\text{HH}}$  = 2.9 Hz, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.1 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 245.7 Hz), 138.7 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8.2 Hz), 136.8 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 1.6 Hz), 132.9 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 8.3 Hz), 131.1 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 2.7 Hz), 128.9, 128.8, 128.4, 126.4 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 2.4 Hz), 117.7 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.4 Hz), 112.0 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.3 Hz);  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -116.37 (t,  $^3J_{\text{FH}}$  = 8.8 Hz); **HR-MS** (EI/ESI): Nicht Ionisierbar

### 6.4.1.13 (1R,2S)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethan-1,2-diol

(200c)



(*E*)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (198)

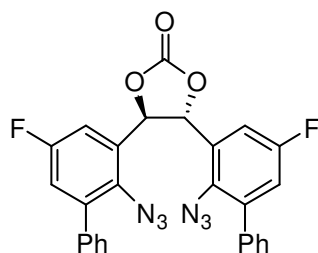
(1.00 Äq.), dann der Ligand (0.10 Äq), dann Osmiumtetroxid (2.5 gew.% in *tert*-BuOH, 2.5 mol%) und dann *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (3.00 Äq.) werden nacheinander in Aceton/ $\text{H}_2\text{O}$  (10:1 ( $v/v$ )) gelöst und 16 h bei RT gerührt. Die Lösung wird mit DCM (3 mL) verdünnt und die organische Phase mit ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ -Lsg (5 mL), ges. wäss.  $\text{KHSO}_4$ -Lsg (5 mL) und Wasser (5 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 5:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) liefert das Titelprodukt als braunen Feststoff.

Eintrag	Ligand	Ansatzgröße	Ausbeute	ee
1	(DHQD) $_2$ PHAL	133 $\mu\text{mol}$	32 mg (49%)	84%
2	(DHQD) $_2$ Pyr	89 $\mu\text{mol}$	25 mg (58%)	0%
3	(DHQD) $_2$ AQN	89 $\mu\text{mol}$	34 mg (78%)	90%
4	(DHQ) $_2$ PHAL	133 $\mu\text{mol}$	34 mg (53%)	-82%
5	(DHQ) $_2$ AQN	60 $\mu\text{mol}$	8.5 mg (29%)	-10%

**DC:**  $R_f$  (5:1 PE/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.18; **Smp.:** 65 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2115, 1596, 1440, 1285, 1158, 1090, 1041, 874, 756, 699  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.48 – 7.28 (m, 10H), 7.20 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.6,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 2H), 6.91 (dd,  $^3J_{\text{HF}}$  = 8.6,  $^4J_{\text{HH}}$  = 3.0 Hz, 2H), 5.12 (s, 2H), 3.24 (s, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 160.0 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 246.7 Hz), 138.2 (d,  $^3J_{\text{CF}}$  = 7.8 Hz), 136.4 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 1.5 Hz), 135.4 (d,  $^4J_{\text{CF}}$  = 7.3 Hz), 130.4 (d,  $^1J_{\text{CF}}$  = 3.1 Hz), 128.8, 128.8, 128.5, 117.8 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.1 Hz), 114.4 (d,  $^2J_{\text{CF}}$  = 23.5 Hz), 74.2;  **$^{19}\text{F-NMR}$**  (282 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = -115.9 (t,  $^3J_{\text{FH}}$  = 8.6 Hz); **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet

für  $C_{26}H_{18}O_2N_6F_2Na$   $[M+Na]^+$ : 507.1352, gefunden: 507.1342 HPLC: 14.948 min, 18.391 min (Daicel Chiralpak OD Hexan/*i*PrOH 90:10 *v:v*, Flussrate 0.6 mL/min, 250 nm).

#### 6.4.1.14 (4*R*,5*R*)-4,5-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3-dioxolan-2-on (202)

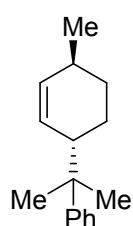


Unter Argonatmosphäre wird (1*R*,2*S*)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethane-1,2-diol (**200c**) (316 mg, 652  $\mu$ mol, 1.00 Äq.) in DCM (12 mL) gelöst und mit Triphosgen (213 mg, 717  $\mu$ mol, 1.10 Äq.) und Triethylamin (198  $\mu$ L, 145 mg, 1.43 mmol, 2.20 Äq.) versetzt und 16 h bei RT gerührt. Es wird Wasser (15 mL) zugeben und mit DCM (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und unter vermindertem Druck konzentriert. Säulenchromatographie ( $SiO_2$ , DCM) lieferte das Rohprodukt (275 mg, 539  $\mu$ mol, 83% 57%) als farblosen Feststoff. Umkristallisation aus Hexan lieferte das enantiomerenangereicherte Produkt (205 mg, 402  $\mu$ mol, 74%, 98% *ee*).

**DC:**  $R_f$  (5:1 PE/EtOAc (*v/v*)) = 0.60; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2120, 1811, 1598, 1455, 1162, 906, 726  $cm^{-1}$ ;  **$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.53 – 7.38 (m, 6H), 7.24 (dd,  $^3J_{HF}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 3.0 Hz, 1H), 7.08 (dd,  $^3J_{HF}$  = 8.4 Hz,  $^4J_{HH}$  = 3.0 Hz, 1H), 5.79 (s, 1H);  **$^{13}C$ -NMR** { $^1H$ } (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 160.0 (d,  $^1J_{CF}$  = 248.4 Hz), 153.8, 139.03 (d,  $^3J_{CF}$  = 7.8 Hz), 135.6 (d,  $^4J_{CF}$  = 1.1 Hz), 131.4 (d,  $^3J_{CF}$  = 7.6 Hz), 130.5 (d,  $^4J_{CF}$  = 3.2 Hz), 129.0, 128.9, 128.9, 119.4 (d,  $^2J_{CF}$  = 22.8 Hz), 113.2 (d,  $^2J_{CF}$  = 24.5 Hz), 80.5;  **$^{19}F$ -NMR** (282 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = -114.4 (t,  $^3J_{FH}$  = 8.4 Hz); **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für  $C_{27}H_{16}O_3N_6F_2Na$   $[M+Na]^+$ : 533.1144, gefunden: 533.113. **HPLC:** 17.150 min (Nebenprodukt), 24.055 min (Hauptprodukt), (Daicel Chiralpak IB Hexan/ *i*-PrOH 95:5 (*v/v*), Flussrate 0.6 mL/min, 250 nm).

### 6.4.2 Synthese $C_1$ -symmetrischer Katalysatoren

#### 6.4.2.1 (2-((1*S*,4*S*)-4-methylcyclohex-2-en-1-yl)propan-2-yl)benzol (212)



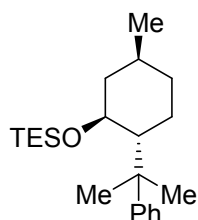
Unter Argonatmosphäre werden (-)-8-Phenylmenthol (175 mg, 753  $\mu$ mol, 1.00 Äq), Triphenylphosphan (790 mg, 3.01 mmol, 4.00 Äq.) und *ortho*-Bromphenol (521 mg, 3.01 mmol, 4.00 Äq.) in trockenem THF (5 mL) gelöst und bei 0 °C Diethoxycarbonyldiazon (524 mg, 3.01 mmol, 4.00 Äq.) über 30 min zugetropft. Dann wird die Lösung auf RT erwärmt und 16 h gerührt, anschließend wird auf 40 °C erwärmt und weitere 2 h gerührt. Wasser (5 mL) wird hinzugefügt und mit  $Et_2O$  (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen

## Experimenteller Teil

werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) liefert das Titelprodukt (130 mg, 606  $\mu\text{mol}$ , 80.5%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$ (Pent)= 0.80; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3019, 2952, 2868, 1496, 1443, 1385, 1367, 1031, 829, 762, 744, 697, 665, 556 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39 - 7.26$  (m, 4H), 7.22 - 7.14 (m, 1H), 5.59 - 5.35 (m, 2H), 2.50 - 2.36 (m, 1H), 2.18 - 2.01 (m, 1H), 1.89 - 1.72 (m, 1H), 1.61 - 1.48 (m, 1H), 1.30 (s, 3H), 1.26 (s, 3H), 1.23 - 0.98 (m, 2H), 0.92 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}$ , 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**   $\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 149.6, 134.9, 128.0, 127.8, 126.1, 125.3, 46.7, 40.2, 32.4, 30.9, 25.2, 25.0, 22.0$ ; **HR-MS** (EI) ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22} [\text{M}]^+$ : 214.1721 gefunden: 214.1715.

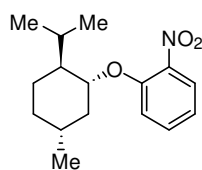
### 6.4.2.2 Triethyl-(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-silan (214)



Unter Argonatmosphäre wird (-)-8-Phenylmenthol (250 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq) in trockenem DMF (5 mL) gelöst, Imidazol (327 mg, 4.80 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und anschließend Triethylsilylchlorid (723 mg, 4.80 mmol, 3.00 Äq.) langsam zugetropft. Die Mischung wird 3 h bei RT gerührt und dann ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$  (5 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit EtOAc/Wasser (20 mL, 1:1, (v/v)) verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 x 40 mL) gewaschen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 80:1 Pentan:EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (310 mg, 894  $\mu\text{mol}$ , 56%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$ (Pentan) = 0.87; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2952, 2913, 2875, 1495, 1456, 1379, 1238, 1103, 1065, 972, 862, 802, 776, 761, 698, 561 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.31 - 7.21$  (m, 4H), 7.11 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3, 6.3, 1.7 \text{ Hz}$ , 1H), 3.64 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6, 9.6, 4.1 \text{ Hz}$ , 1H), 1.87 (dtd,  $^2J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 3.7, 2.2 \text{ Hz}$ , 1H), 1.62 (ddd,  $^2J_{\text{HH}} = 12.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6, 3.2 \text{ Hz}$ , 1H), 1.43 (s, 4H), 1.30 (s, 4H), 1.14 - 0.88 (m, 11H), 0.83 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H), 0.80 - 0.55 (m, 8H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**   $\{^1\text{H}\}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 151.8, 127.7, 125.9, 124.9, 74.4, 53.5, 46.6, 40.8, 34.8, 31.8, 31.0, 27.4, 23.0, 22.1, 7.1, 5.8$ ; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{38}\text{OSiNa} [\text{M}+\text{Na}]^+$ : 369.2584 gefunden: 369.2569.

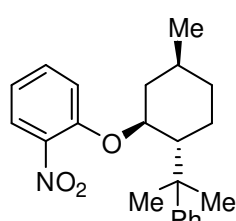
### 6.4.2.3 1-(–)-Menthyl-2-nitrobenzol (215a)



Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60 gew% in Mineralöl, 1.91 g, 47.7 mmol, 1.50 Äq.) in trockenem THF (20 mL) bei 0 °C suspendiert und 2-Fluornitrobenzol (3.00 g, 21.0 mmol, 1.00 Äq.) zuge tropft. Eine Lösung von (–)-Menthol (4.98 g, 31.8 mmol, 1.50 Äq.) in trockenem THF (16 mL) wird langsam zuge tropft, die Mischung auf RT erwärmt und für 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (45 mL) zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wäss. Phase mit DCM (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20:1 Pentane/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (4.48 g, 16.0 mmol, 76%) als gelben Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.71; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2929, 2870, 2360, 1602, 1524, 1485, 1456, 1355, 1277, 1256, 1163, 984, 851, 747, 669 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.78 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.1 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.7 Hz, 1H), 7.49 (ddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.5, 7.4, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.8 Hz, 1H), 7.10 (dt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.5, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 0.9 Hz, 1H), 6.98 (ddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.1, 7.4, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.2 Hz, 1H), 4.22 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.6, 4.2, 1H), 2.30-2.18 (m, 1H), 2.18-2.10 (m, 1H), 1.76 (ddt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 11.5, 4.9 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.8 Hz, 2H), 1.63 (ddt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 13.3, 10.2 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 3.2 Hz, 1H), 1.50 (tdd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 12.0, 6.5 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 3.3 Hz, 1H), 1.3-1.2 (m, 2H), 0.95 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.8, 1.3 Hz, 6H), 0.77 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.0 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 151.6, 133.6, 125.5, 119.6, 115.1, 79.3, 47.6, 39.7, 34.2, 31.5, 25.8, 23.5, 22.0, 20.7, 16.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>Na ([M+Na]<sup>+</sup>): 300.1570 gefunden: 300.1572; **Drehwert:**  $\alpha_D^{20} = -87^\circ$  (c = 0.52, CHCl<sub>3</sub>).

### 6.4.2.4 1-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-nitrobenzol (215b)



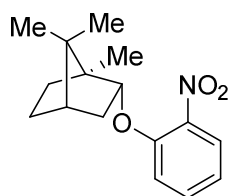
Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 103 mg, 2.58  $\mu$ mol, 1.50 Äq.) wird unter Argonatmosphäre in trockenem THF (6 mL) suspendiert, bei 0 °C mit 2-Fluornitrobenzol (243 mg, 1.72 mmol, 1.00 Äq.) und tropfenweise mit einer Lösung von (–)-8-Phenylmenthol (600 mg, 2.58 mmol, 1.50 Äq.) in trockenem THF (2 mL) versetzt und langsam auf RT erwärmt. Anschließend wird das Gemisch 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (10 mL) zugegeben, die wässrige Phase mit DCM (3 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt als gelben Feststoff (553 mg, 1.71 mmol, 99%).



## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.26; **Smp.:** 82 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2925, 1604, 1525, 1483, 1353, 1279, 989, 767, 701  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.73 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H), 7.42 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ , 7.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz, 1H), 7.26 – 7.18 (m, 4H), 7.16 – 7.08 (m, 1H), 6.93 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ , 7.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.1$  Hz, 1H), 6.88 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H), 4.22 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4$ , 4.2 Hz, 1H), 2.08 – 1.90 (m, 2H), 1.60 – 1.48 (m, 2H), 1.36 (s, 7H), 1.12 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 12.6$ , 10.8 Hz, 1H), 1.02 (tdd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ , 12.1, 3.8 Hz, 1H), 0.91 – 0.78 (m, 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 150.2, 149.5, 141.0, 133.5, 127.8, 126.0, 125.6, 125.3, 119.5, 114.5, 79.0, 51.3, 40.4, 40.0, 34.5, 31.3, 29.6, 27.2, 25.6, 21.7; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{NNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 376.1883 gefunden: 376.1883.

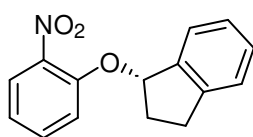
### 6.4.2.5 (1S)-1,7,7-Trimethyl-2-(2-nitrophenoxy)bicyclo[2.2.1]heptan (215c)



Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 519 mg, 13.0 mmol, 1.25 Äq.) in trockenem THF (32 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und 2-Fluornitrobenzol (1.46 g, 10.4 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Anschließend wird (-)-Borneol (2.00 g, 13.0 mmol, 1.25 Äq.) bei 0 °C zugetropft und die Mischung 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wird ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (30 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (2.36 g, 8.57 mmol, 83%) als oranger Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.41; **Smp.:** 68 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2953, 1606, 1523, 1482, 1351, 1274, 1164, 1021, 867, 840, 743  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 7.47 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ , 7.4 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 6.99 – 6.89 (m, 2H), 4.43 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ , 3.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 2.40 (ddt,  $^3J_{\text{HH}} = 13.3$ , 9.2, 3.8 Hz, 1H), 2.34 – 2.21 (m, 1H), 1.87 – 1.70 (m, 2H), 1.46 – 1.21 (m, 2H), 1.16 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.3$ , 3.4 Hz, 1H), 0.94 (s, 6H), 0.93 (s, 3H).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = (ppm) = 152.5, 140.1, 133.9, 125.6, 119.5, 115.4, 85.1, 49.8, 47.6, 45.1, 36.6, 27.8, 26.8, 19.6, 18.9, 13.6; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_3\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  = 298.1414, gefunden: 298.1418; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -136^\circ$  (c = 1.00,  $\text{CHCl}_3$ ).

### 6.4.2.6 (S)-1-(2-Nitrophenoxy)-2,3-dihydro-1H-inden (215d)

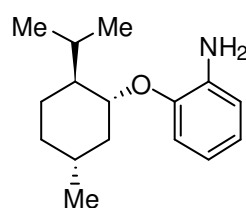


NaH (60 gew.% in Mineralöl, 390 mg, 9.75 mmol, 1.31 Äq.) wird in trockenem THF (24 mL) unter Argonatmosphäre vorgelegt, auf 0 °C gekühlt und (S)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ol (**232**) (1.27 g, 9.01 mmol, 1.21 Äq.) hinzugefügt. Fluornitrobenzol (1.00 g, 7.46 mmol, 1.00 Äq.) wird über 10 min zugegeben, die Suspension langsam auf RT er-

wärmt und 30 min gerührt. Anschließend wird die Suspension auf 60 °C erwärmt und 18.5 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wird Wasser (28 mL) zugegeben und mit EtOAc (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 10:1 → 7:1 → 2:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (1.56 g, 6.10 mmol, 82%) als orangefarbenen Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (10:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.18; **Smp.:** 65-74 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 1604, 1522, 1484, 1353, 1273, 1249, 1023, 946, 560, 744; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.80 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.43 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.4 Hz, 1H), 7.18 - 7.38 (m, 4H), 7.06 (m, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.8 Hz, 1H), 5.85 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.6, 4.6 Hz, 1H), 3.19 (ddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 16.0, 8.6, 5.2 Hz, 1H), 2.95 (ddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 16.0, 8.3, 5.8 Hz, 1H), 2.62 (dddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 13.6, 8.3, 6.7, 5.2 Hz, 1H), 2.30 (dddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 13.6, 8.6, 5.7, 4.6 Hz, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 151.8, 144.0, 141.3, 140.7, 133.8, 129.3, 126.9, 125.7, 125.5, 125.1, 120.8, 116.9, 84.2, 32.8, 30.3; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 254.0823, gefunden: 284.0825; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20} = +62^\circ$  (c = 1.02, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.2.7 2-(-)-Menthylanilin (217a)

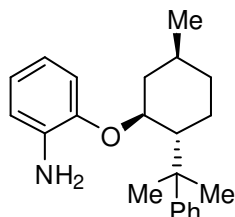


1-(((1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-2-nitrobenzol (**215a**) (4.33 g, 15.6 mmol, 1.00 Äq.) wird in einem Gemisch aus Ethanol und Essigsäure (250 mL, 1:1) gelöst, Eisenpulver (2.62 g, 46.0 mmol, 3.00 Äq.) wird zugegeben und die Mischung 3 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Mischung mit EtOAc (275 mL) verdünnt und der *pH*-Wert mit wäss. NaOH (1 M) und ges. wäss. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. auf *pH*=10 eingestellt. Die Phasen werden getrennt, die org. Phase mit ges. wäss. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. (3 x 10 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 50:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (2.50 g, 10.1 mmol, 65%) als gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$ (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.19; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2925, 2867, 1612, 1503, 1456, 1275, 1217, 1038, 1012, 991, 739 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.84-6.64 (m, 4H), 4.06 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 4.1 Hz, 1H), 3.76 (s, 2H), 2.27 (qd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.0, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.8 Hz, 1H), 2.18 (dtd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 12.4, 3.8 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.1 Hz, 1H), 1.81-1.66 (m, 2H), 1.66-1.36 (m, 2H), 1.13 (m, 1H), 1.01 (m, 1H), 0.92 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.3, 6.8 Hz, 7H), 0.80 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.9 Hz, 3H). **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 145.6, 137.3, 120.8, 118.4, 115.4, 113.1, 77.8, 48.1, 40.5, 34.6, 31.4, 26.1, 23.7, 22.2, 20.9, 16.7; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NONa [M+Na]<sup>+</sup>: 248.2009, gefunden: 248.2013; **Drehwert**  $\alpha^D_{20} = -115^\circ$  (c = 1.00, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.2.8 2-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)anilin

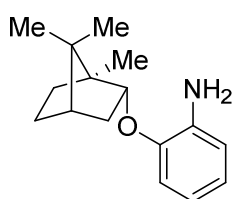
(217b)



1-(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-nitrobenzol (**215b**) (200 mg, 566  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird in Ethanol/Essigsäure (9 mL, 1:1 (v/v)) gelöst, mit Eisen (95 mg, 1.70 mmol, 3.00 Äq.) versetzt und 3 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird mit EtOAc (10 mL) verdünnt und vorsichtig ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg (10 mL) zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase mit ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. (3 x 10 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird dann mit ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. auf pH = 8 gebracht und mit EtOAc (15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 20:1  $\rightarrow$  15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als gelbes Öl (110 mg, 340  $\mu\text{mol}$ , 61%).

**DC:**  $R_f$ (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.18; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2951, 2922, 2867, 1611, 1501, 1457, 1278, 1213, 1008, 764, 735, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.37 – 7.20 (m, 4H), 7.19 – 7.08 (m, 1H), 6.74 – 6.55 (m, 4H), 4.19 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4, 3.9$  Hz, 1H), 3.00 ( $s_{\text{br}}$ , 2H), 2.27 – 2.00 (m, 2H), 1.84 – 1.55 (m, 2H), 1.37 (s, 4H), 1.27 (s, 3H), 1.21 – 1.03 (m, 1H), 1.03 – 0.78 (m, 5H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**   $\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 152.1, 144.1, 137.1, 127.9, 125.5, 124.8, 120.2, 118.0, 115.2, 111.0, 76.8, 51.4, 40.1, 39.9, 35.0, 31.3, 28.1, 26.8, 25.7, 21.8; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ON}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 324.2322 gefunden: 324.2322.

#### 6.4.2.9 2-(((1S,2R,4S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)anilin (217c)

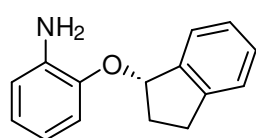


(1S)-1,7,7-Trimethyl-2-(2-nitrophenoxy)bicyclo[2.2.1]heptan (**215c**) (2.00 g, 7.26 mmol, 1.00 Äq) wird in einem Gemisch Ethanol und Essigsäure (1:1 (v/v), 140 mL) gelöst und Eisenspäne (1.22 g, 21.8 mmol, 3.00 Äq) zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei 100 °C gerührt, nach dem Abkühlen mit wäss. 1 N NaOH-Lsg. und ges. wäss.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg. neutralisiert und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (1.33 g, 5.42 mmol, 75%) als rosa Feststoff, sowie nicht umgesetztes Startmaterial (222 mg, 806  $\mu\text{mol}$ , 11%).

**DC:**  $R_f$ (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.34; **Smp.:** 66 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2951, 1612, 1504, 1457, 1273, 1216, 1114, 1053, 735  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6.81 – 6.63 (m, 4H), 4.34 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.2, 3.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H), 3.80 ( $s_{\text{br}}$ , 2H), 2.39 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.6, 9.2, 4.7, 3.3$  Hz, 1H), 2.27 – 2.17 (m, 1H), 1.85 – 1.72 (m, 2H), 1.45 – 1.34 (m, 1H), 1.29 (m, 1H), 1.17 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.4, 3.4$  Hz, 1H), 0.95 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.92 (s,

3H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.5, 136.6, 120.6, 118.4, 115.0, 112.5, 83.1, 49.6, 47.6, 45.2, 37.0, 28.0, 27.1, 19.7, 18.9, 13.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NO}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  = 246.1852, gefunden: 246.1860; **Drehwert**:  $\alpha^D_{20} = -117^\circ$  ( $c = 1.00$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

#### 6.4.2.10 (S)-2-((2,3-Dihydro-1H-inden-1-yl)oxy)anilin (217d)

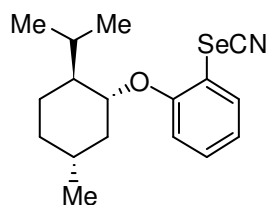


(S)-1-(2-Nitrophenoxy)-2,3-dihydro-1H-inden (**215d**) (1.20 g, 4.70 mmol, 1.00 Äq.) wird in EtOH (38 mL) vorgelegt, AcOH (38 mL) und Eisen-Pulver (795 mg, 14.2 mmol, 3.02 Äq.) werden zugegeben und die Suspension 3.75 h bei 100 °C gerührt. Nach

Abkühlen auf RT wird ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (100 mL) zugegeben und mit EtOAc (80 mL) extrahiert. Mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung wird der *pH*-Wert auf 7-8 eingestellt und anschließend erneut mit EtOAc (2 x 80 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter verringertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 15:1  $\rightarrow$  10:1  $\rightarrow$  5:1 Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  ( $v/v$ )) liefert das Titelprodukt (226 mg, 1.00 mmol, 21%) als orangefarbenen Feststoff.

**DC**:  $R_f$ (15:1 Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  ( $v/v$ )) = 0.12; **Smp.**: 85 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3474, 3378, 3028, 2936, 2849, 1612, 1503, 1459, 1274, 1211, 1043, 740;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.30 - 7.34 (m, 2H), 7.44 (m, 1H), 7.25 (m, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 6.73 - 6.79 (m, 2H), 5.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8, 4.4$  Hz, 1H), 3.45 (s, 2H), 3.16 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 16.0, 8.7, 5.4$  Hz, 1H), 2.94 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 16.0, 8.5, 5.7$  Hz, 1H), 2.59 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7, 8.5, 6.8, 5.4$  Hz, 1H), 2.25 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.6, 8.7, 5.7, 4.4$  Hz, 1H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.2, 144.1, 142.2, 137.2, 128.9, 126.8, 125.5, 125.02, 121.6, 118.5, 115.5, 113.6, 82.3, 32.8, 30.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{NO}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 224.1081, gefunden: 224.1082; **Drehwert**:  $\alpha^D_{20} = +98^\circ$  ( $c = 1.01$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

#### 6.4.2.11 1-(-)-Menthyl-2-selenocyanatobenzol (218a)



Unter Argonatmosphäre wird  $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$  (4.24 mL, 4.79 g, 34.0 mmol, 3.50 Äq.) in trockenem THF (65 mL) gelöst und bei -30 °C eine Lösung von (((1*R*,2*S*,5*R*)-2-Isopropyl-5-methylcyclohexyl)-oxy)anilin (**217a**) (2.50 g, 10.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (20 mL) und *tert*-butylnitrite (4.59 mL, 3.98 g, 39 mmol, 4.00 Äq.)

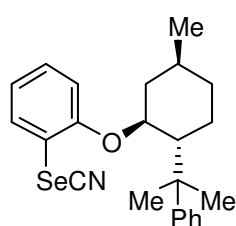
versetzt. Die Lösung wird innerhalb von 30 min auf RT erwärmt und weitere 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  bis zur Farblosigkeit gewaschen (Diazoniumsalz, Vorsicht! Explosionsschild verwenden!). Das Filtrat wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) versetzt und der abfiltrierte Feststoff ebenso mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Die vereinigten Feststoffe werden *in vacuo* getrocknet und anschließend in trockenem Acetonitril (50 mL) suspendiert. Die Suspension wird auf –

## Experimenteller Teil

20 °C gekühlt und mit einer Lösung von Kaliumselenocyanat (1.39 g, 9.64 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Acetonitril (25 mL) versetzt. Die Mischung wird langsam erst auf 0 °C (Eisbad) und dann auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Die Mischung wird mit DCM/Wasser (100 mL, 1:1 (v/v)) verdünnt und die Phasen werden getrennt. Die wäss. Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt (2.98 g, 8.86 mmol, 88%) als orange-rotes Öl. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.44; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2925, 2865, 1471, 1243, 991, 749, 679, 669, 656 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.61 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.5 Hz, 1H), 7.30 (m, 1 H), 6.99 (m, 1H), 6.88 (m, 1H), 4.14 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.5, 4.2 Hz, 1H), 2.17 – 2.04 (m, 2H), 1.79 – 1.66 (m, 2H), 1.62 – 0.84 (m, 12H), 0.75 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 2H). **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 154.0, 129.6, 129.3, 122.4, 112.6, 101.8, 79.2, 47.8, 40.2, 34.3, 31.5, 26.3, 23.7, 22.1, 20.8, 16.7; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für: C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NOSeNa [M+Na]<sup>+</sup>: 360.0838; gefunden: 360.0841.

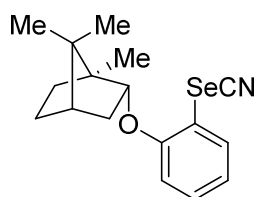
### 6.4.2.12 1-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-selenocyanatobenzol (218b)



Trifluoroboroetherat (564  $\mu$ L, 638 mg, 5.06 mmol, 3.50 Äq.) wird unter Argonatmosphäre in trockenem THF (2.5 mL) gelöst und bei -30 °C mit einer Lösung von 2-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)anilin (**217b**) (468 mg, 1.45 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (10 mL) und *tert*-Butylnitrit (688  $\mu$ L, 597 mg, 5.79 mmol, 4.00 Äq.) langsam versetzt. Anschließend wird die Mischung über 30 min auf RT erwärmt und weitere 30 min bei RT gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert und so lang mit Et<sub>2</sub>O gewaschen bis er farblos ist (VORSICHT: Explosionsschutz verwenden!). Zum Filtrat wird ebenfalls Et<sub>2</sub>O (40 mL) gegeben und der ausfallende Feststoff erneut abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die vereinigten Feststoffe werden kurz im Vakuum getrocknet und anschließend in trockenem Acetonitril (10 mL) gelöst. Die Lösung wird auf -20 °C gekühlt und mit Kaliumselenocyanat in trockenem Acetonitril (5 mL) versetzt. Die Mischung wird langsam auf 0 °C erwärmt und bei 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird das Gemisch mit DCM/Wasser (20 mL, 1:1 (v/v)) versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 x 10 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt als orange-rotes Öl (433 mg, 1.04 mmol, 72%). Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2924, 2869, 2151, 1585, 1494, 1470, 1445, 1239, 1030, 993, 749, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.62 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.43 – 7.09 (m, 6H), 7.01 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 4.36 – 4.20 (m, 1H), 2.17 – 1.91 (m, 2H), 1.77 – 0.78 (m, 15H).; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet  $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{ONSeNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 436.1151 gefunden: 436.1151.

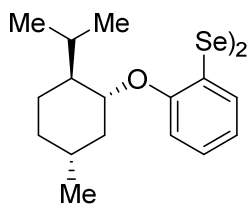
#### 6.4.2.13 (1S)-1,7,7-trimethyl-2-(2-selenocyanatophenoxy)bicyclo[2.2.1]heptan (218c)



Unter Argonatmosphäre wird Trifluoroboroetherat (796  $\mu\text{L}$ , 899 mg, 7.14 mmol, 3.50 Äq.) in trockenem THF (15 mL) vorgelegt auf  $-30$  °C gekühlt und 2-(((1S,2R,4S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)anilin (**217c**) (500 mg, 2.04 mmol, 1.00 Äq.) sowie *tert*-Butylnitrit (841 mg, 8.16 mmol, 4.00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird auf RT erwärmt und 1.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Pentan (15 mL) wird zugegeben und der entstandene Feststoff abfiltriert. Unter Argonatmosphäre wird der Feststoff in trockenem Acetonitril (10 mL) gelöst, auf  $-20$  °C gekühlt und Kaliumselenocyanat (293 mg, 2.04 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Lösung wird langsam auf RT erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Wasser (10 mL) und DCM (20 mL) werden zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit DCM (2 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 4:1 Pentan/DCM ( $v/v$ )) liefert das Titelprodukt (409 mg, 1.22 mmol, 60%) als braunes Öl.

**DC:**  $R_f$ (15:1 Hex/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.10; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2953, 1574, 1472, 1446, 1305, 1278, 1245, 1054, 1022, 993, 746  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.63 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.29 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ , 7.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 1H), 7.00 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ , 7.5 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.76 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 4.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ , 3.3 Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H), 2.39 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.7$ , 9.2, 4.6, 3.3 Hz, 1H), 2.10 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.4$ , 9.3, 3.9 Hz, 1H), 1.91 – 1.71 (m, 2H), 1.49 – 1.35 (m, 1H), 1.33 – 1.22 (m, 1H), 1.13 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.5$ , 3.3 Hz, 1H), 0.96 (s, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.93 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 154.9, 129.7, 129.6, 122.4, 113.7, 112.8, 101.6, 84.9, 49.8, 47.7, 45.1, 36.7, 27.8, 27.0, 19.6, 18.9, 13.8;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 281.0; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NOSeNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  = 358.0681, gefunden: 358.0688.

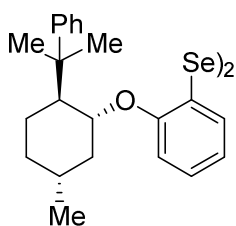
#### 6.4.2.14 2,2'-Bis((-)-menthylphenyl)-1,1'diselenid (219a)



1-(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-selenocyanatobenzol (**218a**) (2.98 g, 8.86 mmol, 1.00 Äq.) wird in Ethanol (50 mL) gelöst, mit wäss. NaOH-Lsg. (2.4 M, 4 mL, 10.0 mmol, 1.10 Äq.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Die Mischung wird mit einem Gemisch aus DCM/H<sub>2</sub>O (120 mL, 1:1 (v/v)) verdünnt, die Phasen werden getrennt und die wäss. Phase mit DCM (3 x 60 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (900 mg, 1.45 mmol, 33%) als gelben Feststoff.

**DC:** *R<sub>f</sub>* (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.50; **Smp.:** 102 °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2948, 2921, 2866, 1572, 1463, 1441, 1275, 1264, 1234, 1046, 1028, 1009, 992, 747, 668, 655 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.51 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1H), 7.15 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 8.2, 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1H), 6.84-6.79 (m, 2H), 4.15 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 10.5, 4.1 Hz, 1H), 2.36 (quintd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 2.8 Hz, 1H), 2.18 (m, 1H), 1.81-1.68 (m, 2H), 1.67-1.58 (m, 2H), 1.48 (dddd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 15.2, 12.0, 5.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 3.3 Hz, 1H), 1.21-1.05 (m, 2H), 0.95 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 15.8, 6.8 Hz, 6H), 0.81 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 155.3, 130.2, 127.6, 121.5, 120.2, 112.1, 78.6, 47.9, 40.3, 34.4, 31.5, 26.1, 23.6, 22.1, 20.9, 16.7; **<sup>77</sup>Se-NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 324.79; **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>K [M+K]<sup>+</sup>: 661.1466, gefunden: 661.1422; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20} = -93^\circ$  (c = 1.10, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.2.15 1,2-Bis(2-(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)-oxy)phenyl)diselenid (219b)

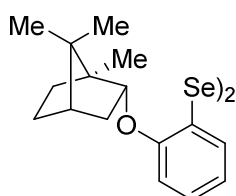


1-(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-selenocyanatobenzol (**218b**) (420 mg, 1.01 mmol, 1.00 Äq.) wird in Ethanol (12 mL) gelöst und mit wässriger Natronlauge (4.5 M, 161  $\mu$ L, 725  $\mu$ mol, 0.50 Äq.) versetzt und 1 h bei RT gerührt. Dann wird eine Mischung aus DCM/Wasser (20 mL, 1:1 (v/v)) zugegeben, die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20:1  $\rightarrow$  5:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt als gelbes Öl (214 mg, 277  $\mu$ mol, 54%).

**DC:** *R<sub>f</sub>* (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.18; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2921, 2868, 1571, 1464, 1441, 1227, 1030, 996, 908, 746, 700, 409 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.50 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, 1H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.26 (m, 2H), 7.20 – 7.10 (m, 2H), 6.83 (ddd, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 7.8, 7.3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>HH</sub> = 1.1 Hz, 1H), 6.74 – 6.69 (m, 1H), 4.25 (td, <sup>3</sup>*J*<sub>HH</sub> = 10.4,

4.1 Hz, 1H), 2.12 – 2.00 (m, 2H), 1.61 – 1.29 (m, 9H), 1.09 (td,  $^3J_{HH} = 12.5, 10.7$  Hz, 1H), 1.05 – 0.96 (m, 1H), 0.92 – 0.81 (m, 4H);  $^{13}\text{C-NMR}$   $\{^1\text{H}\}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 153.9, 150.1, 130.4, 127.9, 127.5, 126.1, 125.3, 121.5, 120.6, 111.8, 78.4, 51.5, 40.7, 40.4, 34.7, 31.4, 30.6, 27.3, 25.1, 21.8$ ;  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 331.86$ . **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_2\text{Se}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 797.2356 gefunden: 797.2338.

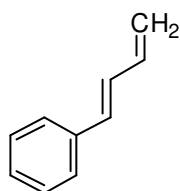
#### 6.4.2.16 1,2-Bis(2-(((1S,2R,4S)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)-phenyl)diselenid (219c)



(1S)-1,7,7-Trimethyl-2-(2-selenocyanatophenoxy)bicyclo[2.2.1]heptan (218c) (370 mg, 1.11 mmol, 2.00 Äq.) wird in Ethanol gelöst und Natriumhydroxid (2.5 M in Wasser, 221  $\mu\text{L}$ , 553  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wird 2 h bei RT gerührt, wobei das Titelprodukt (270 mg, 438  $\mu\text{mol}$ , 79%) als gelber Feststoff ausfällt und abfiltriert wird. In der Probe befinden sich ca. 4 mol% Edukt als nicht trennbares Gemisch.

**DC:**  $R_f$  (Pentan) = 0.15; **Smp.:** 162 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu} = 2951, 2876, 1572, 1466, 1442, 1390, 1364, 1304, 1271, 1238, 1054, 1022, 744$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.53 (dd,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 2H), 7.15 (ddd,  $^3J_{HH} = 8.1, 7.5$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 2H), 6.84 (td,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 2H), 6.68 (dd,  $^3J_{HH} = 8.1$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.2$  Hz, 2H), 4.44 (ddd,  $^3J_{HH} = 9.3, 3.2$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.6$  Hz, 2H), 2.40 (dddd,  $^3J_{HH} = 13.5, 9.9, 4.8, 2.5$  Hz, 4H), 1.92 – 1.71 (m, 4H), 1.50 – 1.30 (m, 4H), 1.22 (dd,  $^3J_{HH} = 13.3, 3.3$  Hz, 2H), 1.03 (s, 6H), 0.97 (s, 6H), 0.95 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 154.9, 129.7, 129.5, 122.4, 113.7, 112.8, 101.6, 84.9, 49.8, 47.7, 45.1, 36.7, 27.8, 27.0, 19.6, 18.9, 13.8;  $^{77}\text{Se-NMR}$  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 281; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Se}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 657.1153$ , gefunden: 657.1150; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -91^\circ$  ( $c = 1.01, \text{CHCl}_3$ ).

#### 6.4.2.17 (E)-Buta-1,3-dien-1-ylbenzol (235)



Unter Argonatmosphäre wird Methyltriphenylphosphoniumbromid (27.0 g, 75.4 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (360 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und langsam über einen Tropftrichter mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 30 mL, 74.0 mmol, 0.98 Äq.) versetzt. Zimtaldehyd (10.0 g, 75.4 mmol, 1.00 Äq.) wird anschließend bei 0 °C zugegeben und das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 3 h gerührt. Nach DC-Kontrolle wird die Mischung mit ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (150 mL) versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt (max. 200 mbar!). Der Rückstand wird in wenig DCM gelöst, Pentan wird zugegeben und

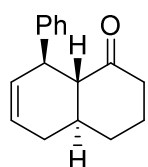


## Experimenteller Teil

das Gemisch filtriert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt (max. 200 mbar!). Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan) liefert das Titelprodukt (4.33 g, 33.2 mmol, 88%) als farblose Flüssigkeit.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pent:EtOAc (v/v)) = 1.00; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3027, 2924, 2362, 2327, 1679, 1603, 1494, 1449, 1004, 968, 901, 750, 692 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.44 – 7.37 (m, 2H), 7.35 – 7.26 (m, 2H), 7.26 – 7.18 (m, 1H), 6.85 – 6.72 (m, 1H), 6.62 – 6.42 (m, 2H), 5.38 – 5.29 (m, 1H), 5.21 – 5.13 (m, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 137.1, 137.0, 132.7, 129.5, 128.5, 127.5, 126.3, 117.5; **HR-MS** (EI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>[M]<sup>+</sup>: 130.0783; gefunden: 130.0776.

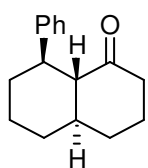
### 6.4.2.18 (+/-)-8-Phenyl-3,4,4a,5,8,8a-decalin-1(2H)-on (236)



Unter Argonatmosphäre werden Ethylaluminiumdichlorid (1 M in THF, 7.59 mL, 0.34 Äq.) und Cyclohexanon (2.16 mL, 2.15 g, 22.3 mmol, 1.00) in trockenem Toluol (24 mL) bei 0 °C gelöst. Dann werden eine Lösung von (*E*)-Buta-1,3-dien-1-ylbenzol (**235**) (4.30 g, 33.0 mmol, 1.48 Äq.) in trockenem Toluol (16 mL) und Benzochinon (24.0 mg, 223  $\mu$ mol, 0.01 Äq.) bei 0 °C zugegeben und die Mischung auf RT erwärmt und weitere 6 h gerührt. Nach DC-Kontrolle wurde das Gemisch mit ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (50 mL) und ges. wäss. SEIGNETTE-Lsg. (100 mL) versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 50:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als farbloses Öl (1.66 g, 7.33 mmol, 33%).

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.20; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3024, 2924, 2369, 1709, 1601, 1493, 1452, 1364, 1334, 1309, 1260, 1208, 1171, 1094, 1076, 1031, 1002, 976, 859, 840, 759, 700, 664 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.33 – 7.17 (m, 4H), 7.20 – 7.07 (m, 1H), 5.75 (ddt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.1, 5.6, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.3 Hz, 1H), 5.54 (dtd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.0, 2.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.2 Hz, 1H), 3.89 (dddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 9.6, 2.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.4, 2.3 Hz, 1H), 2.51 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 11.8, 9.7 Hz, 1H), 2.36 – 2.15 (m, 3H), 2.16 – 1.96 (m, 2H), 1.98 – 1.42 (m, 4H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 210.6, 145.3, 130.9, 128.6, 128.0, 126.0, 124.4, 58.9, 43.0, 41.6, 40.8, 33.3, 32.8, 27.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>19</sub>O [M+H]<sup>+</sup>: 227.1430 gefunden: 227.1431.

### 6.4.2.19 (+/-)-8-Phenyldecalin-1(2H)-on

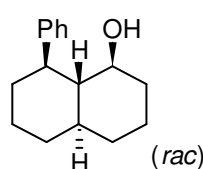


8-Phenyl-3,4,4a,5,8,8a-hexahydronaphthalen-1(2H)-on (**236**) (1.66 g, 7.33 mmol, 1.00 Äq.) wird in EtOAc (7 mL) gelöst und Palladium auf Kohle (10 gew%, 160 mg) bei Raumtemperatur zugegeben. Unter Wasserstoffatmosphäre (1 atm) wird die Mischung 18 h gerührt. Nach DC-Kontrolle wird die Mischung über Kieselgur filtriert und das Entfernen des

Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.46 g, 6.34 mmol, 86%) Das Produkt wurde als untrennbare Mischung mit 6 mol% des Edukts erhalten.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.20; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059, 3029, 2925, 2847, 2362, 2323, 1706, 1495, 1445, 1431, 1372, 1339, 1300, 1231, 1162, 1030, 753, 696  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.44 – 7.13 (m, 5H), 3.49 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7, 9.3, 4.6, ^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H), 2.42 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9, 10.4, ^4J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz, 1H), 1.96 – 1.05 (m, 13H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  { $^1\text{H}$ } (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 211.5, 146.5, 128.1, 127.2, 125.6, 59.9, 46.1, 42.9, 42.6, 35.5, 34.1, 33.6, 27.8, 25.7; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{ONa}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 251.1406 gefunden: 251.1410.

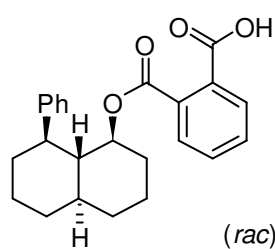
#### 6.4.2.20 (+/-)-8-Phenyldecalin-1-ol ((+/-)-237)



Natrium (436 mg, 18.9 mmol, 3.00 Äq.) wird in Toluol (8 mL) gegeben und durch Erhitzen auf 140 °C suspendiert. 8-Phenyldecahydronaphthalen-1(2H)-on (1.44 g, 6.31 mmol, 1.00 Äq.) und *iso*-Propanol (1.49 mL, 1.06 g, 17.6 mmol, 2.80 Äq.) werden in Toluol (8 mL) gelöst und vorsichtig zugegeben. Die Mischung wird weitere 16 h bei 140 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. wird zugegeben und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pent/DCM 4:1  $\rightarrow$  2:1) lieferte das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.22 g, 5.30 mmol, 84%). Die Verbindung wurde als untrennbares Gemisch mit 5 mol% des Doppelbindungsanaloges erhalten.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.13; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3591, 2921, 2853, 1714, 1493, 1449, 1048, 759, 701  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.50 – 7.13 (m, 5H), 3.49 (dddd,  $^3J = 10.6, 9.1, 4.5$  Hz,  $^4J = 1.9$  Hz, 1H), 2.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9, 10.3, ^4J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz, 1H), 2.04 – 0.92 (m, 15H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.8, 129.1, 127.4, 126.8, 75.6, 54.8, 50.5, 41.8, 37.1, 35.1, 33.9, 33.8, 26.5, 23.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ONa}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$ : 253.1563, gefunden: 253.1563.

#### 6.4.2.21 (+/-)-2-(((8-Phenyldecalin-1-yl)oxy)carbonyl)benzoesäure (238)<sup>[170]</sup>



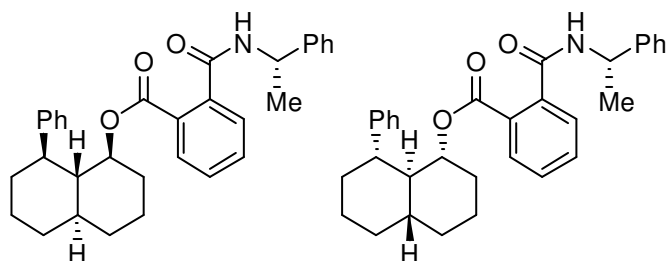
8-Phenyldecahydronaphthalen-1-ol ((+/-)-237) (1.22 g, 5.30 mmol, 1.00 Äq.) und Phthalsäureanhydrid (784 mg, 5.30 mmol, 1.00 Äq.) werden in Pyridin gelöst (7.5 mL), auf 110 °C erhitzt und die Mischung 16 h gerührt. Anschließend wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 1 M wäss. HCl (10 mL) versetzt. Die Mischung wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 15 mL) extrahiert, die

## Experimenteller Teil

vereinigten organischen Phasen mit 5 M wäss. HCl (10 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (15 mL) gewaschen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter tem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pent/EtOAc 5:1 → EtOAc + 1% AcOH) lieferte das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.57 g, 4.14 mmol, 78%). Die Verbindung wurde als untrennbares Gemisch mit 7 mol% des Doppelbindungsanalog erhalten

**DC:**  $R_f$  (EtOAc) = 0.50; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2924, 2854, 2368, 2321, 1702, 1600, 1579, 1493, 1449, 1411, 1281, 1120, 1072, 1035, 997, 947, 756, 699 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.73 (ddd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.8, 1.3, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 0.4 Hz, 1H), 7.42 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.25 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.6 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.04 – 6.99 (m, 2H), 6.91 – 6.82 (m, 3H), 6.53 (tt, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 7.4 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.2 Hz, 1H), 4.94 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.4, 4.5 Hz, 1H), 2.45 – 2.31 (m, 1H), 2.04 (m, 1H), 1.86 – 1.60 (m, 7H), 1.51 – 1.36 (m, 4H), 1.30 – 1.11 (m, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** {<sup>1</sup>H} (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 171.0, 167.2, 147.4, 131.7, 131.2, 130.6, 130.3, 130.1, 129.9, 128.0, 126.8, 124.9, 79.1, 50.3, 49.6, 42.1, 37.9, 33.7, 33.6, 32.5, 26.2, 23.8; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>O<sub>4</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 379.1904 gefunden: 379.1906.

### 6.4.2.22 (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-Phenyldecalin-1-yl 2-(((*S*)-1-phenylethyl)-carbamoyl)benzoesäureester (239a)/ (1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-yl 2-(((*S*)-1-phenylethyl)carbamoyl)benzoesäureester (239b)<sup>[170]</sup>



2-(((8-Phenyldecalin-1-yl)oxy)-carbonyl)benzoesäure (**238**) (1.57 g, 4.14 mmol, 1.00 Äq.), Dicyclohexylcarbodiimid (982 mg, 4.76 mmol, 1.15 Äq.), DMAP (51 mg, 414  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) und (*S*)-1-Phenyl-1-

ethylamin (510 mg, 4.14 mmol, 1.00 Äq.) werden in DCM (6 mL) bei 0 °C gelöst und die Mischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird sodann filtriert, Wasser (15 mL) wird zugegeben und mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. wäss. NaCl-Lsg. (15 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) lieferte die Titelprodukte als farblose Feststoffe in einer Gesamtausbeute von 76%.

Fraktion 1: (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-Phenyldecalin-1-yl 2-(((*S*)-1-phenylethyl)carbamoyl)benzoesäureester (**239a**), Ausbeute: 836 mg, 1.74 mmol, 42%.

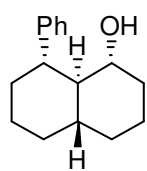
**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.15; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3313, 2926, 2853, 1713, 1652, 1599, 1527, 1495, 1448, 1317, 1264, 1120, 1074, 1034, 757, 741, 699 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR**

(600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.39 (dd,  $^3J_{HH}$  = 8.4, 7.0 Hz, 2H), 7.31 (dddd,  $^3J_{HH}$  = 12.1, 7.4, 6.5 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 2H), 7.20 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.14 (td,  $^3J_{HH}$  = 7.6,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 7.02 (dd,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 6.91 – 6.86 (m, 2H), 6.75 (dd,  $^4J_{HH}$  = 8.2, 7.3 Hz, 2H), 6.45 (tt,  $^3J_{HH}$  = 7.3 Hz,  $^4J_{HH}$  = 1.3 Hz, 1H), 5.83 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.7 Hz, 1H), 5.29 (p,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, 1H), 4.87 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.5, 4.5 Hz, 1H), 2.28 (td,  $^3J_{HH}$  = 11.1, 3.9 Hz, 1H), 1.95 (m, 1H), 1.83 – 1.06 (m, 16H); <sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.5, 165.1, 147.8, 142.9, 138.0, 131.2, 130.5, 128.7, 128.3, 128.3, 127.7, 127.5, 127.2, 126.9, 126.6, 124.6, 77.9, 50.7, 49.3, 49.1, 42.0, 37.7, 33.7, 33.7, 32.8, 26.2, 23.8, 21.4; **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 504.2509, gefunden: 504.2512. **Drehwert**:  $\alpha_{20}^D$  = -60° (c = 1.06, CHCl<sub>3</sub>).

Fraktion 2: (1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-yl 2-(((*S*)-1-phenylethyl)carbamoyl)-benzoesäureester (**239b**): 679 mg, 1.41 mmol, 34%.

**DC**: *R<sub>f</sub>* (15:1 Pentan/EtOAc (*v/v*)) = 0.14; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3315, 2925, 2852, 1712, 1642, 1599, 1526, 1495, 1447, 1317, 1285, 1263, 1131, 1074, 1036, 758, 699 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 7.39 – 7.32 (m, 2H), 7.26 (d,  $^4J_{HH}$  = 1.4 Hz, 1H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 7.21 – 7.15 (m, 1H), 7.11 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, 1H), 6.75 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.9 Hz, 2H), 6.70 (t,  $^3J_{HH}$  = 7.6 Hz, 2H), 6.43 (td,  $^3J_{HH}$  = 7.2,  $^3J_{HH}$  = 1.5 Hz, 1H), 5.84 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.8 Hz, 1H), 5.27 (p,  $^3J_{HH}$  = 6.9 Hz, 1H), 4.90 – 4.80 (m, 1H), 2.30 – 2.23 (m, 1H), 1.94 – 1.87 (m, 1H), 1.74 (tt,  $^3J_{HH}$  = 8.9,  $^4J_{HH}$  = 2.9 Hz, 3H), 1.67 – 1.56 (m, 6H), 1.52 (q,  $^3J_{HH}$  = 10.0 Hz, 1H), 1.48 – 1.04 (m, 4H); <sup>13</sup>C-NMR {<sup>1</sup>H} (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 168.6, 165.3, 147.8, 143.2, 138.0, 131.1, 130.7, 128.9, 128.5, 128.4, 127.7, 127.5, 127.0, 126.8, 126.6, 124.6, 77.7, 50.2, 49.6, 49.4, 41.9, 37.5, 33.6, 33.6, 32.5, 26.2, 23.7, 22.1; **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>32</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 504.2509, gefunden: 504.2508. **Drehwert**:  $\alpha_{20}^D$  = 4.5° (c = 0.98, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.2.23 (1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-ol ((-)-**237**)<sup>[170]</sup>

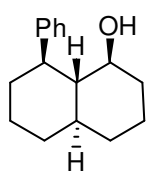


(1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-yl-2-(((*S*)-1-phenylethyl)-carbamoyl)-benzoesäureester **239b** (679 mg, 1.41 mmol, 1.00 Äq.) wird in EtOH/H<sub>2</sub>O (3:1, 20 mL) gelöst, KOH (656 mg, 11.7 mmol, 8.33 Äq.) zugegeben und die Mischung 16 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird die Mischung mit H<sub>2</sub>O/DCM (1:1, 100 mL) verdünnt, die Phasen getrennt und die wäss. Phase mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 30:1 Pent/EtOAc (*v/v*)) lieferte das Titelprodukt (300 mg, 1.30 mmol, 92%) als farblosen Feststoff.

## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.13; **Smp.:** 57.4°C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3591, 2921, 2853, 1714, 1493, 1449, 1048, 759, 701  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.50 – 7.13 (m, 5H), 3.49 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6, 9.1, 4.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H), 2.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9, 10.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz, 1H), 2.04 – 0.92 (m, 15H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.8, 129.1, 127.4, 126.8, 75.6, 54.8, 50.5, 41.8, 37.1, 35.1, 33.9, 33.8, 26.5, 23.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 253.1563, gefunden: 253.1563; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20} = -12^\circ$  ( $c = 1.00, \text{CHCl}_3$ ).

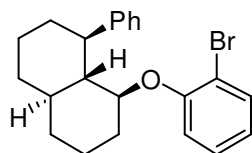
### 6.4.2.24 (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-Phenyldecalin-1-ol ((+)-237)<sup>[170]</sup>



(1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-phenyldecalin-1-yl-2-(((*S*)-1-phenylethyl)carbamoyl)-benzoesäureester **239b** (826 mg, 1.71 mmol, 1.00 Äq.) wird in EtOH/ $\text{H}_2\text{O}$  (3:1, 20 mL) gelöst, KOH (800 mg, 14.0 mmol, 8.33 Äq.) zugegeben und die Mischung 4 h bei 80 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Mischung mit  $\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$  (1:1, 100 mL) verdünnt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit DCM (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pent/EtOAc 30:1 (v/v)) lieferte das Titelprodukt (289 mg, 1.26 mmol, 73%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pent/EtOAc (v/v)) = 0.13; **Smp.:** 55 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3591, 2921, 2853, 1714, 1493, 1449, 1048, 759, 701  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.50 – 7.13 (m, 5H), 3.49 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.6, 9.1, 4.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, 1H), 2.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9, 10.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 3.3$  Hz, 1H), 2.04 – 0.92 (m, 15H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.8, 129.1, 127.4, 126.8, 75.6, 54.8, 50.5, 41.8, 37.1, 35.1, 33.9, 33.8, 26.5, 23.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{ONa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 253.1563, gefunden: 253.1563; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20} = 9.9^\circ$  ( $c = 1.00, \text{CHCl}_3$ ).

### 6.4.2.25 (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-1-(2-Bromophenoxy)-8-phenyldecalin (213a)



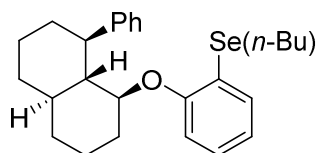
Unter Argonatmosphäre werden (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-Phenyldecalin-1-ol ((+)-**237**) (275 mg, 1.19 mmol, 1.00 Äq.) und 1-Brom-2-fluorbenzol (189 mg, 1.08 mmol, 0.90 Äq.) in trockenem DMF (3 mL) gelöst und Kalium-*tert*-butylat (1 M in THF, 1.37 mL, 1.37 mmol, 1.15 Äq.) zugetropft. Die Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt und dann 1-Brom-2-fluorbenzol (100 mg, 570  $\mu\text{mol}$ , 0.48 Äq.) und Kalium-*tert*-butylat (1 M in THF, 1.00 mL, 1.00 mmol, 0.90 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei 100 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) hinzugegeben. Die Mischung wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 10 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (10 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,

Pentan → 4:1 Pentan/DCM (v/v) liefert das Titelprodukt (261 mg, 677 μmol, 57%) als gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  (4:1 Pent/DCM (v/v)) = 0.74; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2925, 2852, 1585, 1474, 1441, 1272, 1245, 1031, 744, 697  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.23 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 1H), 7.12 – 6.99 (m, 3H), 6.99 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 2H), 6.89 (m, 1H), 6.65 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 1H), 6.60 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz, 1H), 4.13 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 9.6$ , 4.7 Hz, 1H), 2.45 – 2.30 (m, 1H), 1.99 – 1.13 (m, 14H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 153.4, 146.9, 133.0, 127.6, 127.0, 125.0, 120.5, 113.6, 113.0, 80.5, 51.7, 50.8, 42.9, 37.3, 34.0, 32.0, 26.6, 23.6; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{OBrNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 407.0981, gefunden: 407.0980; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -41.9^\circ$  ( $c = 1.04$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

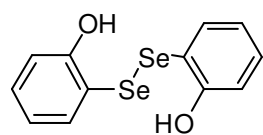
#### 6.4.2.26 Butyl(2-(((1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-phenyldecalin-1-yl)oxy)phenyl)selenid

(225a)



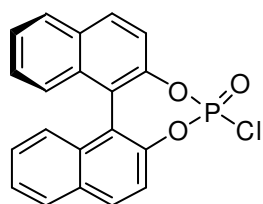
Unter Argonatmosphäre wird (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-1-(2-Bromphenoxy)-8-phenyldecalin (**213a**) (260 mg, 677 μmol, 1.00 Äq.) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (12 mL) gelöst und  $n\text{-BuLi}$  (2.5 M in Hexan, 298 μL, 745 μmol, 1.10 Äq.) zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei 45 °C gerührt und anschließend Selen-Pulver (385 mech, 160 mg, 2.03 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 16 h bei 45 °C gerührt und dann ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (10 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 20:1 Pentan/DCM (v/v)) und anschließende Gelpermeationschromatographie ( $\text{CHCl}_3$ ) lieferte das Titelprodukt (48.5 mg, 110 μmol, 16%) als gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  (20:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.21; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2922, 2852, 1574, 1467, 1440, 1268, 1233, 1123, 1036, 1012, 965, 753, 697  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.11 – 7.01 (m, 3H), 7.05 – 6.93 (m, 3H), 6.86 (tt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.69 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.2$  Hz, 1H), 6.60 (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H), 4.09 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 9.7$ , 4.5 Hz, 1H), 2.67 – 2.56 (m, 2H), 2.41 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ , 10.3,  $^4J_{\text{HH}} = 3.5$  Hz, 1H), 1.92 – 1.11 (m, 18H), 0.90 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.4$  Hz, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 155.3, 147.2, 130.0, 127.6, 127.0, 126.0, 124.8, 122.6, 120.5, 113.1, 81.2, 53.4, 51.6, 50.6, 42.3, 37.4, 33.9, 33.5, 32.1, 31.6, 26.5, 24.7, 23.5, 23.1, 13.6;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 232.35; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{35}\text{OSe}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 443.1849, gefunden: 443.1854; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -65.8^\circ$  ( $c = 0.96$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

**6.4.2.27 2,2'-Diphenoldiselenid (227)<sup>[166]</sup>**

Unter Argonatmosphäre wird *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 21 mL, 52.0 mmol, 1.50 Äq.) wird bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  in trockenem Hexan (20 mL) vorgelegt und Tetramethylethyldiamin (5.2 mL, 4.03 g, 34.7 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben. Zu der Suspension wird langsam Bromphenol (2.01 mL, 3.00 g, 17.3 mmol 0.50 Äq.) bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben und die Mischung 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird Selen (1.38 g, 17.3 mmol, 0.50 Äq.) bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  zugegeben, die Mischung 16 h bei RT gerührt und dann 1 M wäss. HCl (10 mL) Wasser (30 mL) und EtOAc (20 mL) zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit 5 M HCl (10 mL) versetzt, mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 15:1 $\rightarrow$ 2:1 Pent:EtOAc) liefert das Titelprodukt (893 mg, 2.58 mmol, 15%) als ölig roter Feststoff als untrennbares Gemisch mit ca. 10 mol% 2-Bromphenol.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hex:EtOAc) = 0.15; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3421, 2924, 2362, 1576, 1464, 1443, 1335, 1287, 1235, 1181, 1114, 1023, 826, 751  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.37 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.32 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2, 7.3\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7\text{ Hz}$ , 2H), 7.01 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$ , 2H), 6.79 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4\text{ Hz}$ , 2H), 6.11 ( $s_{\text{br}}$ , 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 156.7, 137.5, 133.0, 121.1, 115.2;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 377; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Se}_2\text{Na}$  [ $\text{M}+\text{Na}$ ] $^+$  = 368.8906, gefunden: 368.8900.

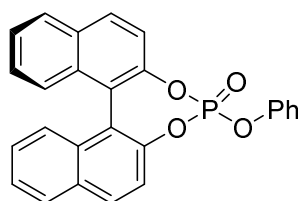
**6.4.2.28 (R)-4-Chlorodinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid ((R)-229)<sup>[167]</sup>**

Unter Argonatmosphäre werden (*R*)-BINOL (500 mg, 1.75 mmol, 1.00 Äq.) und Triethylamin (975  $\mu\text{L}$ , 707 mg, 6.98 mmol, 4.00 Äq.) in trockenem Toluol (10 mL) gelöst, auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt und Phosphor(V)(oxy)chloride (175  $\mu\text{L}$ , 294 mg, 1.92 mmol, 1.10 Äq.) langsam zugegeben. Die Mischung wird 16 h bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , DCM) liefert das Titelprodukt (484 mg, 1.32 mmol, 75%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (DCM) = 0.60; **Smp.:**  $188\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2923, 2853, 1591, 1508, 1463, 1227, 1029, 963, 815, 748, 597, 483, 400  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.13 – 8.04 (m, 2H), 8.04 – 7.95 (m, 2H), 7.63 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9, 1.1\text{ Hz}$ , 1H), 7.59 – 7.48 (m, 3H), 7.45 – 7.29 (m, 4H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.56 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.7\text{ Hz}$ ), 146.34 (d,  $^3J_{\text{CP}} = 11.3\text{ Hz}$ ), 132.18 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.9\text{ Hz}$ ), 132.13, 131.98 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.8\text{ Hz}$ ), 131.85 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.5\text{ Hz}$ ), 131.64 (d,  $^5J_{\text{CP}} = 1.6\text{ Hz}$ ), 128.75 – 128.42 (m), 127.28 – 126.97

(m), 126.33 – 126.29 (m), 121.62 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz), 121.49 (d,  $^4J_{CP} = 2.5$  Hz), 120.25 (d,  $^4J_{CP} = 2.8$  Hz), 119.87 (d,  $^4J_{CP} = 3.8$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 10.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{P}$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 367.0285$ , gefunden: 367.0277.

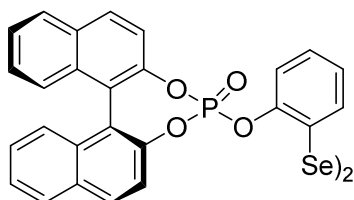
#### 6.4.2.29 (*R*)-4-Phenoxydinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid



(*R*)-4-Chlorodinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid ((*R*)-**229**) (100 mg, 273  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) und Triethylamin (152  $\mu\text{L}$ , 110 mg, 1.09 mmol, 4.00  $\text{\AA q.}$ ) werden in trockenem DCM (5 mL) gelöst und mit Phenol (26 mg, 273  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) versetzt. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt und anschließend mit ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (5 mL) und DCM (5 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit DCM (2 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 2:1 DCM:Pent) liefert das Titelprodukt (96 mg, 226  $\mu\text{mol}$ , 83%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (DCM) = 0.58; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu} = 1591, 1490, 1310, 1199, 1186, 1072, 968, 815, 751, 570$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.04 (dd,  $^4J_{HP} = 19.4, ^3J_{HH} = 9.0$  Hz, 2H), 7.97 (d,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz, 2H), 7.65 (dd,  $^3J_{HH} = 8.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.0$  Hz, 2H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.46 (dd,  $^3J_{HH} = 8.9$  Hz,  $^4J_{HH} = 0.9$  Hz, 1H), 7.44 – 7.28 (m, 7H), 7.25 – 7.15 (m, 2H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 150.26 (d,  $^3J_{CP} = 6.4$  Hz), 147.38 (d,  $^2J_{CP} = 11.4$  Hz), 146.02 (d,  $^3J_{CP} = 8.2$  Hz), 131.31 – 131.10 (m), 128.49 (d,  $^3J_{CP} = 9.0$  Hz), 127.11 (d,  $^2J_{CP} = 19.5$  Hz), 126.87 (d,  $^5J_{CP} = 1.6$  Hz), 125.93 (d,  $^4J_{CP} = 2.6$  Hz), 125.65 (d,  $^5J_{CP} = 0.9$  Hz), 121.45 (d,  $^4J_{CP} = 2.4$  Hz), 121.18 (d,  $^4J_{CP} = 2.4$  Hz), 120.57 (d,  $^4J_{CP} = 3.0$  Hz), 120.07 (d,  $^4J_{CP} = 3.5$  Hz), 119.95 (d,  $^3J_{CP} = 5.0$  Hz);  $^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = -3.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 425.0937$ , gefunden: 425.0923.

#### 6.4.2.30 (*R*)-4,4'-((Diseleniddiylbis(2,1-phenylene))bis(oxy))bis(dinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid) (219h)



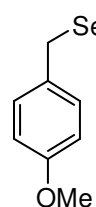
(*R*)-4-Phenoxydinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid ((*R*)-**229**) (100 mg, 273  $\mu\text{mol}$ , 2.00  $\text{\AA q.}$ ), 2,2'-Diphenoldiselenid (**227**) (50 mg, 138  $\mu\text{mol}$ , 1.00  $\text{\AA q.}$ ) und Triethylamin (152  $\mu\text{L}$ , 110 mg, 1.09 mmol, 4.00  $\text{\AA q.}$ ) werden in trockenem DCM (5 mL) gelöst. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt und anschließend mit ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (5 mL) und DCM (5 mL) versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit DCM (2 x 15 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , DCM) liefert das Titelprodukt (37 mg, 28.4  $\mu\text{mol}$ , 21%) als gelbes Öl.



## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (DCM) = 0.70; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3059, 2922, 2854, 1508, 1463, 1441, 1311, 1231, 1200, 1187, 1072, 1049, 967, 952, 901, 815, 750, 732  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.07 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.8 Hz, 2H), 8.03 – 7.89 (m, 6H), 7.68 – 7.60 (m, 2H), 7.57 – 7.27 (m, 16H), 7.23 – 7.13 (m, 2H), 6.96 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 148.28 (d,  $J$  = 6.0 Hz), 147.31 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 11.6 Hz), 146.01 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 8.6 Hz), 132.41, 132.23 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 1.0 Hz), 132.16 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 1.1 Hz), 131.98 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 1.4 Hz), 131.75 (d,  $^5J_{\text{CP}}$  = 1.1 Hz), 128.98 – 128.94 (m), 128.52 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 4.3 Hz), 127.08 (d,  $^2J_{\text{CP}}$  = 9.1 Hz), 126.92 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz), 126.61, 125.99 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.4 Hz), 121.50 (d,  $^3J_{\text{CP}}$  = 6.3 Hz), 121.07 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.2 Hz), 120.49 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.0 Hz), 120.21 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 3.4 Hz), 119.33 (d,  $^4J_{\text{CP}}$  = 2.0 Hz);  **$^{31}\text{P-NMR}$**  (203 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = -3.75;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 364; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{P}_2\text{Se}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$ : 1028.9809, gefunden: 1028.9782.

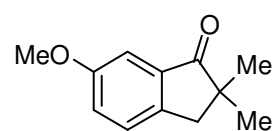
### 6.4.2.31 1-Methoxy-4-(selenocyanatomethyl)benzol (PMBSeCl, 224)



4-Methoxybenzylchlorid (5.00 g, 31.9 mmol, 1.00 Äq.) wird in Acetonitril (25 mL) gelöst, Kaliumselenocyanat (5.06 g, 35.1 mmol, 1.10) in Acetonitril (50 mL) zugetropft und 2 h bei RT gerührt. Eiswasser wird zugeben, die Mischung 30 min gerührt und der entstehende Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird in DCM (30 mL) gelöst, mit Wasser (30 mL) gewaschen und die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt (5.54 g, 24.5 mmol, 77%) als rötlich-braunen kristallinen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (15:1 Hex/EtOAc ( $v/v$ )) = 0.10; **Smp.:** 56 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3003, 2935, 2837, 2148, 1608, 1510, 1303, 1249, 1176, 1030, 831, 586, 532  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.30 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 6.89 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 2H), 4.31 (s, 2H), 3.81 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 159.9, 130.3, 127.2, 114.5, 102.1, 55.3, 32.9;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 281.26; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_9\text{ONSeNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  = 249.9742, gefunden: 249.9745.

### 6.4.2.32 6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-on (230)<sup>[80]</sup>



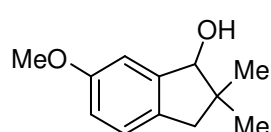
Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60 gew.% in Mineralöl, 10.9 g, 271 mmol, 2.20 Äq.) in trockenem THF (200 mL) suspendiert und 6-Methoxyindan-1-on (20 g, 123 mmol, 1.00 Äq.) unter Wasserkühlung so zugetropft, dass die Innentemperatur unter 45 °C bleibt und die Mischung bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 2 h) gerührt. Unter Wasserkühlung wird dann Methyljodid (30.7 mL, 70 g, 493 mmol, 4.00 Äq.) sodass die Innentemperatur 45 °C nicht übersteigt und die Mischung 3 h gerührt. Ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -

Lsg (200 mL) wird zugegeben, die Phasen getrennt, die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 200 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Titelprodukt (23 g, 122 mmol, 99%) wird als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.36 – 7.27 (m, 1H), 7.22 – 7.06 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.92 (s, 2H), 1.23 (s, 6H).

Die Daten befinden sich im Einklang mit der Literatur.<sup>[80]</sup>

#### 6.4.2.33 6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-ol ((+/-)-247)<sup>[80]</sup>

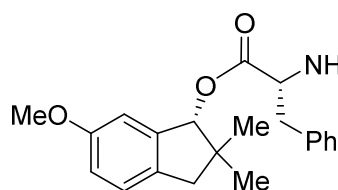


6-Methoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-on (**230**) (23 g, 122 mmol, 1.00 Äq.) wird in Methanol (375 mL) vorgelegt und unter Eiskühlung mit Natriumborhydrid (9.31 g, 246 mmol, 2.00 Äq.) so versetzt, dass die Innentemperatur 20 °C nicht übersteigt, die resultierende Mischung wird 30 min bei RT und dann 16 h bei 60 °C Innentemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in EtOAc (200 mL) aufgenommen und mit ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (200 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit EtOAc (2 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Titelprodukt (23.7 g, 122 mmol, 99%) wurde als farbloses Öl erhalten

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) = 7.07 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, 1H), 6.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H), 6.78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2.5 Hz, 1H), 4.65 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 1H), 3.80 (s, 3H), 2.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.2 Hz, 1H), 2.59 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 15.2 Hz, 1H), 1.26 (s, 1H), 1.18 (s, 3H), 1.02 (s, 3H).

Die Daten befinden sich im Einklang mit der Literatur.<sup>[80]</sup>

#### 6.4.2.34 (R)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-yl (tert-butoxycarbonyl)-D-phenylalaninat (**233**)<sup>[80]</sup>



6-Methoxy-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol ((+/-)-**247**) (23.7 g, 122 mmol, 1.00 Äq), DMAP (1.50 g, 12.3 mmol, 0.10 Äq) und L-N-Boc-Phenylalanin (35.9 g, 135 mmol, 1.10 Äq.) werden in DCM (615 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und DCC (29.2 g, 141 mmol, 1.15 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 4 h bei RT gerührt, anschließend die Hälfte des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt und Hexan (300 mL) zugegeben. Der entstehende Feststoff wird abfiltriert, das Filtrat unter vermindertem Druck kon-

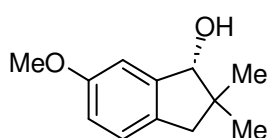
## Experimenteller Teil

zentriert und in Hexan aufgenommen und gekühlt. Der entstehende Feststoff wird aus MeOH umkristallisiert und liefert die Titelprodukt (10.6 g, 24.1 mmol, 20 %) als farblosen Feststoff. Das Filtrat lieferte nach Entfernen des Lösungsmittels das Diastereomerenmischung (39.8 g, 90.5 mmol, 74%, (*R,S*):(*R,R*), ca. 3:5 )

(*R*)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-yl (*tert*-butoxycarbonyl)-D-phenylalaninat (**233**):

**DC:**  $R_f$ (5:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.25 ; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2962, 1717, 1493, 1366, 1255, 1164, 1031, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.31 – 7.19 (m, 3H), 7.17 – 7.12 (m, 2H), 7.08 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 6.92 – 6.85 (m, 1H), 6.82 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ , 2.5 Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 4.91 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz, 1H), 4.60 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, 1H), 3.78 (s, 3H), 3.15 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.8$ , 6.1 Hz, 1H), 3.04 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.9$ , 6.6 Hz, 1H), 2.86 – 2.73 (m, 1H), 2.59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 15.2$  Hz, 1H), 1.39 (s, 9H), 1.11 (s, 3H), 1.05 (s, 2H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 171.8, 158.7, 154.9, 141.6, 135.9, 135.1, 129.3, 128.5, 126.9, 125.5, 115.4, 110.9, 85.4, 79.8, 55.5, 54.8, 44.7, 44.0, 38.5, 28.4, 27.3, 22.6; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $[\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{N}]^+$   $[\text{M}+\text{H}]^+ = 438.2286$ , gefunden: 438.2272; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 58^\circ$  (c = 1.00,  $\text{CHCl}_3$ ).

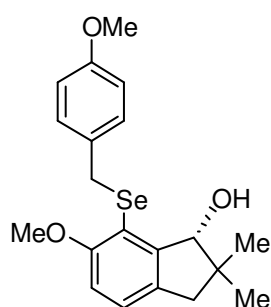
### 6.4.2.35 (*R*)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-ol ((-)-232)



(*R*)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-yl (*tert*-butoxycarbonyl)-D-phenylalaninat (**233**) (7.95 g, 18.0 mmol, 1.00 Äq.) wird in MeOH (300 mL) suspendiert, KOH (10.9 g, 194 mmol, 6.00 Äq.) zugegeben und 4 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird die Hälfte des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt, Wasser (100 mL) zugegeben und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (100 mL) gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck liefert das Titelprodukt (3.60 g, 18.0 mmol, 99%) als braunes Öl

**DC:**  $R_f$ (5:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.24 ; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3414, 3372, 2954, 2837, 1613, 1491, 1465, 1278, 1254, 1143, 1031, 811, 756  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.07 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H), 6.93 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 2.3$  Hz, 1H), 6.78 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ , 0.6 Hz, 1H), 4.66 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.70 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 15.2$  Hz, 1H), 2.60 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 15.2$  Hz, 2H), 1.19 (s, 3H), 1.02 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 158.8, 145.7, 133.5, 125.6, 114.3, 109.3, 83.7, 55.5, 45.1, 44.1, 26.8, 21.5; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Na}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 215.1043$ , gefunden: 215.1045; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -30^\circ$  (c = 1.01,  $\text{CHCl}_3$ ). **HPLC:** 99% ee, min, min, (Daicel Chiralpak Hexan/*i*PrOH (v:v), Flussrate mL/min).

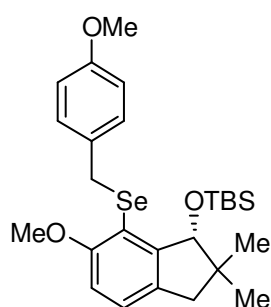
**6.4.2.36 (R)-6-Methoxy-7-((4-methoxybenzyl)selanyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (225g)<sup>[80]</sup>**



Unter Argonatmosphäre wird (*R*)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-ol ((-)-**232**) (2.20 g, 11.4 mmol, 1.00 Äq.) wird in trockenem Et<sub>2</sub>O (60 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und *t*-BuLi-Lsg. (1.9 M in Pentan, 25.0 mL, 47.6 mmol, 4.00 Äq.) vorsichtig zugetropft. Das Gemisch wird 4 h bei 0 °C gerührt, anschließend PMBSeCN (3.50 g, 15.5 mmol, 1.30) bei 0 °C zugegeben und weiter 30 min gerührt. Dann wird ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (80 mL) zugegeben, mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, PhMe/EtOAc 30:1 (v/v)) lieferte die Titelverbindung (930 mg, 2.37 mmol, 21 %) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$ (30:1 PhMe/EtOAc (v/v)) = 0.22; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2835, 1608, 1510, 1461, 1434, 1300, 1274, 1174, 1063, 1035, 804, 758 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.10 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.1 Hz, 1H), 6.97 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.6 Hz, 2H), 6.77 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.1 Hz, 1H), 6.69 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.6 Hz, 2H), 4.39 (s, 1H), 4.02 (s, 2H), 3.90 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 2.75 (dd, <sup>2</sup> $J_{HH}$  = 15.1, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.1 Hz, 1H), 2.46 (d, <sup>2</sup> $J_{HH}$  = 15.3 Hz, 2H), 1.05 (s, 3H), 0.93 (s, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 158.7, 158.4, 150.2, 135.3, 131.5, 129.6, 126.3, 114.2, 113.7, 110.5, 83.5, 56.3, 55.2, 44.5, 43.4, 30.5, 27.2, 21.9; **<sup>77</sup>Se-NMR** (95 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 247.89; **HR-MS** (ESI) (m/z) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>SeNa [M+Na]<sup>+</sup>: 415.0784, gefunden: 415.0782.

**6.4.2.37 (R)-tert-Butyl((6-methoxy-7-((4-methoxybenzyl)selanyl)-2,2-dimethylindan-1-yl)oxy)dimethylsilan ((+)-89)<sup>[80]</sup>**

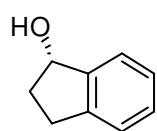


(*R*)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-ol (**225g**) (930 mg, 2.38 mmol, 1.00 Äq.) TBSCl (1.07 g, 7.13 mmol, 3.00 Äq.) und Imidazol (648 mg, 9.52 mmol, 4.00 Äq.) werden in trockenem DMF (5 mL) gelöst die Mischung 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (10 mL) zugegeben und die Mischung mit Hexan (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, DCM/Pentan 1:1 (v/v)) liefert die Titelprodukt (950 mg, 1.80 mmol, 76 %) als gelbes Öl.

## Experimenteller Teil

**DC:**  $R_f$  (1:1 DCM/Pentan (v/v)) = 0.65; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2928, 2855, 1609, 1510, 1460, 1434, 1247, 1173, 1063, 1039, 834, 774  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.06 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 6.96 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 6.73 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.66 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 2H), 4.40 (s, 1H), 4.09 (d,  $J$  = 11.5 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.86 (d,  $J$  = 11.6 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 2.95 (d,  $J$  = 14.3 Hz, 1H), 2.27 (d,  $J$  = 14.7 Hz, 1H), 1.13 (s, 3H), 0.80 (s, 9H), 0.50 (s, 3H), 0.10 (s, 3H), -0.04 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 158.2, 158.1, 152.1, 136.8, 131.9, 129.6, 125.7, 115.4, 113.6, 110.2, 85.2, 56.3, 55.2, 44.8, 44.7, 30.3, 26.2, 26.1, 23.5, 18.6, -3.2, -3.5;  **$^{77}\text{Se-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 269.61; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_3\text{SeSiNa}$   $[\text{M}+\text{Na}]^+$  = 529.1649, gefunden: 529.1648. **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 155^\circ$  ( $c = 1.01$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

### 6.4.2.38 (S)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ol (232)<sup>[173]</sup>

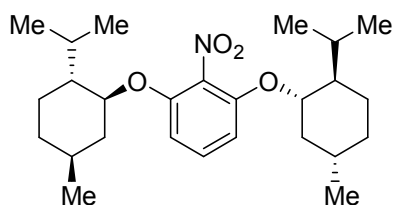


(*R*)-(+)-2-Methyl-CBS-oxazaborolidin (1 M in PhMe, 3.0 mL, 3.0 mmol, 0.20 Äq.) wird in trockenem THF (64 mL) unter Argonatmosphäre vorgelegt und auf 0 °C gekühlt.  $\text{BH}_3\text{-SMe}_2$  (2 M in PhMe, 9.0 mL, 18 mmol, 1.2 Äq.) wird zugegeben und die Lösung 15 min gerührt. Eine Suspension von 1-Indanon (2.00 g, 15.1 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (56 mL) wird über 20 min zugegeben und die Lösung für 1.5 h gerührt. MeOH (24 mL) wird zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/EtOAc, 5:1  $\rightarrow$  EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (2.02 g, 15.1 mmol, 99 %, 95 %*ee*) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (5:1 Hexan/EtOAc (v/v)) = 0.19; **Smp.:** 60 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2923, 2847, 1457, 1336, 1214, 1099, 1051, 973, 765, 746;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.42 (m, 1H), 7.21 -7.31 (m, 3H), 5.26 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 1H), 3.07 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 16.0, 8.5, 4.8$  Hz, 1H), 2.83 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 15.8, 8.0, 7.0$  Hz, 1H), 2.50 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.2, 8.3, 6.8, 4.8$  Hz, 1H), 1.96 (dddd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.3, 8.5, 6.6, 5.3$  Hz, 1H), 1.74 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 1H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 145.1, 143.5, 128.5, 126.9, 125.1, 124.3, 76.6, 36.1, 29.9; **EI-MS** ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  = 134.1  $[\text{M}]^+$  (55), 133.1  $[\text{M}-\text{H}]^+$  (100), 117.1  $[\text{M}-\text{OH}]^+$  (16); **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = +26.8^\circ$  ( $c = 1.03$ ,  $\text{CHCl}_3$ ); **HPLC:** 95 %*ee*,  $t_R = 12.3$  min ((*S*)-1-Indanol), 14.3 min ((*R*)-1-Indanol) (Chiralcel R OD-3, *n*-Hexan/*i*-PrOH = 97:3 (v/v), Flussrate: 1.0 mL/min, 250 nm, 25 °C) [Zuordnung der Enantiomere durch Vergleich mit der Literatur].

### 6.4.3 Synthese C<sub>2</sub>-symmetrischer Katalysatoren

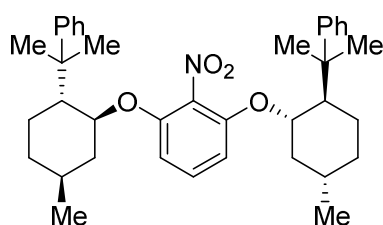
#### 6.4.3.1 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-1-nitrobenzol (215f)



Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 272 mg, 6.79 mmol, 2.70 Äq.) in trockenem THF (10 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und 2,6-Difluornitrobenzol (400 mg, 2.51 mmol, 1.00 Äq.) in einer Portion zugegeben. Anschließend wird (-)-Menthol (982 mg, 3.50 mmol, 2.50 Äq.) bei 0 °C zugetropft und die Mischung 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wird ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (10 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 10:1 → 7:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (892 mg, 2.07 mmol, 82%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$  (30:1 Pentan:EtOAc (v/v)) = 0.50; **Smp.:** 138 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2955, 2926, 2870, 1609, 1583, 1535, 1475, 1375, 1273, 1260, 1101, 1088, 847, 773, 735, 666 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.22 (t,  $^3J_{HH}$  = 8.5 Hz, 1H), 6.56 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.5 Hz, 2H), 4.11 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.6, 4.2 Hz, 2H), 2.11 (ddt,  $^3J_{HH}$  = 10.3, 7.2, 3.1 Hz, 4H), 1.76 – 1.64 (m, 4H), 1.58 – 1.35 (m, 4H), 1.17 – 0.98 (m, 4H), 0.90 (m, 14H), 0.75 (d,  $^3J_{HH}$  = 7.0 Hz, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 150.7, 130.4, 105.4, 78.9, 47.5, 39.8, 34.2, 31.4, 25.8, 23.5, 22.0, 20.7, 16.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>41</sub>NO<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 454.2928, gefunden: 454.2921; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20}$  = -87° (1.02, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.3.2 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-nitrobenzol (215g)



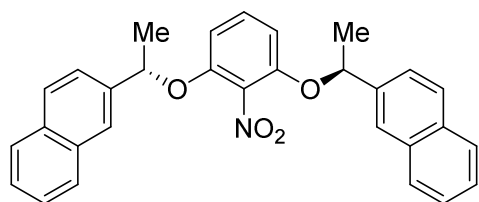
Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 147 mg, 3.68 mmol, 2.62 Äq.) in trockenem THF (5 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und 2,6-Difluornitrobenzol (223 mg, 1.40 mmol, 1.00 Äq.) in einer Portion zugegeben. Anschließend wird eine Lösung von (-)-8-Phenylmenthol (815 mg, 3.50 mmol, 2.50 Äq.) in trockenem THF (2 mL) bei 0 °C zugetropft und die Mischung 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wird ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (10 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchro-

## Experimenteller Teil

matographie (SiO<sub>2</sub>, 30:1 Pentan/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (640 mg, 1.10 mmol, 79%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$ (15:1 Hex/EtOAc (v/v)) = 0.37; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2942, 1608, 1581, 1535, 1474, 1379, 1259, 1095, 1077, 765, 733, 701 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.33 – 7.22 (m, 8H), 7.23 – 7.12 (m, 3H), 6.43 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz, 2H), 4.17 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.7, 4.2 Hz, 2H), 2.04 (dtd,  $^3J_{HH}$  = 12.8, 3.7, 2.0 Hz, 2H), 1.95 – 1.86 (m, 2H), 1.57 – 1.49 (m, 2H), 1.45 – 1.30 (m, 16H), 1.07 (td,  $^3J_{HH}$  = 12.8, 10.7 Hz, 2H), 1.00 – 0.90 (m, 2H), 0.88 – 0.74 (m, 8H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.6, 149.5, 130.2, 127.8, 126.2, 125.3, 105.3, 79.1, 51.3, 40.6, 40.1, 34.5, 31.4, 30.9, 27.3, 24.4, 21.7; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>49</sub>NO<sub>4</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 606.3554, gefunden: 606.3546; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D$  = -82° (2.02, CHCl<sub>3</sub>, 3 mm).

### 6.4.3.3 1,3-Bis((S)-1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-2-nitrobenzol (215h)

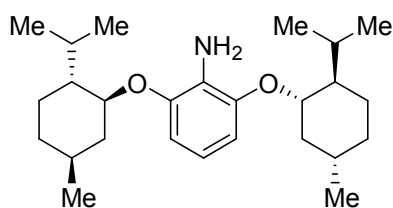


Unter Argonatmosphäre wird Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 251 mg, 6.28 mmol, 2.70 Äq.) in trockenem THF (10 mL) suspendiert, auf 0 °C gekühlt und 2,6-Difluornitrobenzol (370 mg, 2.33 mmol, 1.00 Äq.) in einer Portion zugegeben.

Anschließend wird (S)-1-(Naphthalin-2-yl)ethan-1-ol (1,00 g, 5.81 mmol, 2.50 Äq.) bei 0 °C zugetropft und die Mischung 16 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Mischung auf RT wird ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (10 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über NaSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 15:1 Pent:EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt (455 mg, 982  $\mu$ mol, 42%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (5:1 Hex:EtOAc (v/v)) = 0.36; **Smp.:** 120 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2981, 2924, 1608, 1532, 1475, 1374, 1259, 1090, 907, 821, 748, 478 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.90 – 7.73 (m, 8H), 7.55 – 7.39 (m, 6H), 6.82 (t,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz, 1H), 6.35 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz, 2H), 5.48 (q,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz, 2H), 1.69 (d,  $^3J_{HH}$  = 6.5 Hz, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 150.0, 139.3, 133.2, 132.9, 130.1, 128.7, 127.9, 127.6, 126.2, 126.0, 124.3, 123.2, 107.1, 24.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für [C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>4</sub>Na]<sup>+</sup>: 468.1676, gefunden: 468.1665; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D$  = 125° (c = 1.01, CHCl<sub>3</sub>, 3mm).

#### 6.4.3.4 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)anilin (217f)

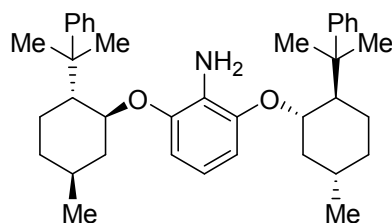


Unter Argonatmosphäre wird 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-1-nitrobenzol (**215f**) (820 mg, 1.90 mmol, 1.00 Äq) in trockenem Ethanol (15 mL) gelöst. Eisen(III)triflat (75 mg, 190  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) und Natriumborhydrid (1.41 g, 38.0 mmol, 20.0 Äq.) werden in einer Portion zugegeben und die Mischung 16 h bei RT gerührt.

Es entsteht ein Feststoff der durch Zugabe von weiterem Ethanol (10 mL) wieder gelöst wird und die Mischung wird weitere 4 h gerührt. Anschließend wird ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (10 mL) und Wasser (10 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 10:1  $\rightarrow$  7:1 Pentan:DCM (v/v)) liefert die Titelverbindung (571 mg, 1.42 mmol, 75%) als farblosen Feststoff.

**DC:**  $R_f$ (4:1 Pentan:DCM (v/v)) = 0.17; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2924, 2868, 1603, 1560, 1497, 1475, 1456, 1346, 1288, 1173, 1139, 1100, 1046, 712, 434  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6.60 (dd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 8.8, 7.4 Hz, 1H), 6.53 – 6.45 (m, 2H), 4.04 (td,  $^3J_{\text{HH}}$  = 10.5, 4.1 Hz, 2H), 3.81 (s, 2H), 2.28 (heptd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9, 2.7 Hz, 2H), 2.17 (dtd,  $^3J_{\text{HH}}$  = 12.6, 3.6 Hz,  $^4J_{\text{HH}}$  = 1.9 Hz, 2H), 1.76 – 1.66 (m, 4H), 1.58 – 1.49 (m, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 2H), 1.19 – 1.04 (m, 2H), 1.04 – 0.87 (m, 14H), 0.80 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 6.9 Hz, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 146.0, 128.0, 116.5, 106.2, 106.0, 77.9, 77.9, 48.2, 40.7, 40.6, 34.6, 34.5, 31.5, 26.0, 26.0, 23.7, 22.1, 20.9, 16.6; **HR-MS (ESI):** ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 402.3367, gefunden: 402.3364; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -117^\circ$  (1.01,  $\text{CHCl}_3$ ).

#### 6.4.3.5 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)anilin (217g)



Unter Argonatmosphäre wird **215g** (150 mg, 257  $\mu$ mol, 1.00 Äq) in trockenem Ethanol (2 mL) gelöst. Eisen(III)triflat (13 mg, 25.7  $\mu$ mol, 0.10 Äq.) und Natriumborhydrid (194 mg, 5.14 mmol, 20.0 Äq.) werden in einer Portion zugegeben und die Mischung 16 h bei RT gerührt.

Anschließend wird ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (5 mL) zugegeben und mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 7:1 Pentan:DCM (v/v)) liefert die Titelverbindung (47 mg, 84.9  $\mu$ mol,

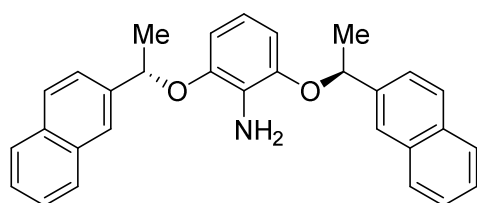


## Experimenteller Teil

33% (59% bezogen auf reisoliertes Startmaterial (66 mg, 113  $\mu\text{mol}$ , 44%)) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$ (4:1 Pentan:DCM (v/v)) = 0.17; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2924, 1606, 1536, 1495, 1474, 1375, 1259, 1174, 1095, 1033, 764, 700  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.36 – 7.20 (m, 8H), 7.19 – 7.11 (m, 2H), 6.56 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7, 7.7$  Hz, 1H), 6.36 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 2H), 4.15 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.4, 3.9$  Hz, 2H), 2.81 (s, 2H), 2.19 – 1.99 (m, 4H), 1.70 – 1.50 (m, 4H), 1.51 – 1.21 (m, 14H), 1.15 – 0.76 (m, 12H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 151.4, 144.5, 127.8, 127.6, 125.7, 124.8, 115.9, 104.3, 51.7, 40.7, 40.3, 35.1, 31.5, 28.0, 27.2, 26.5, 22.0; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 554.3993, gefunden: 554.3993; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = -67^\circ$  (0.074,  $\text{CHCl}_3$ ).

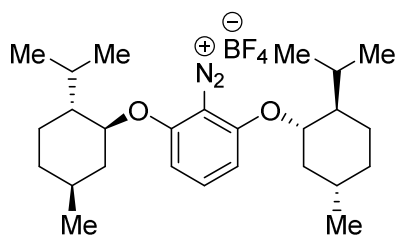
### 6.4.3.6 2,6-Bis((S)-1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)anilin (217h)



Unter Argonatmosphäre wird 1,3-Bis((S)-1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-2-nitrobenzol (**215h**) (764 mg, 1.65 mmol, 1.00 Äq) in trockenem *nol* (15 mL) gelöst. Eisen(III)triflat (65 mg, 165  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) und Natriumborhydrid (1.25 mg, 33.0 mmol, 20.0 Äq.) werden in einer Portion zugegeben und die Mischung 30 h bei RT gerührt. Es entsteht ein Feststoff der durch Zugabe von weiterem Ethanol (10 mL) wieder gelöst wird, Eisen(III)triflat (65 mg, 165  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äq.) wird zugegeben und die Mischung wird weitere 64 h bei 40 °C gerührt. Anschließend wird Wasser (50 mL) und ges. wäss.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (20 mL) zugegeben und mit DCM (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{NaSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan/DCM 1:1 (v/v)) liefert die Titelverbindung (666 mg, 1.54  $\mu\text{mol}$ , 93%) als brauner Feststoff erhalten.

**DC:**  $R_f$  (Pentan/DCM 1:1 (v/v)) = 0.19; **Smp.:** 142 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3489, 3389, 3053, 2975, 2926, 1600, 1498, 1475, 1372, 1293, 1179, 1141, 1081, 1029, 896, 856, 821, 748, 715, 479  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.91 – 7.75 (m, 8H), 7.52 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 4H), 6.39 – 6.23 (m, 3H), 5.43 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.4$  Hz, 2H), 3.95 (s<sub>br</sub>, 2H), 1.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 145.9, 140.9, 133.3, 132.9, 128.5, 127.9, 127.7, 126.1, 125.8, 124.2, 123.6, 116.5, 107.3, 24.5; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{NO}_2$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 434.2115, gefunden: 434.2108; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 59^\circ$  (c = 1.01,  $\text{CHCl}_3$ , 3 mm).

### 6.4.3.7 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)benzoldiazonium tetrafluoroborat (221f)

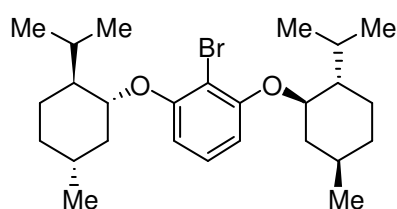


Unter Argonatmosphäre wird  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (0.87 mL, 980 mg, 6.93 mmol, 3.11 Äq) vorgelegt und auf  $-35^\circ\text{C}$  gekühlt. Trockenes THF (5 mL) wird zugegeben und eine Lösung von

2,6-Bis(((1*S*,2*R*,5*S*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)anilin (**217f**) (895 mg, 2.23 mmol, 1.00 Äq) gelöst in trockenem THF (15 mL) zugetropft. *t*BuONO (1.06 mL, 920 mg, 8.91 mmol, 4.00 Äq) wird über 15 min zugetropft und die Lösung anschließend auf RT erwärmt. Das Rohprodukt wird mit Pentan als Öl gefällt, DCM (5 mL) und Wasser (5 mL) werden zugegeben und die Lösung mit DCM (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 2:1 Pentan/DCM,  $\rightarrow$  1:1 DCM/ $\text{Et}_2\text{O}$   $\rightarrow$   $\text{Et}_2\text{O}$  (v/v)) liefert das Titelprodukt (422 mg, 0.84 mmol, 38%) als gelbbraunen Schaum.

**IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2928, 2870, 2230, 1583, 1490, 1458, 1370, 1278, 1139, 1100, 1055, 940, 897, 841, 782, 731, 647, 578, 428, 406  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 8.07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 1 H), 6.87 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.8$  Hz, 2 H), 4.55 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.7$ , 4.3 Hz, 2 H), 2.24 - 2.14 (m, 2 H), 2.08 - 1.96 (m, 2 H), 1.81 - 1.51 (m, 9 H), 1.28 - 1.06 (m, 5 H), 1.01 - 0.87 (m, 12 H), 0.80 - 0.74 (m, 6 H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 16.7, 20.8, 21.9, 23.5, 26.4, 31.3, 33.9, 39.5, 47.4, 83.5, 89.6, 106.0, 147.4, 162.7. **HR-MS (ESI)**: (*m/z*) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{NO}_2$  [ $\text{M}$ ] $^+$ : 413.3161, gefunden: 413.3163. **Drehwert**:  $\alpha_{20}^D = -52^\circ$  (*c* = 1.00,  $\text{CHCl}_3$ , 3mm).

#### 6.4.3.8 2,6-Bis(-)-menthyl-1-brombenzol (**213b**)



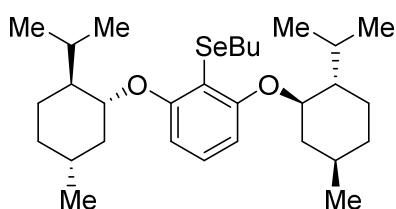
Unter Argonatmosphäre werden (-)-Menthol (810 mg, 5.18 mmol, 2.00 Äq.) und 1-Bromo-2,6-difluorbenzol (189 mg, 1.08 mmol, 0.90 Äq.) in trockenem DMF (10 mL) gelöst und Natriumhydrid (60 gew% in Mineralöl, 248 mg, 6.22 mmol, 2.40 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 19 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt und anschließend ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. zugegeben. Die Mischung wird mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit Wasser (2 x 10 mL) und ges. wäss.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (10 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) lieferte das Titelprodukt (467 mg, 1.12 mmol, 43%) als farblosen Feststoff.

**DC**:  $R_f$  (Pentan) = 0.20; **Smp.**:  $104^\circ\text{C}$ ; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2954, 2929, 2669, 1582, 1459, 1367, 1331, 1249, 1272, 1250, 1183, 1100, 1054, 1035, 981, 946, 923, 878, 844, 756, 703, 664  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.12 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.3$  Hz, 1H), 6.51 (d,

## Experimenteller Teil

$^3J_{HH} = 8.4$  Hz, 2H), 4.07 (td,  $^3J_{HH} = 10.5, 4.1$  Hz, 2H), 2.31 (heptd,  $^3J_{HH} = 6.9, 2.7$  Hz, 2H), 2.18 - 2.09 (m, 2H), 1.80 - 1.58 (m, 6H), 1.45 (m, 2H), 1.18 - 0.99 (m, 6H), 0.93 (m, 12H), 0.76 (m, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 156.3, 127.7, 106.3, 104.3, 79.1, 48.1, 40.5, 34.7, 31.7, 26.2, 23.9, 22.4, 21.1, 16.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Br}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 465.2363, gefunden: 465.2365; **Drehwert**:  $\alpha^D_{20} = -111^\circ$  (1.00,  $\text{CHCl}_3$ ).

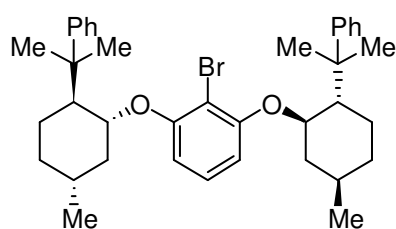
### 6.4.3.9 (2,6-Bis(-)-menthylphenyl)(1-butylselan) (225b)



Unter Argonatmosphäre wird 2,6-Bis(-)-menthyl-1-brombenzol (**213b**) (500 mg, 1.07 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) gelöst und eine Lösung von *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 472  $\mu\text{L}$ , 1.18 mmol, 1.10 Äq.) langsam zugegeben. Die Mischung wird 1 h bei 45 °C gerührt, anschließend wird Selenpulver (253 mg, 3.21 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und die Mischung weitere 16 h bei 45 °C gerührt. Dann wird ges. wäss.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lsg. (20 mL) zugegeben und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. wäss. NaCl-Lsg. (3 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Pentan  $\rightarrow$  51:1 Pentan/DCM (v/v)) und anschließende Gelpermeationschromatographie lieferte das Titelprodukt (105 mg, 201  $\mu\text{mol}$ , 19%) als gelbes Öl. Die Probe wurde als untrennbares Gemisch mit mehrfach selenierten Spezies erhalten.

**DC**:  $R_f$  (Pentan) = 0.45; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu} = 2952, 2922, 2868, 2372, 2321, 1578, 1452, 1368, 1248, 1229, 1098, 1067, 1052, 761, 711$   $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.12 (t,  $^3J_{HH} = 8.2$  Hz, 1H), 6.49 (d,  $^3J_{HH} = 8.3$  Hz, 2H), 4.09 (td,  $^3J_{HH} = 10.5, 4.1$  Hz, 2H), 2.95 (dt,  $^3J_{HH} = 11.3, 7.5$  Hz, 2H), 2.88 (dt,  $^3J_{HH} = 11.3, 7.5$  Hz, 2H), 2.36 (pd,  $^3J_{HH} = 7.0, 2.8$  Hz, 2H), 2.14 (dtd,  $^3J_{HH} = 12.5, 3.8$  Hz,  $^4J_{HH} = 1.9$  Hz, 2H), 1.79 - 1.33 (m, 12H), 1.18 - 0.72 (m, 27H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 159.4, 128.3, 109.4, 105.1, 77.9, 47.9, 40.2, 34.5, 32.7, 31.5, 26.5, 25.8, 23.4, 23.0, 22.1, 22.1, 20.9, 16.4, 13.7;  $^{77}\text{Se-NMR}$  (76 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 158.66; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 523.3051, gefunden: 523.3050.

### 6.4.3.10 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-brombenzol (213c)

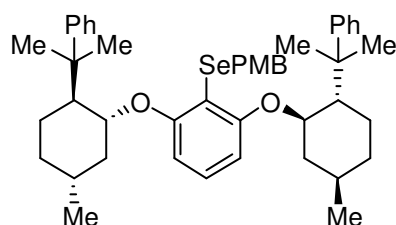


Unter Argonatmosphäre werden (-)-8-Phenylmenthol (1.18 g, 5.01 mmol, 2.56 Äq.) und 1-Brom-2,6-difluorbenzol (376 mg, 1.96 mmol, 1.00 Äq.) bei RT in trockenem DMF (7.5 mL) gelöst und  $\text{KO}t\text{-Bu}$  (1 M in THF, 5 mL, 5.00 mmol, 2.30 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 16 h bei 100 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL)

versetzt. Die Mischung wird mit Et<sub>2</sub>O (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser (2 x 10 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. (10 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan → 4:1 Pentan:DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (618 mg, 1.00 mmol, 51%) als farblosen Feststoff. Das Monosubstituierte Produkt (137 mg, 338 μmol, 17%) wurde ebenfalls erhalten.

**DC:**  $R_f$  (4:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.71; **Smp.:** 209°C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2951, 2923, 2869, 1586, 1461, 1251, 1092, 1064, 1034, 907, 760, 734, 700 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.37 – 7.21 (m, 8H), 7.19 – 7.05 (m, 3H), 6.39 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.4 Hz, 2H), 4.18 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.3, 4.1 Hz, 2H), 2.19 – 1.94 (m, 4H), 1.52 (m, 8H), 1.42 (s, 10H), 1.22 – 0.74 (m, 12H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 155.0, 150.0, 127.7, 127.4, 126.2, 125.1, 105.2, 103.9, 78.4, 51.5, 40.8, 40.5, 34.8, 31.5, 31.4, 27.5, 24.5, 21.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>Br [M+H]<sup>+</sup>: 617.2989, gefunden: 617.2986; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20}$  = -54° (c = 0.09, CHCl<sub>3</sub>)

#### 6.4.3.11 (2,6-Bis(((1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-phenyl)(4-methoxybenzyl)selan (225c')



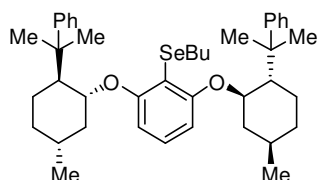
Unter Argonatmosphäre wird 2,6-Bis(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-brombenzol (**213c**) (100 mg, 162 μmol, 1.00 Äq.) in trockenem Et<sub>2</sub>O (2 mL) gelöst und *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 71 μL, 178 μmol, 1.10 Äq.) bei RT zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei 45 °C gerührt und eine Lösung von PMBSeCN (68 mg, 243 μmol, 1.50 Äq.) in trockenem Et<sub>2</sub>O (1.5 mL) zugetropft. Die Mischung wird 16 h bei 40 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (5 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (27 mg, 36.0 μmol, 22%) als gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  (4:1 Pent/DCM (v/v)) = 0.37; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2953, 2923, 2869, 2369, 2359, 2342, 1579, 1510, 1453, 1246, 1226, 1092, 1061, 1036, 801, 763, 700 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.37 – 7.31 (m, 4H), 7.31 – 7.24 (m, 4H), 7.24 – 7.20 (m, 2H), 7.19 – 7.11 (m, 3H), 6.80 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.6 Hz, 2H), 6.43 (d,  $^3J_{HH}$  = 8.4 Hz, 2H), 4.25 (d,  $^3J_{HH}$  = 10.8 Hz, 1H), 4.17 (td,  $^3J_{HH}$  = 10.3, 4.0 Hz, 2H), 4.00 (d,  $^3J_{HH}$  = 10.7 Hz, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.11 – 1.98 (m, 4H), 1.62 – 1.19 (m, 18H), 1.13 – 0.74 (m, 12H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz,

## Experimenteller Teil

$\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 158.2, 150.1, 131.9, 130.0, 128.7, 127.8, 126.3, 125.2, 113.7, 111.5, 105.2, 78.4, 55.2, 51.6, 40.8, 40.5, 34.7, 31.5, 31.4, 30.2, 27.5, 24.4, 21.8, 1.0;  $^{77}\text{Se-NMR}$  (95 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 232.81. **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 675.3679, gefunden: 675.3671; **Drehwert**:  $\alpha_{20}^D = -34^\circ$  ( $c = 0.53$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

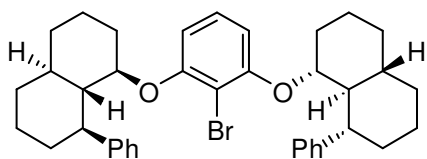
### 6.4.3.12 (2,6-Bis(((1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-phenyl)(butyl)-selan (225c)



Unter Argonatmosphäre wird 2,6-Bis(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-brombenzol (**213c**) (100 mg, 162  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) in trockenem  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL) gelöst und *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 71  $\mu\text{L}$ , 178  $\mu\text{mol}$ , 1.10 Äq) bei RT zugetropft. Die Mischung wird 1 h bei 45 °C gerührt und Selen-Pulver (25 mg, 324  $\mu\text{mol}$ , 2.00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 16 h bei 40 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf RT wird Wasser (5 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit DCM (3 x 10 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 10:1 Pentan/DCM ( $v/v$ )) liefert das Titelprodukt (32 mg, 45.9  $\mu\text{mol}$ , 28%) als gelbes Öl.

**DC**:  $R_f$ (4:1 Pentan/DCM ( $v/v$ )) = 0.59; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu} = 2955, 2923, 2869, 2363, 2337, 1577, 1454, 1244, 1226, 1092, 1060, 764, 698 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 7.38 – 7.31 (m, 3H), 7.30 – 7.23 (m, 6H), 7.18 – 7.13 (m, 1H), 7.17 – 7.07 (m, 1H), 6.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$ , 2H), 4.17 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.3, 4.1 \text{ Hz}$ , 2H), 3.00 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3, 8.0, 6.9 \text{ Hz}$ , 1H), 2.90 (ddd,  $^3J_{\text{HH}} = 11.3, 8.1, 7.0 \text{ Hz}$ , 1H), 2.03 (tdd,  $^3J_{\text{HH}} = 13.3, 12.3, 7.8, 3.4 \text{ Hz}$ , 3H), 1.66 – 1.48 (m, 11H), 1.49 – 1.28 (m, 13H), 1.06 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 12.5, 10.7 \text{ Hz}$ , 2H), 1.02 – 0.75 (m, 12H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 158.5, 150.2, 128.4, 127.8, 126.3, 125.2, 110.4, 105.2, 78.3, 51.5, 40.8, 40.5, 34.8, 32.7, 31.7, 31.4, 27.5, 26.8, 24.1, 23.1, 21.9, 13.8; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{O}_2\text{Se}$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ : 675.3679; gefunden: 675.3671; **Drehwert**:  $\alpha_{20}^D = -276^\circ$  ( $c = 0.68$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 3mm).

### 6.4.3.13 2,6-Bis-(((1*R*,4'*aS*,8'*S*,8'*aS*)-8'-phenyldecalin-1'-oxy)-1-brombenzol (213d)

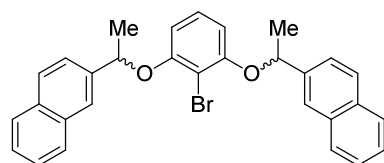


Unter Argonatmosphäre wird (1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-ol ((-)-**237**) (289 mg, 1.25 mmol, 2.10 Äq.) in trockenem DMF (3 mL) gelöst und *KOt*-Bu (1 M in THF, 1.5 mL, 1.50 mmol, 2.50 Äq.) zuge- tropft. 2,6-Difluor-1-brombenzol (115 mg, 597  $\mu\text{mol}$ , 1.00 Äq.) wird zugegeben und die Mischung bei 100 °C für 16 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden Wasser

(15 mL) und Et<sub>2</sub>O (10 mL) zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wäss. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (2 x 15 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 4:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt (138 mg, 225 μmol, 38%) als farblosen Feststoff

**DC:**  $R_f$  (4:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.60; **Smp.:** 171 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3024, 2919, 2850, 1585, 1493, 1459, 1352, 1264, 1240, 1067, 1036, 752, 736, 694, 664 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.03 – 6.95 (m, 4H), 6.90 (m, 4H), 6.82 – 6.73 (m, 3H), 6.08 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.4 Hz, 2H), 3.97 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 9.5, 4.6 Hz, 2H), 2.32 (td, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 11.6, 3.4 Hz, 2H), 1.88 – 1.10 (m, 29H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 154.7, 146.9, 127.5, 127.0, 125.8, 124.8, 105.7, 105.2, 80.7, 51.6, 50.7, 42.3, 37.3, 33.9, 33.5, 32.0, 26.5, 23.5; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>O<sub>2</sub>Br [M+H]<sup>+</sup>: 613.2676; gefunden: 613.2657; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20}$  = 38 ° (c = 0.998, CHCl<sub>3</sub>, 3mm).

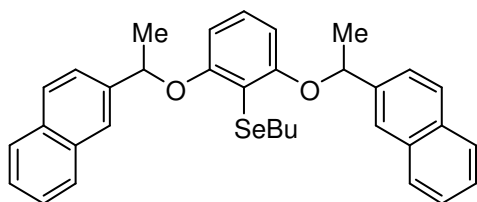
#### 6.4.3.14 2,6-Bis(1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-1-brombenzol (213f)



Unter Argonatmosphäre wird (*S*)-1-(Naphthalin-2-yl)ethan-1-ol (1.00 g, 5.81 mmol, 2.10 Äq.) in trockenem DMF (8 mL) gelöst und KO*t*-Bu (1 M in THF, 6 mL, 6.00 mmol, 2.50 Äq.) zugetropft. 2,6-Difluor-1-brombenzol (534 mg, 2.77 mmol, 1.00 Äq.) wird zugegeben und die Mischung bei 100 °C für 16 h gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT werden ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (30 mL) und Et<sub>2</sub>O (30 mL) zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wäss. Phase mit Et<sub>2</sub>O (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser (2 x 30 mL) und ges. wäss. NaCl-Lsg. gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 6:1 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt als Diastereomerenmischung (948 mg, 1.91 mmol, 69%) als farbloses Öl.

**DC:**  $R_f$  (4:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.27; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3054, 2978, 2928, 1588, 1508, 1462, 1373, 1307, 1290, 1250, 1174, 1127, 1082, 1036, 951, 896, 857, 819, 746, 704, 666 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.86 – 7.77 (m, 8H), 7.54 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.5 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.8 Hz, 2H), 7.50 – 7.40 (m, 4H), 6.79 (q, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.3 Hz, 1H), 6.36 (t, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 8.3 Hz, 2H), 5.48 (qd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.4 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 2.4 Hz, 2H), 1.77 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.4 Hz, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 2.1 Hz, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 155.7, 155.6, 140.2, 140.2, 133.2, 133.2, 132.9, 132.8, 128.5, 128.4, 127.9, 127.6, 127.6, 127.5, 127.4, 126.1, 126.0, 125.8, 125.7, 124.3, 123.6, 123.6, 108.3, 108.0, 104.2, 103.8, 77.8, 77.5, 24.5, 24.4; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>BrO<sub>2</sub>Na [M+Na]<sup>+</sup>: 519.0930; gefunden: 519.0932.

**6.4.3.15 (2,6-bis(1-(naphthalen-2-yl)ethoxy)phenyl)(butyl)selane (225f)**

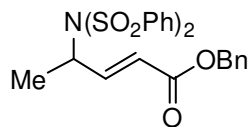


Unter Argonatmosphäre wurde 2,6-Bis(1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-1-brombenzol (**213f**) (952 mg, 1.92 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem Et<sub>2</sub>O (40 mL) gelöst, *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 844 µL, 2.11 mmol, 1.10 Äq.) zugetropft und die Mischung für 1 h bei 45 °C gerührt. Dann wird Selenpulver (365 mech, 303 mg, 3.84 mmol, 2.00 Äq.) zugegeben und die Mischung weitere 24 h bei 45 °C gerührt. Ges. wäss. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. (20 mL) wird zugegeben, die Phasen werden getrennt und die wäss. Phase mit Et<sub>2</sub>O (2 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 20:1 → Pentan/PhMe 2:1 (v/v)) liefert das Titelprodukt (260 mg, 422 µmol, 22%) als gelbes Öl. Das Produkt wurde als untrennbares Gemisch mit 13 mol% des proto-dehalogenierten Substrates erhalten.

**DC:**  $R_f$ (2:1 Pentan/DCM (v/v)) = 0.45; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3056, 2976, 2927, 2854, 2363, 2322, 1589, 1466, 1374, 1244, 1180, 1149, 1127, 1081, 857, 819, 747 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.88 – 7.76 (m, 8H), 7.63 – 7.57 (m, 2H), 7.52 – 7.38 (m, 5H), 7.33 – 7.26 (m, 2H), 7.26 – 7.19 (m, 3H), 6.81 (m, 1H), 6.35 (m, 2H), 5.50 (m, 2H), 3.23 – 3.10 (m, 2H), 1.77 (m, 8H), 1.57 – 1.47 (m, 2H), 0.96 (m, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 159.1, 159.0, 140.7, 140.7, 133.3, 133.3, 132.8, 129.0, 128.4, 128.4, 128.4, 128.2, 127.9, 127.7, 127.6, 126.1, 126.1, 126.0, 125.7, 125.3, 124.4, 123.7, 107.3, 107.1, 32.8, 26.6, 24.5, 24.4, 24.4, 23.1, 23.1, 21.4, 13.7; **HR-MS** (ESI): (*m/z*) berechnet für C<sub>34</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub>Se [M+H]<sup>+</sup>: 555.1799, gefunden: 555.1782.

## 6.4.4 Enantioselektive Imidierung

### 6.4.4.1 (*E*)-Benzyl-4-(*N*-(phenylsulfonyl)phenylsulfonamid)pent-2-enoat (196)



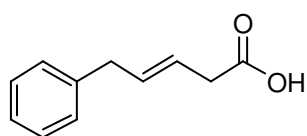
Unter Argonatmosphäre wird zu einer Lösung von (*E*)-Benzylpent-3-enoate (46 mg, 240  $\mu$ mol, 1.00 Äq.), NFSI (76 mg, 240  $\mu$ mol, 1.0 Äq.) und 4 Å MS (Spatelspitze) in THF (1.5 mL) eine Lösung von (3*aR*,13*bR*)-5,12-Difluor-7,10-diphenyl-3*a*,13*b*-dihydrodibenzo[3,4:7,8]-[1,2]diselenocino[5,6-*d*][1,3]-dioxol-2-on (**185**) (7.0 mg, 12  $\mu$ mol, 0.05 Äq.) in THF (0.5 mL) zugegeben. Die Mischung wird 16 h bei RT gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 10:1→3:1 PE/Et<sub>2</sub>O (*v/v*)) lieferte das Titelprodukt als gelbliches Öl (28 mg, 57.7  $\mu$ mol, 24%)

**DC:**  $R_f$  (PE/ Et<sub>2</sub>O, 3:1 (*v/v*) = 0.11); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3067, 2937, 1721, 1448, 1377, 1354, 1084, 1165, 850, 720, 684, 546 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 8.12-7.93 (m, 4 H), 7.61 (m, 2H), 7.57-7.45 (m, 4H), 7.44-7.29 (m, 5H), 7.00 (dd, <sup>3</sup>*J* = 15.9 Hz, 5.6 Hz, 1H), 5.79 (dd, <sup>3</sup>*J* = 15.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1H), 5.17 (s, 2H), 4.91 (qdd, <sup>3</sup>*J* = 7.0, 5.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1H), 1.54 (d, <sup>3</sup>*J* = 6.9 Hz, 3H); **<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 165.3, 146.0, 139.9, 135.7, 133.9, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 128.3, 122.8, 66.4, 58.1, 18.8; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>6</sub>S<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 486.1040, gefunden: 486.1038; **HPLC**: 22.734 min. (Hauptprodukt), 25.738 min (Nebenprodukt), (Daicel Chiralpak IA; Eluent *n*-Hexan/*i*-PrOH, 90:10; Flussrate: 0.8 mL/min., 250 nm) *ee*: 48%.



## 6.4.5 Enantioselektive Lactonisierung

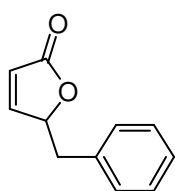
### 6.4.5.1 (*E*)-5-Phenylpent-3-ensäure (248)



Malonsäure (8.53 g, 82.0 mmol, 2.20 Äq.) wird in DMSO (90 mL) gelöst und mit einer Lösung von Piperidin (74  $\mu$ L, 64 mg, 746  $\mu$ mol, 0.02 Äq.) und Essigsäure (43  $\mu$ L, 45 mg, 746  $\mu$ mol, 0.02 Äq.) in DMSO (10 mL) versetzt. Die Mischung wird auf 60 °C erwärmt und anschließend 3-Phenylpropanal (5.00 g, 37.3 mmol, 1.00 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 3 h bei 75 °C gerührt, anschließend auf RT abgekühlt und Wasser (100 mL) zugegeben. Die Mischung wird mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. wäss. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O/Pentan 1:3 (v/v)) liefert das Titelprodukt (3.07 g, 17.4 mmol, 47%) als gelbes Öl.

**DC:**  $R_f$  = 0.21 (Pentan/Et<sub>2</sub>O, 3:1 (v/v)); **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3027, 2902, 1704, 1603, 1495, 1453, 1416, 1285, 1220, 1155, 968, 931, 738, 696 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 11.2 (s<sub>br</sub>, 1H), 7.34 – 7.27 (m, 1H), 7.23 – 7.14 (m, 2H), 5.83 – 5.70 (m, 1H), 5.69 – 5.57 (m, 1H), 3.40 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.6 Hz, 1H), 3.13 (dd, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 6.7 Hz, <sup>4</sup> $J_{HH}$  = 1.1 Hz, 1H); **<sup>13</sup>C-NMR** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 177.6, 139.9, 133.8, 128.5, 128.4, 126.1, 122.3, 38.9, 37.5; **HR-MS** (ESI): berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub> ([M+H]<sup>+</sup>): 177.0910, gefunden: 177.0908.

### 6.4.5.2 5-Benzylfuran-2(5H)-on (249)



(*E*)-5-Phenylpent-3-ensäure (**248**) (1.00 Äq.), der Photokatalysator (0.05 Äq.) und der Selenkatalysator (bei Monoseleniden 0.10 Äq., bei Diseleniden 0.05 Äq.) werden in MeCN (0.1 M) gelöst. Die Mischung wird stark (750 U/min, Kreuzrührerfisch) bei RT für  $t$  gerührt und mit blauen LED (465 nm, 4500 lx) bestrahlt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 1:2 Pentan/DCM (v/v)) liefert das Titelprodukt als leicht gelbes Öl.

**Tabelle 28:** Bedingungen für die aerobe asymmetrische Lactonisierung.

Eintrag	Se-Katalysator	Photo-katalysator	LM	$T$ [°C]	$t$ [h]	Ausbeute	ee
1	<b>219a</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	70%	19%
2	<b>219b</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	68%	49%

## Katalysatorsynthese

3	<b>219b</b>	TAPT (101)	Aceton	35	16	10%	0%
4	<b>219b</b>	TAPT (101)	DCE	35	16	61%	25%
5	<b>219b</b>	TAPT (101)	MeCN	0	20	65%	47%
6	<b>225a</b>	TAPT (101)	MeCN	20	16	40%	55%
7	<b>225a</b>	TAPT (101)	DCE	20	19	38%	50%
8	<b>219c</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	81%	5%
9	<b>219h</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	78%	10%
10	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	35	20	24%	48%
11	<b>225b'</b>	TAPT (101)	MeCN	35	40	59%	33%
12	<b>225b</b>	-	PhMe	35	16	n.d.	37%
13	<b>225b</b>	DMTA	PhMe	35	16	33%	8%
14	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	50	96	99%	24%
15	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	35	6	23%	15%
16	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	0	16	21%	20%
17	<b>225b</b>	Rhodamin G	MeCN	35	16	0%	nb
18	<b>225b</b>	Rhodamin G	MeCN	35	16	0%	nb
19	<b>225b</b>	Ru(bpz) <sub>3</sub> PF <sub>6</sub>	MeCN	45	16	19%	4%
20	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	35	18	10%	12%
21	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN	35	17	13%	12%
22	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN dry	35	16	35%	16%
23	<b>225b</b>	TAPT (101)	MeCN/H <sub>2</sub> O 10:1	35	16	0%	nb
24	<b>225a</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	40%	55%
25	<b>4</b>	TAPT (101)	MeCN	35	16	0%	nb
26	<b>89</b>	TAPT (101)	MeCN	0	48	10%	65%

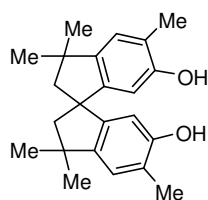
## Experimenteller Teil

27	89	TAPT (101)	MeCN	0	88	44%	67%
28	89	DMTA	PhMe	35	16	0%	nb
30	89	NO[BF <sub>4</sub> ]	DCM	25	21	0%	nb
31	89	NO[BF <sub>4</sub> ]	DCM	25	21	12%	0%
32	185'	TAPT (101)	MeCN	35	16	44%	22%
33	185	TAPT (101)	MeCN	35	16	11%	0%
34	267	TAPT (101)	MeCN	35	5	80%	71%
35	267	TAPT (101)	MeCN	16	4	21%	81%

**DC:**  $R_f(1:1 \text{ Pentan/Et}_2\text{O (v/v)}) = 0.21$ ; **IR (ATR):**  $\tilde{\nu} = 3030, 1748, 1602, 1496, 1455, 1337, 1160, 1099, 1023, 924, 900, 812, 748, 701 \text{ cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 7.40$  (dd,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.37 – 7.24 (m, 3H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 6.08 (dd,  $^3J = 5.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J = 2.0 \text{ Hz}$ , 1H), 5.27 – 5.20 (m, 1H), 3.16 (dd,  $^3J = 13.9, 6.4 \text{ Hz}$ , 1H), 2.96 (dd,  $^3J = 13.9, 7.1 \text{ Hz}$ , 1H); **<sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta = 172.7, 155.5, 134.8, 129.4, 128.7, 127.3, 122.1, 83.4, 39.6$ ; **HR-MS (ESI):** (m/z) berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub> [M+H]<sup>+</sup>: 175.0754 gefunden: 175.0755; **HPLC:** Daicel OD, 0.9 mL/min, 99:1 Hex:*i*PrOH  $R_T = 49.160 \text{ min}$ , 51.825 min; Daicel ID, 1.0 mL/min, 90.1:9.9 Hex: *i*PrOH  $R_T = 16.557 \text{ min}$ , 17.644 min; Daicel ID, 0.8 mL/min, 90.1:9.9 Hex: *i*PrOH  $R_T = 23.469 \text{ min}$ , 24.491 min.

## 6.4.6 Synthese von Spiroseleniden

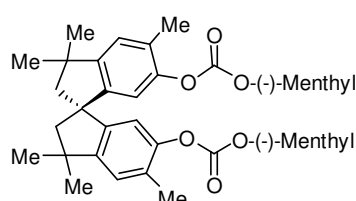
### 6.4.6.1 3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol (259)



Bisphenol C (51.2 g, 200 mmol, 3.00 Äq.) wird in Methansulfonsäure (160 mL, 2.46 mol, 24.6 Äq.) bei Raumtemperatur suspendiert. Die Mischung wird 48 h gerührt und anschließend erneut Methansulfonsäure (100 mL, 1.53 mol, 7.65 Äq.) zugegeben und weitere 72 h gerührt. Die Mischung wird anschließend auf Eis gegossen und filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der Feststoff wird anschließend in EtOAc (100 mL) aufgenommen und mit ges. wässr. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen (2 x 100 mL). Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus *n*-Hexan/EtOAc und Wasser/EtOH liefert das Titelprodukt als farblosen Feststoff (13.5 g, 40.3 mmol, 61%)

**DC:**  $R_f$  (Pentan/EtOAc (v/v)) =; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3511, 2952, 2863, 1613, 1495, 1461, 1409, 1383, 1305, 1275, 1208, 1137, 1070, 810  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.91 (s, 1H), 5.96 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 2.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 2H), 2.22 (m, 6H), 2.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.0$  Hz, 2H), 1.37 (s, 6H), 1.30 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 153.2, 150.0, 144.5, 123.7, 122.9, 110.4, 59.5, 57.1, 43.1, 31.9, 30.3, 16.0; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{NO}_2$  ( $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ): 354.2428, gefunden: 354.2431.

**6.4.6.2 (S)-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indene]-6,6'-diyl ((1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) ((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) bis(carbonate) (264)**

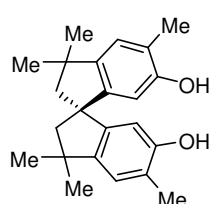


**3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol (259)** (5.05 g, 15.0 mmol, 1.00 Äq.), DMAP (183 mg, 1.50 mmol, 0.10 Äq.) und Triethylamin (9.6 mL, 69.0 mmol, 4.60 Äq.) werden in DCM (50 mL) gelöst und Methylchloroformiat (7.3 mL, 34.5 mmol, 2.30 Äq.) über 30 min zugetropft. Die

Mischung wird 1 h bei RT gerührt und anschließend 1 M wässr. HCl (25 mL) zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die organische Phase mit ges. wässr. NaCl-Lsg. (25 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation aus Hexan lieferte das Titelprodukt als farblosen Feststoff (2.16 g, 3.08 mmol, 20.5 %).

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.90; **Smp.:** °C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956, 2863, 1461, 1397, 1316, 1204, 1152, 1088, 1051, 992, 880, 828, 734  $\text{cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.99 (s, 2H), 6.55 (s, 2H), 4.55 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 10.9, 4.4$  Hz, 2H), 2.32 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 2H), 2.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1$  Hz, 2H), 2.20 (s, 6H), 2.17 – 2.07 (m, 2H), 2.01 (ttt,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7, 6.0, ^4J_{\text{HH}} = 3.2$  Hz, 2H), 1.74 – 1.62 (m, 4H), 1.54 – 1.40 (m, 4H), 1.39 – 1.21 (m, 16H), 1.18 – 0.98 (m, 5H), 0.97 – 0.82 (m, 19H), 0.80 (s, 3H), 0.79 (s, 3H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 153.2, 149.9, 149.2, 128.8, 124.2, 117.2, 79.1, 59.6, 57.1, 47.0, 43.1, 40.6, 34.1, 31.6, 31.6, 31.4, 30.3, 26.1, 23.3, 22.7, 22.0, 20.7, 16.3, 16.1, 14.1; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{45}\text{H}_{64}\text{O}_6\text{Na}$  ( $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ): 723.4595, gefunden: 723.4608; **Drehwert:**  $\alpha^D_{20} = ^\circ$  (c = 0.52,  $\text{CHCl}_3$ ).

**6.4.6.3 (S)-3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol (259)**



Verbindung **264** (2.16 g, 3.08 mmol, 1.00 Äq.) wird in EtOH (27 mL) gelöst und KOH (882 mg, 16.02 mmol, 5.20 Äq.) zugegeben. Die Mischung wird 20 h bei 78 °C gerührt und anschließend unter vermindertem Druck konzentriert. Der Rückstand wird in DCM (100 mL) aufgenommen und mit 1 M wässr. HCl (25 mL) gewaschen. Die or-

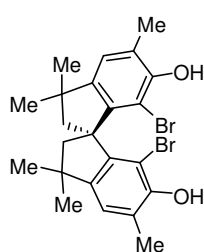
## Experimenteller Teil

ganische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , 20:1 Pent/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als farblosen Feststoff (1.00 g, 2.97 mmol, 96%).

**DC:**  $R_f$  (Pentan/EtOAc (v/v)) =; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3511, 2952, 2863, 1613, 1495, 1461, 1409, 1383, 1305, 1275, 1208, 1137, 1070, 810 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.91 (s, 1H), 5.96 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 2.30 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1 \text{ Hz}$ , 2H), 2.22 (m, 6H), 2.17 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.0 \text{ Hz}$ , 2H), 1.37 (s, 6H), 1.30 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 153.2, 150.0, 144.5, 123.7, 122.9, 110.4, 59.5, 57.1, 43.1, 31.9, 30.3, 16.0; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{NO}_2$  ( $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ ): 354.2428, gefunden: 354.2431; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 53.7^\circ$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ )

### 6.4.6.4 (S)-7,7'-Dibromo-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol

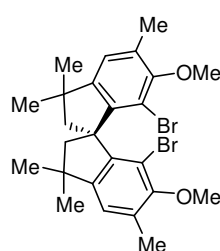
(265)



(S)-3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol (**259**) (940 mg, 2.79 mmol, 1.00 Äq.) wird in DCM (12 mL) gelöst und NBS (1.02 g, 5.73 mmol, 2.05 Äq.) portionsweise bei  $0^\circ\text{C}$  zugegeben. Die Mischung wird auf RT erwärmt, 4 h gerührt, erneut NBS (250 mg, 1.41 mmol, 0.50 Äq.) zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Anschließend wird ges. wässr.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. zugegeben, 30 min gerührt und die Phasen getrennt. Die organische Phase wird mit ges. wässr.  $\text{NaCl}$ -Lsg. (10 mL) gewaschen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Titelprodukt wird als leicht gelblicher Feststoff (1.17 g, 2.37 mmol, 85% erhalten).

**DC:**  $R_f$  (10:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.68; **Smp.:**  $250.4^\circ\text{C}$ ; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2956, 2863, 1461, 1397, 1360, 1316, 1152, 1088, 1051, 1025, 991, 827, 734 \text{ cm}^{-1}$ ;  **$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 6.87 (s, 2H), 5.56 (s, 2H), 2.46 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1 \text{ Hz}$ , 2H), 2.30 (s, 6H), 2.25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 13.1 \text{ Hz}$ , 2H), 1.39 (s, 6H), 1.32 (s, 6H);  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 149.2, 145.6, 142.7, 124.5, 123.6, 107.1, 60.8, 55.6, 43.1, 32.6, 29.3, 17.1; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für  $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Br}_2$  ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ ): 493.0208, gefunden: 493.0206; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 91.7^\circ$  (c = 1.0,  $\text{CHCl}_3$ ).

### 6.4.6.5 (S)-7,7'-Dibromo-6,6'-dimethoxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan] (266)

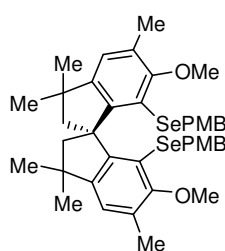


(S)-7,7'-Dibromo-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol (**265**) (1.13 g, 2.29 mmol, 1.00 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (948 mg, 6.86 mmol, 3.00 Äq.) werden in DMF (15 mL) gelöst. Anschließend wird Methyljodid (974 mg, 6.86 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und die Mischung 72 h gerührt (vermutlich ist die Reaktion deutlich früher beendet!).

Es wird Diethylether (20 mL) hinzugegeben und die organische Phase mit Wasser (3 x 20 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff (1.07 g, 2.05 mmol, 89%).

**DC:**  $R_f$  (15:1 Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.84; **Smp.:** 139°C; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2863, 1610, 1513, 1454, 1305, 1249, 1174, 1036, 831 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.91 (s, 2H), 3.71 (s, 6H), 2.53 (d, J = 13.0 Hz, 2H), 2.34 (s, 6H), 2.24 (d, J = 13.0 Hz, 2H), 1.40 (s, 6H), 1.34 (s, 6H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 154.2, 149.6, 144.5, 131.4, 123.5, 114.53, 60.9, 60.1, 55.4, 43.0, 32.6, 29.2, 16.9; **HR-MS** (ESI): ( $m/z$ ) berechnet für C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> ([M+NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>): 540.0932, gefunden: 540.0939; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 53.7^\circ$  (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>).

#### 6.4.6.6 (*S*)-(6,6'-Dimethoxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-7,7'-diyl)bis((4-methoxybenzyl)selan) (267)

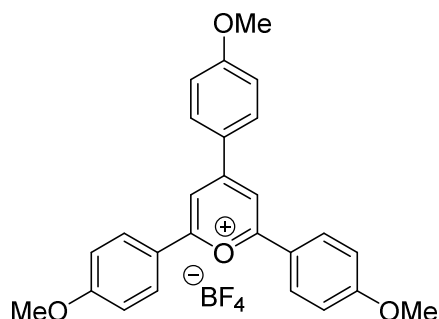


(*S*)-7,7'-Dibromo-6,6'-dimethoxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi-[indan] (**266**) (522 mg, 1.00 mmol, 1.00 Äq.) wird unter Argonatmosphäre in wasserfreiem THF (12 mL) gelöst und mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 880  $\mu$ L, 2.20 mmol, 2.20 Äq.) versetzt und 1 h bei 35 °C gerührt. Anschließend wird PMBSeCN (678 mg, 3.00 mmol, 3.00 Äq.) in wasserfreiem THF (6 mL) zugetropft und die Mischung 18 h bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird ges. wässr. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. zugegeben und das Gemisch mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 70:1-->30:1 Pent/EtOAc (v/v)) liefert das Titelprodukt als bräunlichen Feststoff (176 mg, 231  $\mu$ mol, 23%).

**DC:**  $R_f$  (Pentan/EtOAc (v/v)) = 0.17; **IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2952, 2862, 1610, 1513, 1453, 1305, 1249, 1174, 1036, 831 cm<sup>-1</sup>; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 6.95 – 6.90 (m, 4H), 6.85 (m, 2H), 6.72 – 6.64 (m, 4H), 4.00 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.8 Hz, 2H), 3.90 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 10.8 Hz, 2H), 3.77 (s, 6H), 3.74 (s, 6H), 2.32 (s, 3H), 2.24 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 12.7 Hz, 1H), 1.98 (d, <sup>3</sup> $J_{HH}$  = 12.7 Hz, 1H), 1.27 (s, 6H), 1.25 (s, 6H); **<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 157.6, 157.1, 150.8, 147.5, 130.7, 129.1, 129.0, 127.5, 127.3, 123.4, 118.7, 112.4, 59.4, 58.4, 54.3, 54.2, 41.8, 31.6, 29.8, 27.7, 16.0; **Drehwert:**  $\alpha_{20}^D = 44^\circ$  (c = 0.88, CHCl<sub>3</sub>)

## 6.4.7 Photokatalysatoren

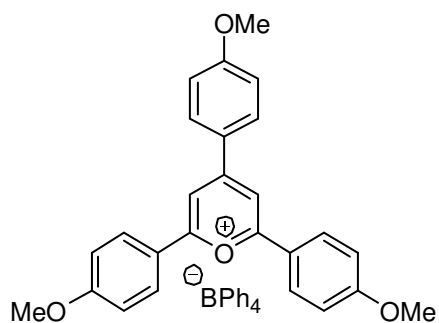
### 6.4.7.1 2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyryliumtetrafluorborat (TAPT, 101)<sup>[180]</sup>



Diese Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt. Die Spektren stimmen mit den Literaturwerten überein.

**IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 2941, 2841, 1585, 1482, 1457, 1434, 1258, 1235, 1174, 1016, 829, 562, 518  $\text{cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 3.91 (s, 6 H), 3.94 (s, 3 H), 7.04-7.21 (m, 6 H), 8.29 (d, *J* = 9.0 Hz, 4 H), 8.43 (d, *J* = 9.1 Hz, 2 H), 8.54 (s, 2 H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm) = 55.8, 55.9, 110.3, 115.1, 115.2, 121.0, 124.2, 130.4, 132.2, 161.5, 164.4, 165.2, 167.4; **HR-ESI-MS** *m/z* berechnet für [C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup>: 399.1591, gefunden: 399.1587.

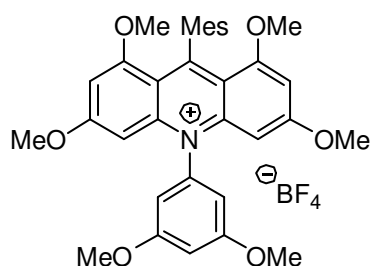
### 6.4.7.2 2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyrylium tetraphenylborate (TAPTP, 252)



2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyryliumtetrafluorborat (300 mg, 617  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) wird in wasserfreiem Diethylether (10 mL) gelöst, Kaliumtetraphenylborat hinzugegeben (321 mg, 617  $\mu\text{mol}$ , 1.00 equiv.) und die Mischung 16 h bei RT gerührt. THF (10 mL) wird hinzugegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel getrennt und liefert das Titelprodukt als roten Feststoff (391 mg, 544  $\mu\text{mol}$ , 88%).

**Smp.:** 85.2 °C; **IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 1584, 1569, 1509, 1478, 1457, 1436, 1304, 1257, 1240, 1171, 1121, 1018, 830, 732, 703  $\text{cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 7.76 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 4 H), 7.58 – 7.44 (m, 12 H), 6.96 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 12 H), 6.82 (q, <sup>3</sup>*J* = 8.2, 7.2 Hz, 6 H), 3.87 (s, 6 H), 3.85 (s, 3 H); **<sup>13</sup>C-NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) = 168.0, 165.9, 165.3, 164.6, 163.9, 163.3, 162.4, 136.2, 131.6, 130.2, 128.8, 127.2, 125.7, 125.7, 125.6, 125.6, 124.1, 121.7, 120.6, 115.9, 115.8, 110.3, 56.2, 56.1; **<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = -6.42; **HR-ESI-MS** *m/z* Kation: berechnet für [C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup> [M]<sup>+</sup>: 399.1591, gefunden: 399.1589, Anion: berechnet für [C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>B]<sup>-</sup> [M]<sup>-</sup>: 319.1700, gefunden: 318.1693.

### 6.4.7.3 10-(3,5-dimethoxyphenyl)-9-mesityl-1,3,6,8-tetramethoxy-acridin-10-iumtetrafluorborat (DMTA, 254)<sup>[181]</sup>



Diese Verbindung wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt. Die Spektren stimmen mit den Literaturwerten überein.

**IR** (ATR)  $\tilde{\nu}$  = 3030, 2968, 2937, 2878, 2251, 1655, 1461, 1417, 1287, 1072, 969, 907, 865, 793, 730  $\text{cm}^{-1}$ ; **<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 6.90 (dd,  $^3J$  = 1.3, 0.7 Hz, 2 H), 6.83 (t,  $^3J$  = 2.2 Hz, 1 H), 6.60 (d,  $^3J$  = 2.2 Hz, 2 H), 6.50 (dd,  $^3J$  = 2.3, 0.5 Hz, 2 H), 6.18 (d,  $^3J$  = 2.3 Hz, 2 H), 3.92 (s, 6 H), 3.85 (s, 6 H), 3.53 – 3.45 (m, 6 H), 2.37 (s, 3 H), 1.83 (t,  $^4J$  = 0.6 Hz, 6 H); **<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 168.3, 163.2, 162.3, 160.7, 144.7, 139.8, 137.5, 136.4, 132.0, 127.0, 113.3, 105.6, 102.8, 97.5, 92.8, 57.1, 56.5, 56.2, 21.1, 20.2; **HR-ESI-MS** m/z berechnet für  $[\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_6]^+$   $[\text{M}]^+$ : 554.2537, gefunden: 554.2538.





## 7 Literaturverzeichnis

- [1] R. Hänsel, *Hagers Handbuch Der Pharmazeutischen Praxis. Drogen P-Z*, 5. Aufl., Springer, Berlin, Germany, **1994**.
- [2] R. B. Woodward, M. P. Cava, D. Ollis, A., *Tetrahedron* **1963**, *19*, 242.
- [3] S. D. Knight, L. E. Overman, G. Pairaudeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5776.
- [4] G. S. Lee, G. Namkoong, J. Park, D. Y.-K. Chen, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 16189.
- [5] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, Germany, **1999**.
- [6] L. G. Wade, *Organic Chemistry*, 6. Aufl., Pearson, Prentice Hall, **2006**.
- [7] W. Keim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12722.
- [8] L. Kürti, B. Czakó, *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis. Background and Detailed Mechanisms*, 1. Aufl., Elsevier Inc., Burlington, USA, **2005**.
- [9] B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471.
- [10] A. Heumann, B. Åkermark, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 453.
- [11] A. de Meijere, M. Oestreich, S. Bräse (Hrsg.) *Metal-catalyzed cross-coupling reactions and more*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2014**.
- [12] A. L. García-Cabeza, F. J. Moreno-Dorado, M. J. Ortega, *Synthesis* **2016**, *48*, 2323.
- [13] D. Wang, A. B. Weinstein, P. B. White, S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2636.
- [14] L. Bayeh, U. K. Tambar, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 8533.
- [15] S. E. Allen, R. R. Walvoord, R. Padilla-Salinas, M. C. Kozlowski, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6234.
- [16] S. E. Mann, L. Benhamou, T. D. Sheppard, *Synthesis* **2015**, *47*, 3079.
- [17] M. S. Chen, N. Prabakaran, N. A. Labenz, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6970.
- [18] M. S. Chen, M. C. White, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1346.

- [19] A. N. Campbell, P. B. White, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15116.
- [20] J. N. Jaworski, C. V. Kozack, S. J. Tereniak, S. M. M. Knapp, C. R. Landis, J. T. Miller, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10462.
- [21] H. M. L. Davies, Antoulinakis Evan G., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 47.
- [22] a) H. M. L. Davies, P. Ren, Q. Jin, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3587; b) G. A. Sulikowski, K. Lulu Cha, M. M. Sulikowski, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3145.
- [23] Davies Huw M. L., Antoulinakis Evan G., *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 47.
- [24] C. P. Frazier, J. R. Engelking, J. Read de Alaniz, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10430.
- [25] W. H. Henderson, C. T. Check, N. Proust, J. P. Stambuli, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 824.
- [26] X. Li, P. Chen, G. Liu, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 1813.
- [27] T. Fuchigami, T. Fujita, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7190.
- [28] S. M. Banik, J. W. Medley, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5000.
- [29] I. G. Molnár, R. Gilmour, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5004.
- [30] T. Kitamura, K. Muta, J. Oyamada, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10431.
- [31] T. Wirth, *Top. Curr. Chem.* **2003**, *223*, 1.
- [32] a) W. Zhong, S. Liu, J. Yang, X. Meng, Z. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3336; b) S. Haubenreisser, T. H. Wöste, C. Martínez, K. Ishihara, K. Muñiz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 413; c) T. H. Wöste, K. Muñiz, *Synthesis* **2016**, *48*, 816.
- [33] K. Muñiz, L. Barreiro, R. M. Romero, C. Martínez, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4354.
- [34] a) T. Kitamura, A. Miyake, K. Muta, A. J. Oyamada, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11721; b) E. M. Woerly, S. M. Banik, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13858; c) D. C. Braddock, G. Cansell, S. A. Hermitage, *Chem. Comm.* **2006**, 2483; d) D. C. Fabry, M. Stodulski, S. Hoerner, T. Gulder, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10834.
- [35] M. Ngatimin, R. Frey, A. Levens, Y. Nakano, M. Kowalczyk, K. Konstas, O. E. Hutt, D. W. Lupton, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5858.
- [36] M. Wilken, S. Ortgies, A. Breder, I. Siewert, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10901.

- [37] Y. R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, 1. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida, 2007.
- [38] Hollemann A. F., Wiberg Nils, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, Germany, New York, USA, 1995.
- [39] E. M. McGarrigle, E. L. Myers, O. Illa, M. A. Shaw, S. L. Riches, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* 2007, 107, 5841.
- [40] a) S. E. Denmark, *Chimia* 2008, 62, 37; b) S. E. Denmark, G. L. Beutner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1560; c) V. Gutmann, *Coord. Chem. Rev.* 1975, 15, 207.
- [41] S. R. Mellegaard, J. A. Tunge, *J. Org. Chem.* 2004, 69, 8979.
- [42] M. J. Gaunt, J. Yu, J. B. Spencer, *J. Org. Chem.* 1998, 63, 4172.
- [43] S. E. Denmark, D. Kalyani, W. R. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 15752.
- [44] S. E. Denmark, D. J. P. Kornfilt, T. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 15308.
- [45] F. Chen, C. K. Tan, Y.-Y. Yeung, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 1232.
- [46] D. W. Tay, I. T. Tsoi, J. C. Er, G. Y. C. Leung, Y.-Y. Yeung, *Org. Lett.* 2013, 15, 1310.
- [47] a) J. Luo, Q. Cao, X. Cao, X. Zhao, *Nat. Commun.* 2018, 9, 527; b) X. Liu, Y. Liang, J. Ji, J. Luo, X. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 4782.
- [48] H. Lechner, F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stöcklin, *Chem. Ber.* 1925, 58, 409.
- [49] W. Jenny, *Helv. Chim. Acta* 1953, 36, 1278.
- [50] M. D. M. Campos, N. Petragnani, *Chem. Ber.* 1960, 93, 317.
- [51] R. A. Turner, R. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 1947, 69, 1009.
- [52] A. J. Mukherjee, S. S. Zade, H. B. Singh, R. B. Sunoj, *Chem. Rev.* 2010, 110, 4357.
- [53] T. Wirth, *Tetrahedron* 1999, 55, 1.
- [54] K. C. Nicolaou, Petasis N. A., *Selenium in Natural Product Synthesis*, CIS Ins., Philadelphia, 1984.
- [55] T. Wirth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, 39, 3740.
- [56] a) W. Dumont, A. Krief, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1975, 14, 350; b) S. Uemura, S.-i. Fukuzawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1985, 471; c) M. Tiecco, L. Testaferri, C.

- Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3451.
- [57] a) D. G. Garratt, G. H. Schmid, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 3599; b) L. Engman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4086; c) L. Fu, X. Mu, B. Li, *J. Mol. Model.* **2018**, *24*, 91.
- [58] a) A. El-Laghdach, Díaz, Yolanda, Castellón, Sergio, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2821; b) D. L. J. Clive, G. Chittattu, C. K. Wong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 41; c) M. Miyashita, T. Suzuki, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3728.
- [59] a) K. B. Sharpless, R. F. Lauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 2697; b) H. J. Reich, J. M. Renga, I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5434; c) H. J. Reich, S. K. Shah, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3250.
- [60] T. Hori, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4204.
- [61] J. Trenner, C. Depken, T. Weber, A. Breder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8952.
- [62] P. Anastas, J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford University Press, Oxford, UK, New York, USA, **1998**.
- [63] S. E. Denmark, M. G. Edwards, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7293.
- [64] J. A. Tunge, S. R. Mellegaard, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1205.
- [65] S. Torii, K. Uneyama, M. Ono, T. Bannou, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4606.
- [66] K. Okamoto, Y. Nishibayashi, S. Uemura, A. Toshimitsu, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6137.
- [67] O. Niyomura, M. Cox, T. Wirth, *Synlett* **2006**, *2*, 251.
- [68] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, D. Chianelli, D. Bartoli, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1417.
- [69] M. Tiecco, L. Testaferri, M. Tingoli, L. Bagnoli, C. Santi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 637.
- [70] T. Wirth, S. Häuptli, M. Leuenberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 547.
- [71] M. Iwaoka, S. Tomoda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1165.
- [72] S. Tomoda, K.-I. Fujita, M. Iwaoka, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1992**, *67*, 247.

- [73] D. M. Browne, O. Niyomura, T. Wirth, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169.
- [74] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3131.
- [75] M. Tingoli\*, M. Tiecco, L. Testaferri, A. Temperini, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 1769.
- [76] S. A. Shahzad, C. Venin, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 3465.
- [77] F. V. Singh, T. Wirth, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6504.
- [78] a) S. Ortgies, A. Breder, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2748; b) X. Zhang, R. Guo, X. Zhao, *Org. Chem. Front.* **2015**, *2*, 1334.
- [79] F. Krätzschar, M. Kabel, D. Delony, A. Breder, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7030.
- [80] Y. Kawamata, T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5206.
- [81] L. Liao, R. Guo, X. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3201.
- [82] R. Guo, J. Huang, X. Zhao, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 926.
- [83] A. J. Cresswell, S. T.-C. Eey, S. E. Denmark, *Nature Chem.* **2014**, *7*, 146.
- [84] G. Pandey, B. B. V. S. Sekhar, U. T. Bhalerao, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5650.
- [85] S. Ortgies, C. Depken, A. Breder, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2856.
- [86] K. Rode, M. Palomba, S. Ortgies, R. Rieger, A. Breder, *Synthesis* **2018**, *50*, 3875.
- [87] S. Ortgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, J. Kind, C. M. Thiele, J. Rehbein, A. Breder, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7578.
- [88] A. Breder, C. Depken, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**.
- [89] T. Wirth, G. Fragale, M. Spichy, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3376.
- [90] N. Kharasch, C. M. Buess, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2724.
- [91] Dennis G. Garratt, George H. Schmid, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1027.
- [92] a) F. Rouessac, H. Zamarlik, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *28*, 2643; b) S. Harusawa, T. Imazu, S. Takashima, L. Araki, H. Ohishi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2561; c) E. D. Mihelich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8995; d) M. Gruttadauria, C. Aprile, S. Riela, R. Noto, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2213; e) C. Aprile, M. Gruttadauria, M. E. Amato, F. D'Anna, P. Lo Meo, S. Riela, R. Noto, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2241.

- [93] S. E. Denmark, W. R. Collins, M. D. Cullen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3490.
- [94] a) A. Toshimitsu, K. Nakano, T. Mukai, K. Tamao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2756; b) A. Toshimitsu, M. Ito, S. Uemura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 530; c) A. Toshimitsu, *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **2005**, *180*, 935; d) A. Toshimitsu, M. Terada, K. Tamao, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 733.
- [95] a) G. Modena, L. Pasquato, V. Lucchini, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 589; b) S. E. Denmark, A. Jaunet, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 140; c) S. E. Denmark, E. Hartmann, D. J. P. Kornfilt, H. Wang, *Nature Chem.* **2014**, *6*, 1056.
- [96] K.-I. Fujita, M. Iwaoka, S. Tomoda, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 923.
- [97] F. V. Singh, T. Wirth, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 1073.
- [98] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 4645.
- [99] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2809.
- [100] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, R. Bonini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4751.
- [101] M. Tiecco, L. Testaferri, C. Santi, C. Tomassini, F. Marini, L. Bagnoli, A. Temperini, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1119.
- [102] X. Wang, K. N. Houk, M. Spichy, T. Wirth, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8567.
- [103] S. Ortgies, *Masterarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2013**.
- [104] a) M. Yamaki, L. Bai, K. Inoue, S. Takagi, *Phytochemistry* **1989**, *28*, 3503; b) A. Kovács, A. Vasas, J. Hohmann, *Phytochemistry* **2008**, *69*, 1084.
- [105] a) R. Scholl, C. Seer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111; b) B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279; c) H. Li, K.-H. He, J. Liu, B.-Q. Wang, K.-Q. Zhao, P. Hu, Z.-J. Shi, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 7028.
- [106] L.-C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581.
- [107] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264.
- [108] V. Mamane, P. Hannen, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556.
- [109] N. Chernyak, V. Gevorgyan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5636.

- [110] K. Komeyama, R. Igawa, K. Takaki, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 1748.
- [111] Q. Lefebvre, M. Jentsch, M. Rueping, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1883.
- [112] R. K. Saunthwal, A. K. Danodia, K. M. Saini, A. K. Verma, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 6934.
- [113] T. Fujita, I. Takahashi, M. Hayashi, J. Wang, K. Fuchibe, J. Ichikawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 262.
- [114] E. Campos-Gómez, P. J. Campos, H. F. González, M. A. Rodríguez, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 4292.
- [115] a) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405; b) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [116] M. Murai, T. Ogita, K. Takai, *Chem. Comm.* **2019**, *55*, 2332.
- [117] a) J. Carreras, G. Gopakumar, L. Gu, L. Gu, A. Gimeno, P. Linowski, J. Petušková, W. Thiel, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18815; b) E. González-Fernández, L. D. M. Nicholls, L. D. Schaaf, C. Farès, C. W. Lehmann, M. Alcarazo, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1428.
- [118] M. D. Kennedy, S. J. Bailey, S. M. Wales, P. A. Keller, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 5992.
- [119] V. Rauniyar, H. Zhai, D. G. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8481.
- [120] S. Maity, N. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9562.
- [121] C. Depken, F. Krätzschar, A. Breder, *Org. Chem. Front.* **2016**, *3*, 314.
- [122] J. A. Souto, D. Zian, K. Muñiz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7242.
- [123] a) T. Dohi, M. Ito, K. Morimoto, M. Iwata, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1301; b) R. Narayan, K. Matcha, A. P. Antonchick, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14678.
- [124] N. Ronan, C.-E. M. Wilen, US 20090186970 A1, **2009**.
- [125] Masuda, Toshiyuki, 10/590089, **2005**.
- [126] B. Schartel, *Materials* **2010**, *3*, 4710.
- [127] E. Dyguda-Kazimierowicz, S. Roszak, W. A. Sokalski, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 7277.
- [128] S. Protti, M. Fagnoni, *Chem. Comm.* **2008**, 3611.



## Literaturverzeichnis

- [129]a) P. Lemmen, W. Richter, B. Werner, Karl R., R. Stumpf, I. Ugi, *Synthesis* **1993**, 1;  
b) L. A. Slotin, *Synthesis* **1977**, 737.
- [130] a) M. A. L. Podeschwa, O. Plettenburg, H.-J. Altenbach, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3101; b) C. M. Gampe, M. Hollis-Symynkywicz, F. Zécri, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10283.
- [131] Maria Konieczny/George Sosnovsky, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 49.
- [132] W. D. Kumler and John J. Eiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 2355.
- [133] W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 97. Aufl., CRC Press, Boca Raton, Florida, **2016**.
- [134] J. B. Milne, T. J. Parker, *J. Solution Chem.* **1981**, *10*, 479.
- [135] C. Depken, F. Krätzschmar, R. Rieger, K. Rode, A. Breder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2459.
- [136] Christian Depken, *Doktorarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2019**.
- [137] J. Perruchon, R. Ortmann, M. Schlitzer, *Synthesis* **2007**, 3553.
- [138] M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311.
- [139] O. R. Cromwell, J. Chung, Z. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6492.
- [140] L. A. Paquette, M. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5203.
- [141] R. Tsuji, S. Arai, A. Nishida, *Synthesis* **2004**, 960.
- [142] Autoren Kollektiv (Hrsg.) *Organicum*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2009**.
- [143] a) S. Jockusch, J. Sivaguru, N. J. Turro, V. Ramamurthy, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 403; b) P. R. Ogilby, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3423.
- [144] a) C. A. Bunton, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 257; b) S. J. Benkovic, *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier Inc., London, UK, **1972**; c) E. P. Lyznicki Jr., K. Oyama, T. T. Tidwell, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1066.
- [145] A. Baeza, J. Casas, C. Najera, J. M. Sansano, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3837.
- [146] G. H. Posner, *Org. React.* **1975**, *22*, 253.
- [147] J. L. Belelie, J. M. Chong, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5552.

- [148] Y. Kiyotsuka, H. P. Acharya, Y. Katayama, T. Hyodo, Y. Kobayashi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1719.
- [149] F. Gao, Y. Lee, K. Mandai, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8370.
- [150] Y. Makida, Y. Takayama, H. Ohmiya, M. Sawamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5350.
- [151] S. Leisering, I. Riaño, C. Depken, L. J. Gross, M. Weber, D. Lentz, R. Zimmer, C. B. W. Stark, A. Breder, M. Christmann, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1478.
- [152] F. Krätzschar, S. Ortgies, R. Willing, A. Breder, *Catalysts* **2019**, *9*, 153.
- [153] H. Shimada, T. Sakurai, Y. Kitamura, H. Matsuura, T. Ihara, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16006.
- [154] M. A. Colucci, P. Reigan, D. Siegel, A. Chilloux, D. Ross, C. J. Moody, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 5780.
- [155] E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6908.
- [156] Cardoso do Valea, Maria Luísa, J. E. Rodríguez-Borges, O. Caamaño, F. Fernández, X. García-Mera, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9475.
- [157] S. M. Altermann, R. D. Richardson, T. K. Page, R. K. Schmidt, E. Holland, U. Mohammed, S. M. Paradine, A. N. French, C. Richter, A. M. Bahar et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5315.
- [158] G. Aridoss, K. K. Laali, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8088.
- [159] H. Konishi, H. Tanaka, K. Manabe, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1578.
- [160] M. Shen, B. E. Leslie, T. G. Driver, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5056.
- [161] M. Majek, A. J. von Wangelin, *Chem. Comm.* **2013**, *49*, 5507.
- [162] T. Kühl, *Bachelorarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany, **2018**.
- [163] R. Y. N. Willing, *Bachelorarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany, **2018**.
- [164] L. A. Jacob, B. Matos, C. Mostafa, J. Rodriguez, J. K. Tillotson, *Molecules* **2004**, *9*, 622.

- [165] a) J. Lacour, V. Hebbe-Viton, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 373; b) J. Lacour, D. Moraleda, *Chem. Comm.* **2009**, 7073; c) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2745; d) M. Rueping, R. M. Koenigs, I. Atodiresei, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9350.
- [166] L. Zhao, Z. Li, T. Wirth, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 7080.
- [167] H. Sun, T. Rajale, Y. Pan, G. Li, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4403.
- [168] F. Romanov-Michailidis, M. Romanova-Michaelides, M. Pupier, A. Alexakis, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5561.
- [169] a) H. O. House, H. W. Thompson, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 360; b) V. J. Davisson, A. B. Woodside, T. R. Neal, K. E. Stremmer, M. Muehlbacher, C. D. Poulter, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 4768; c) N. Yasukawa, H. Yokoyama, M. Masuda, Y. Monguchi, H. Sajiki, Y. Sawama, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1213.
- [170] M. Murakata, M. Tamura, O. Hoshino, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4428.
- [171] "SDBS-5498", zu finden unter <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/landingpage?sdbno=5498>, **1999**.
- [172] O. Ort, *Org. Synth.* **1987**, *65*, 203.
- [173] A. M. Teitelbaum, A. Meissner, R. A. Harding, C. A. Wong, C. C. Aldrich, R. P. Remmel, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 5605.
- [174] M. Braun, M. Sigloch, J. Cremer, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 337.
- [175] S. Ortgies, *Doktorarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany, **2018**.
- [176] A. L. Braga, S. J.N. Silva, D. S. Lüdtke, R. L. Drekenner, C. C. Silveira, J. B.T. Rocha, L. A. Wessjohann, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7329.
- [177] Trienes, Sven, *Bachelorarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, Germany, **2019**.
- [178] A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684.
- [179] H. Kinoshita, N. Hirai, K. Miura, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8171.
- [180] M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671.
- [181] A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L.-C. Campeau, D. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244.



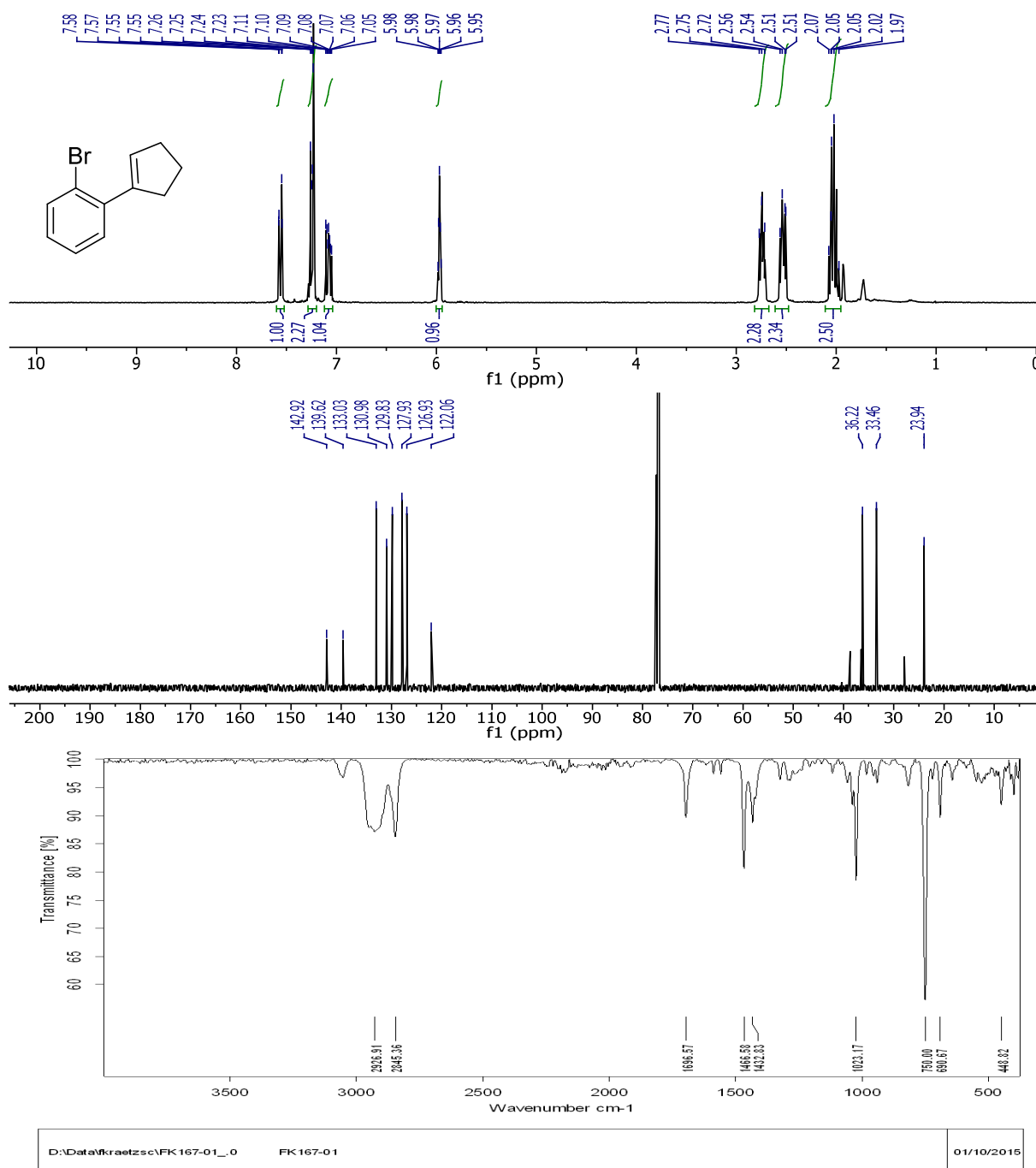


# 8 Anhang

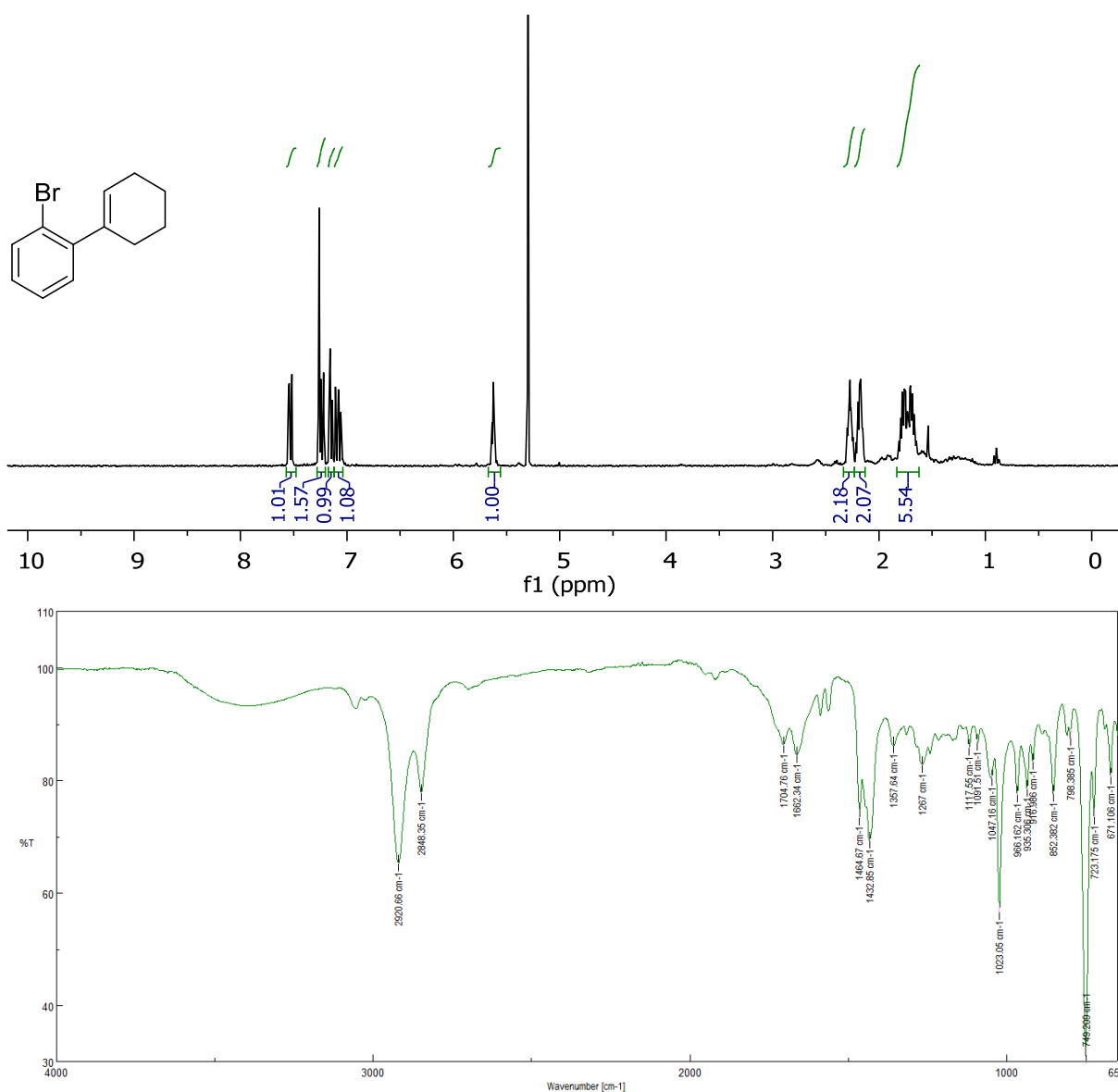
## 8.1 Carbocyclisierung

### 8.1.1 1-(2-Bromphenyl)cycloalkene

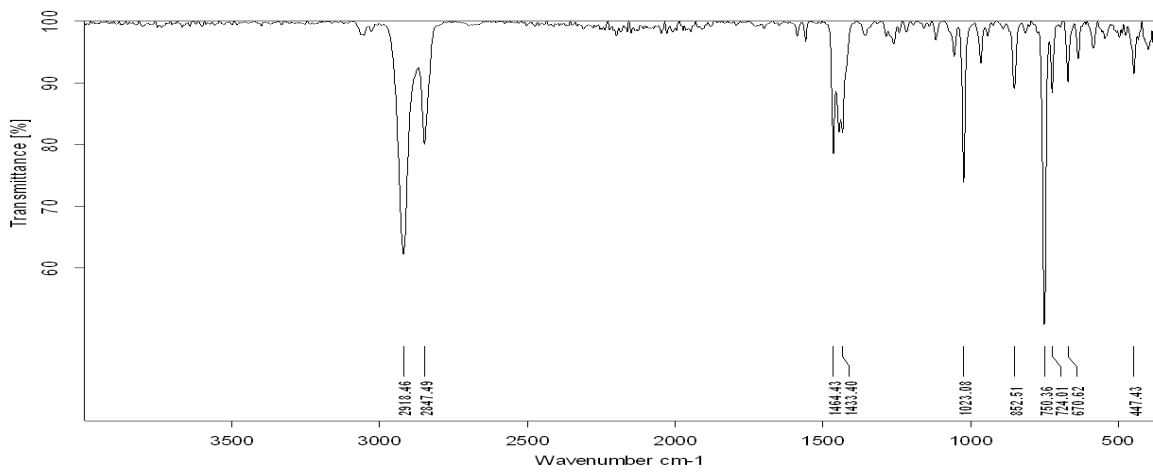
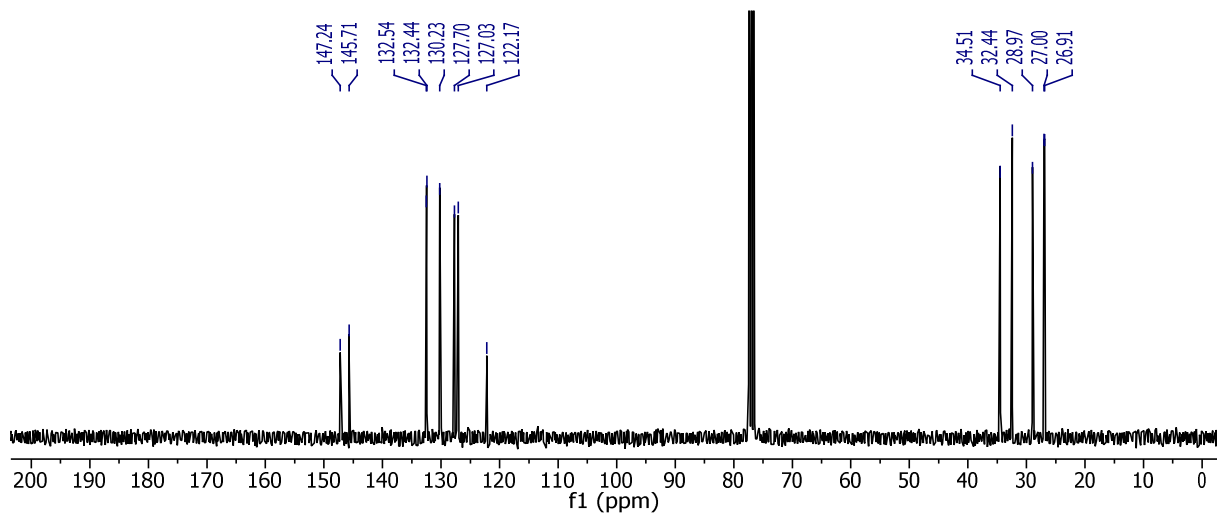
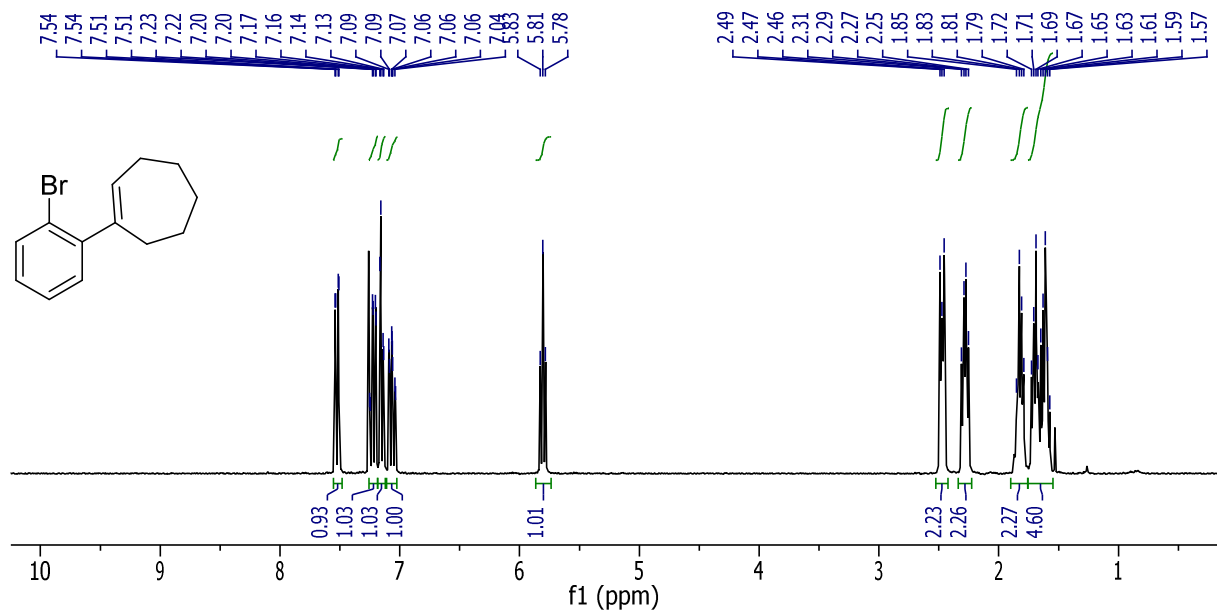
#### 8.1.1.1 1-Brom-2-(cyclopent-1-en-1-yl)benzol (141a)



8.1.1.2 1-Brom-2-(cyclohex-1-en-1-yl)benzol (141b)

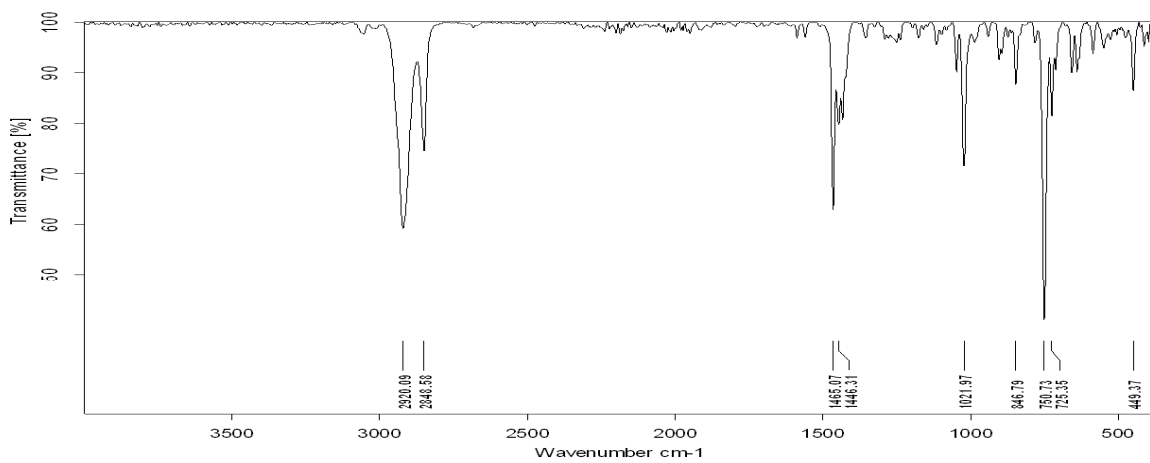
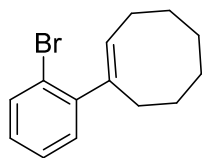
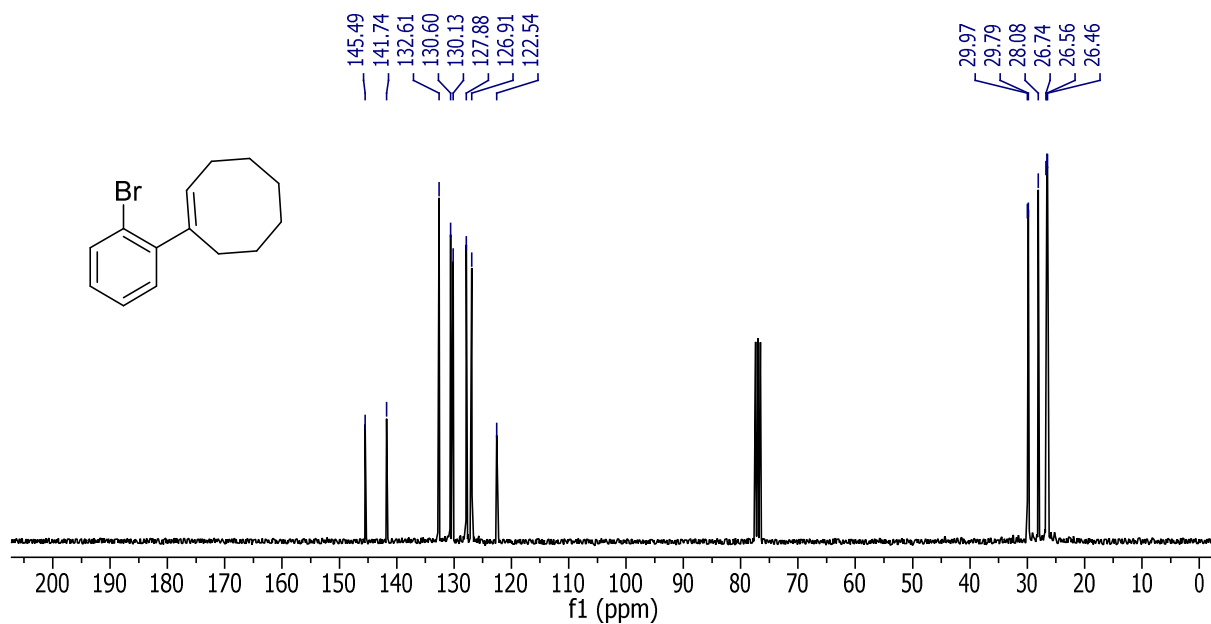
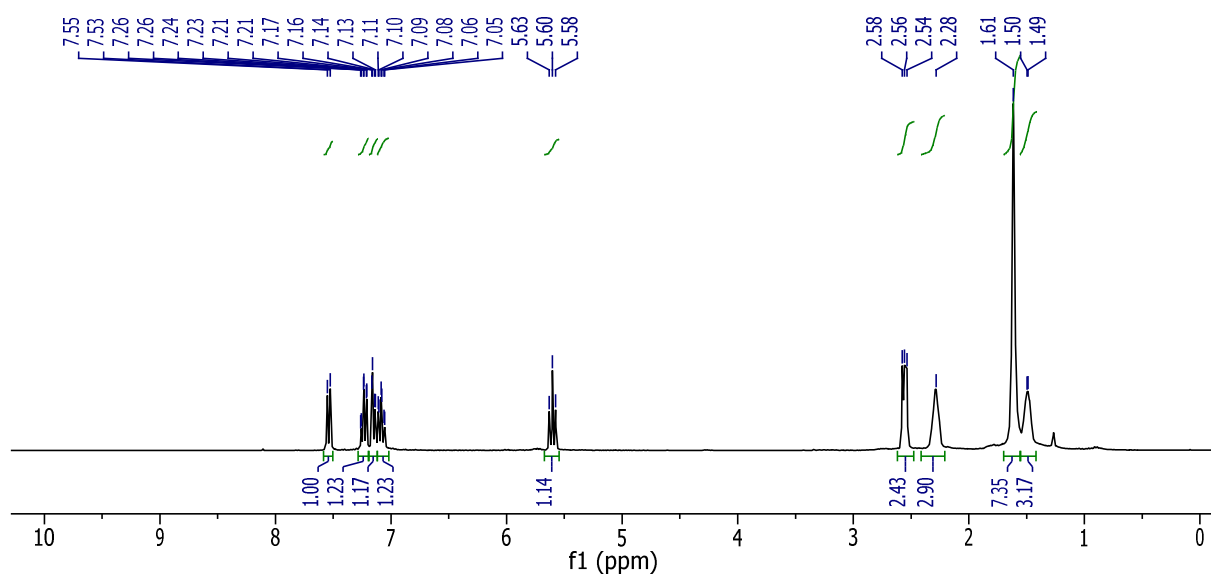


## 8.1.1.3 1-(2-Bromphenyl)cyclohept-1-en (141c)



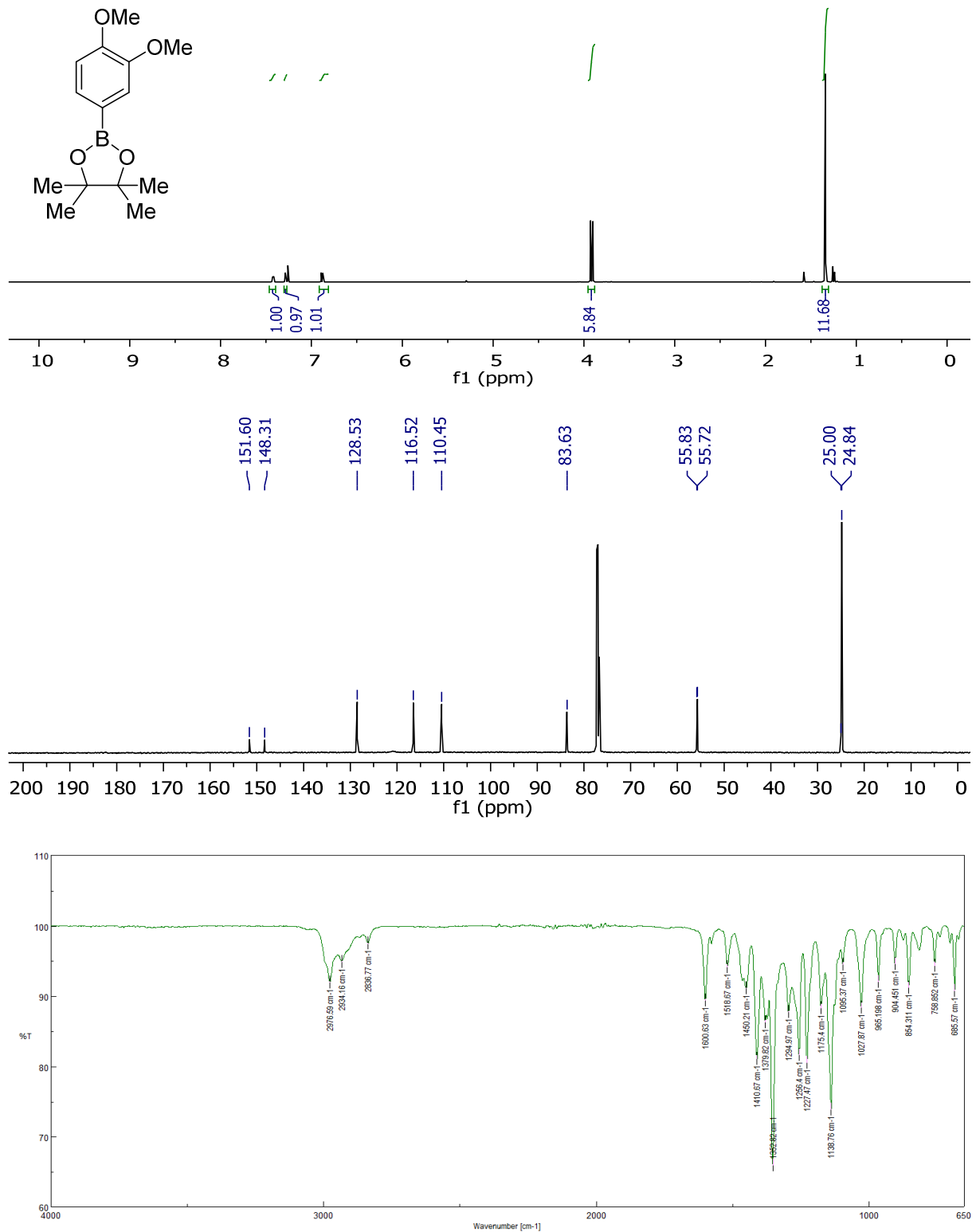


8.1.1.4 (E)-1-(2-Bromphenyl)cyclooct-1-en (141d)

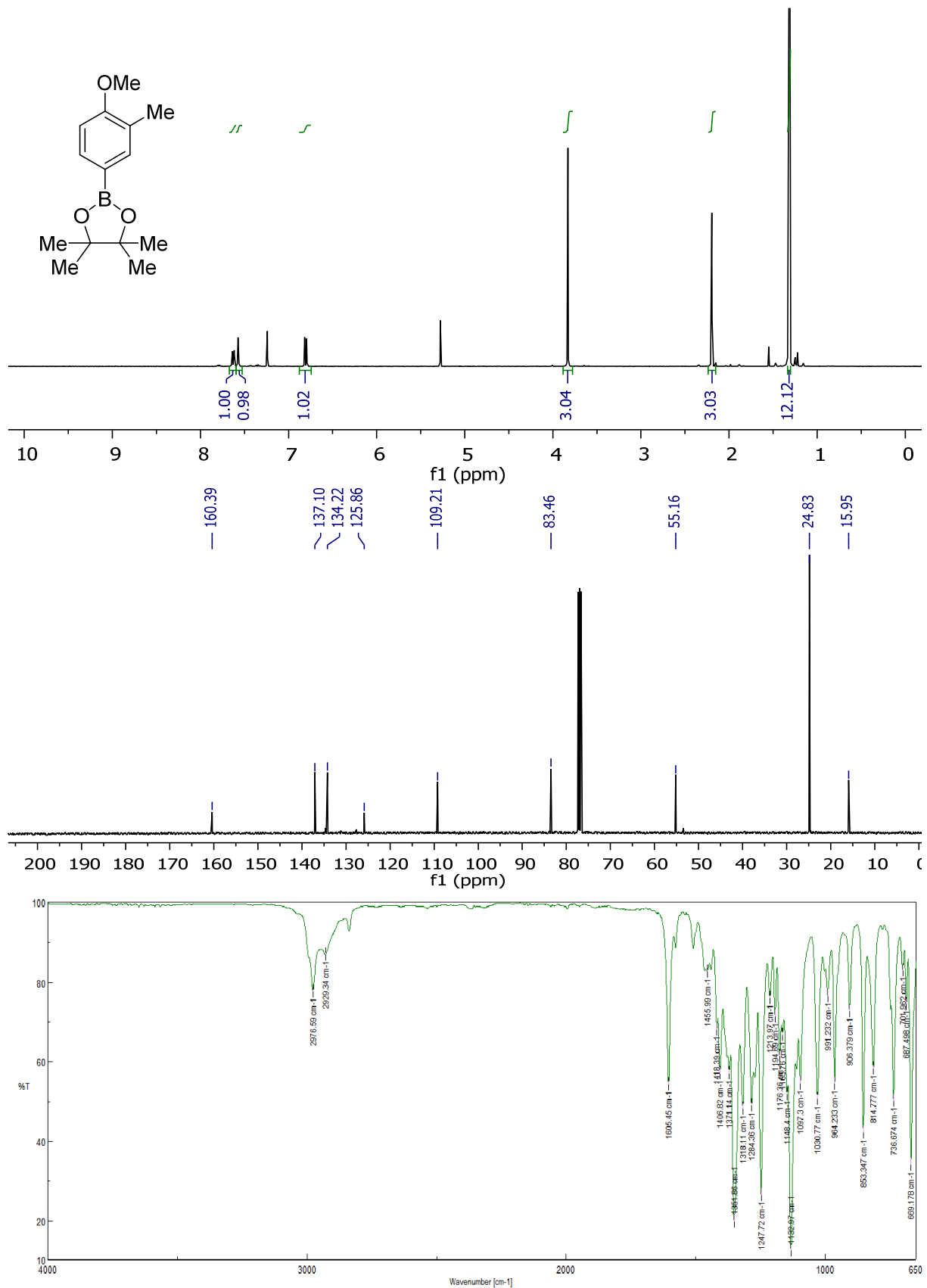


## 8.1.2 Boronsäuren

## 8.1.2.1 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (140a)

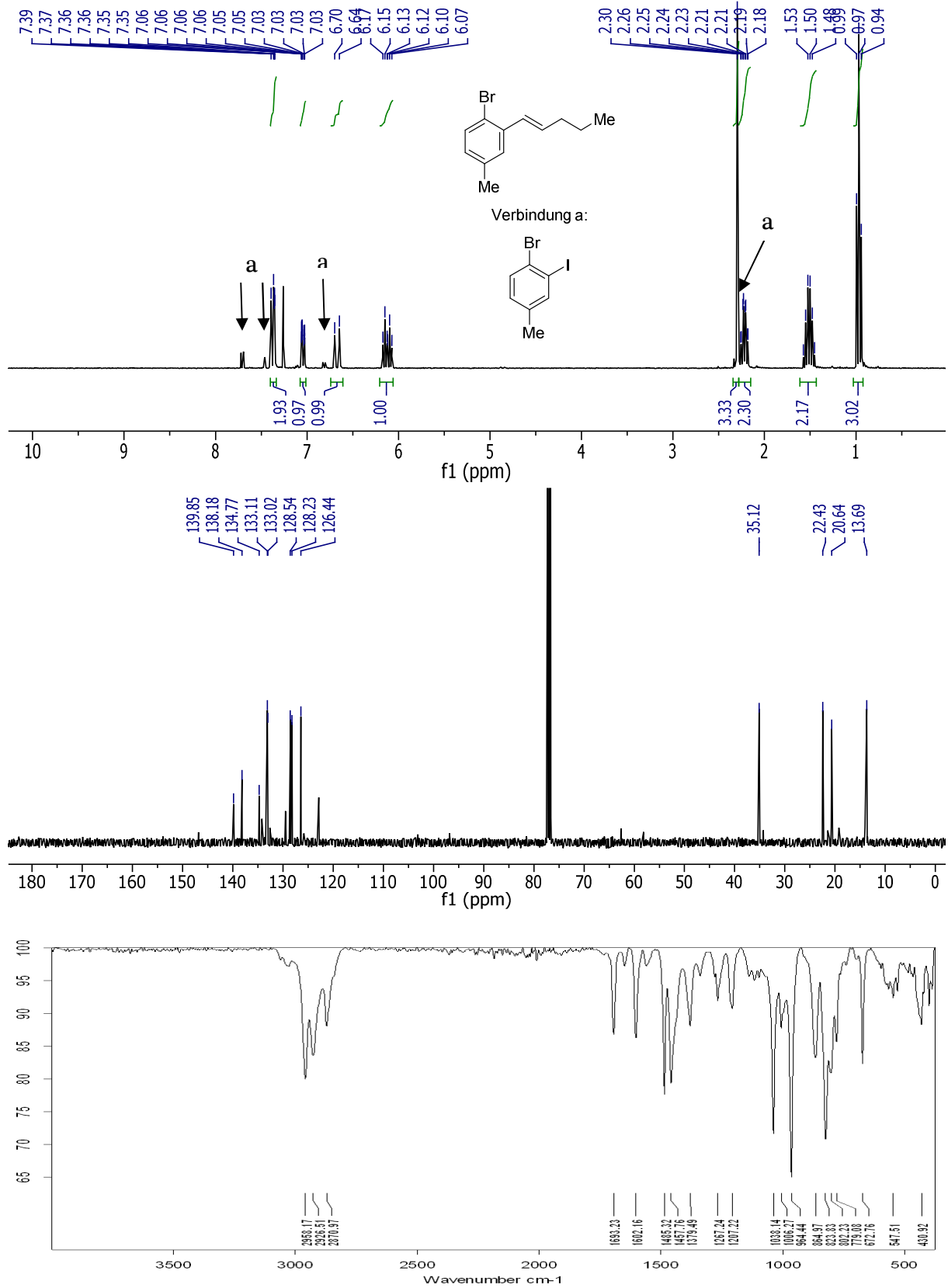


8.1.2.2 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan  
(140b)

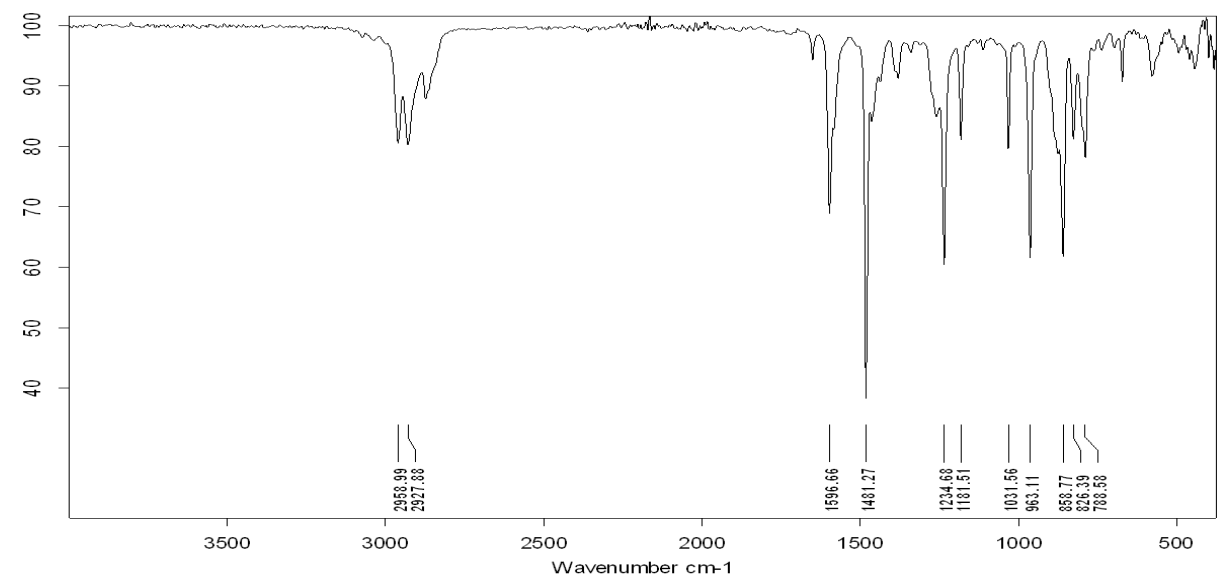
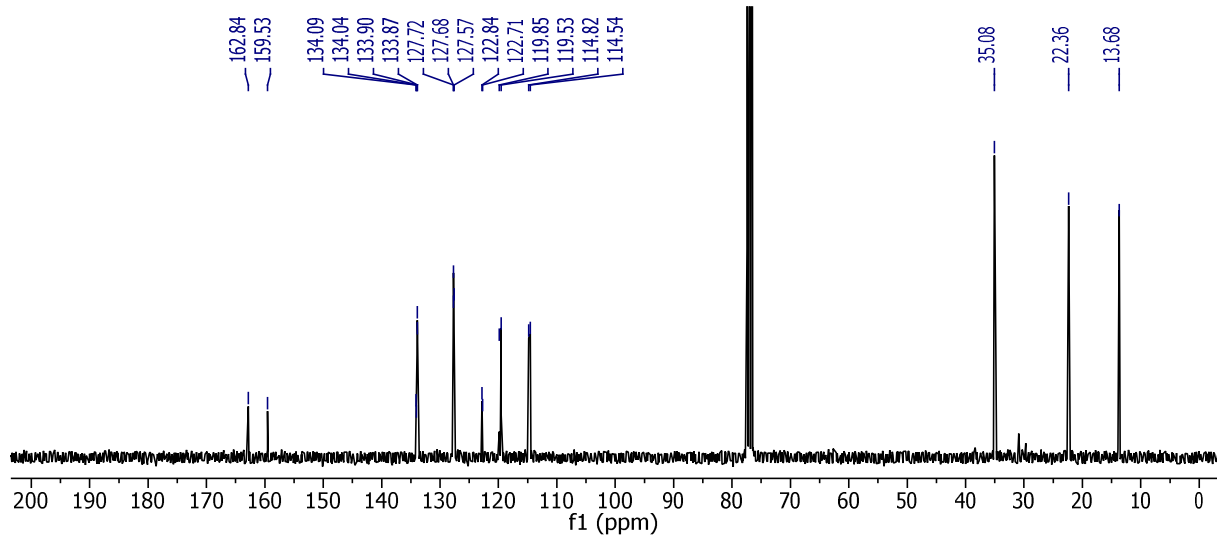
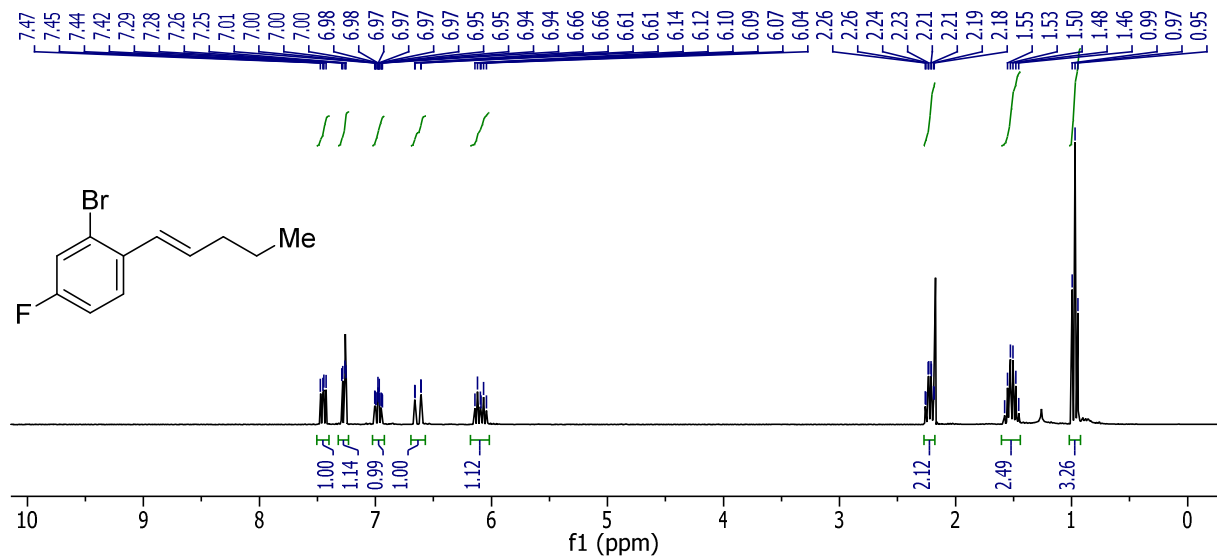


## 8.1.3 Suzuki-Kupplungen

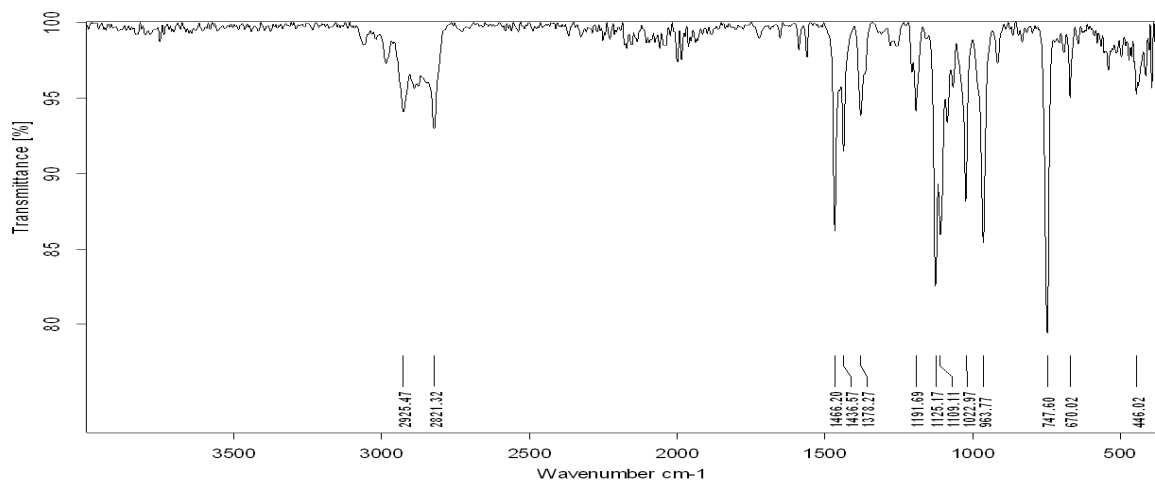
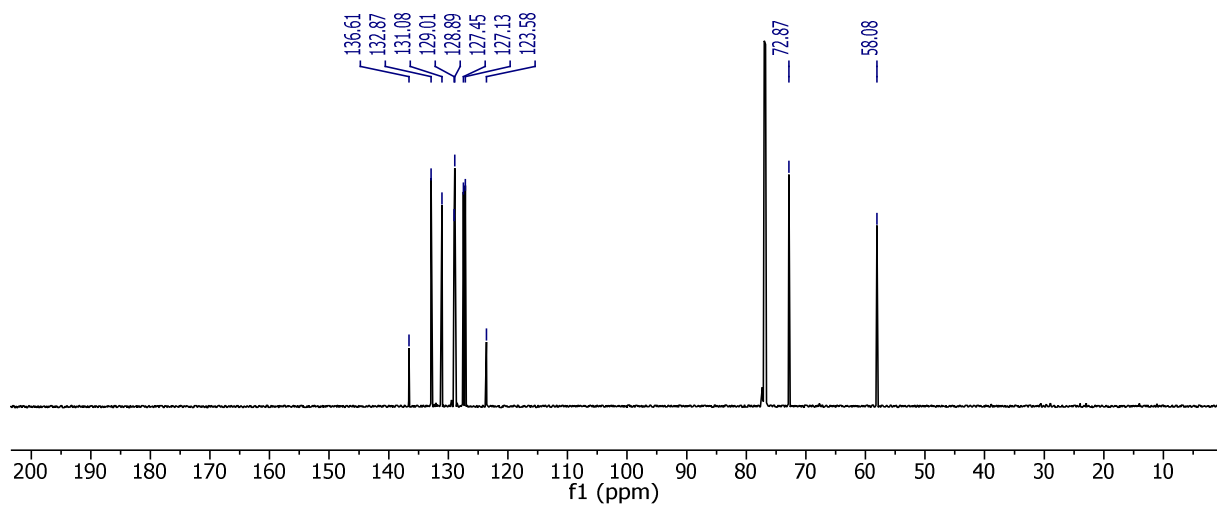
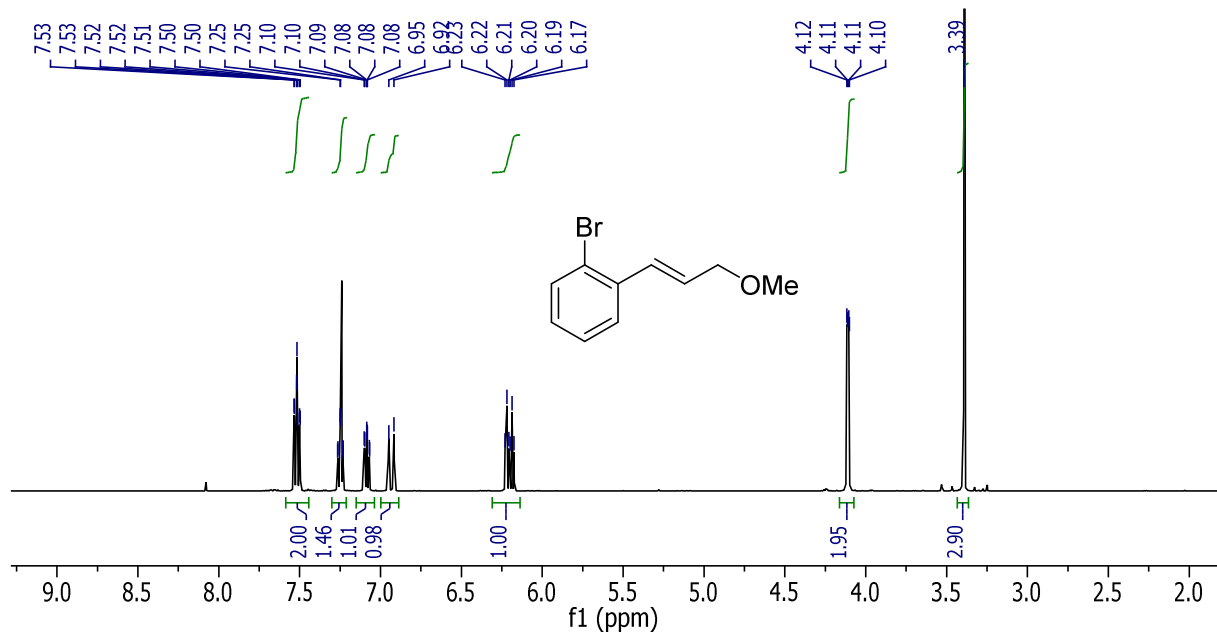
### 8.1.3.1 (*E*)-1-Brom-4-methyl-2-(pent-1-en-1-yl)benzol (141e)



8.1.3.2 (*E*)-2-Brom-4-fluoro-1-(pent-1-en-1-yl)benzol (141f)

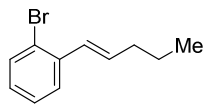


## 8.1.3.3 (E)-1-Brom-2-(3-methoxyprop-1-en-1-yl)benzol (141g)

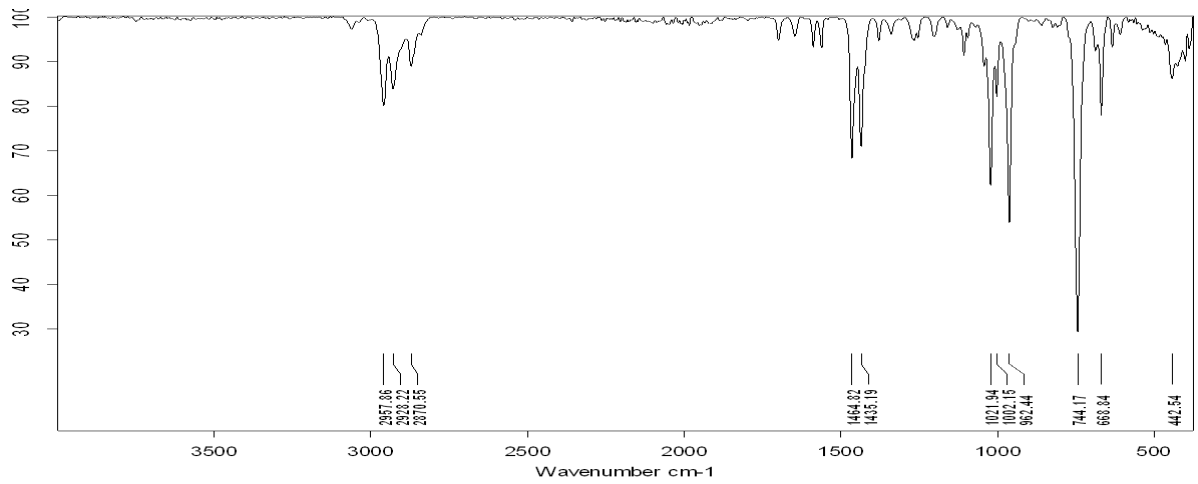
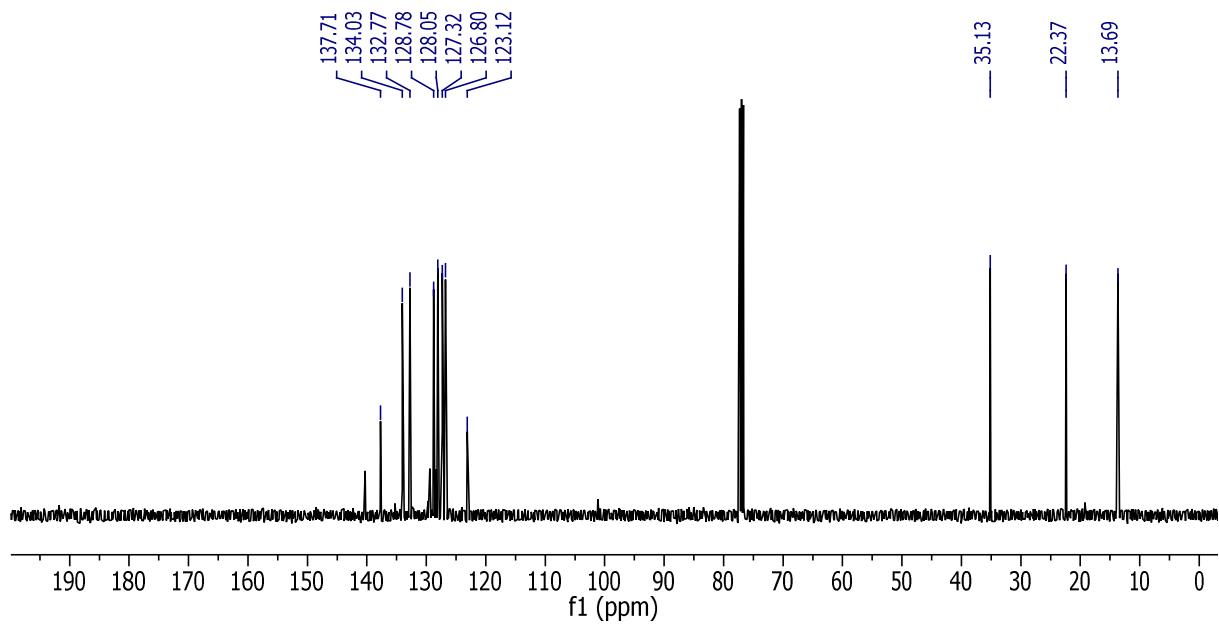
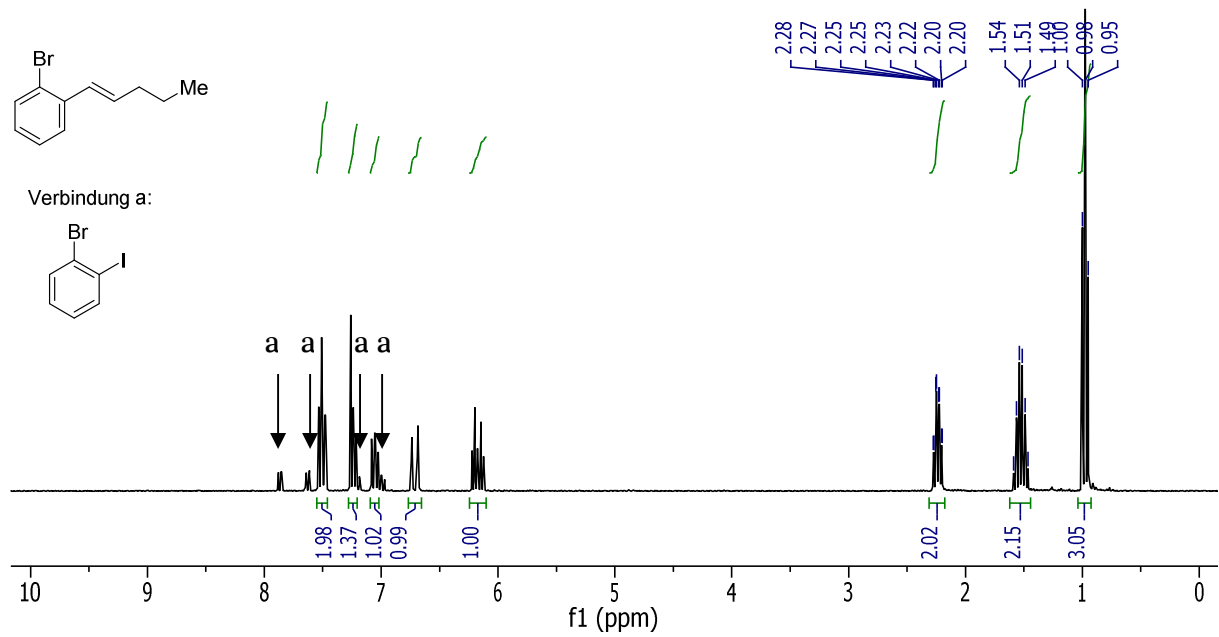
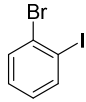


# Anhang

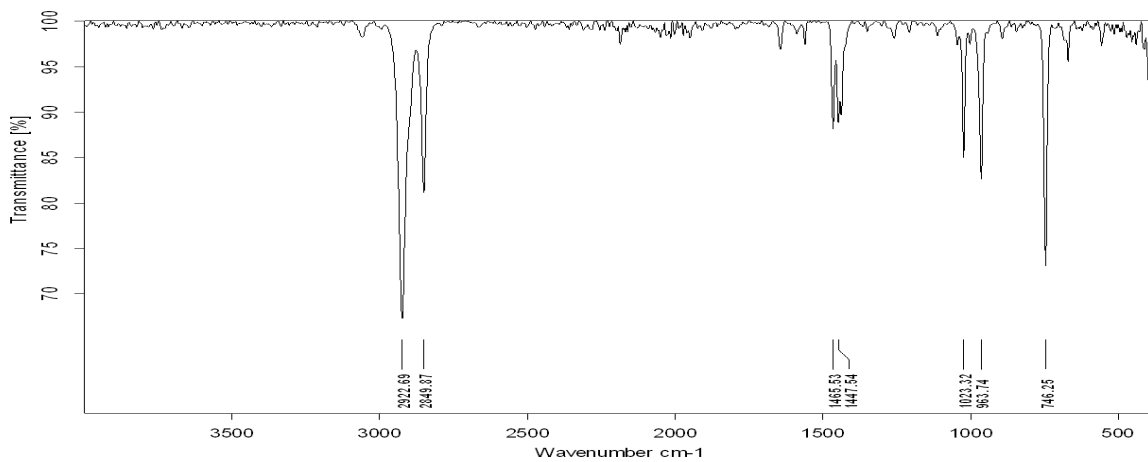
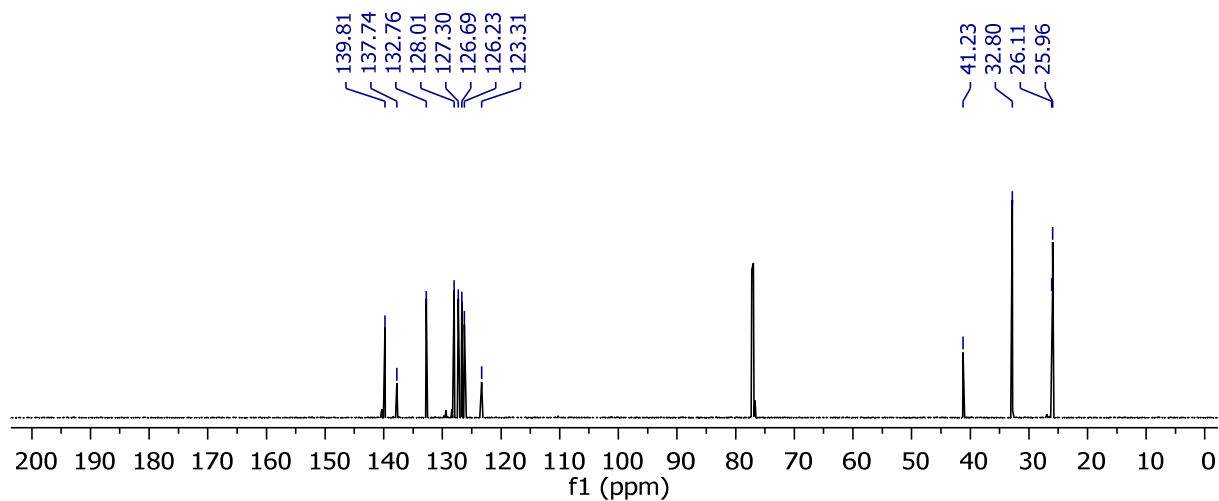
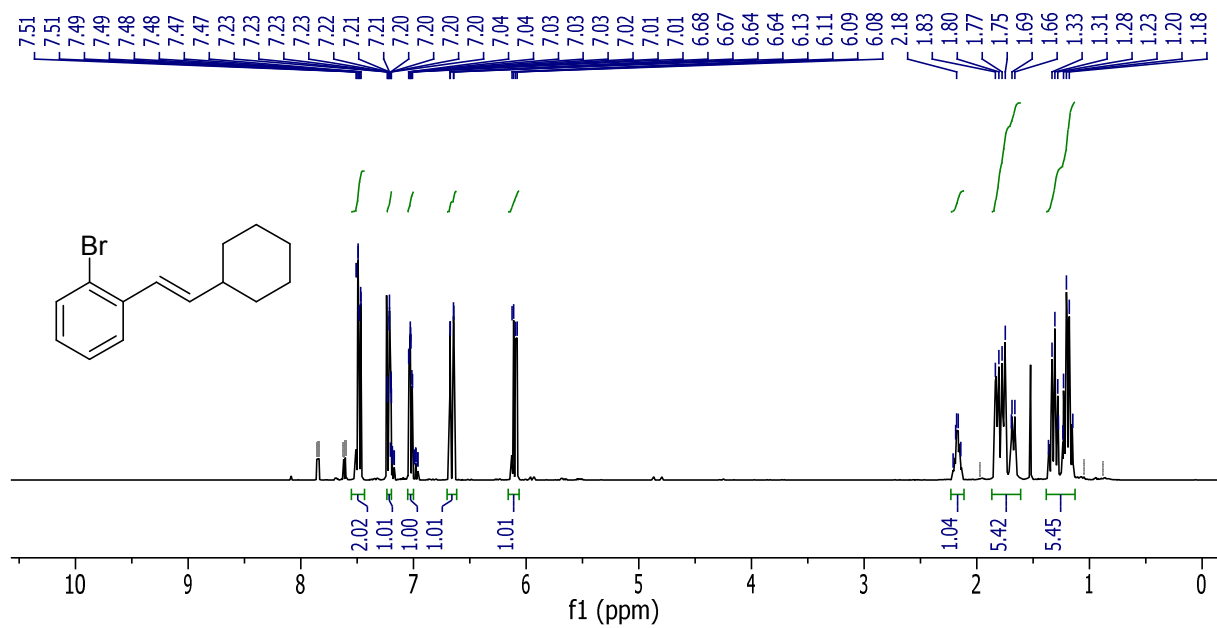
## 8.1.3.4 (E)-1-Brom-2-(pent-1-en-1-yl)benzol (141h)



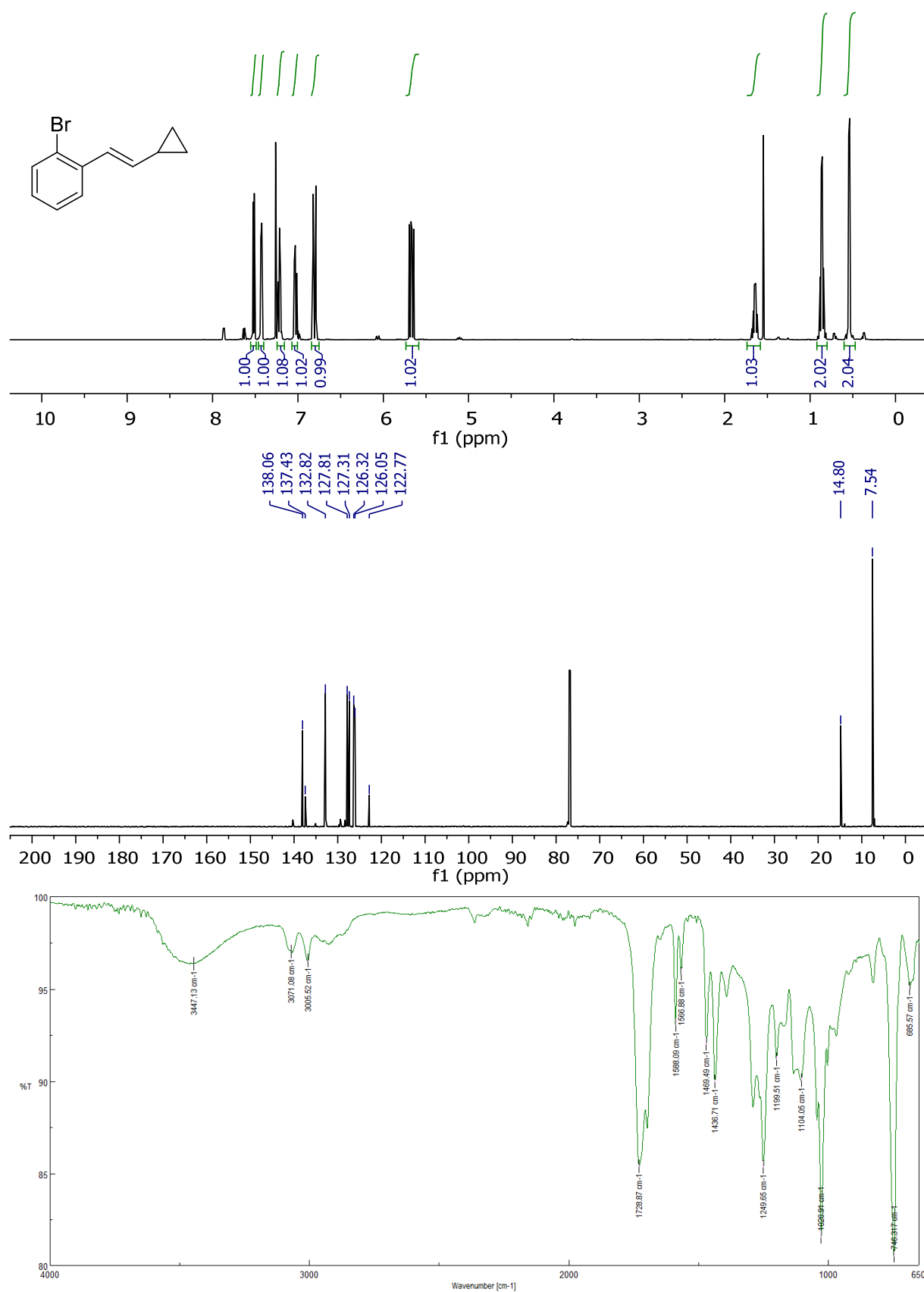
Verbindung a:



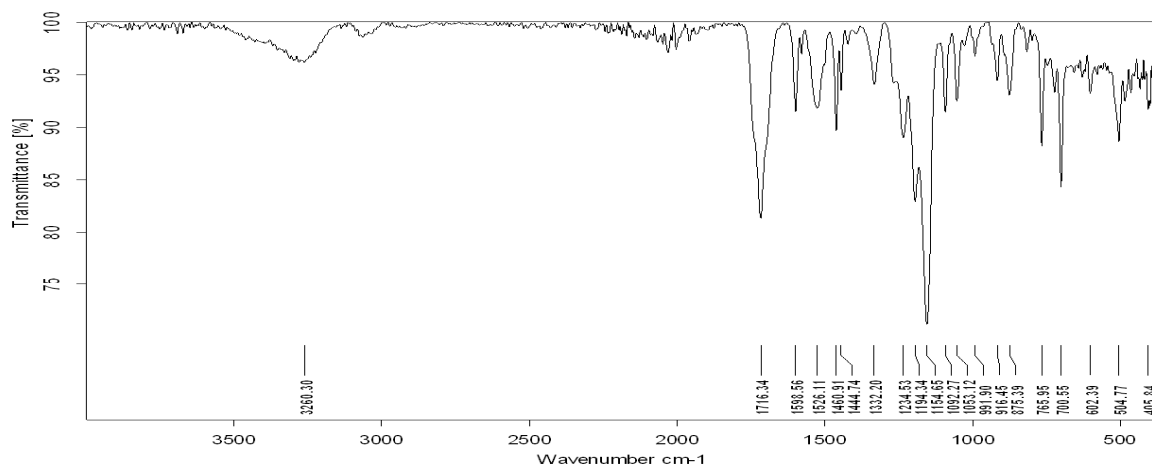
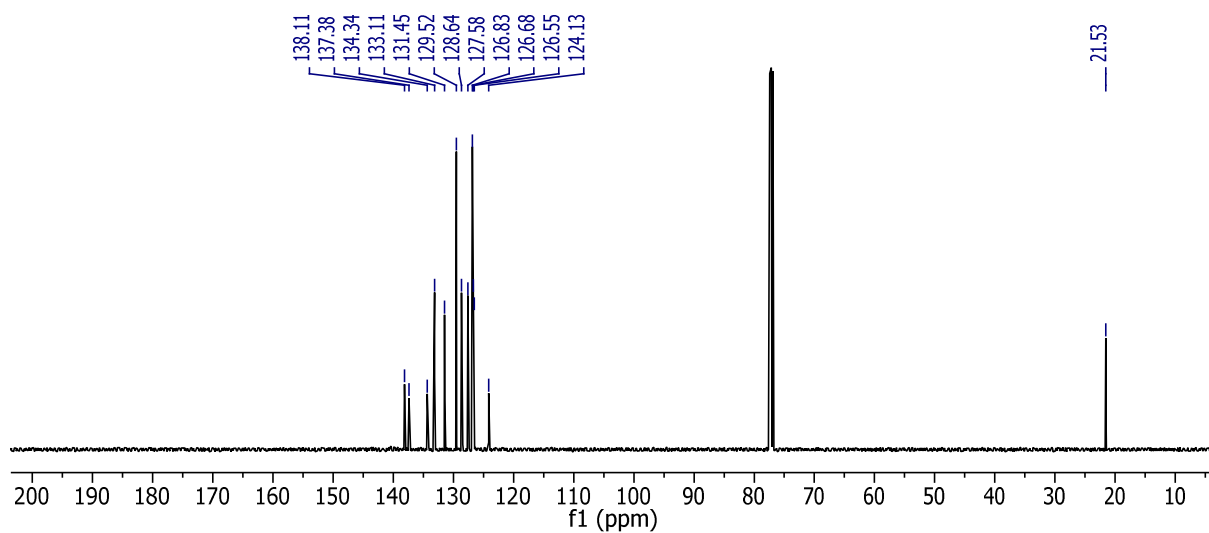
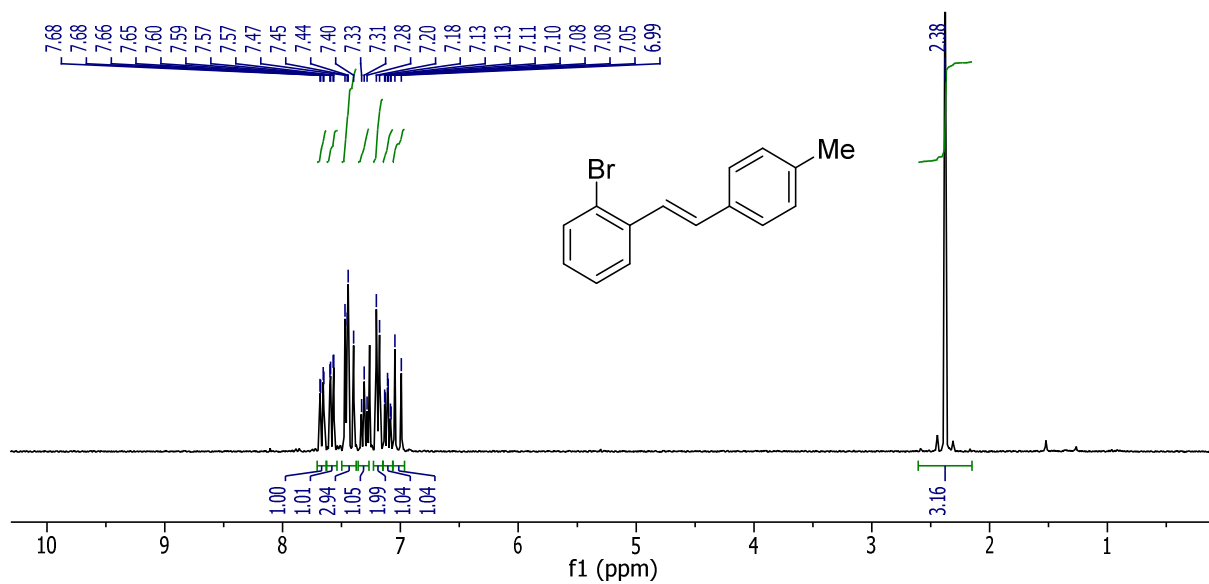
## 8.1.3.5 (E)-1-Brom-2-(2-cyclohexylvinyl)benzol (141i)





8.1.3.6 (*E*)-1-Brom-2-(2-cyclopropylvinyl)benzol (141j)

## 8.1.3.7 (E)-1-Brom-2-(4-methylstyryl)benzol (141k)

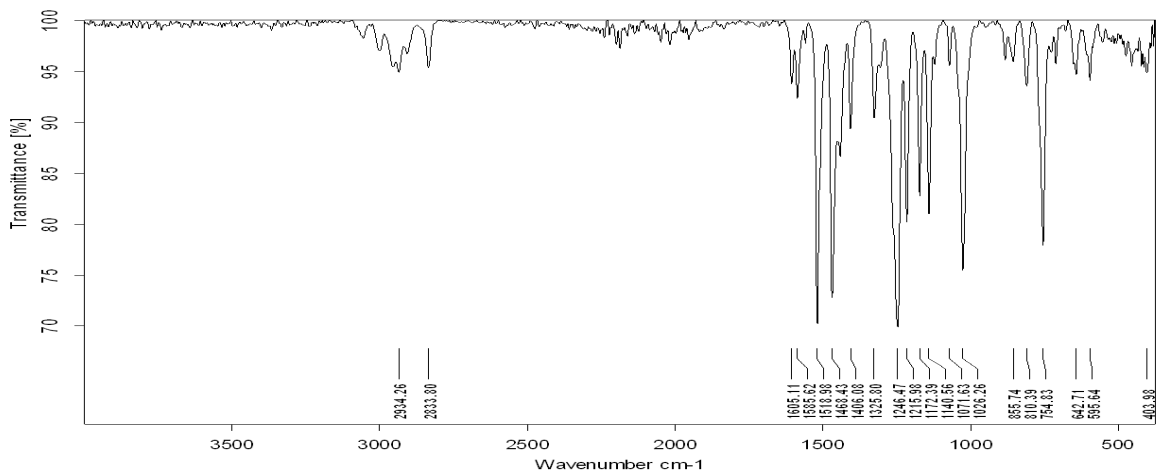
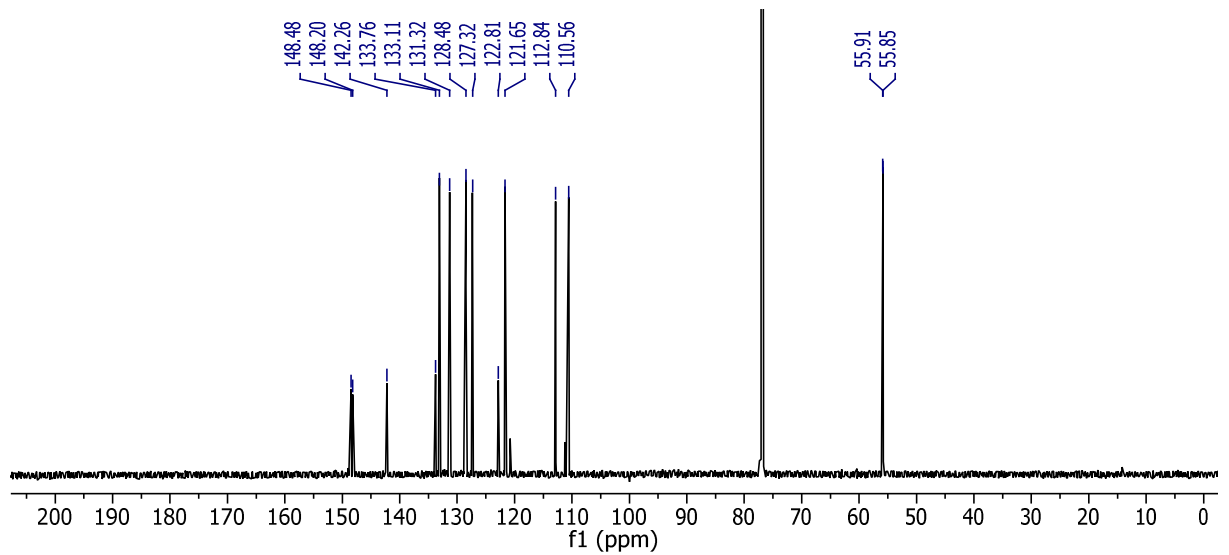
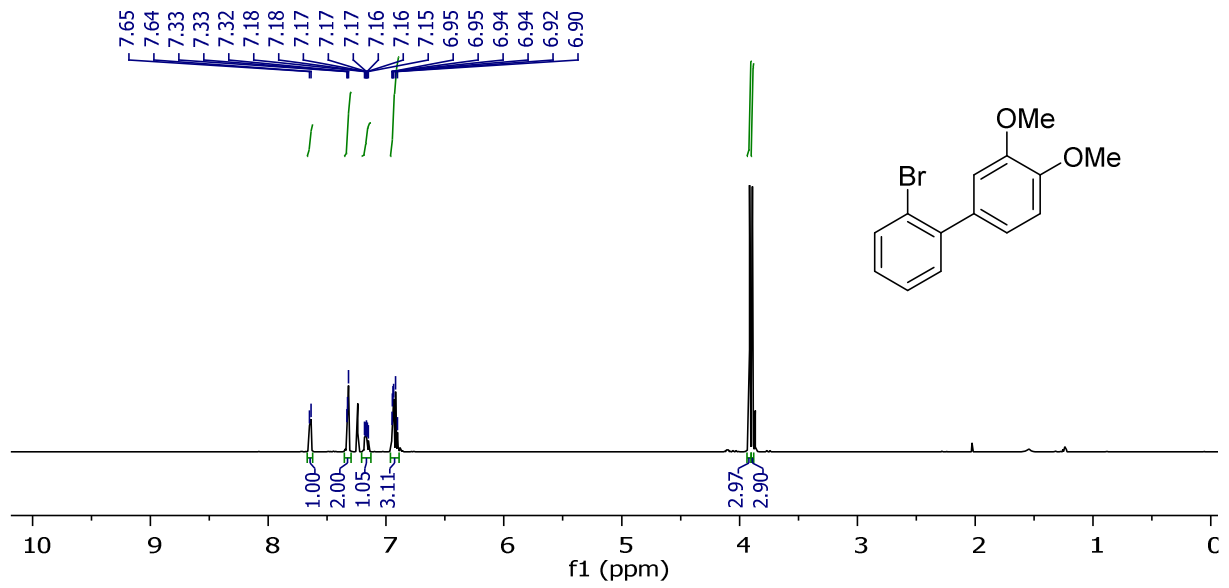


D:\Data\kkaetzsc\FK150-01\_2

FK150-01

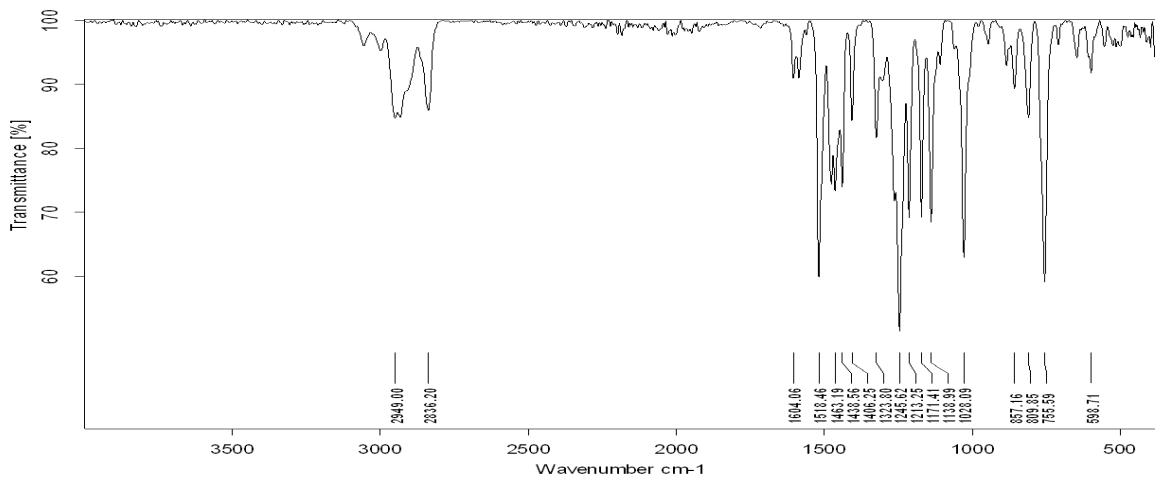
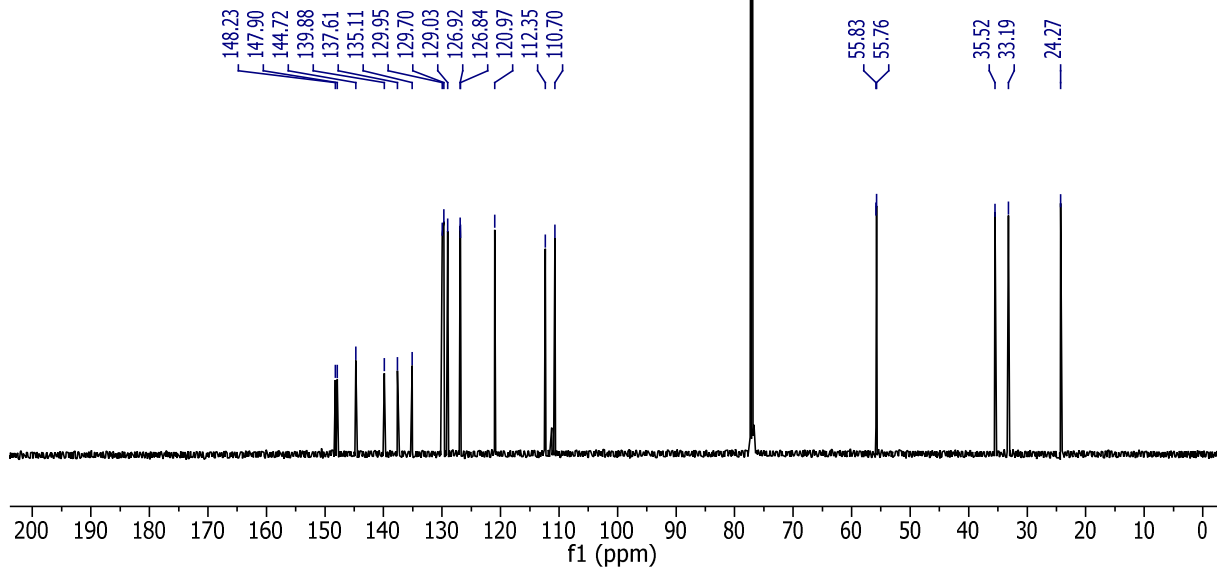
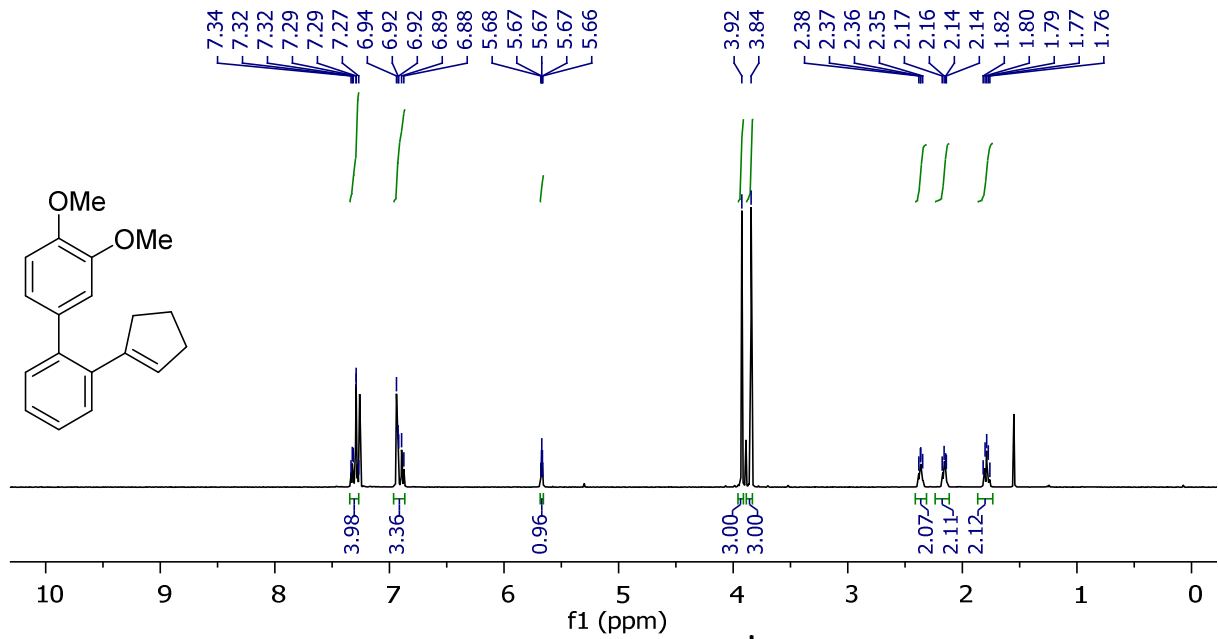
29/06/2015

8.1.3.8 2-Brom-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (148a)

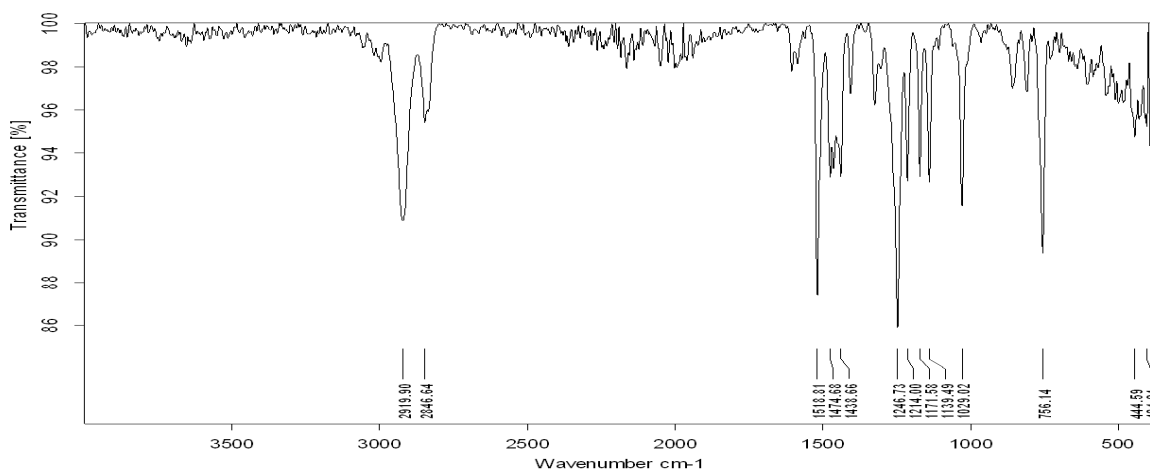
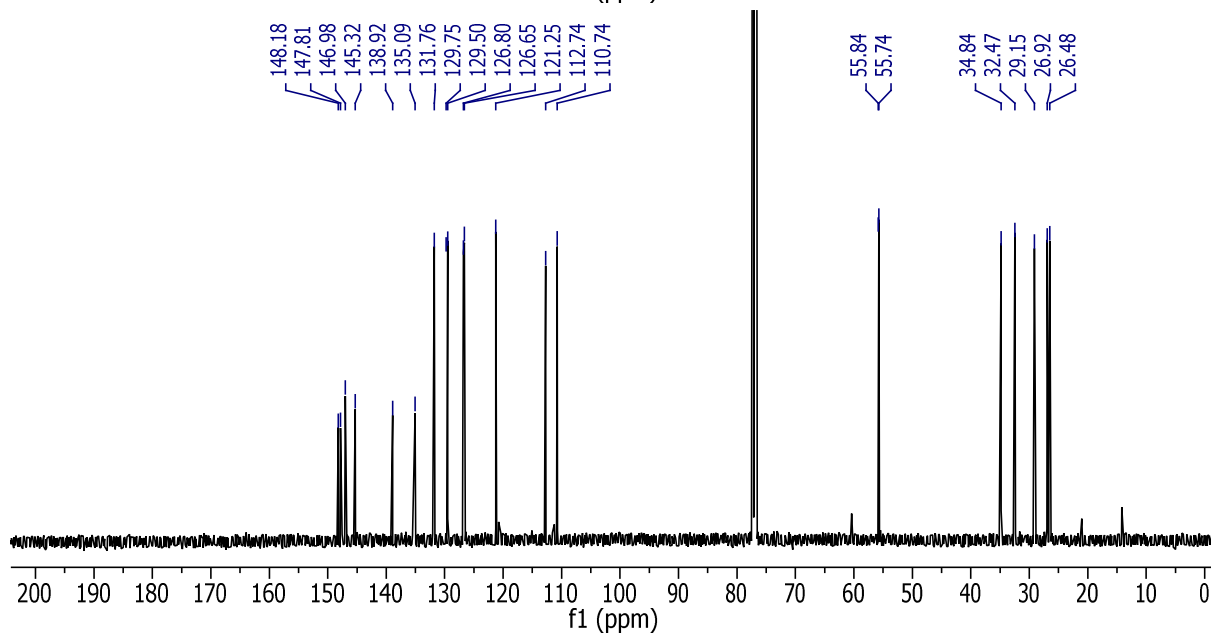
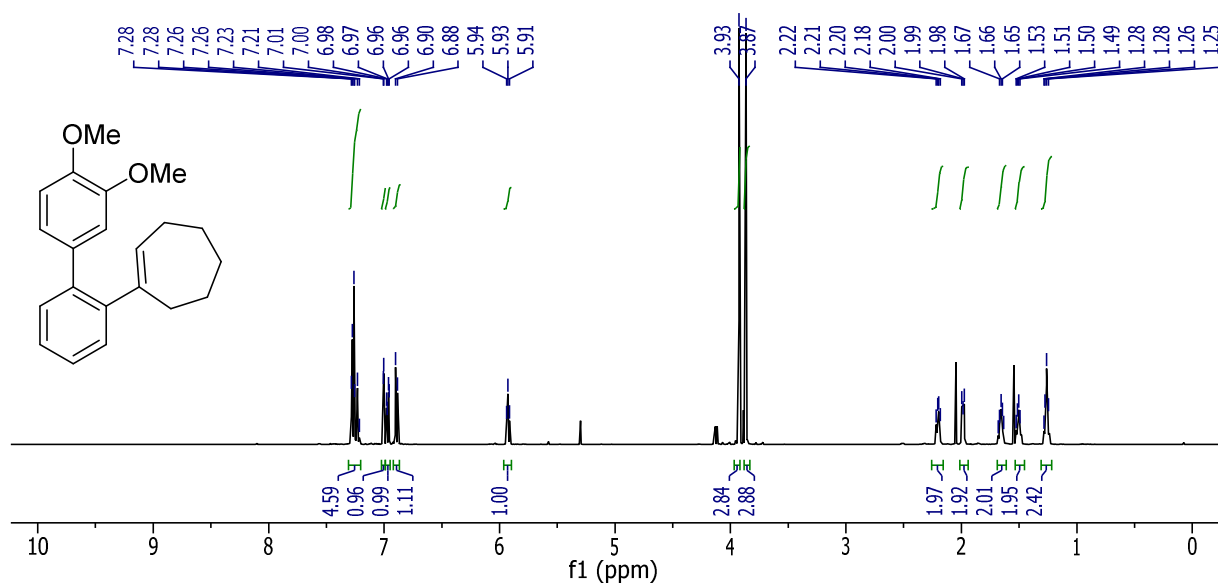


D:\Data\kkaetzsc\FK 177-01\_0 FK 177-01 01/10/2015

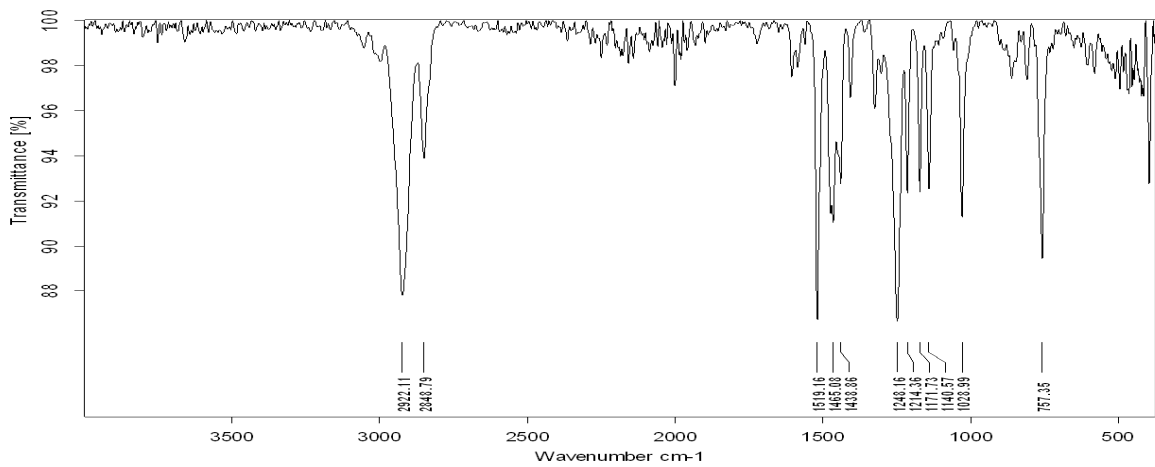
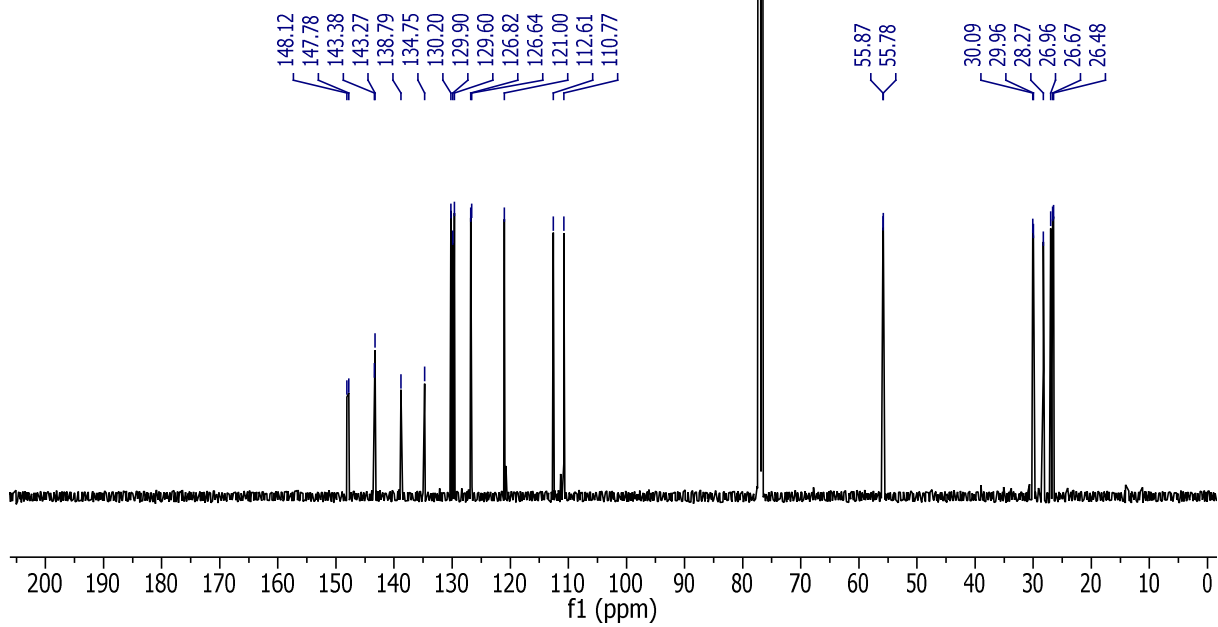
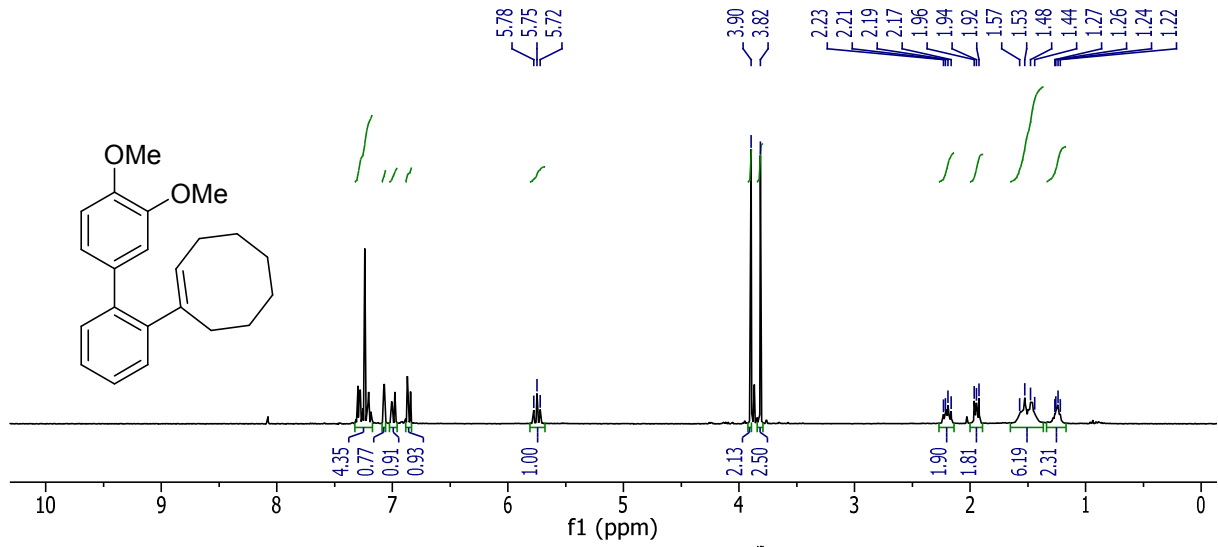
8.1.3.9 2-(Cyclopent-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137a)



8.1.3.10 2-(Cyclohept-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137c)

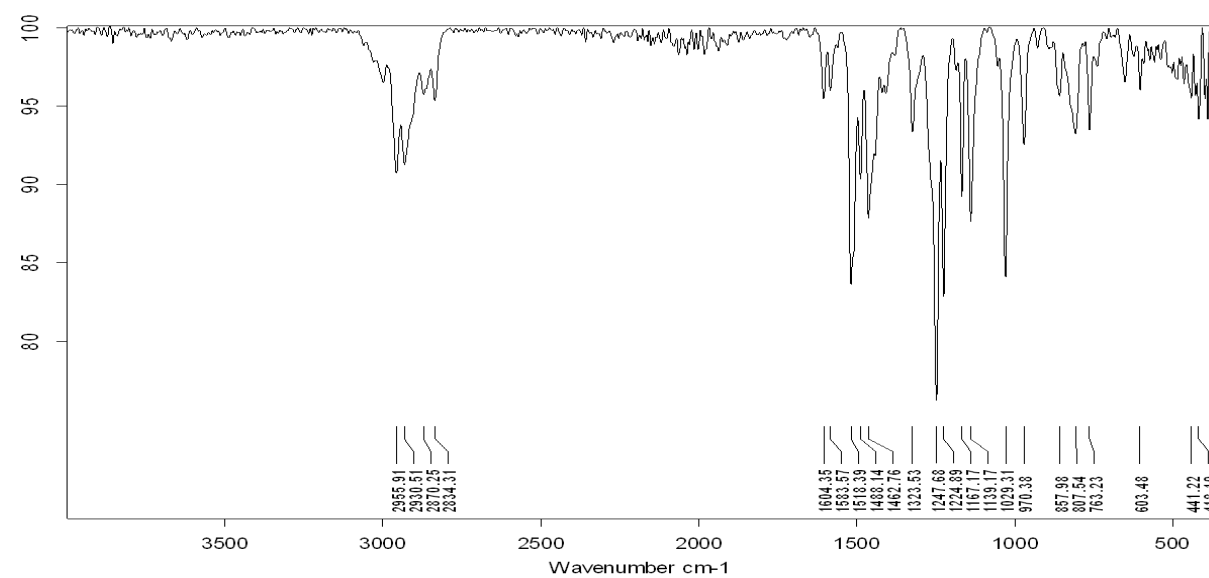
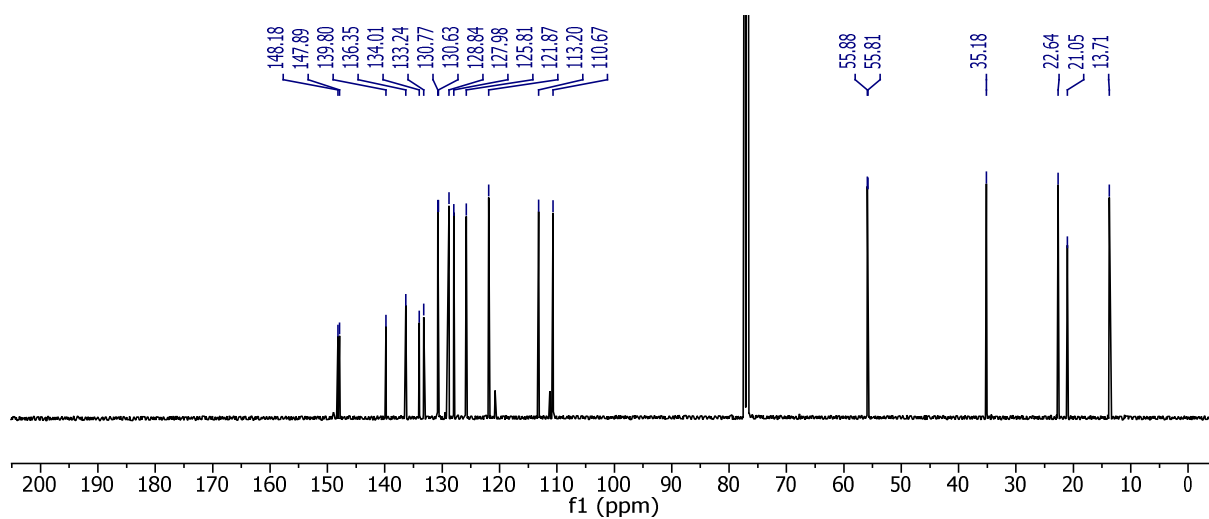
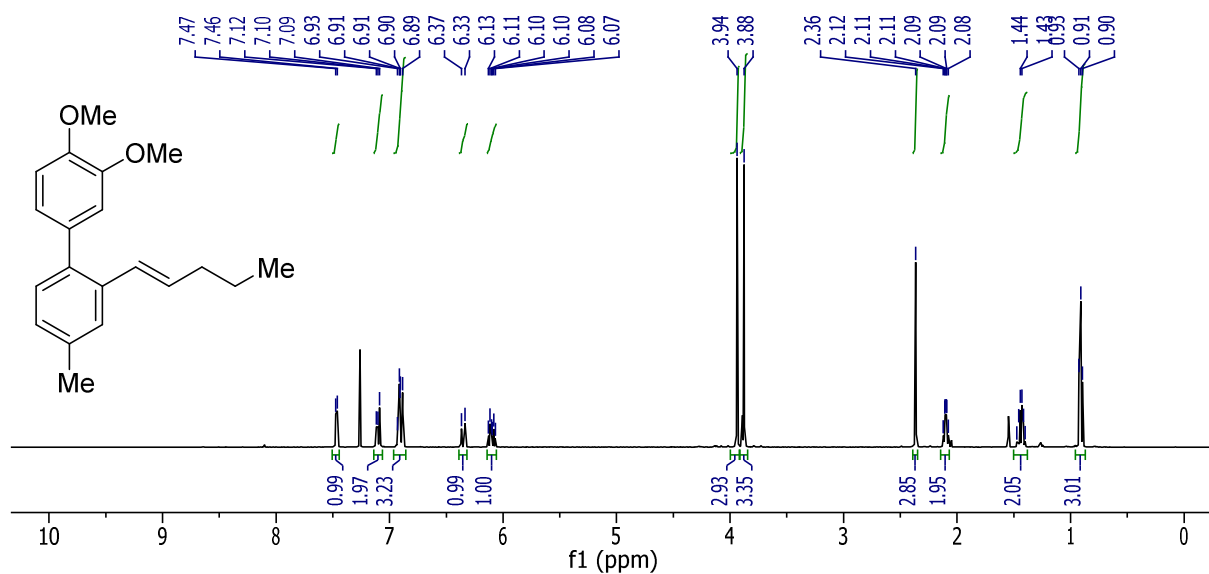


8.1.3.11 (E)-2-(Cyclooct-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137d)

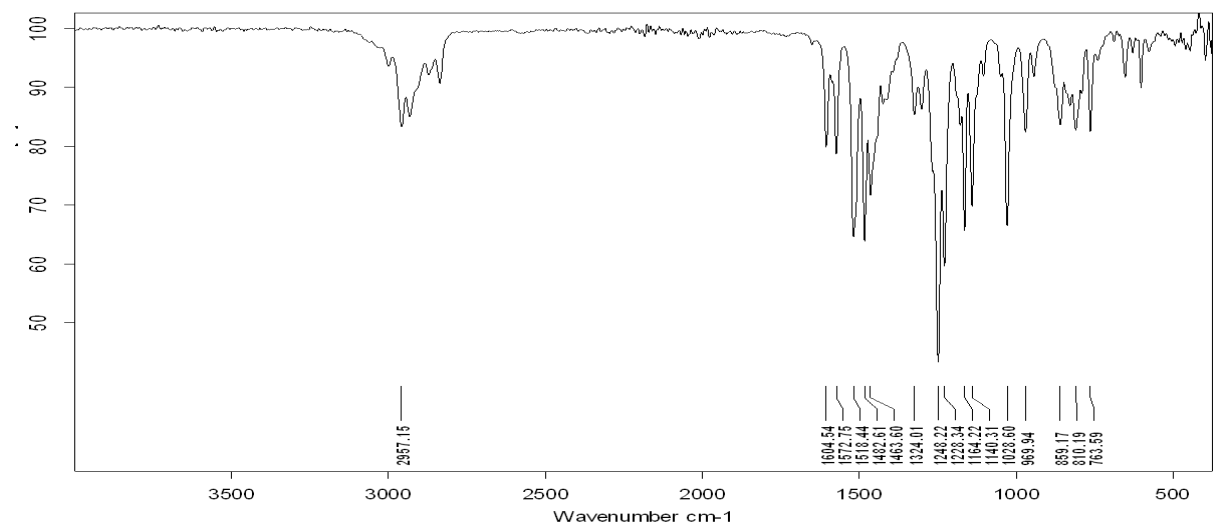
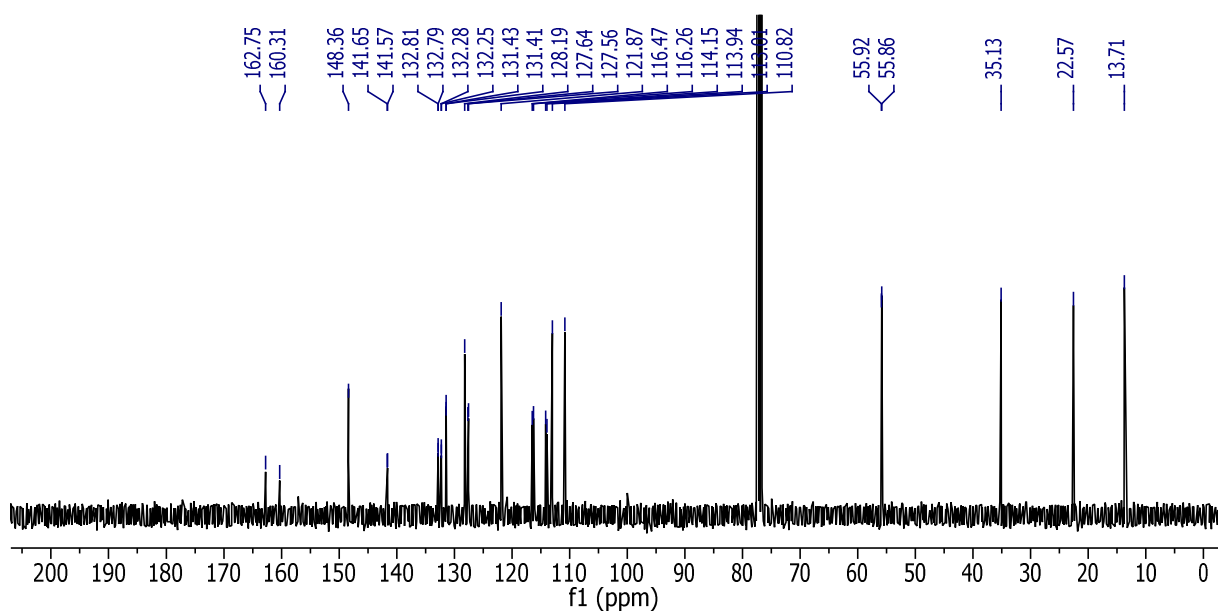
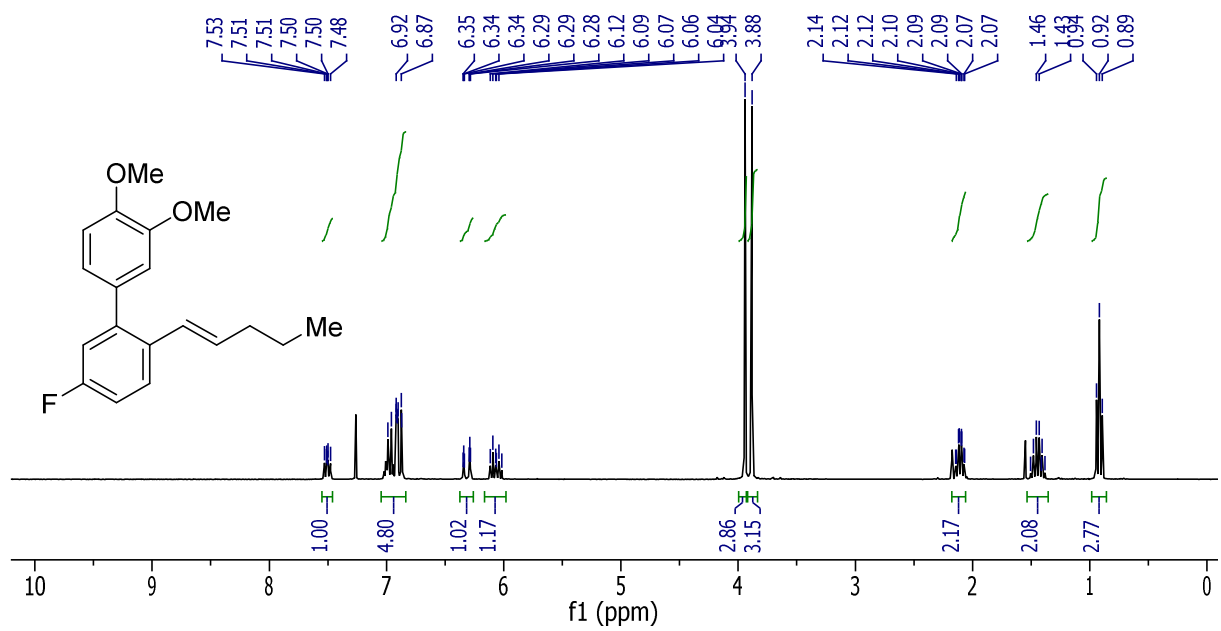


## 8.1.3.12 (E)-3',4'-Dimethoxy-4-methyl-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl

(137e)

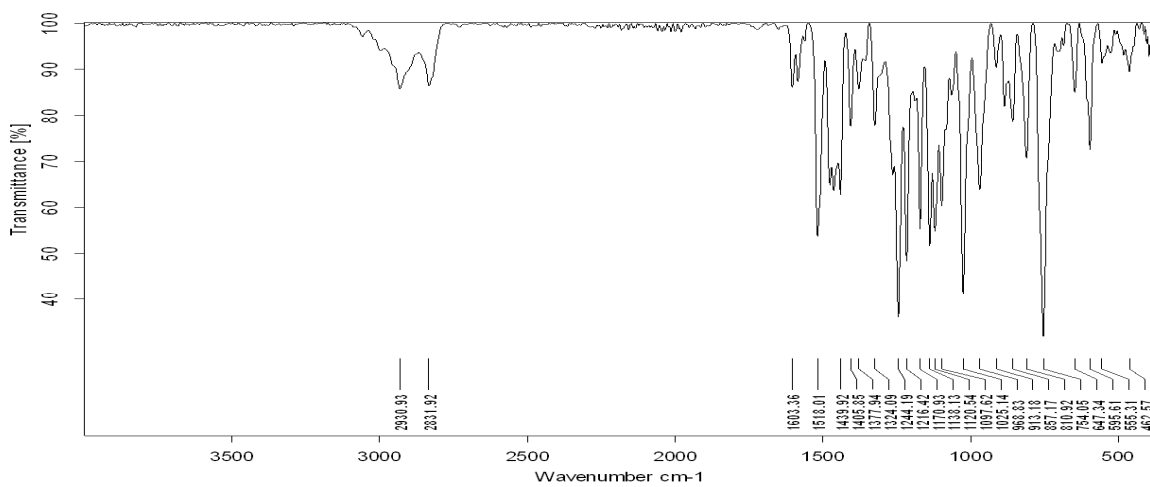
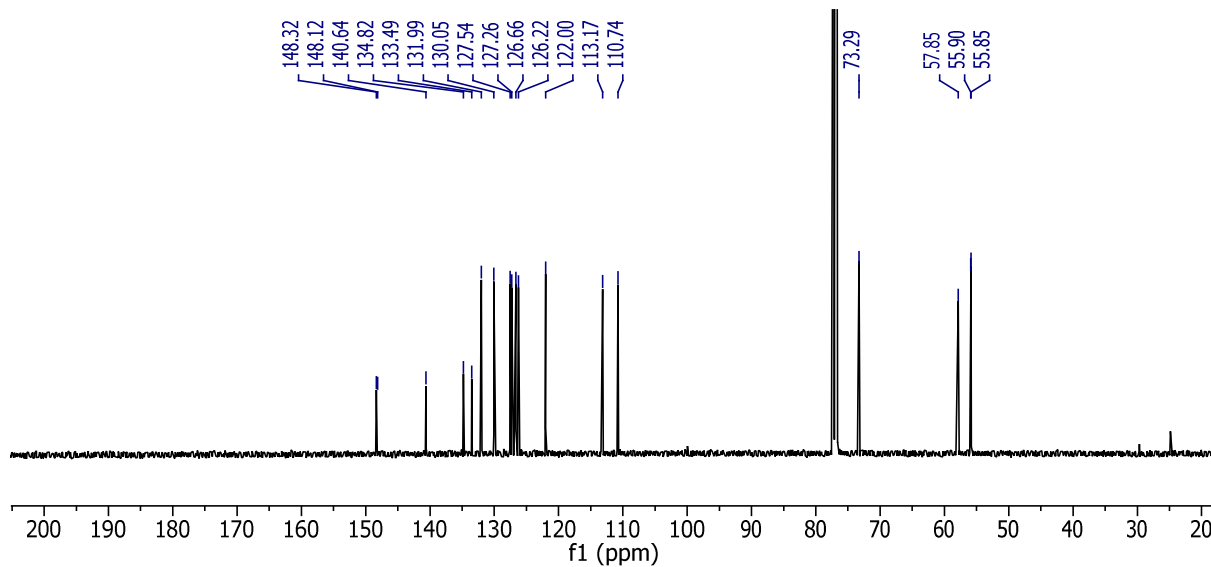
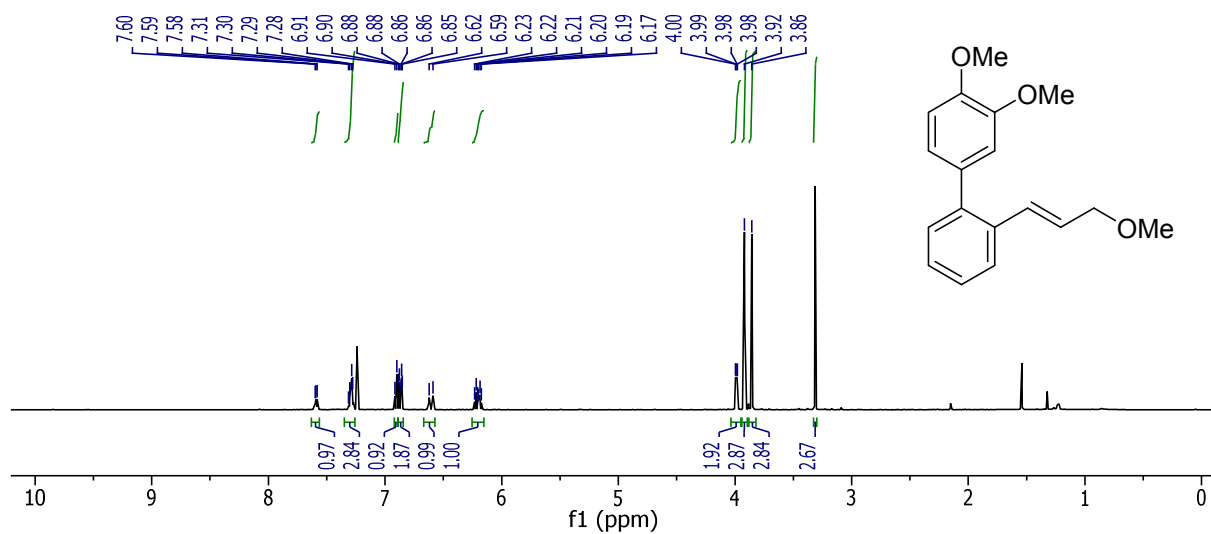


## 8.1.3.13 (E)-5-Fluor-3',4'-dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137f)

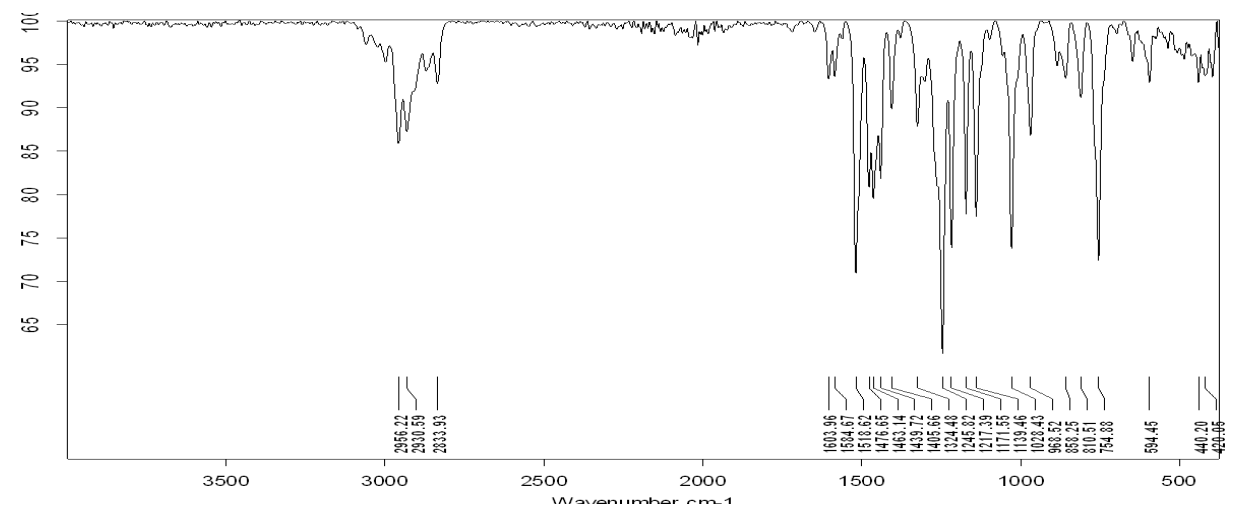
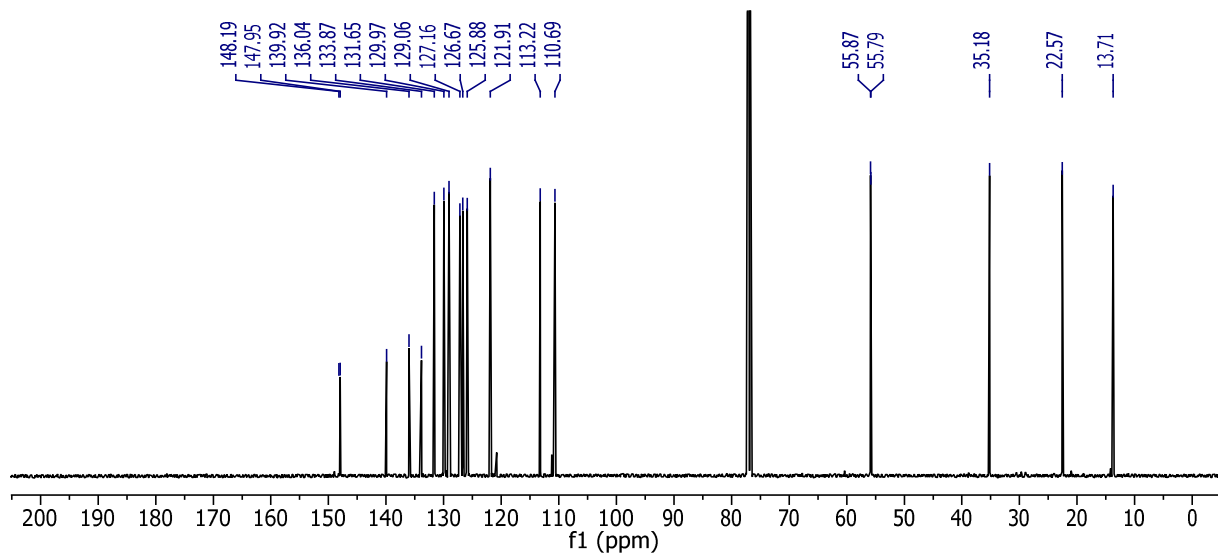
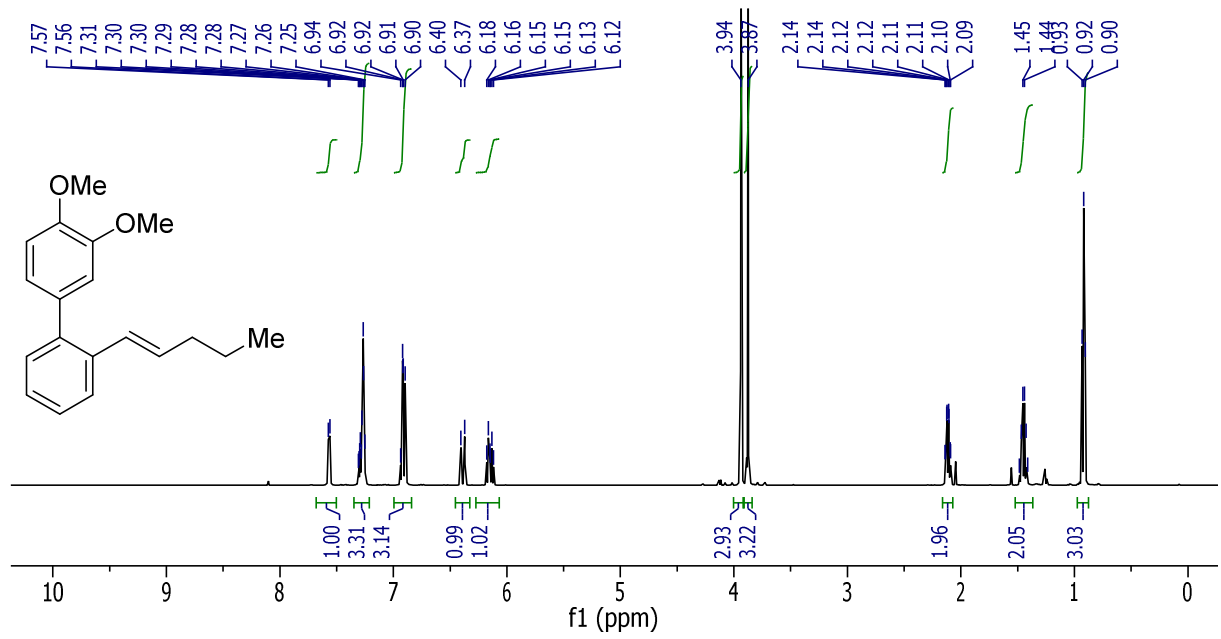




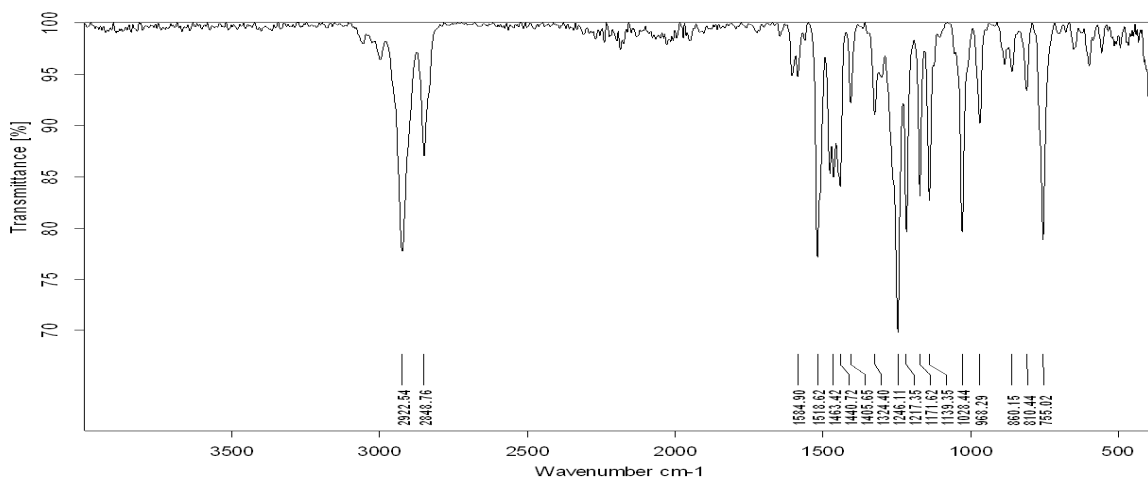
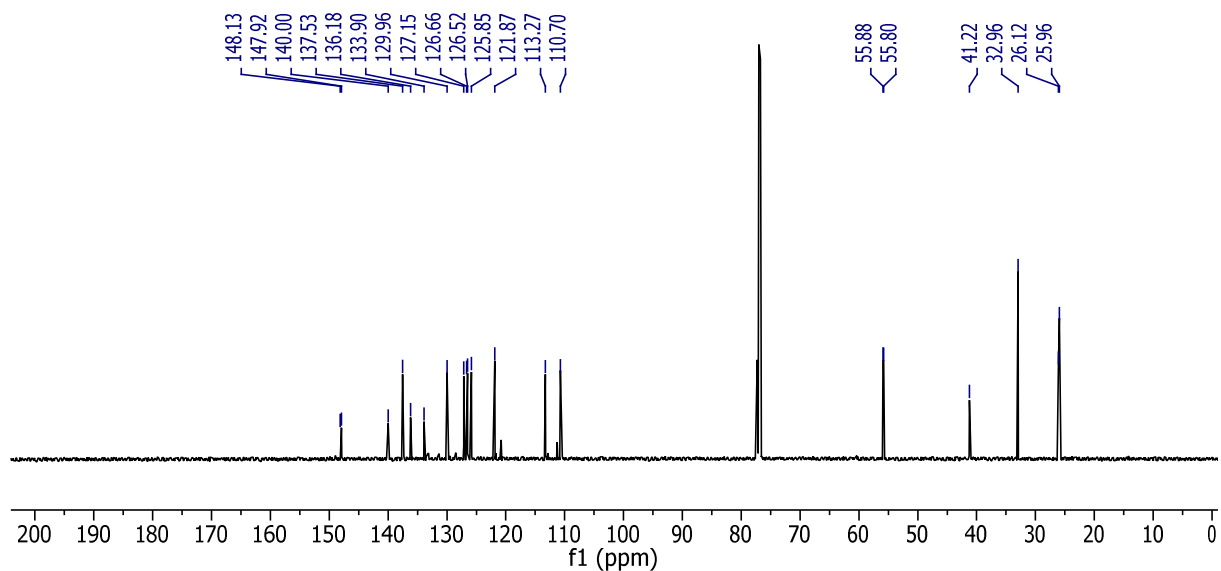
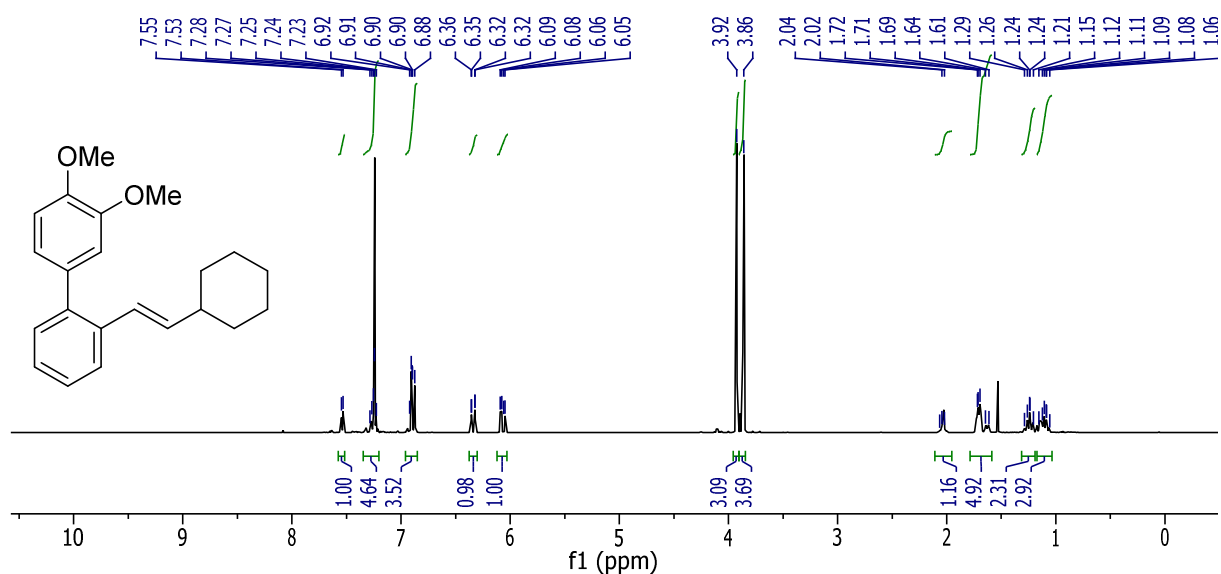
8.1.3.14 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(3-methoxyprop-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl  
(137g)



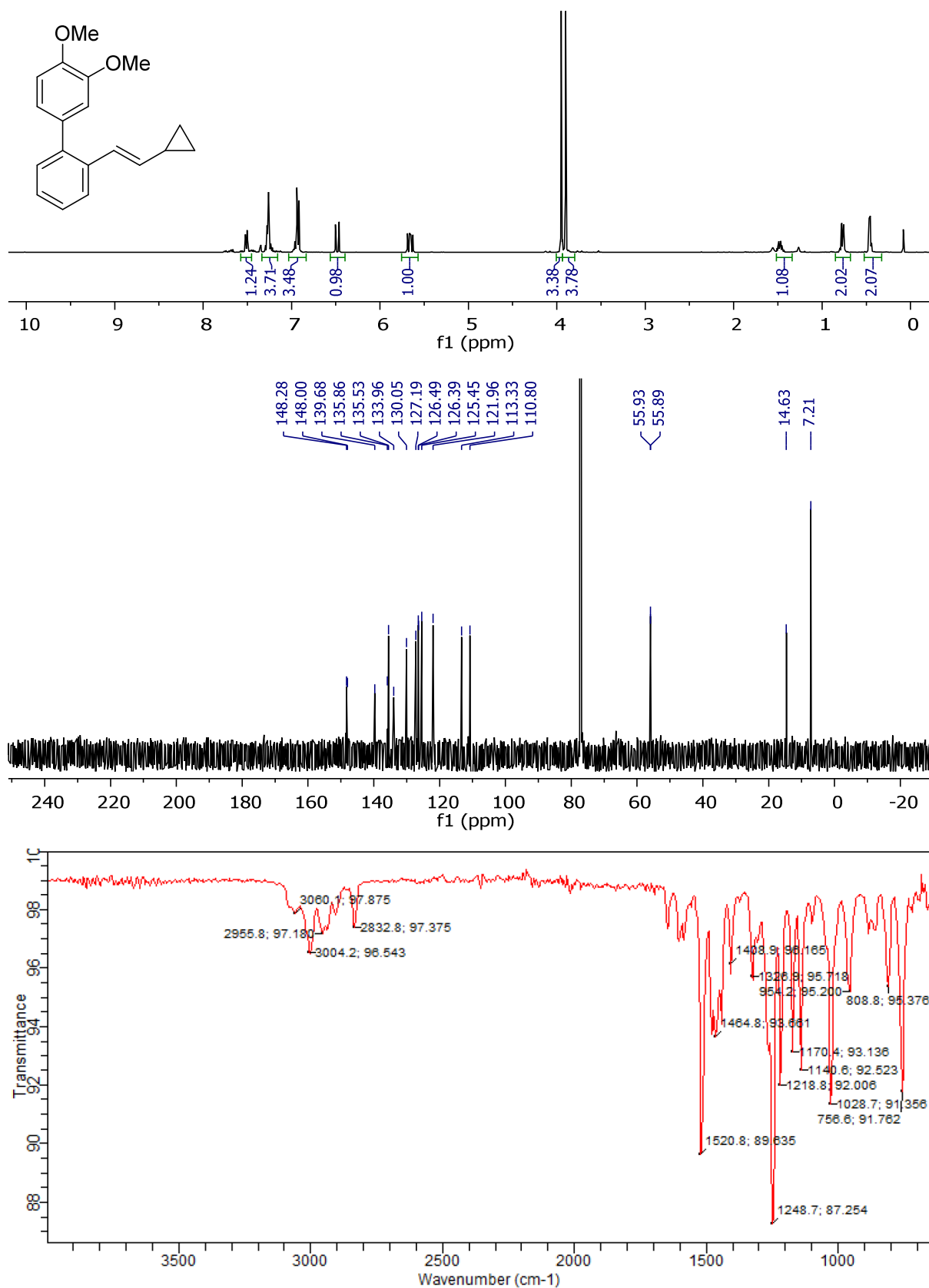
D:\Data\fkraetzsc\FK172-01_0	FK172-01	18/09/2015
------------------------------	----------	------------

8.1.3.15 (*E*)-3',4'-Dimethoxy-2-(pent-1-en-1-yl)-1,1'-biphenyl (137h)

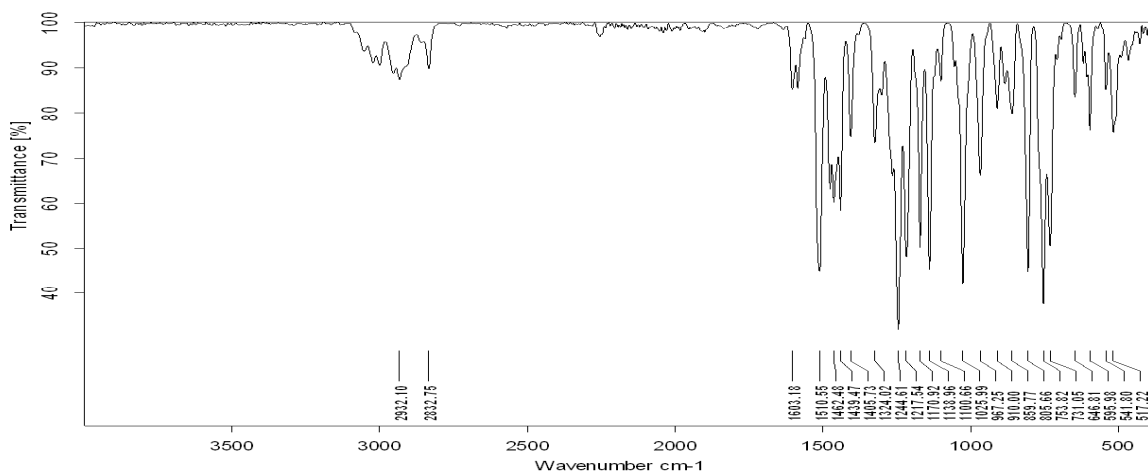
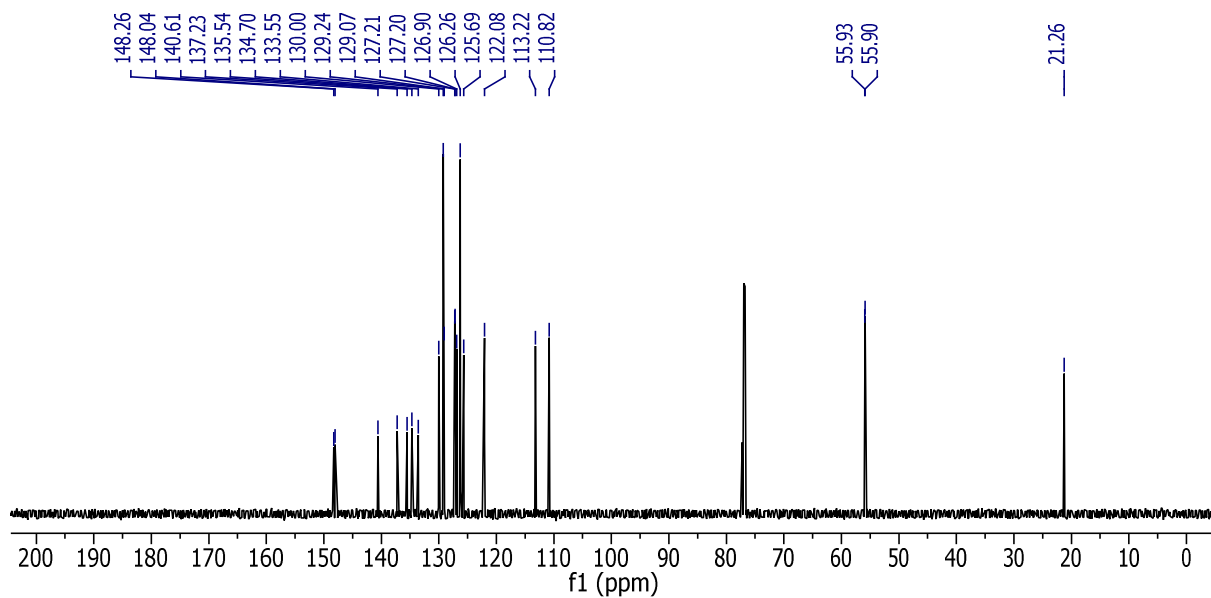
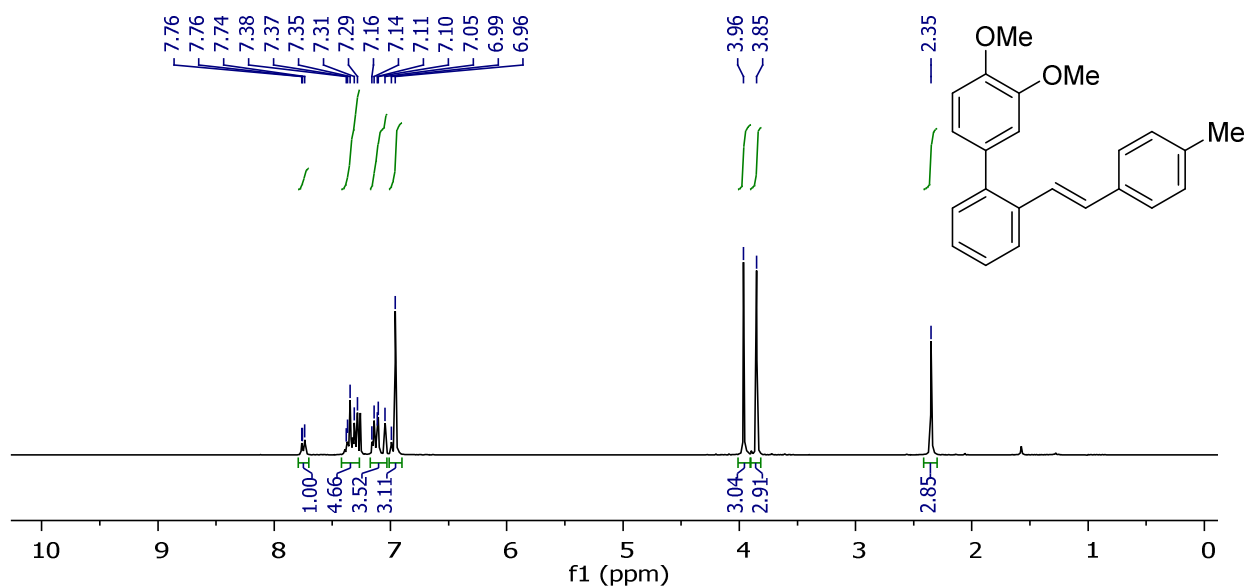
8.1.3.16 (E)-2-(2-Cyclohexylvinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137i)



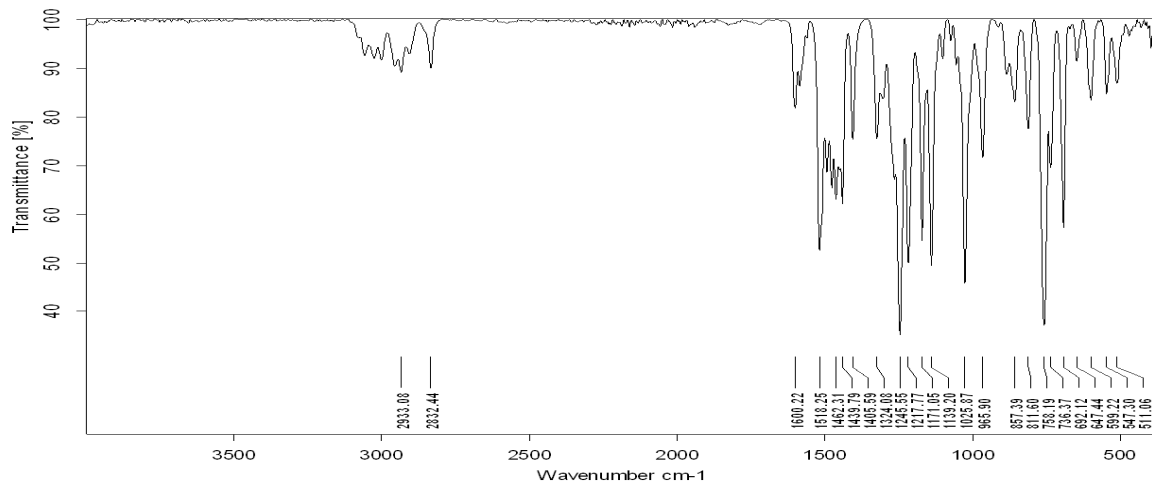
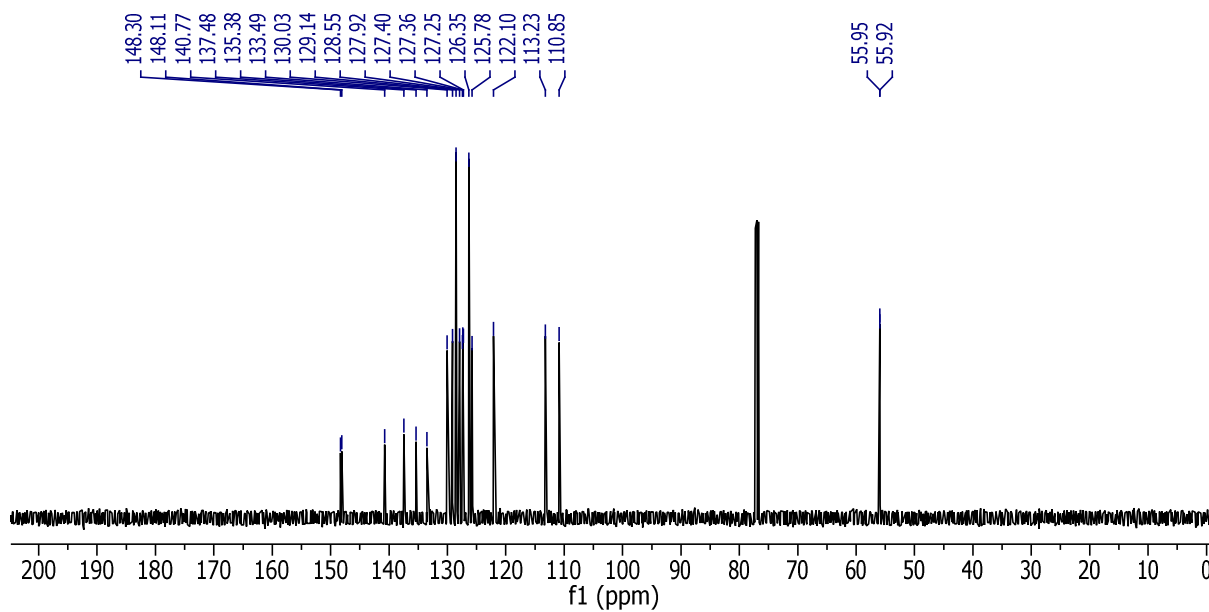
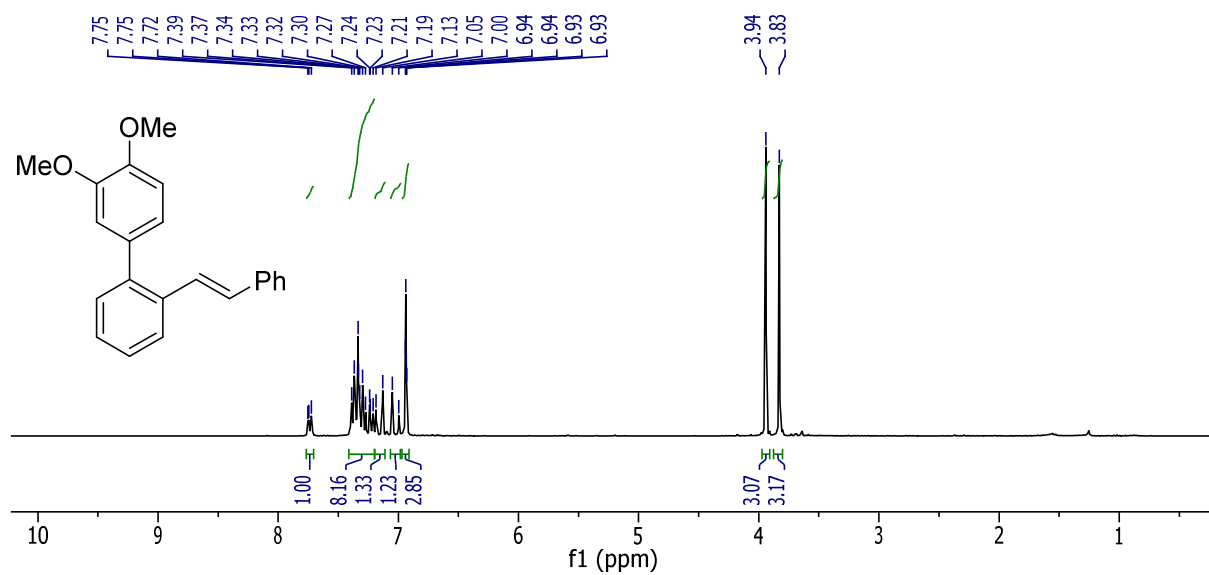
## 8.1.3.17 (E)-2-(2-Cyclopropylvinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137j)



8.1.3.18 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(4-methylstyryl)-1,1'-biphenyl (137k)



## 8.1.3.19 (E)-2-(Hex-3-en-3-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137I)

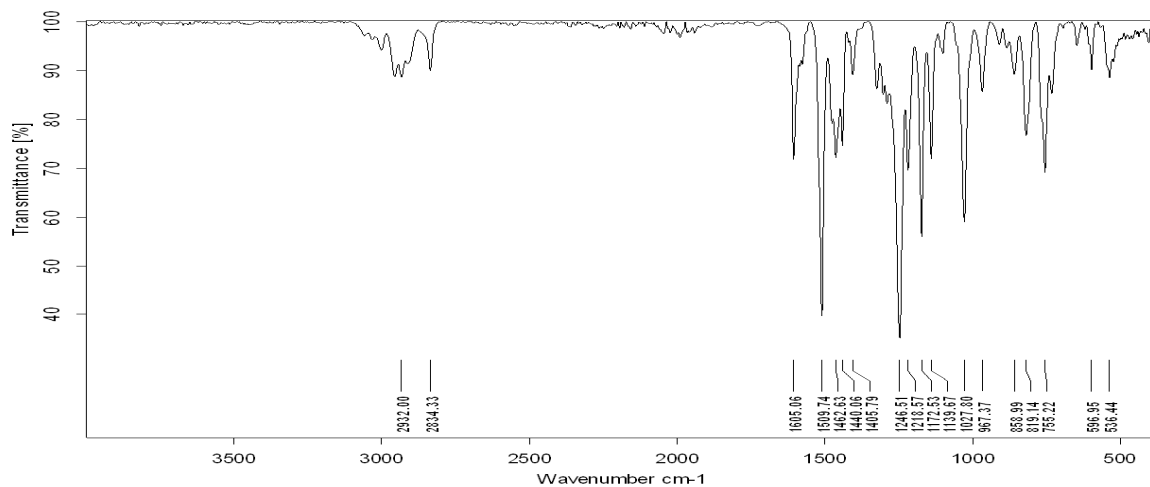
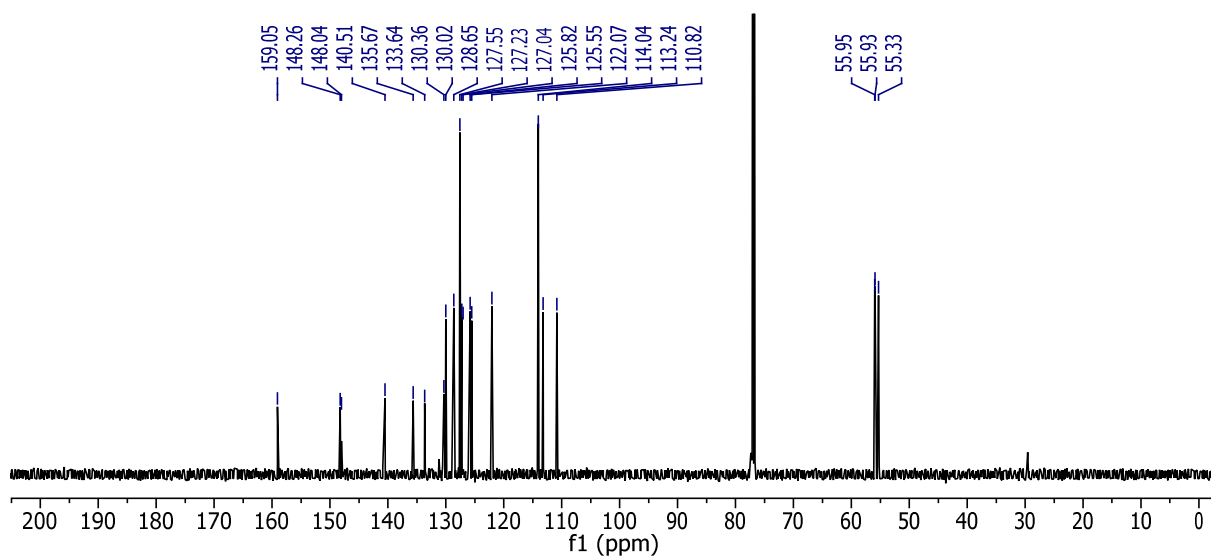
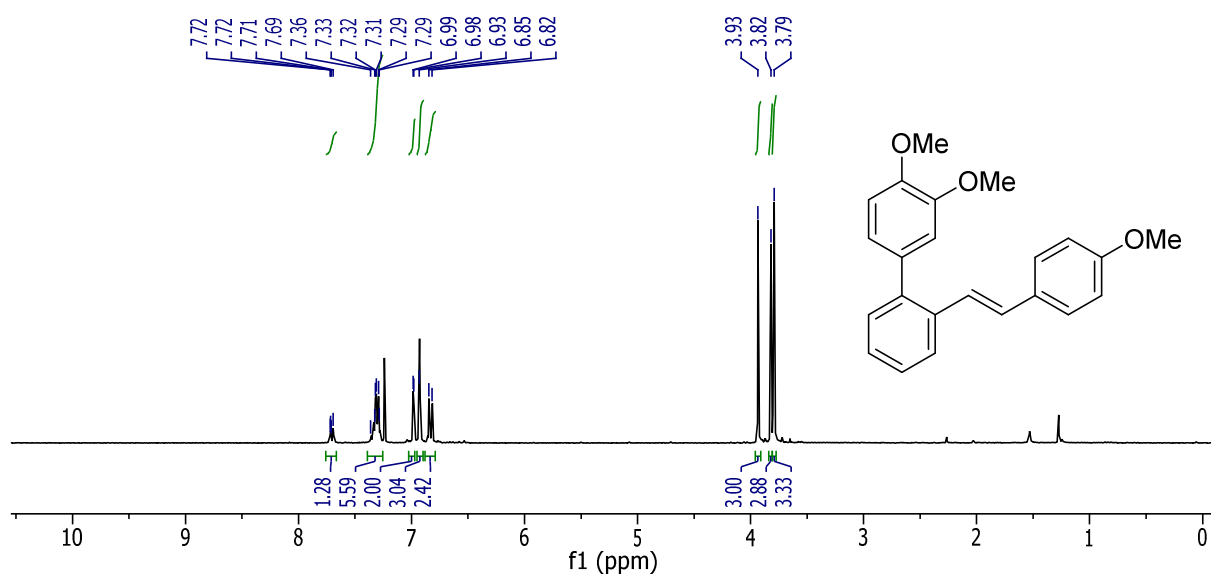


D:\Data\fkraetzsc\FK184-01\_0

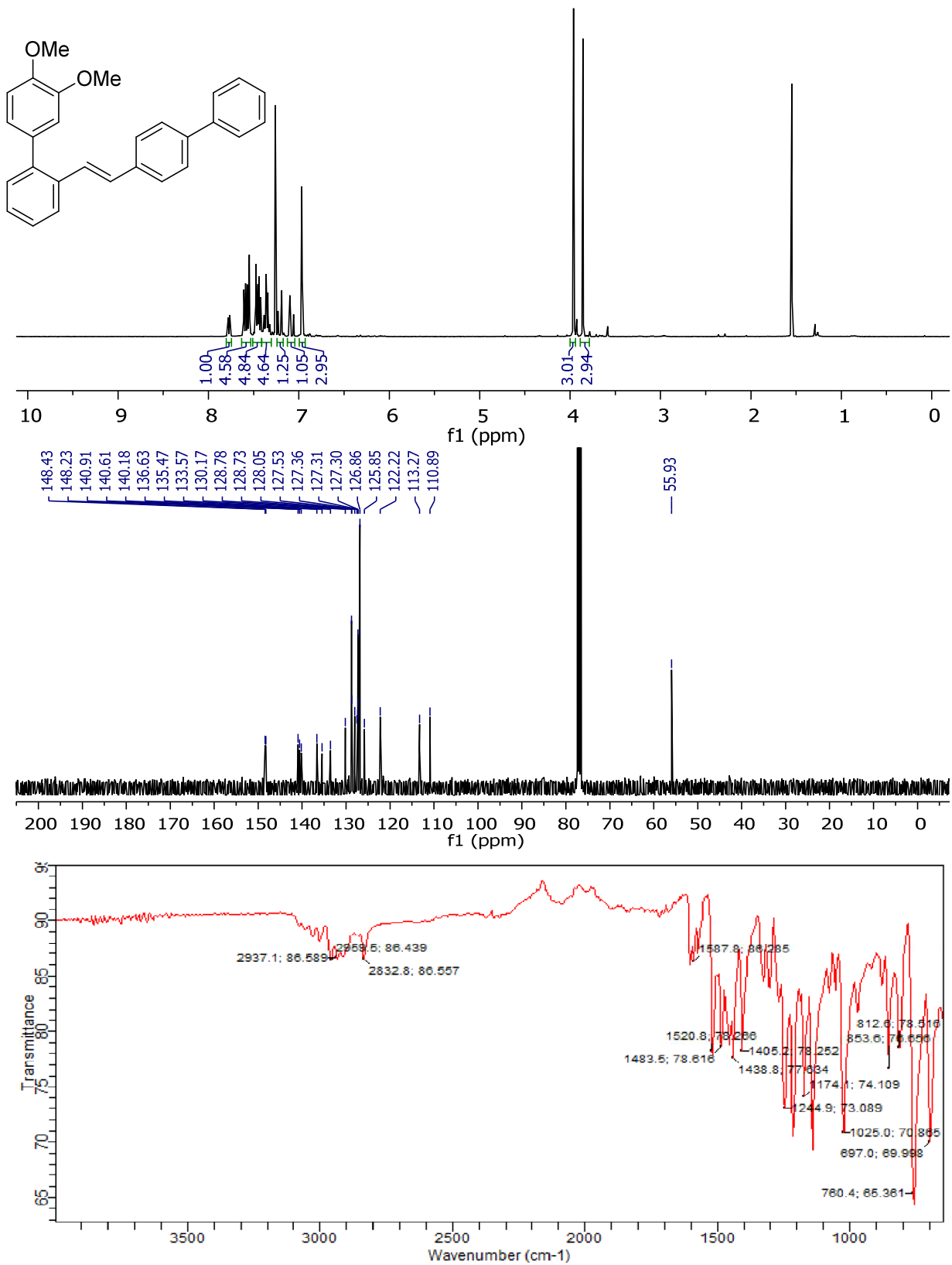
FK184-01

11/11/2015

8.1.3.20 (E)-3',4'-Dimethoxy-2-(4-methoxystyryl)-1,1'-biphenyl (137m)

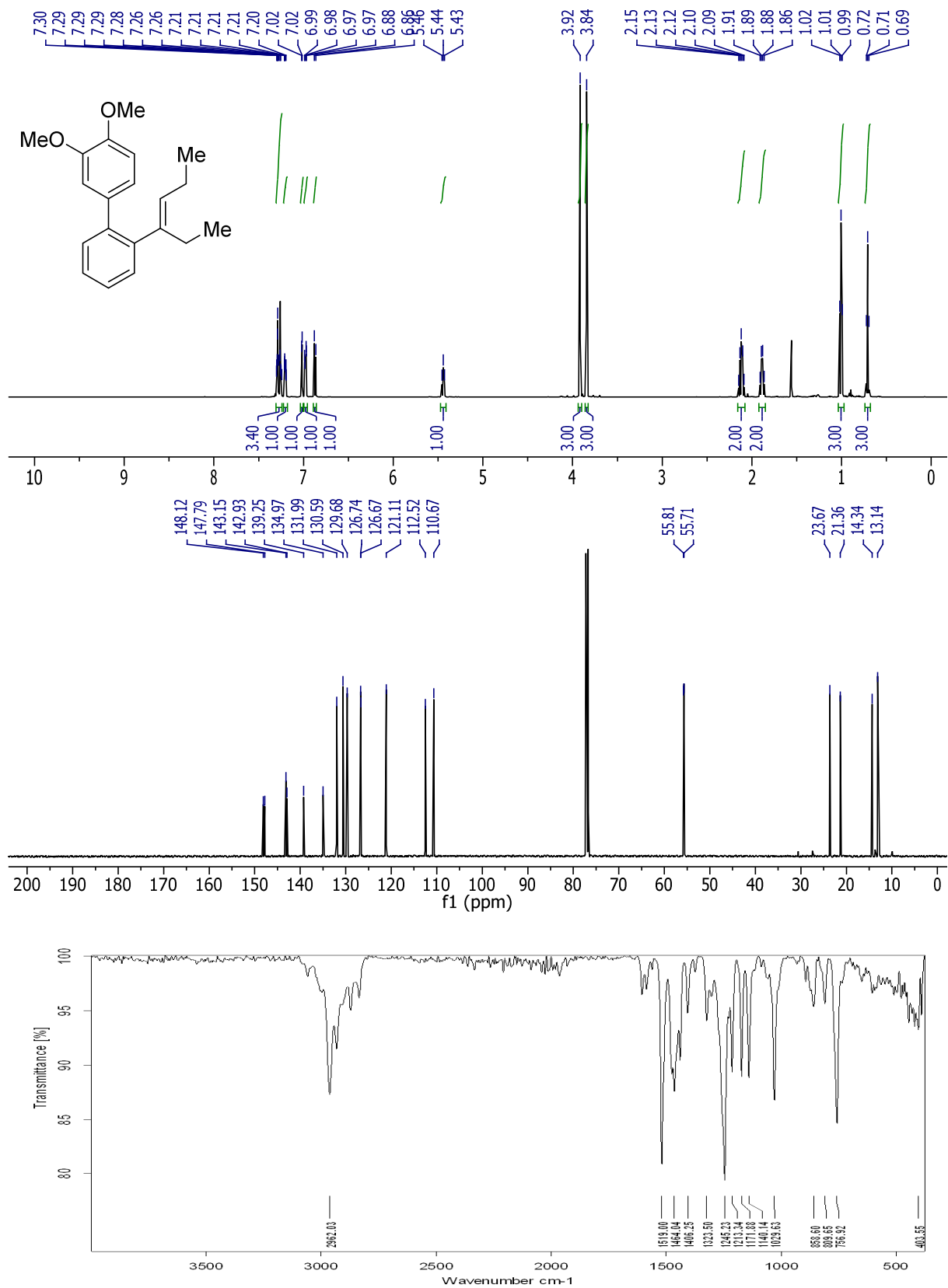


8.1.3.21 (E)-2-(2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)vinyl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl  
(137n)



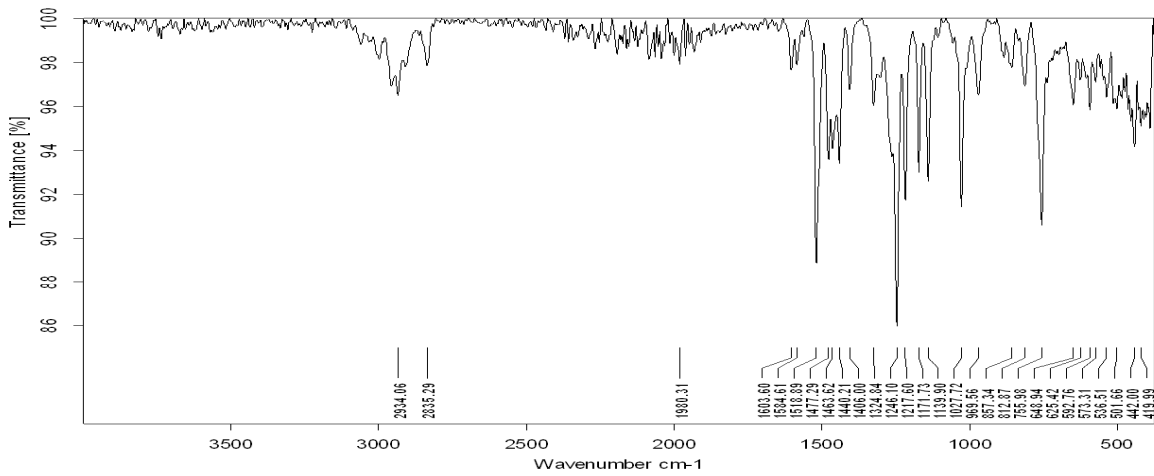
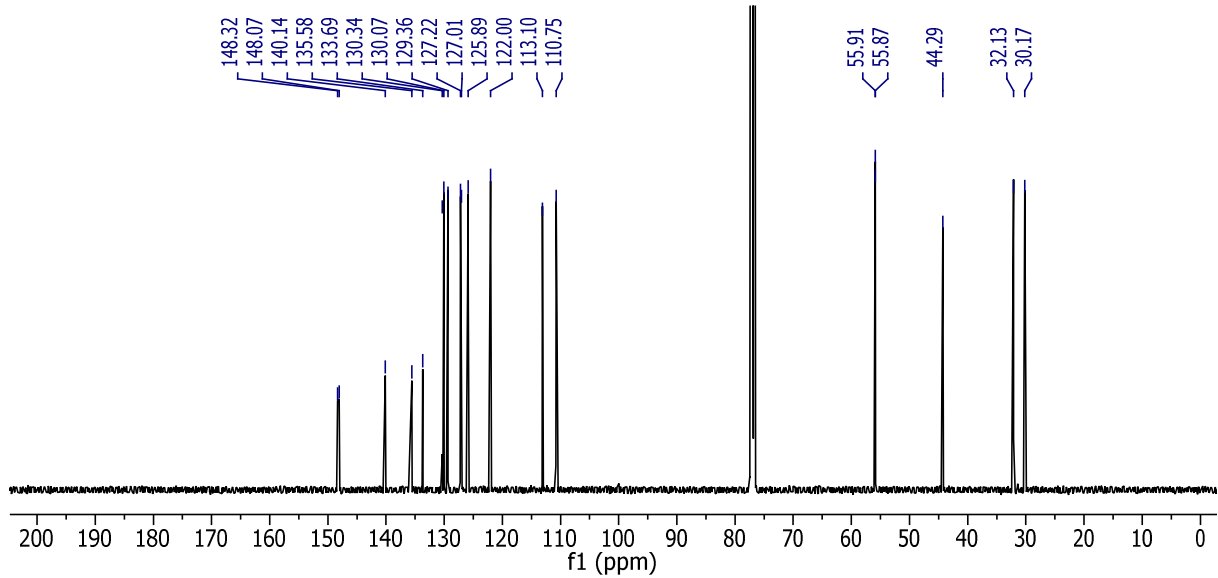
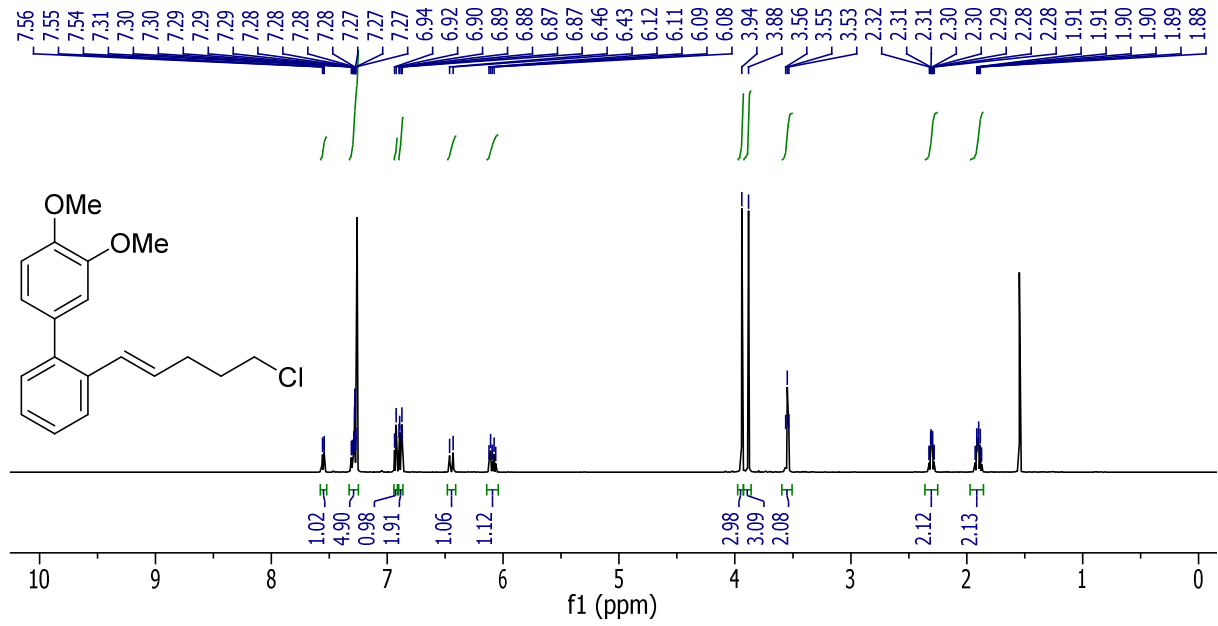


8.1.3.22 (E)-2-(Hex-3-en-3-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137o)

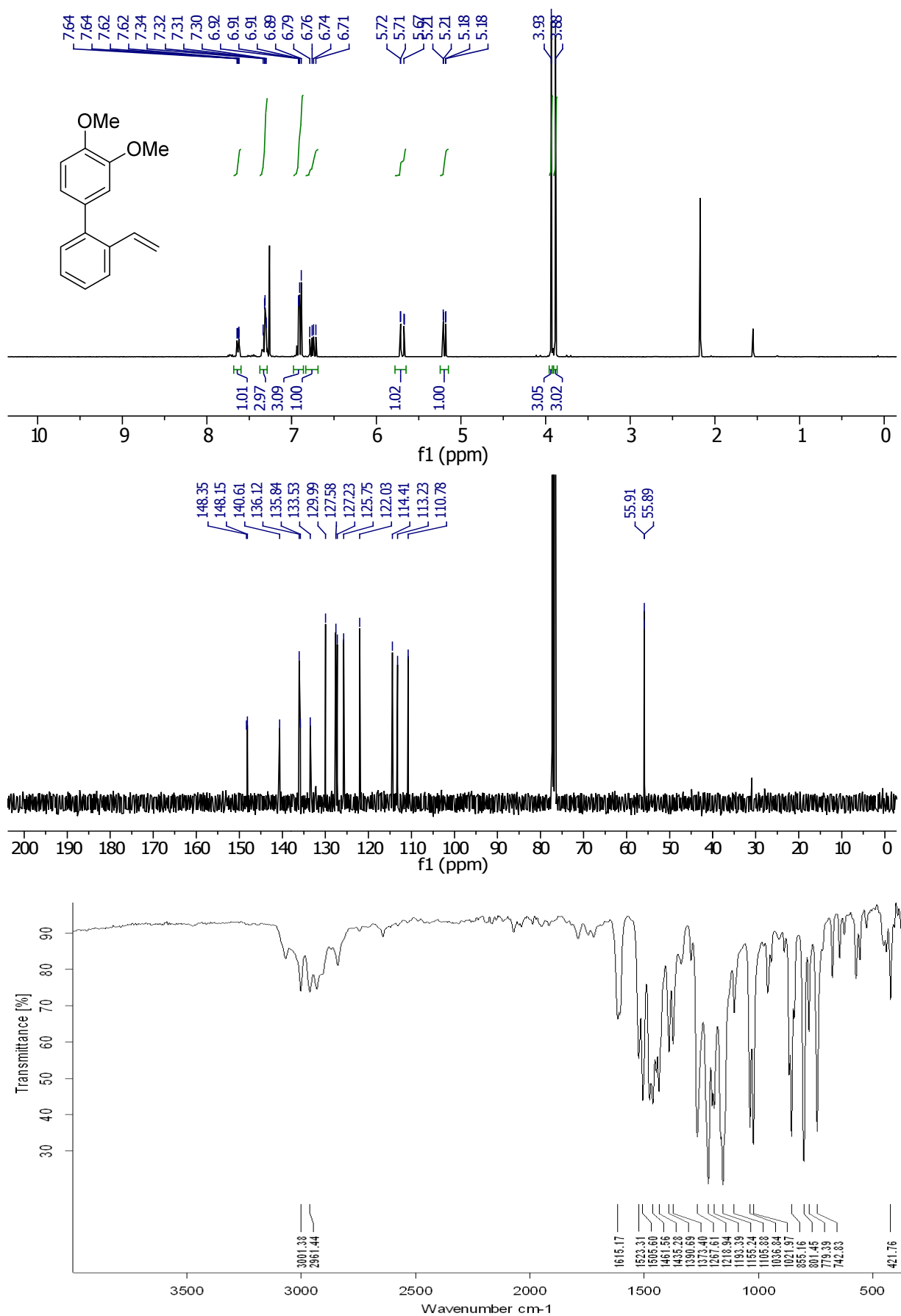


D:\Data\kraetzsc\FK192-01\_0 FK192-01 29/10/2015

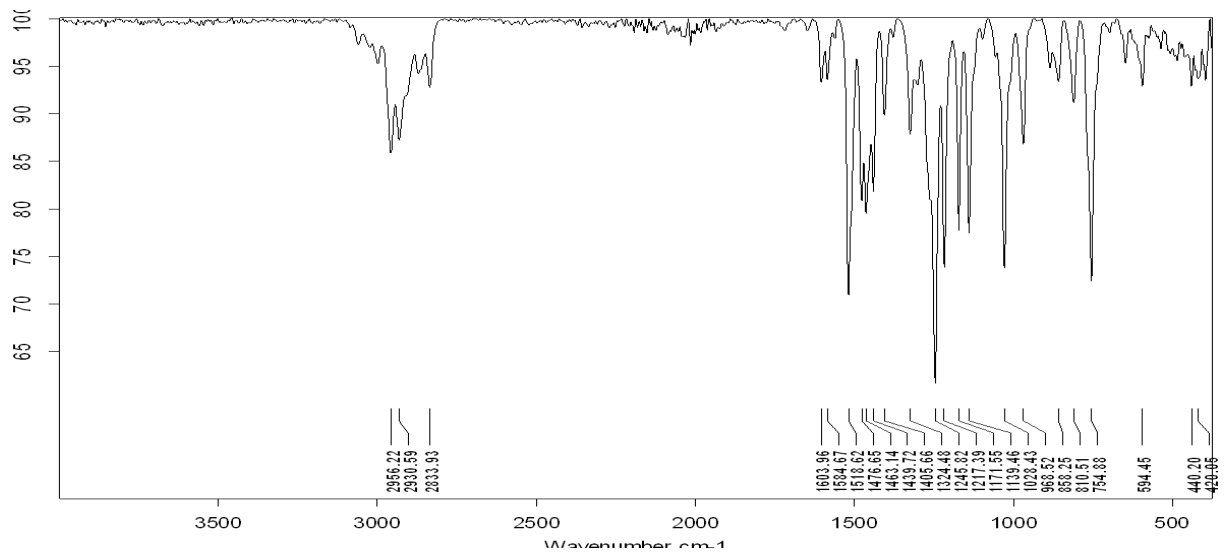
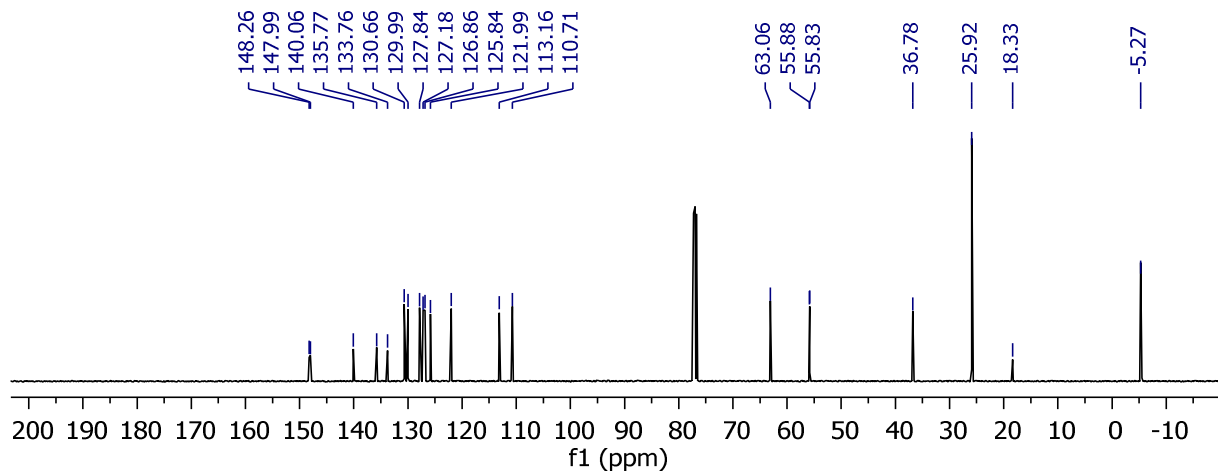
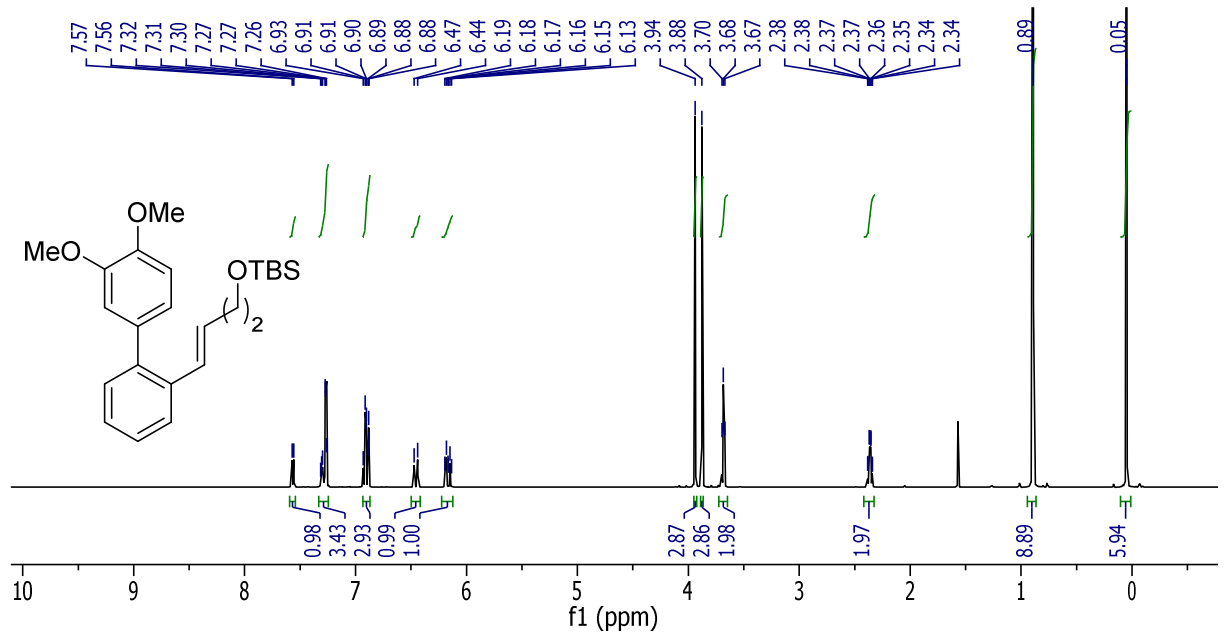
8.1.3.23 (E)-2-(5-Chlorpent-1-en-1-yl)-3',4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (137p)



8.1.3.24 3',4'-Dimethoxy-2-vinyl-1,1'-biphenyl (137q)

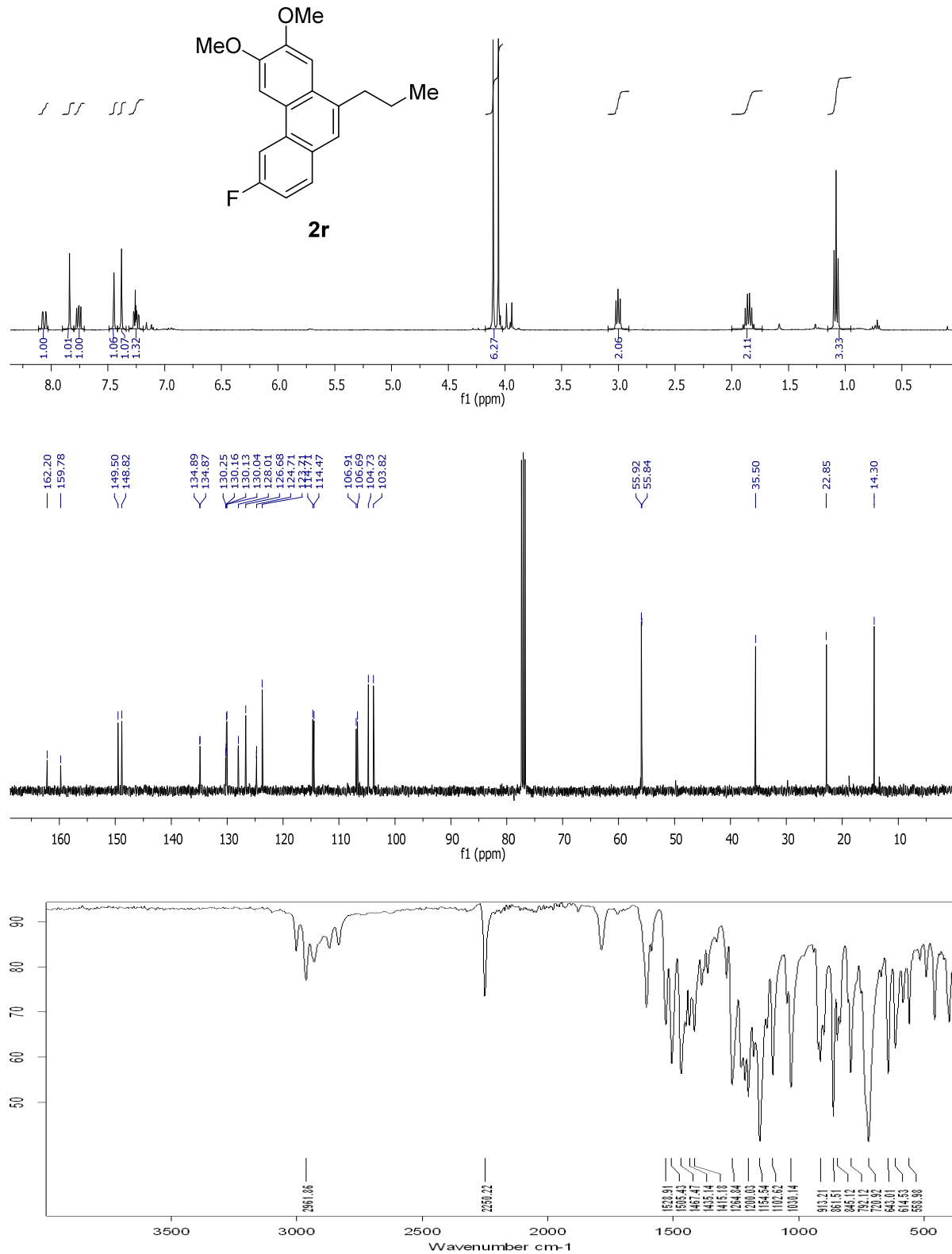


8.1.3.25 (*E*-*tert*-Butyl((4-(3',4'-dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-yl)but-3-en-1-yl)-oxy)dimethyl-silan (137r)

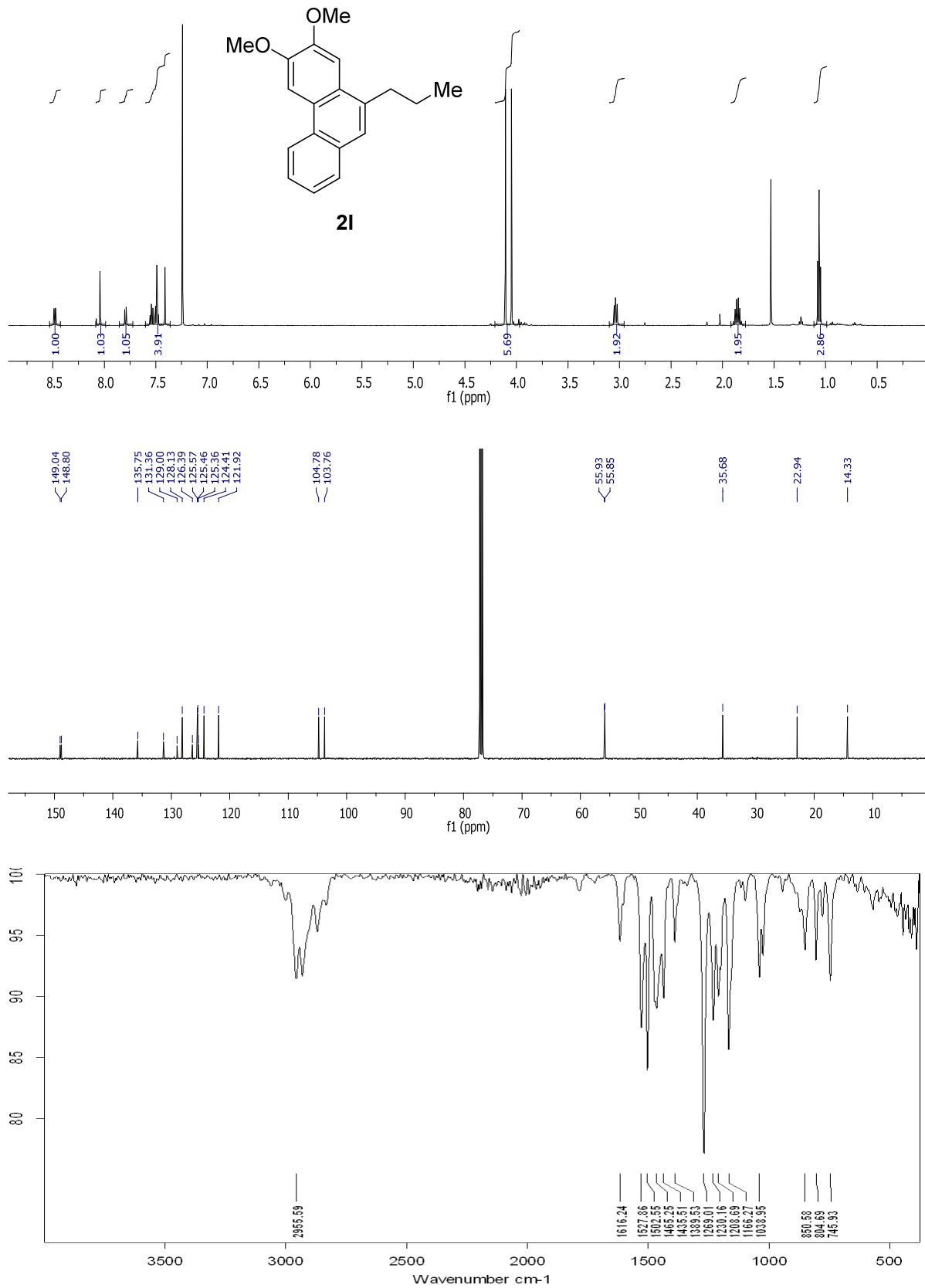


## 8.1.4 Carbocyclisierung

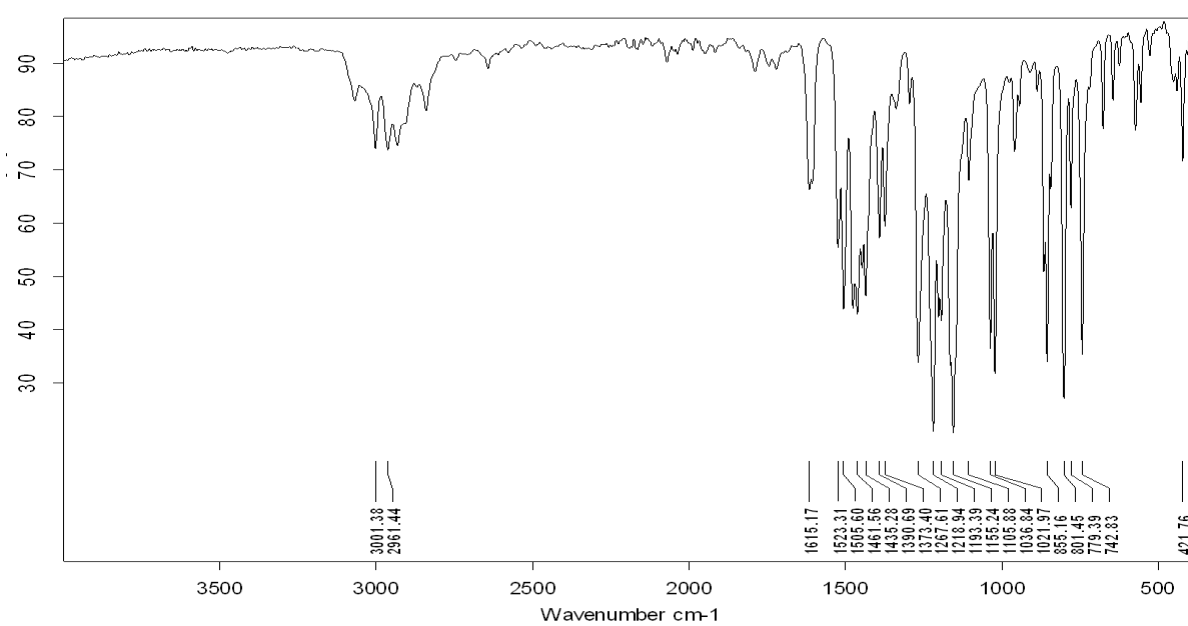
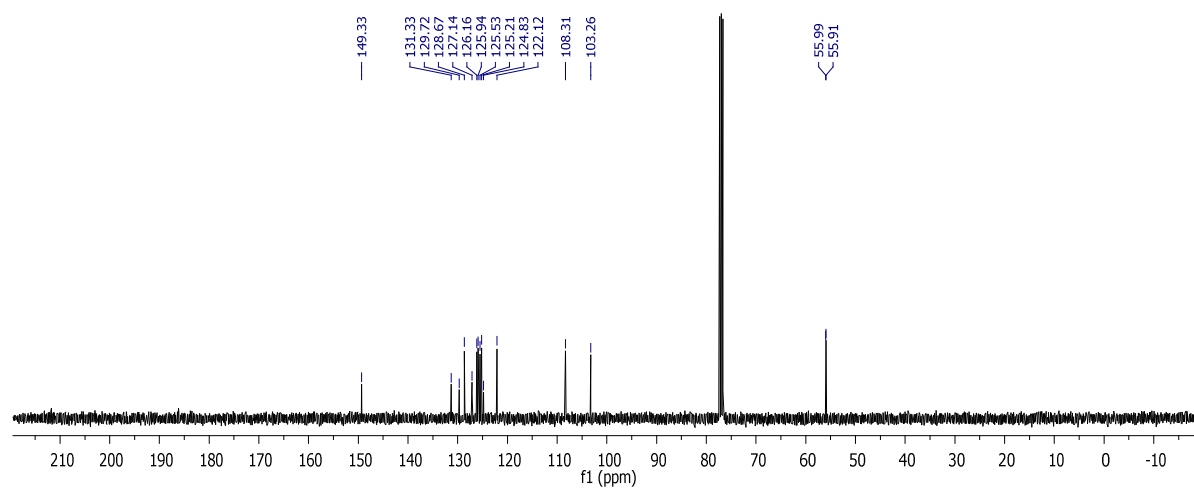
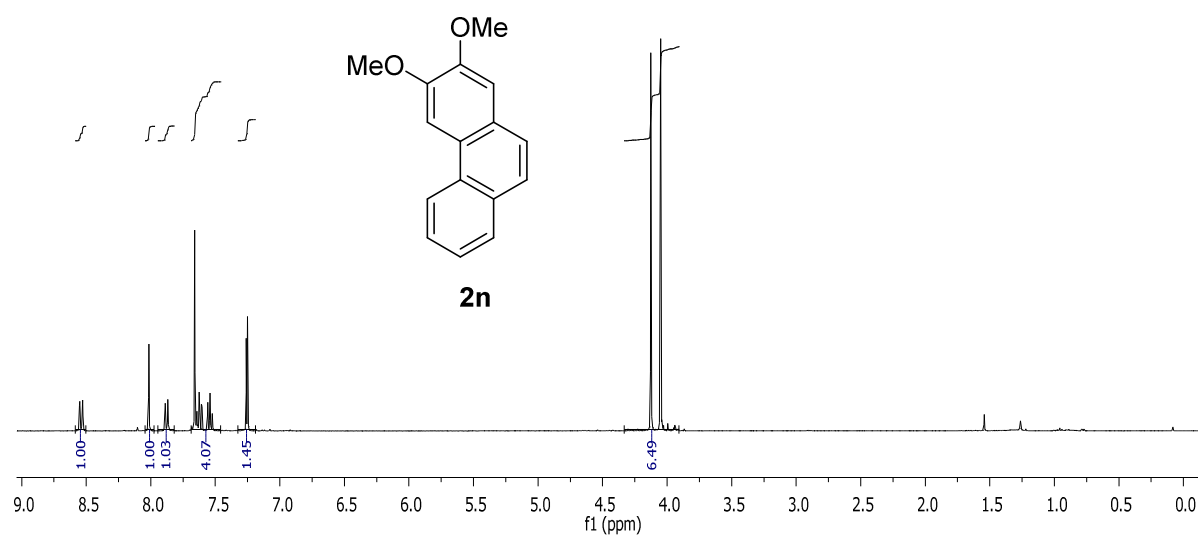
### 8.1.4.1 6-Fluoro-2,3-dimethoxy-10-propylphenanthren (139f)



## 8.1.4.2 2,3-Dimethoxy-10-propylphenanthrene (139h)



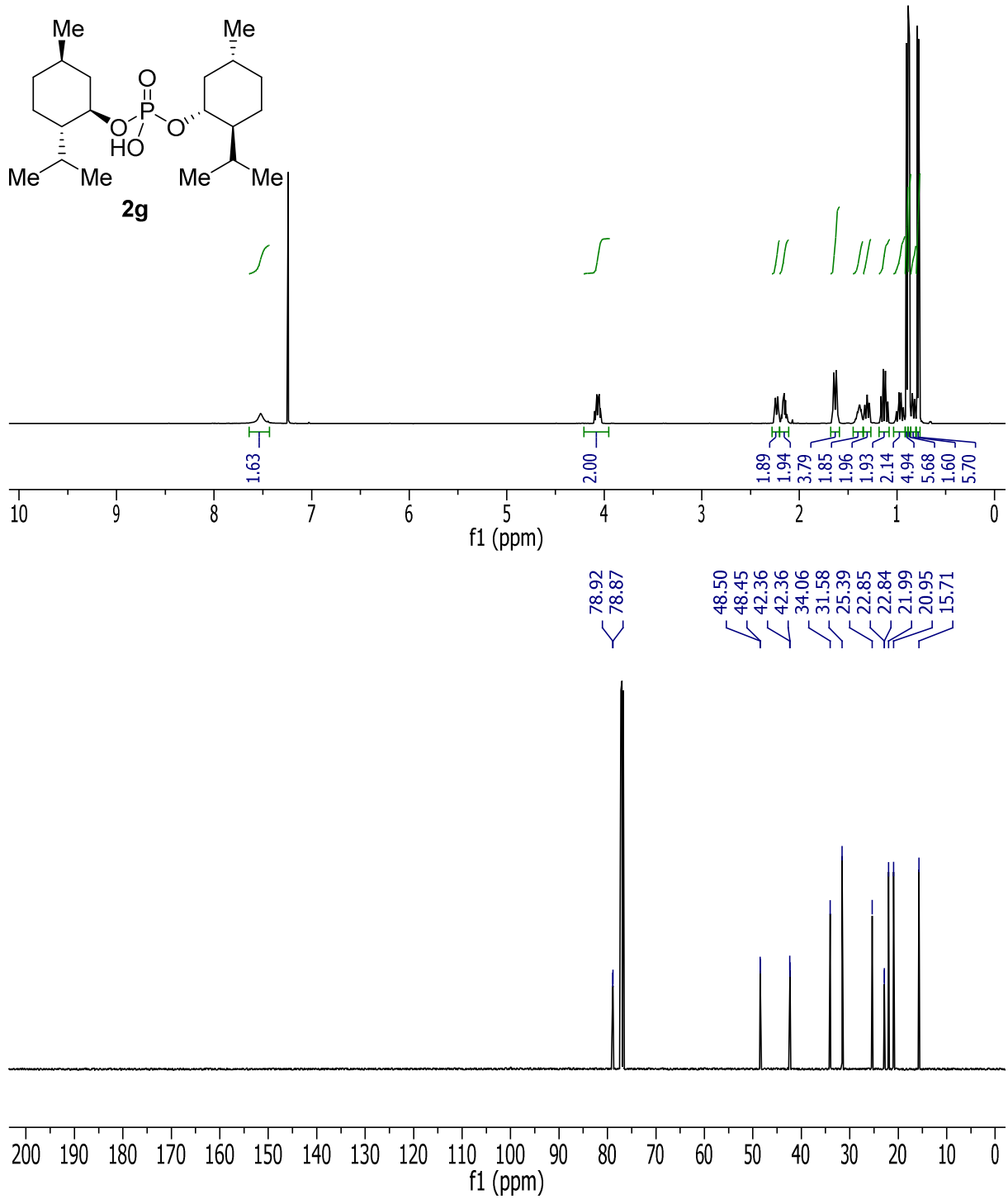
8.1.4.3 2,3-Dimethoxyphenanthren (139q)



## 8.2 Phosphatierung

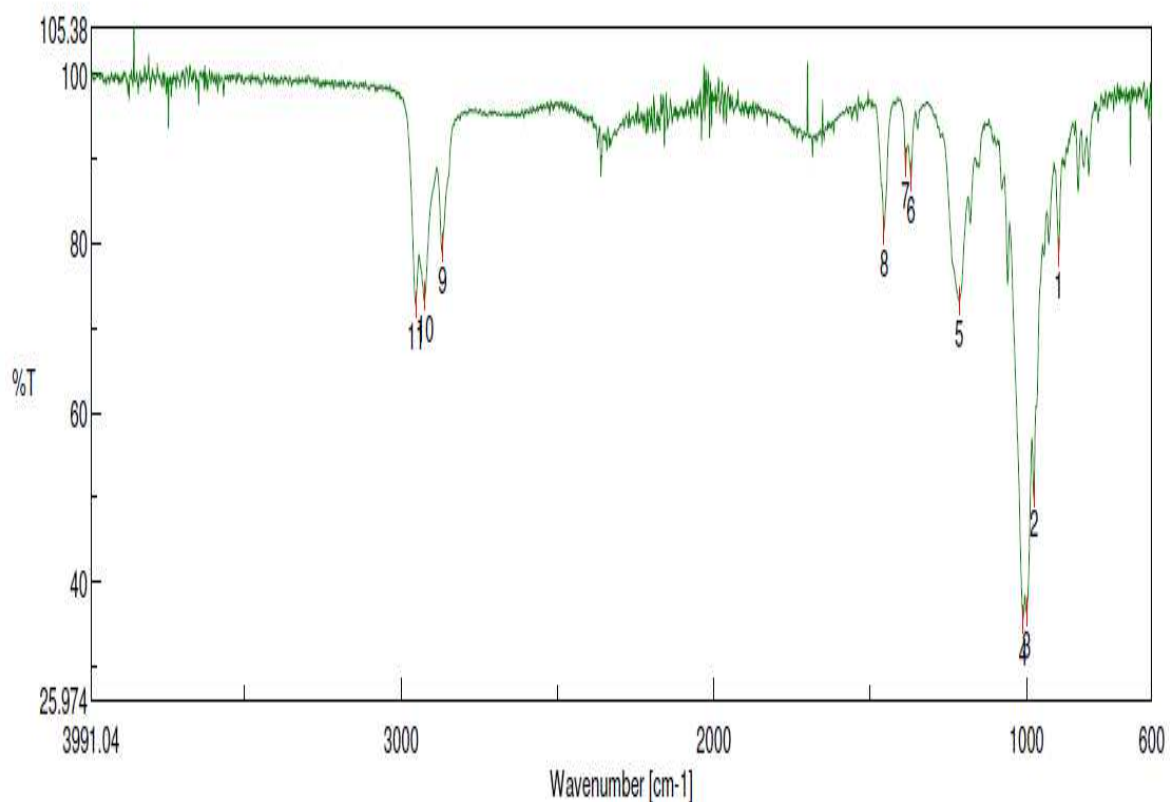
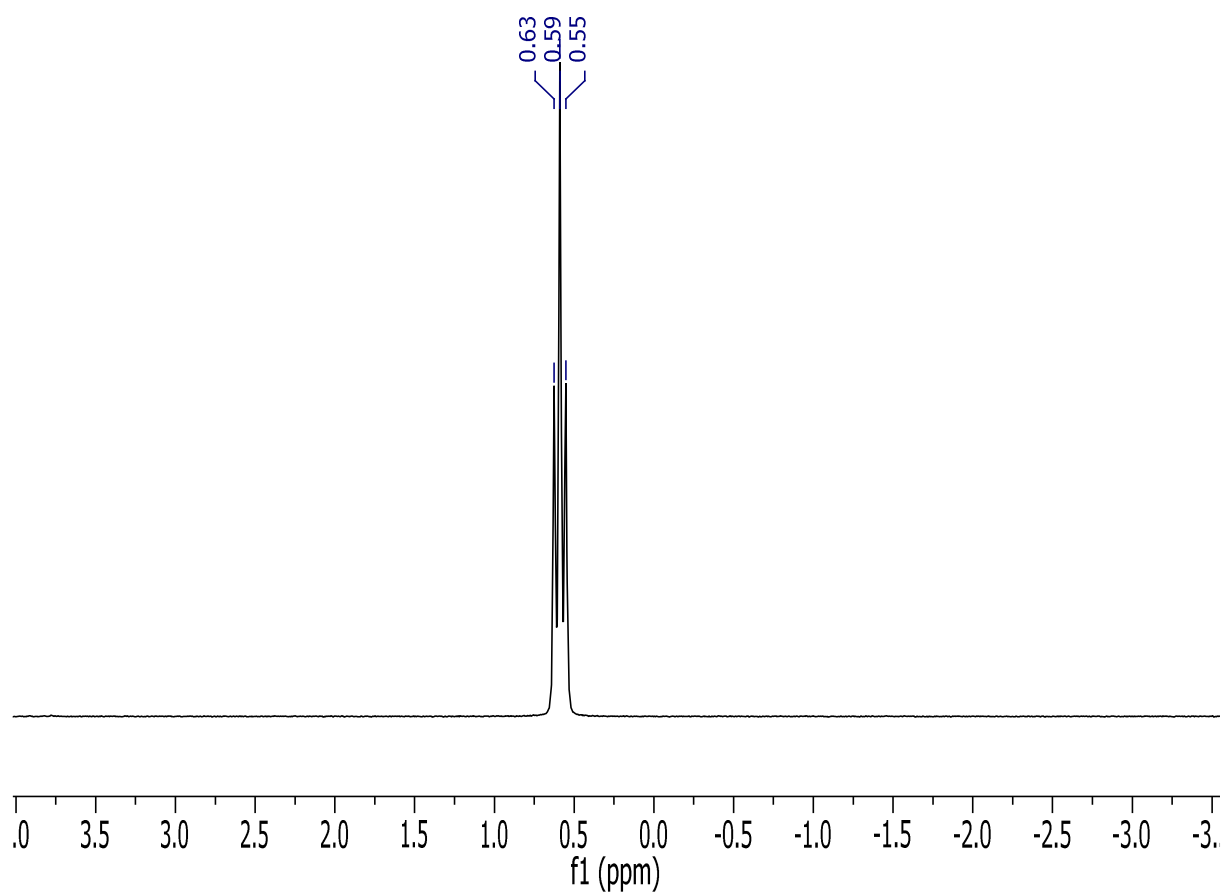
### 8.2.1 Dialkylphosphate

#### 8.2.1.1 Di-(-)-menthylhydrogenphosphat (163a)

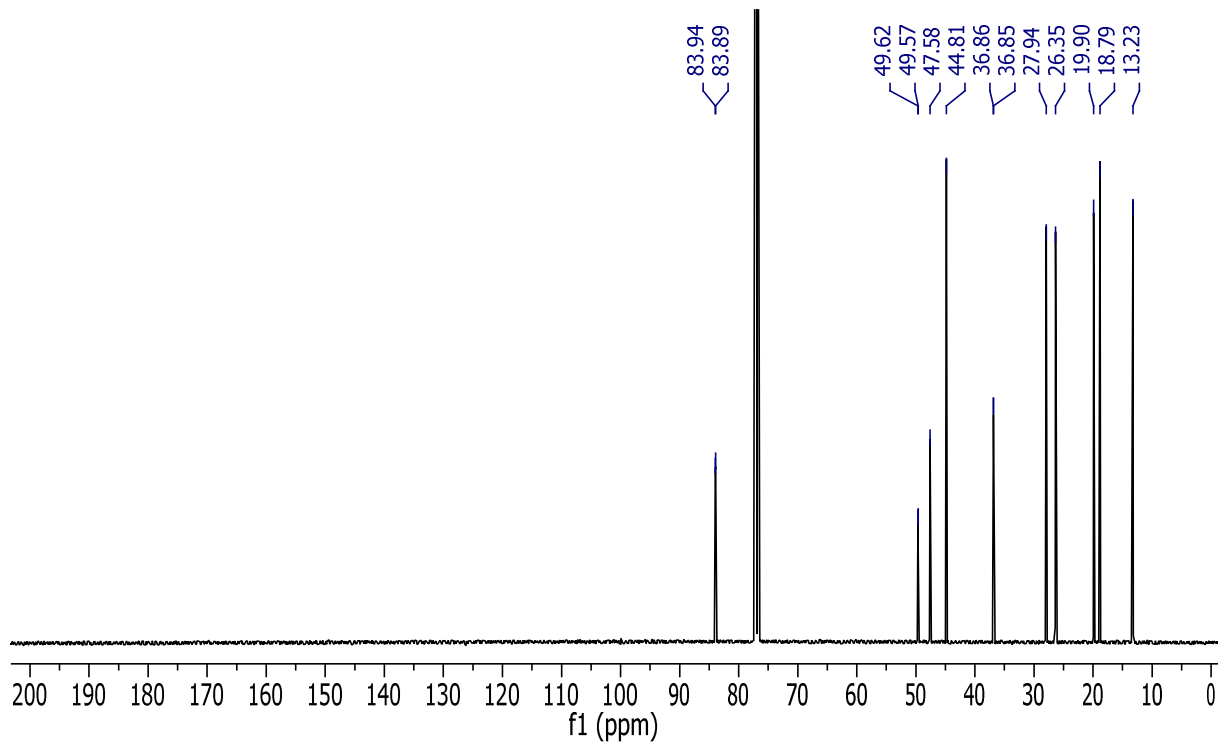
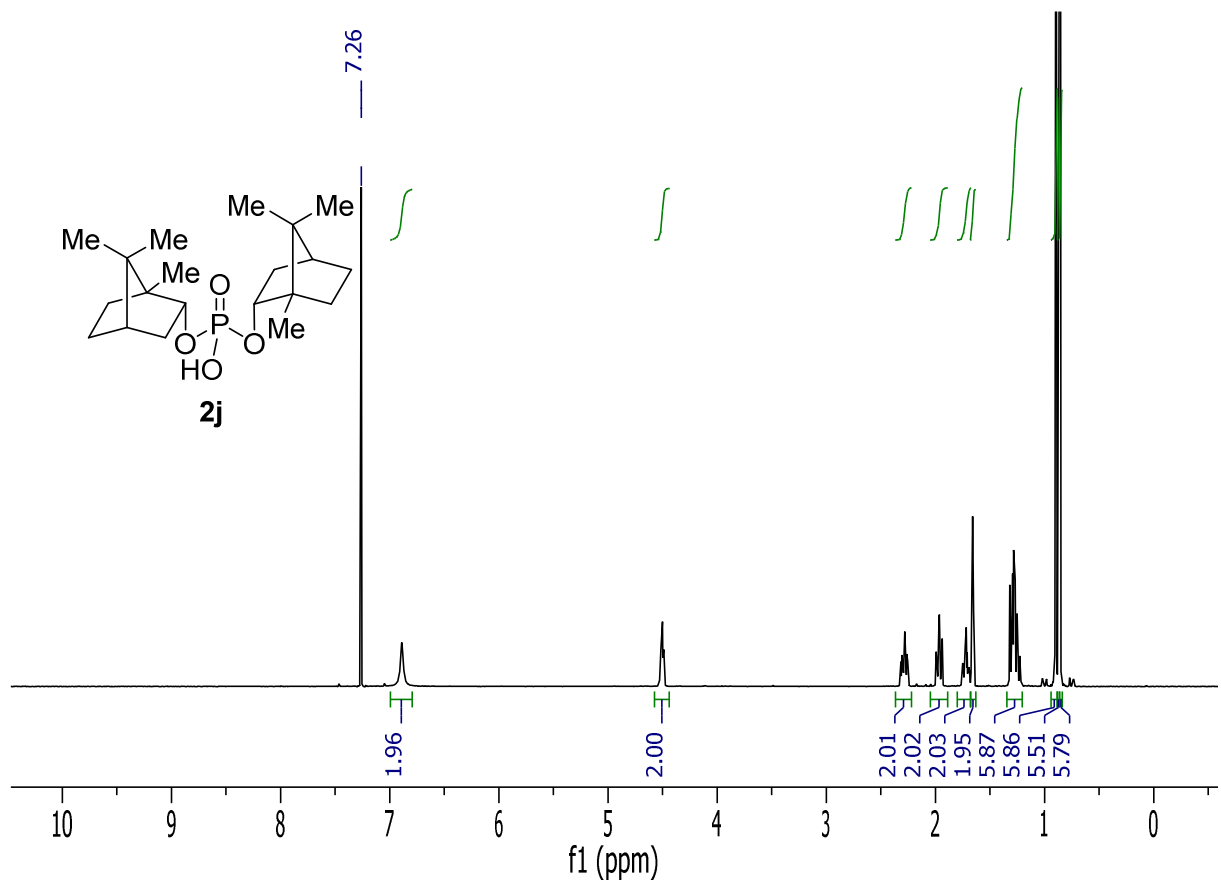




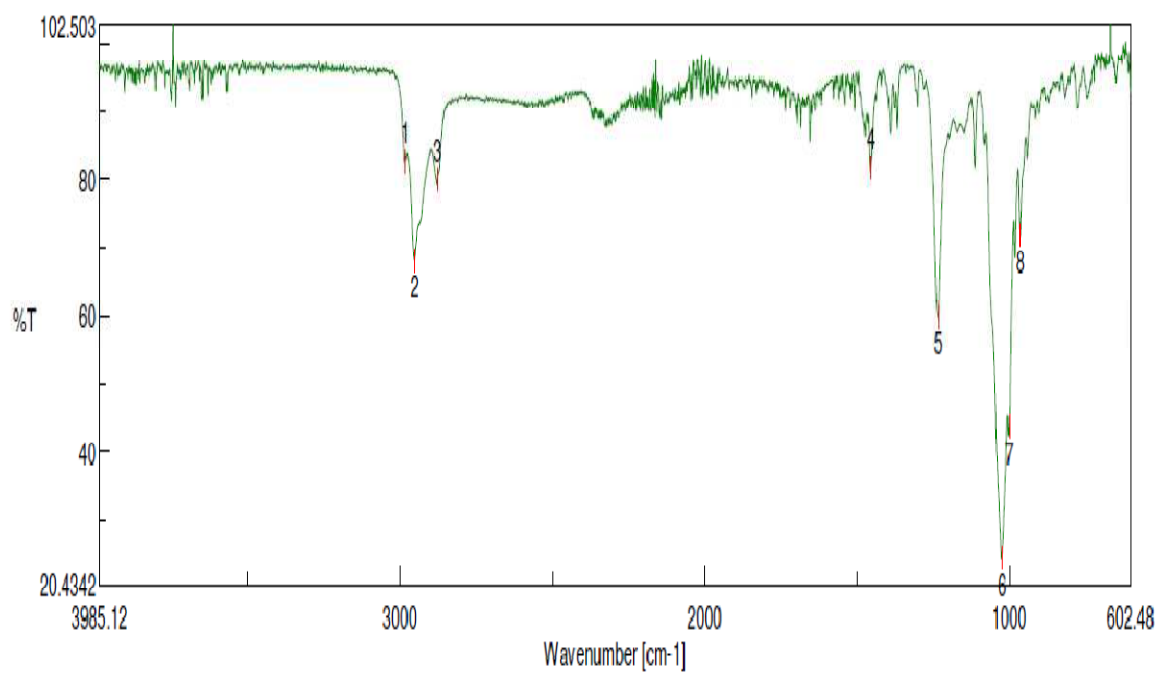
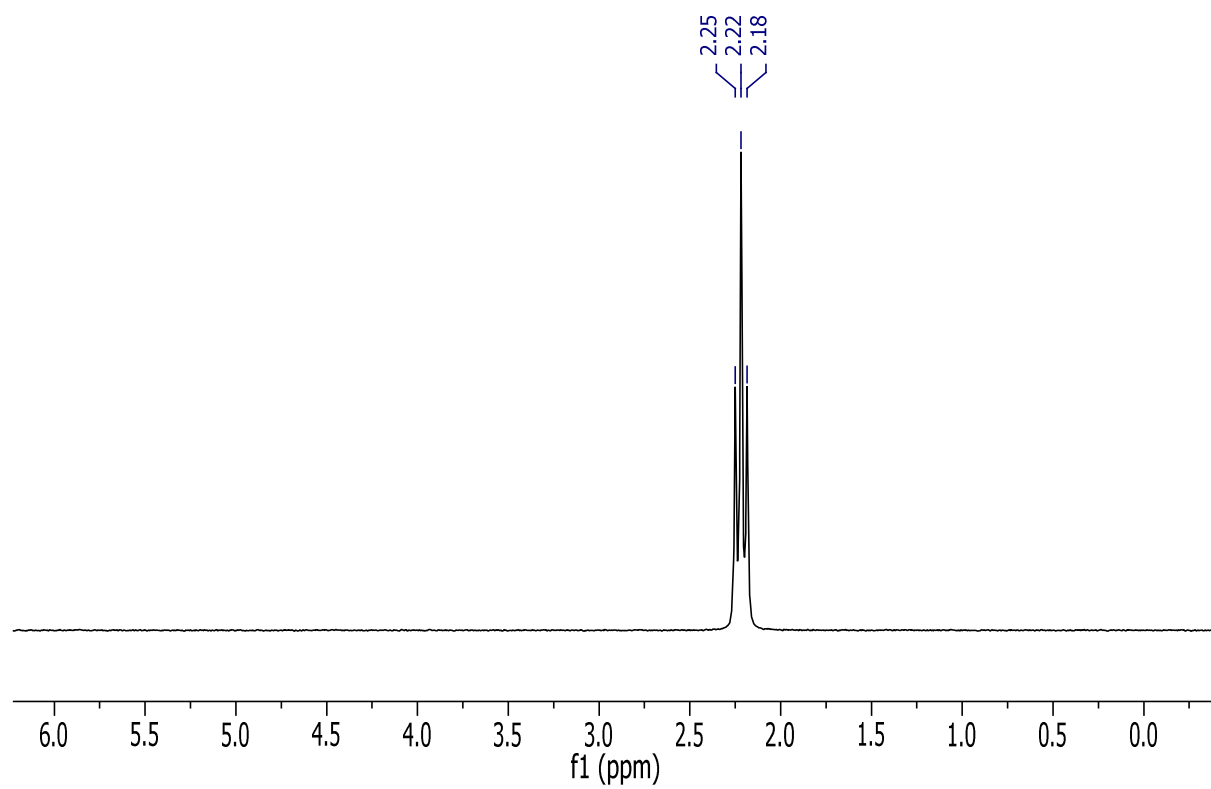
# Anhang



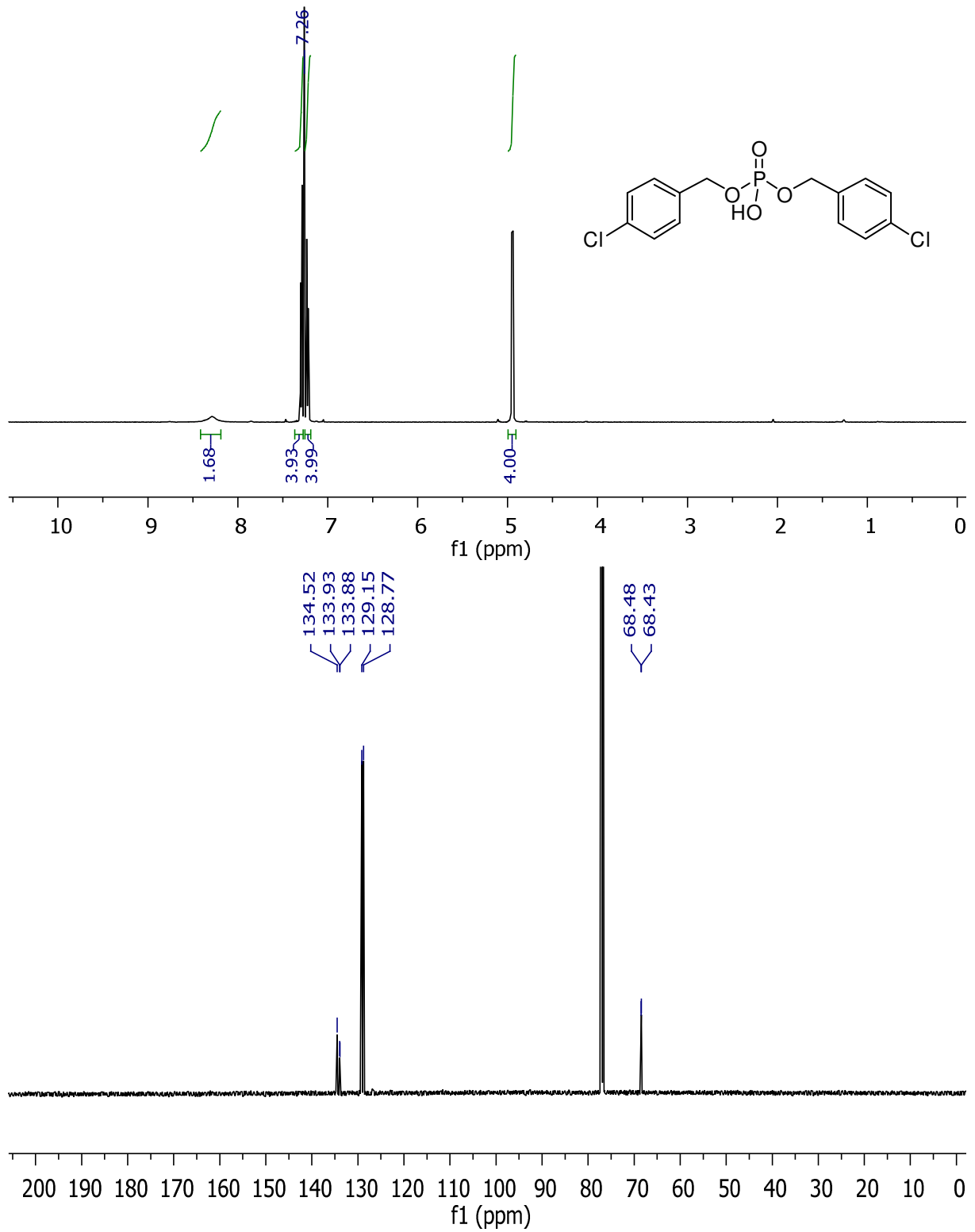
## 8.2.1.2 Di-(-)-borneylhydrogenphosphat (163b)



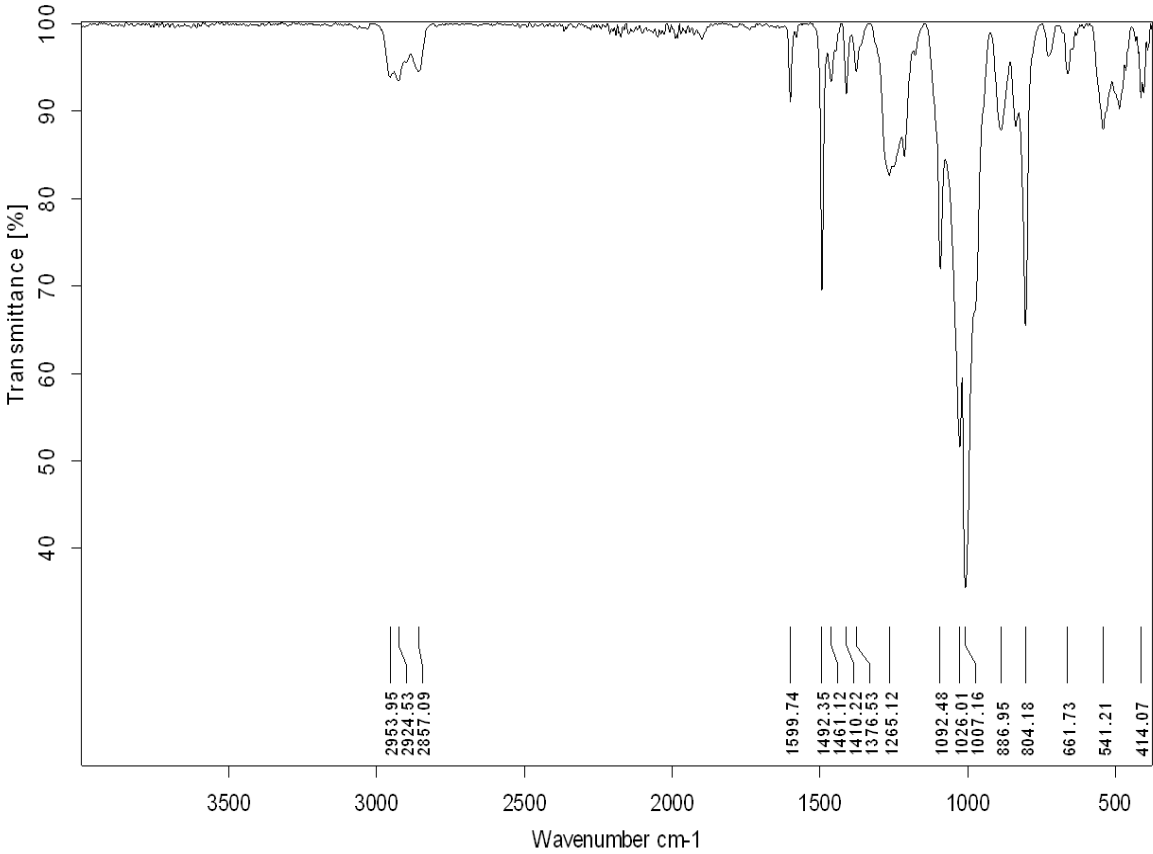
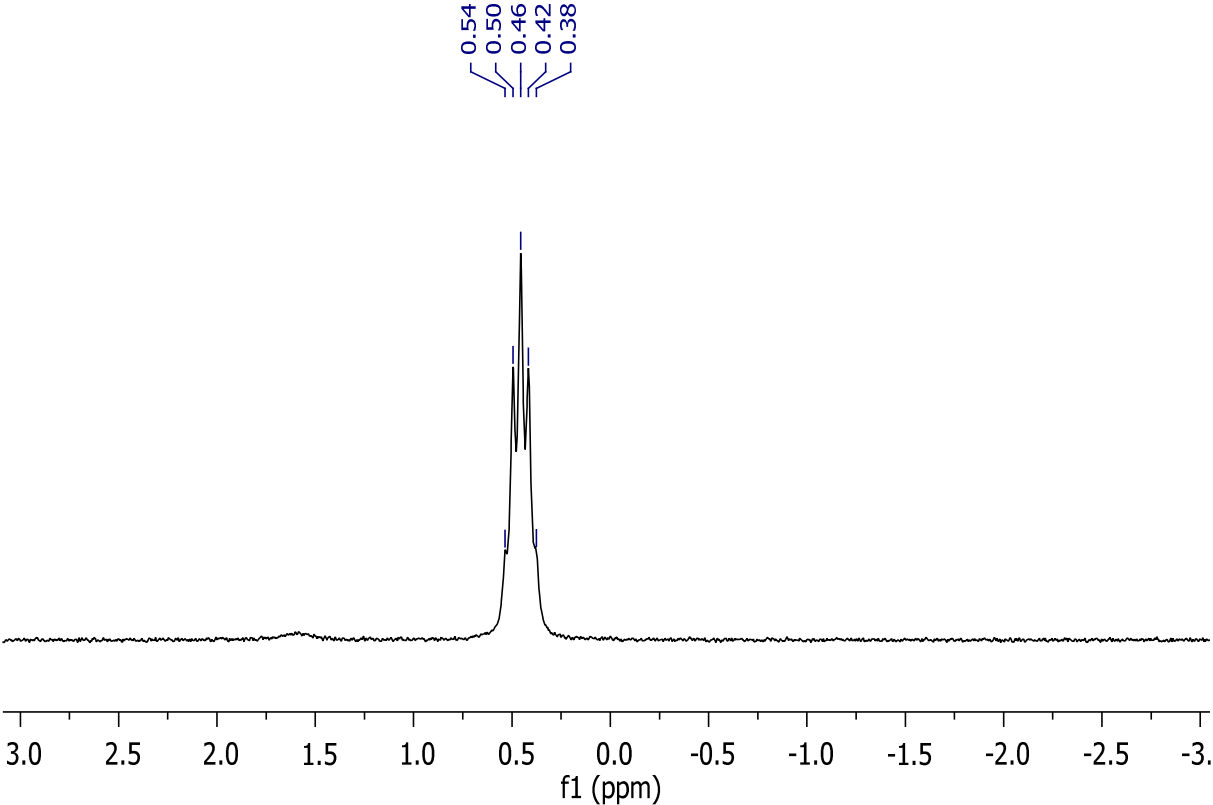
# Anhang



## 8.2.1.3 Bis(4-chlorobenzyl)hydrogenphosphat (163c)

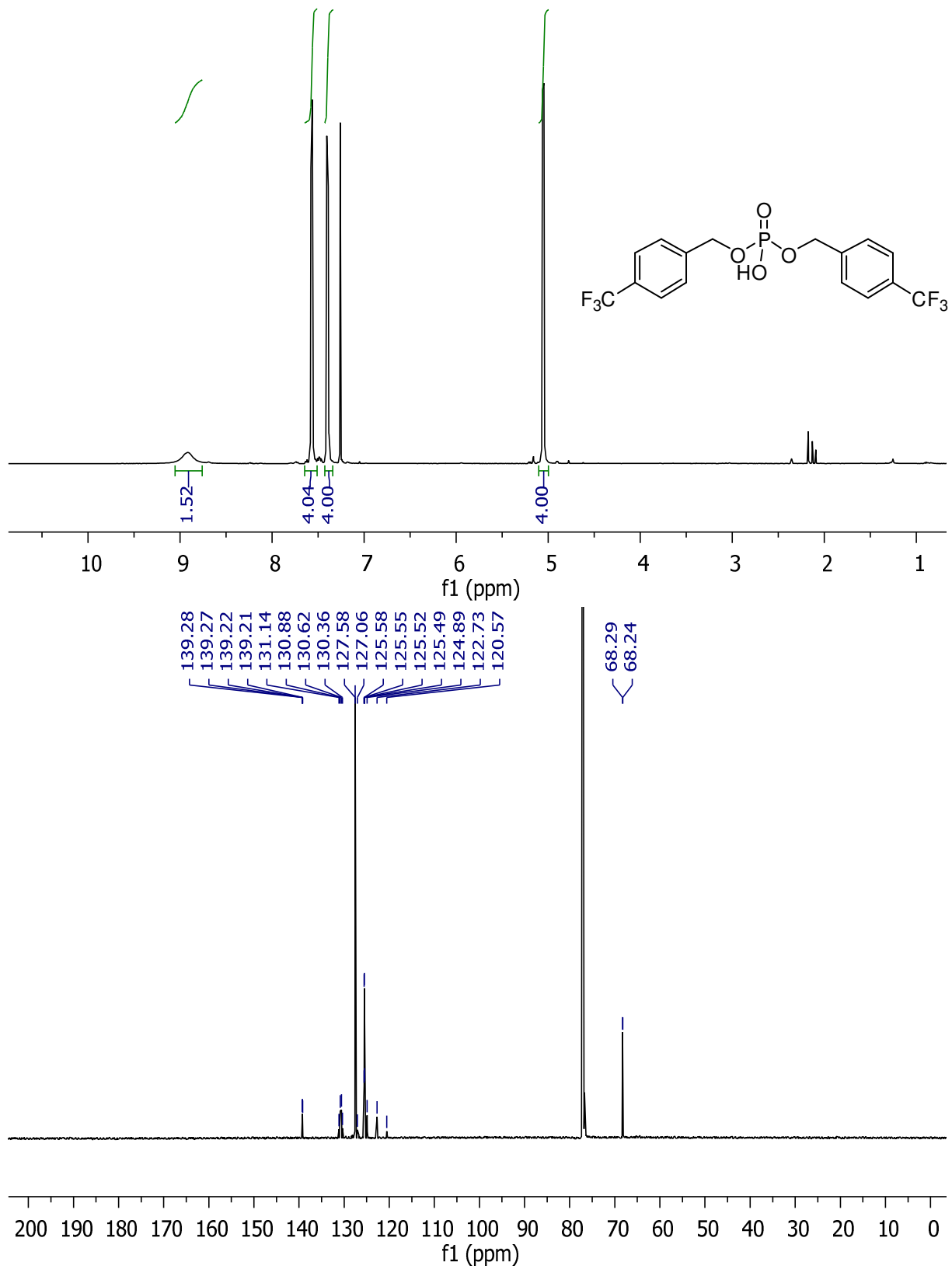


Anhang

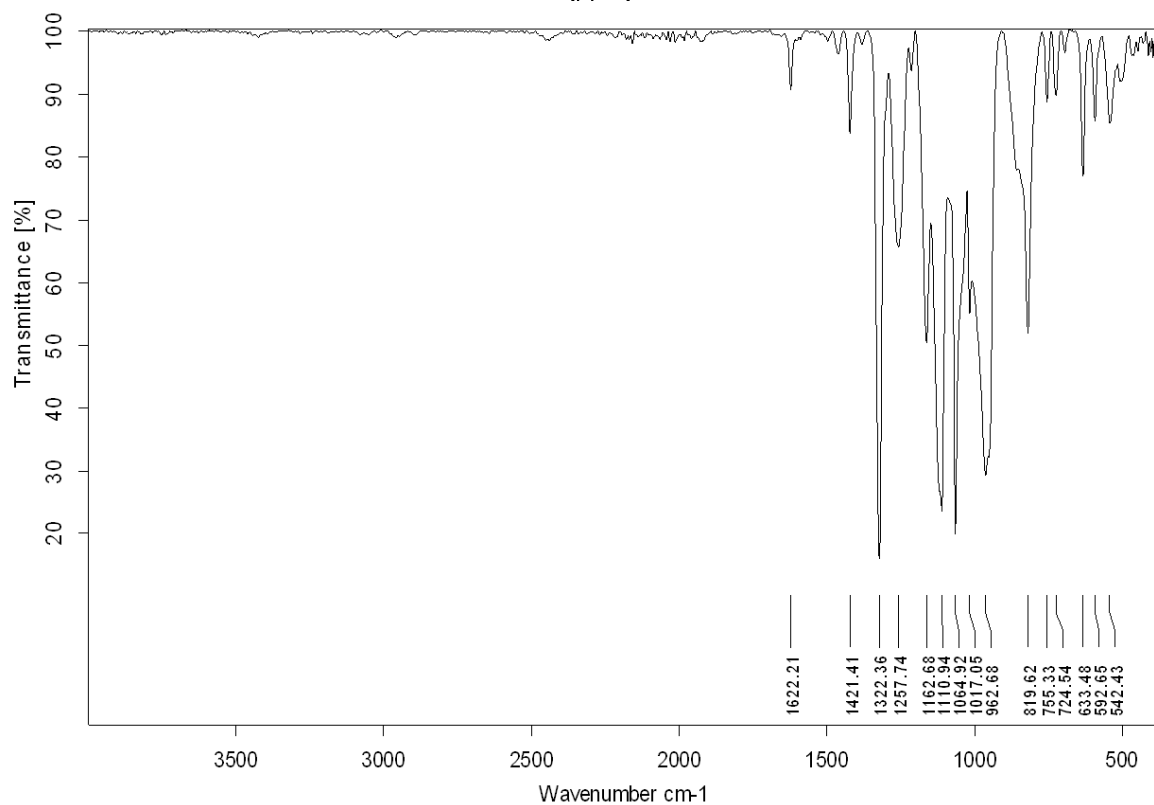
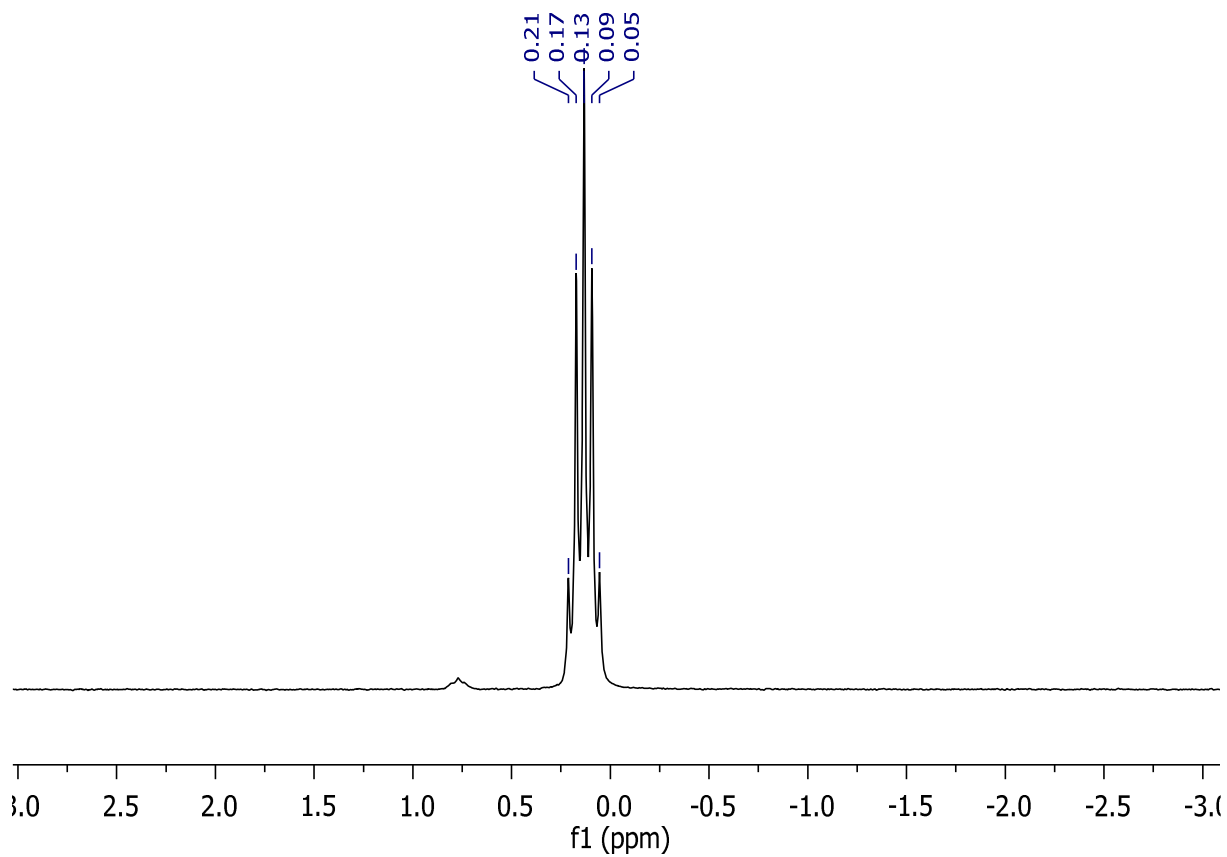


D:\Data\fkraetzsc\FK370-01ap_0	FK370-01ap	11/08/2017
--------------------------------	------------	------------

## 8.2.1.4 Bis(4-(trifluoromethyl)benzyl)hydrogenphosphat(163d)



# Anhang

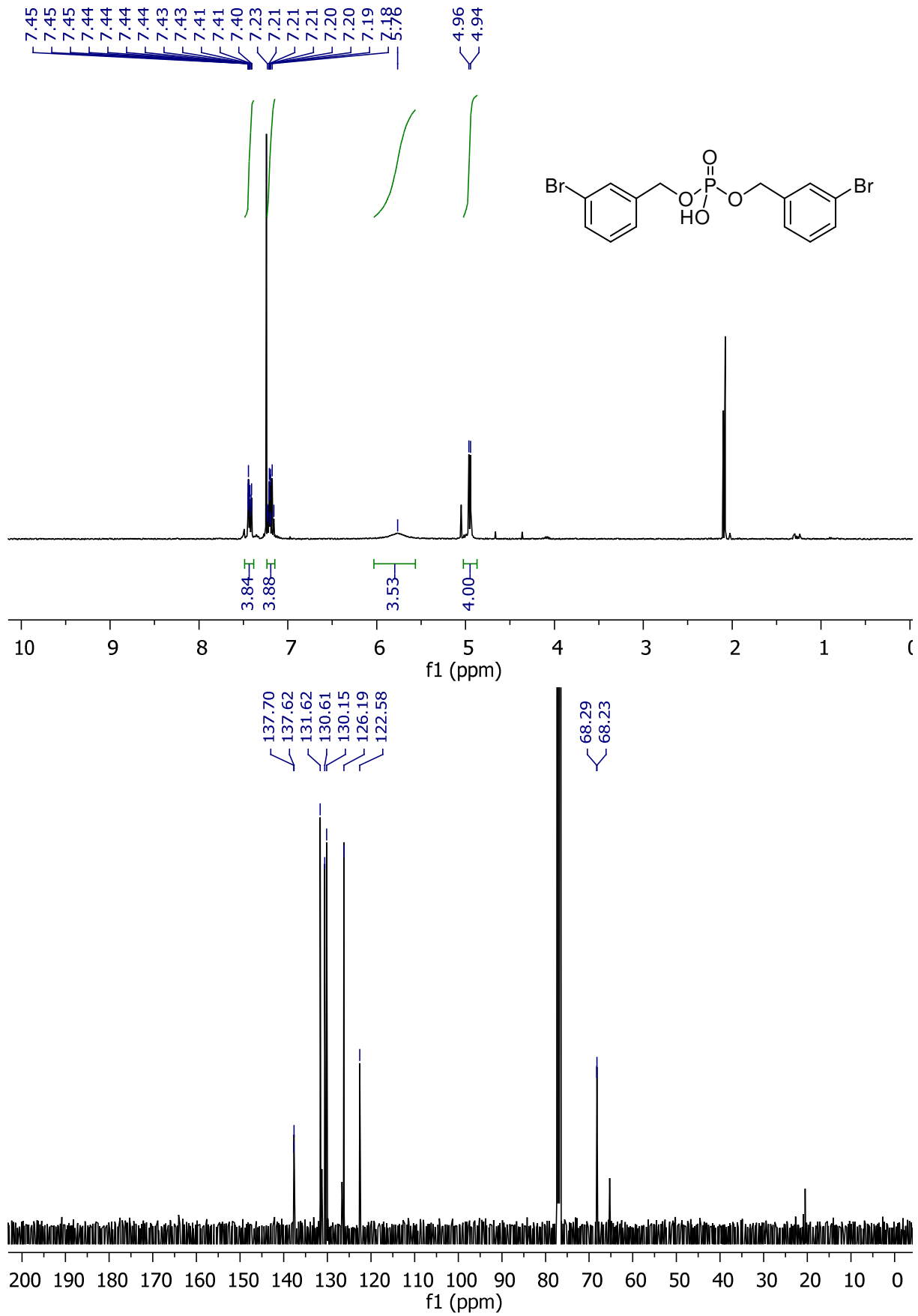


D:\Data\fkraetzsc\FK379-01\_0

FK379-01

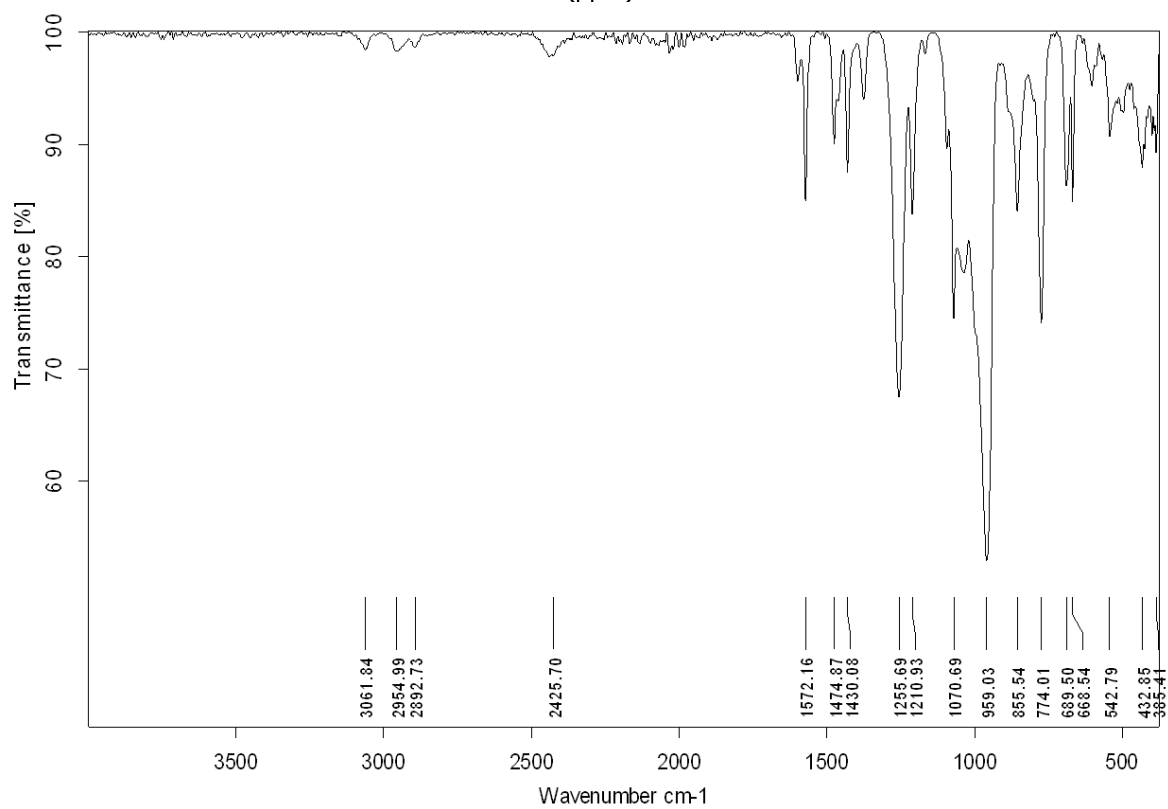
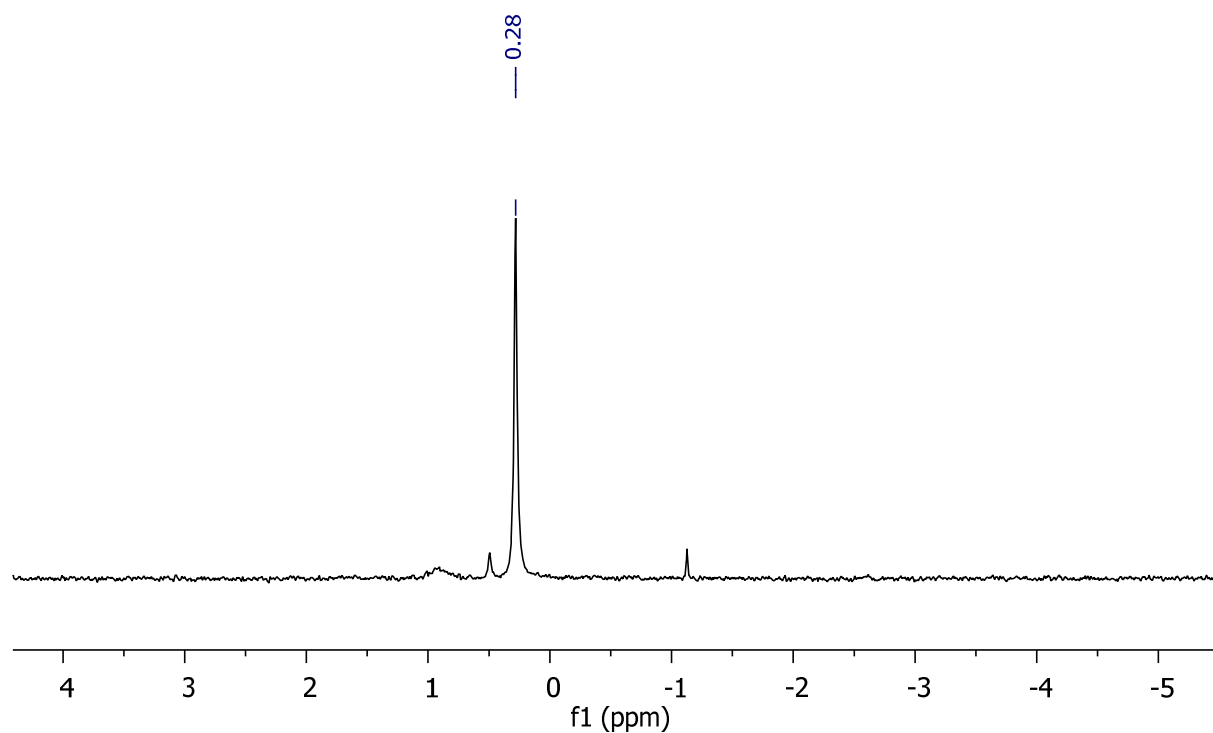
07/09/2017

## 8.2.1.5 Bis(3-bromobenzyl)hydrogenphosphat (163e)





# Anhang

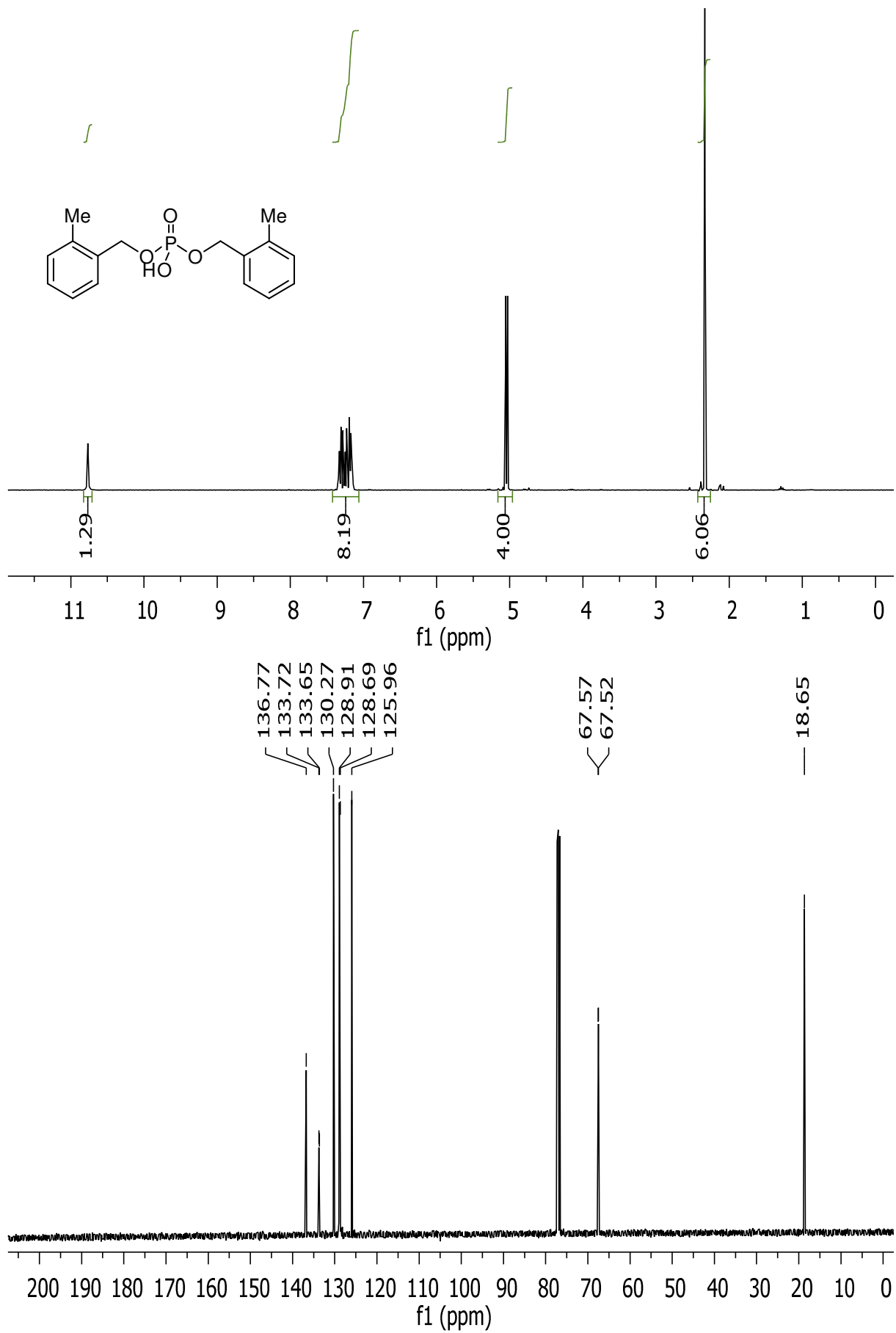


D:\Data\fkraetzsc\FK373-01\_0

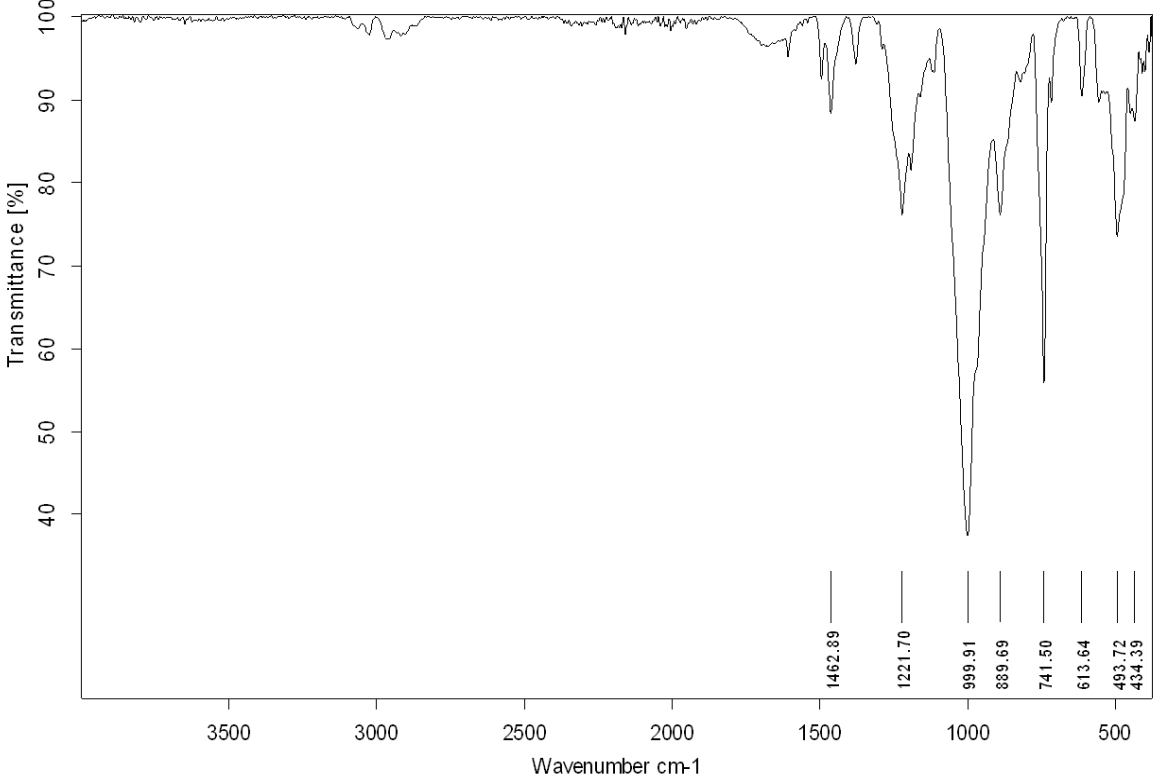
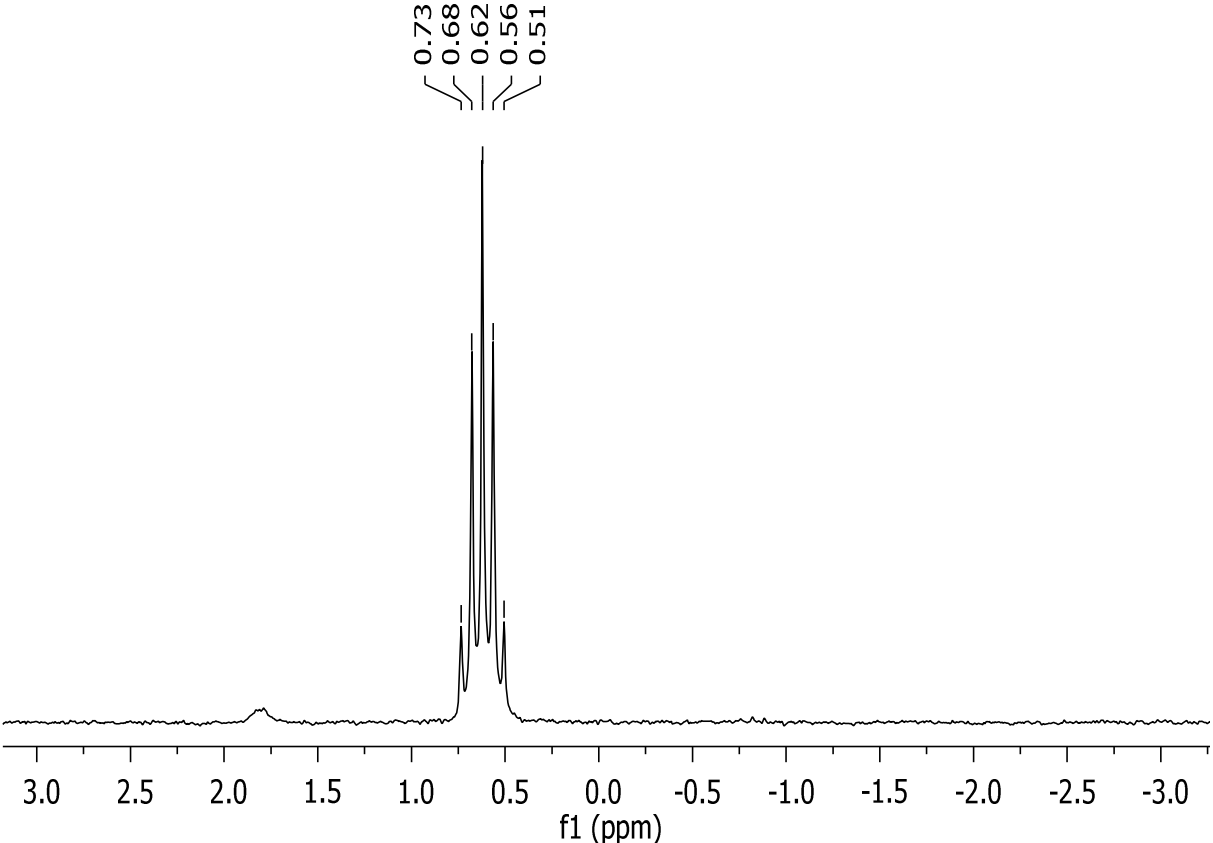
FK373-01

29/08/2017

## 8.2.1.6 Bis(2-methylbenzyl)hydrogenphosphat (163f)

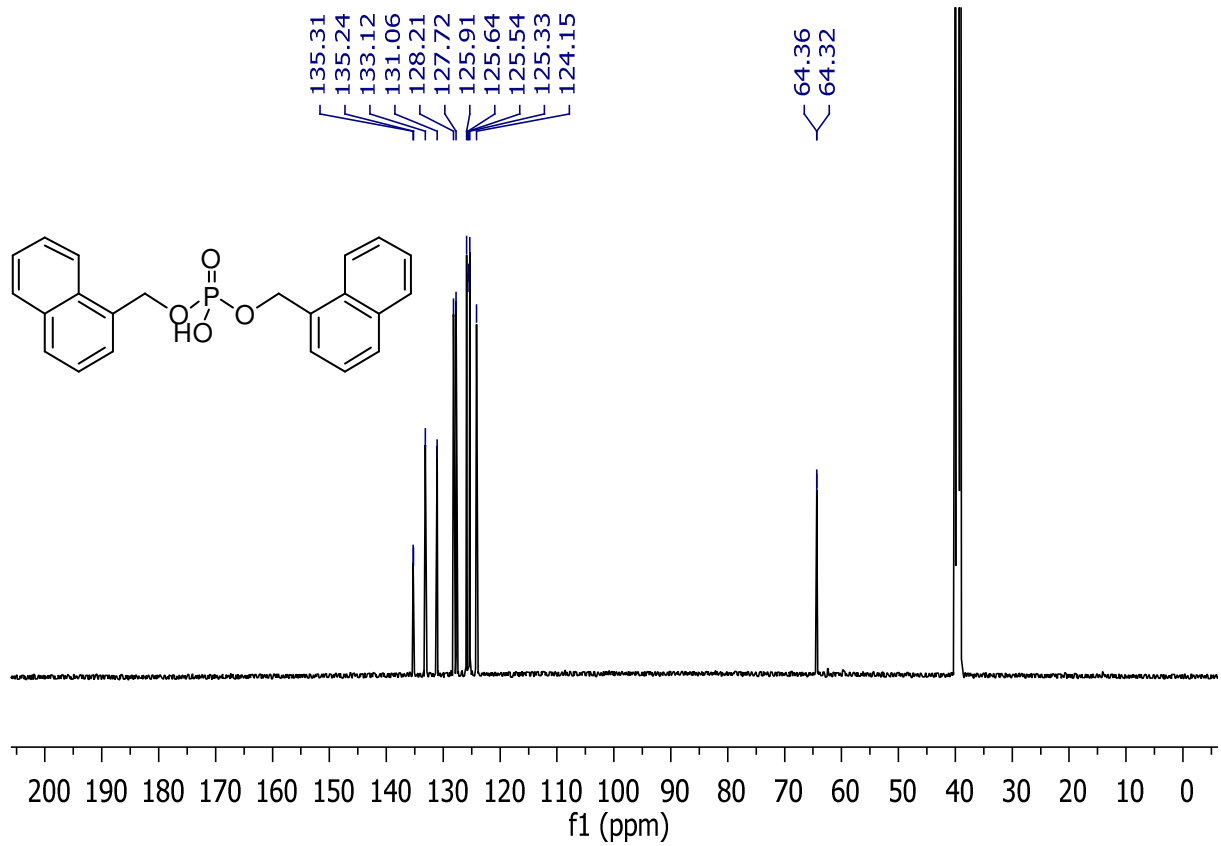
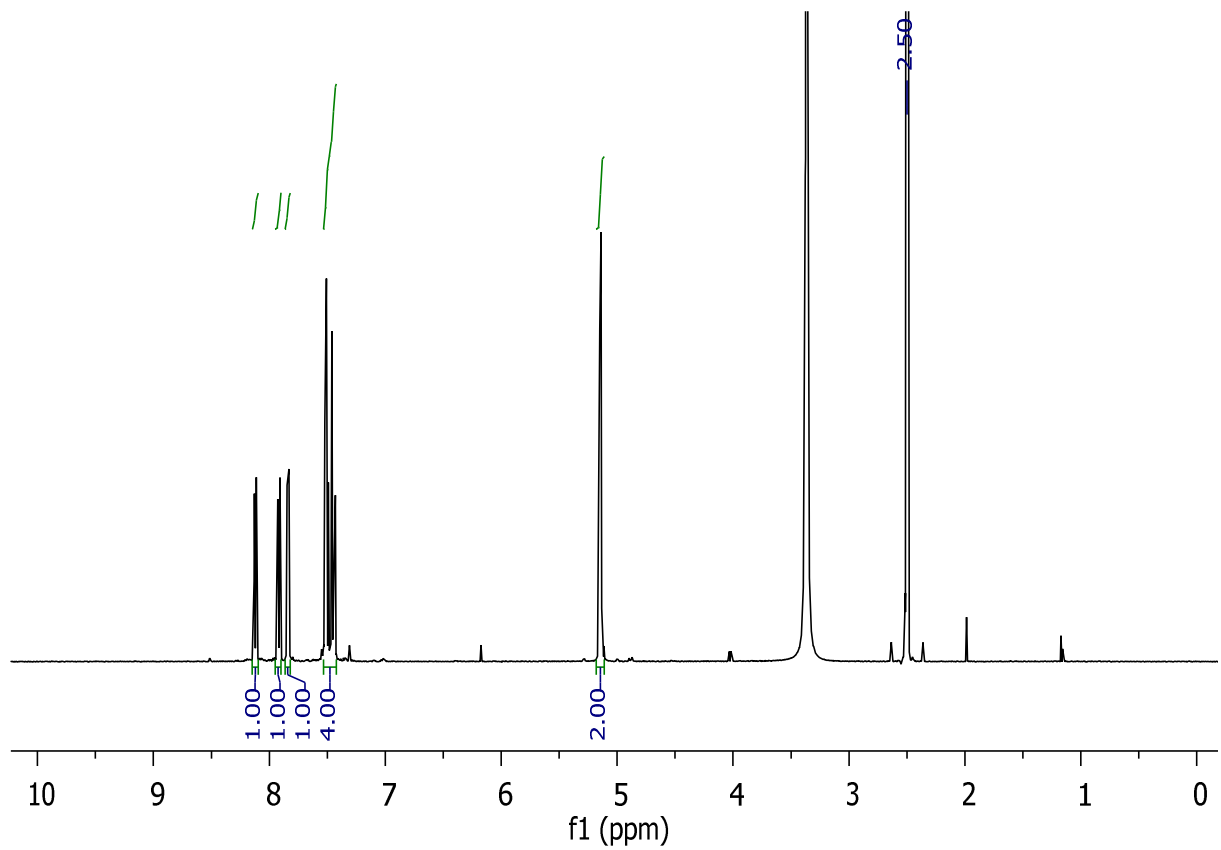


Anhang

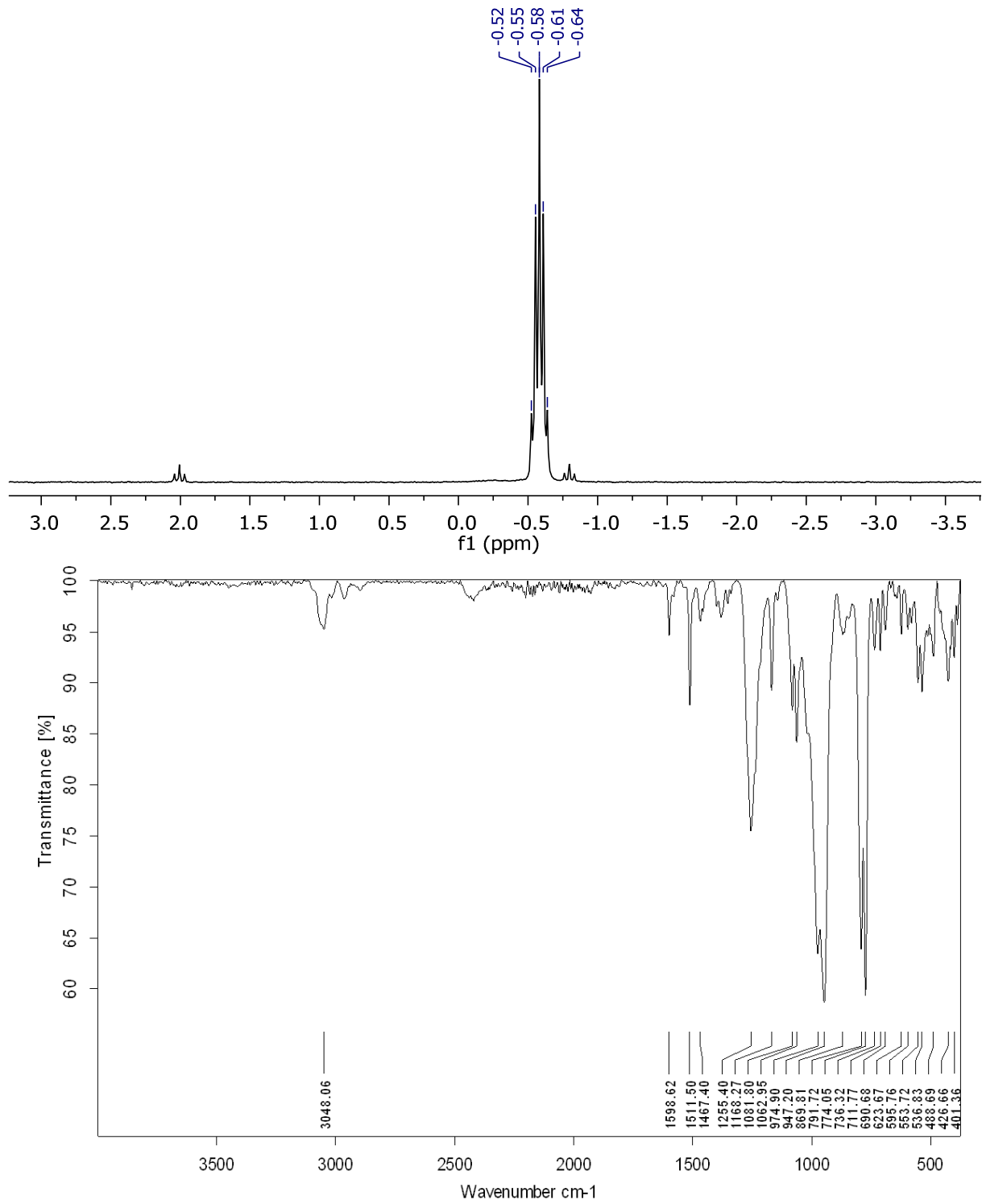


D:\Data\kraetzsc\FK378-01ox_0	FK378-01ox	20/09/2017
-------------------------------	------------	------------

## 8.2.1.7 Bis(naphthalin-1-ylmethyl)hydrogenphosphat (163g)



# Anhang

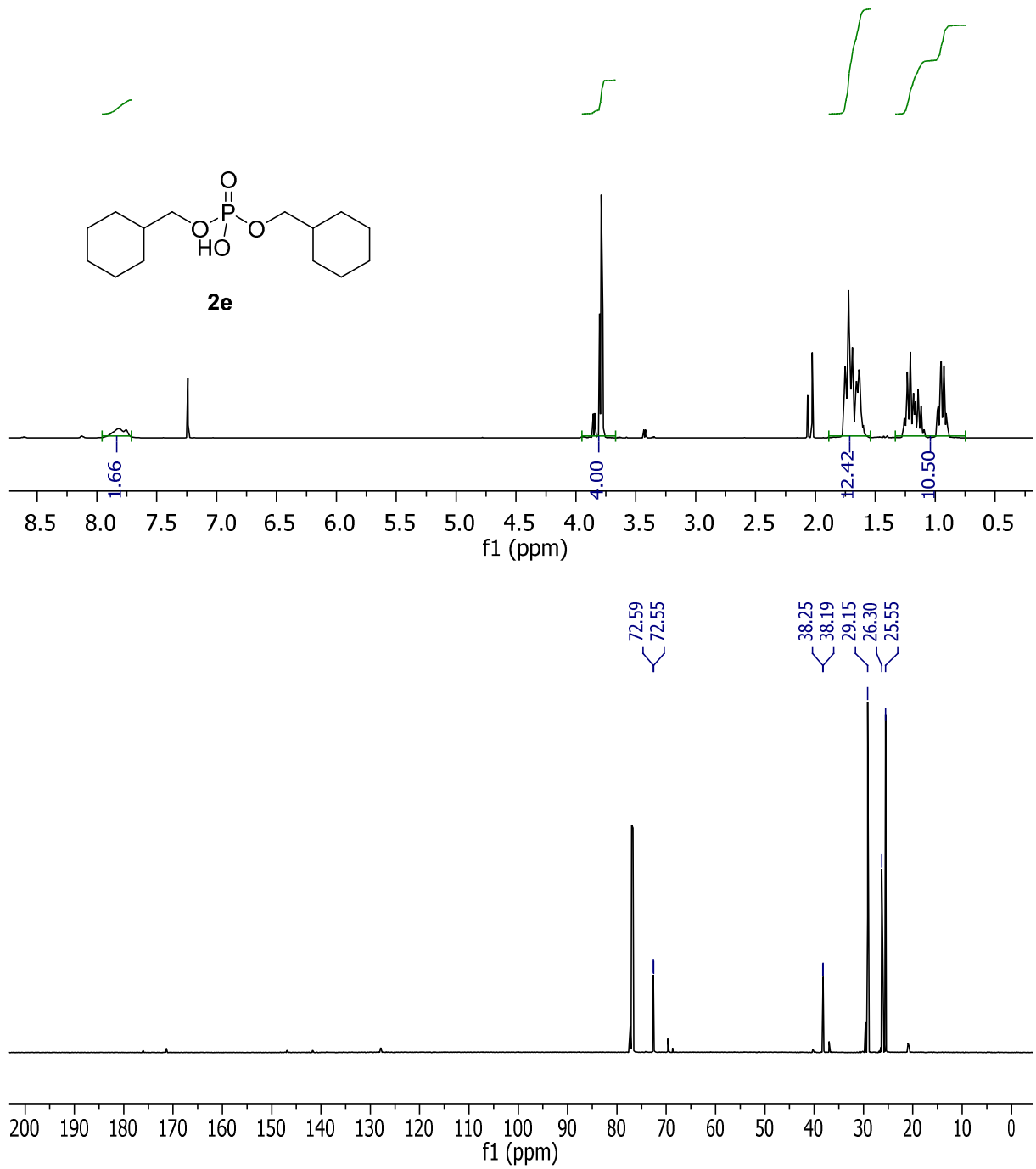


D:\Data\kraetzsc\FK376-01\_0

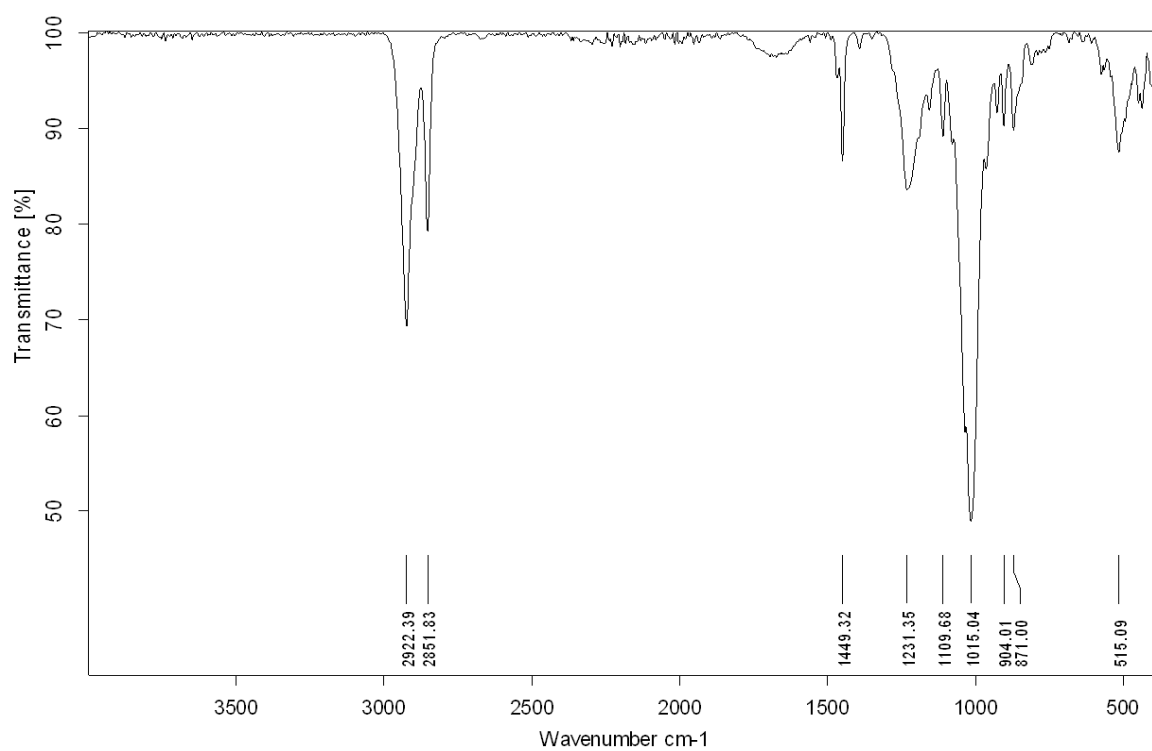
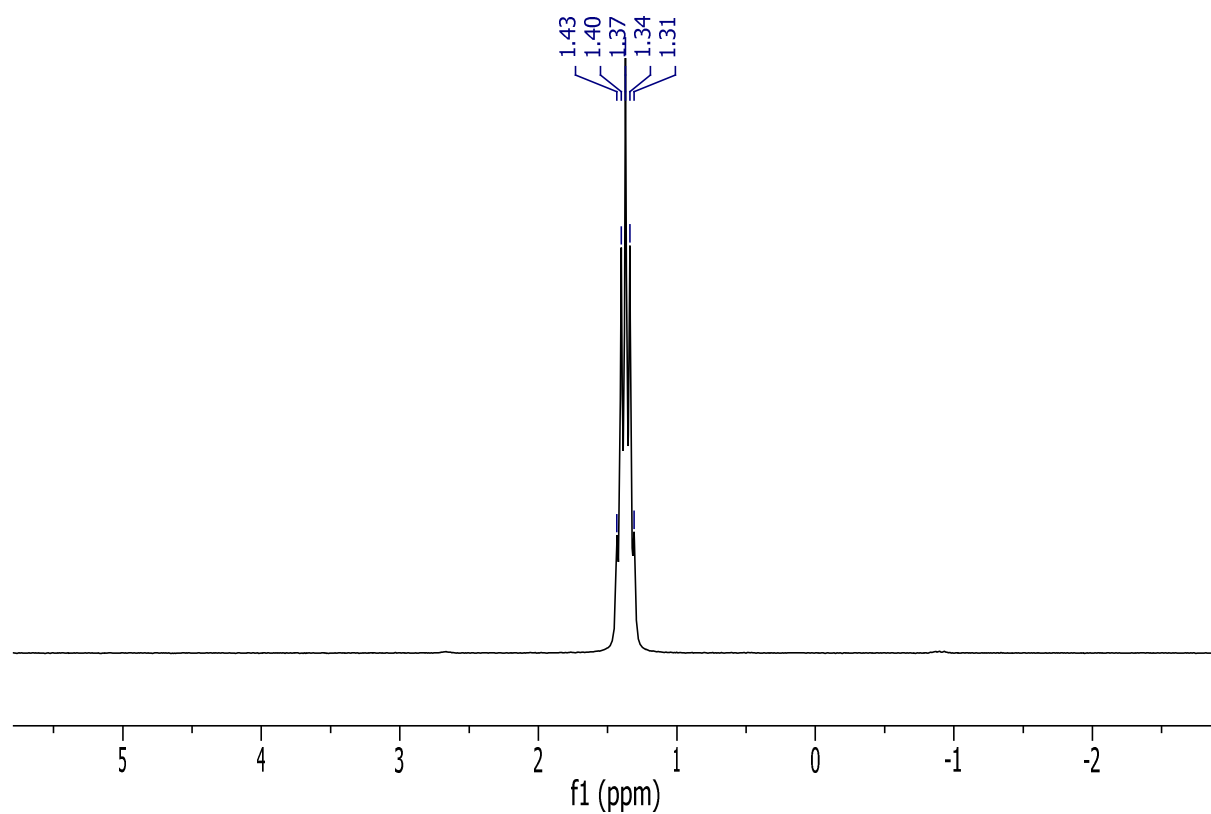
FK376-01

05/09/2017

## 8.2.1.8 Bis(cyclohexylmethyl)hydrogenphosphat (163h)



# Anhang

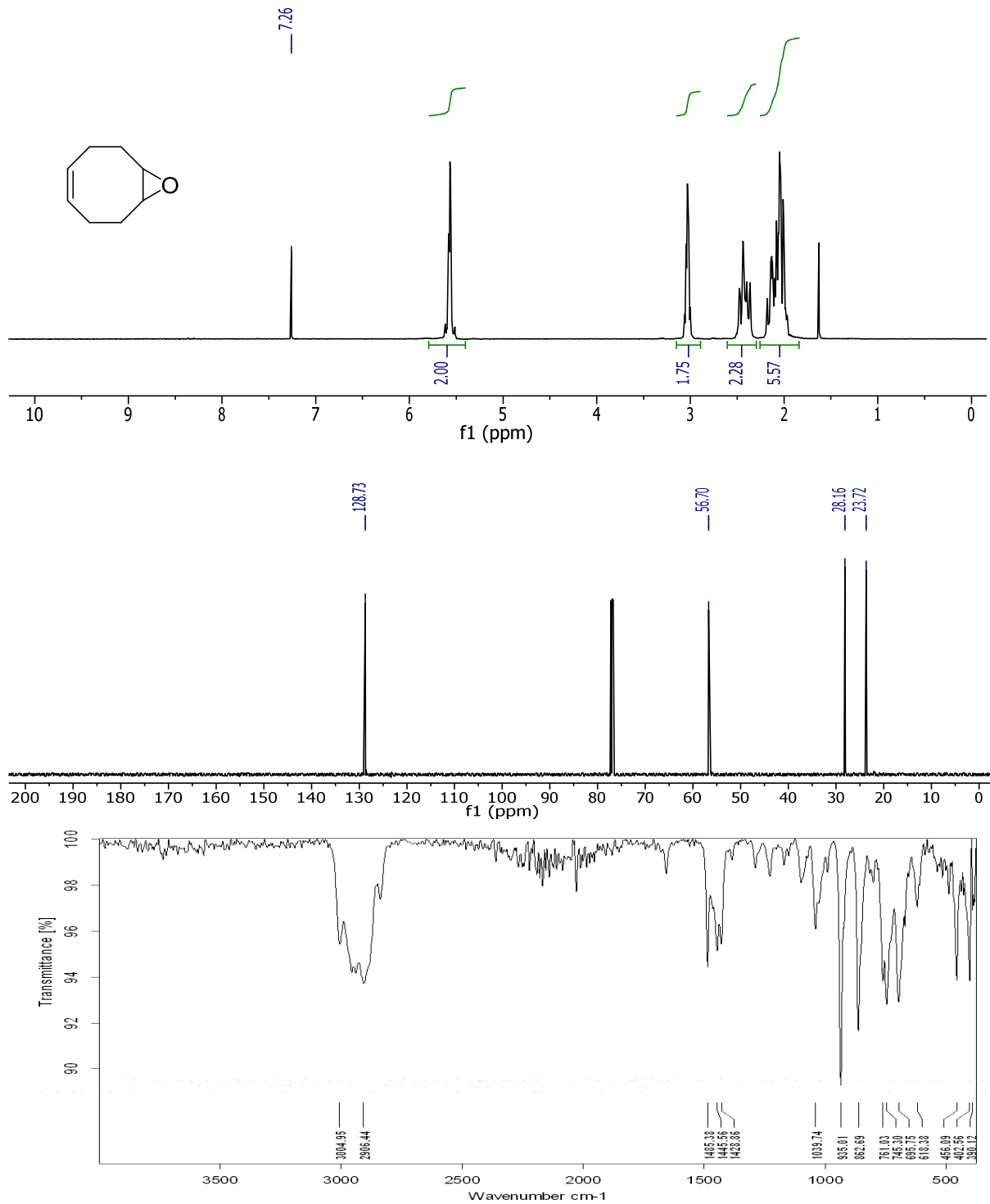


D:\Data\kraetzsc\FK380-01ox\_0 FK380-01ox

20/09/2017

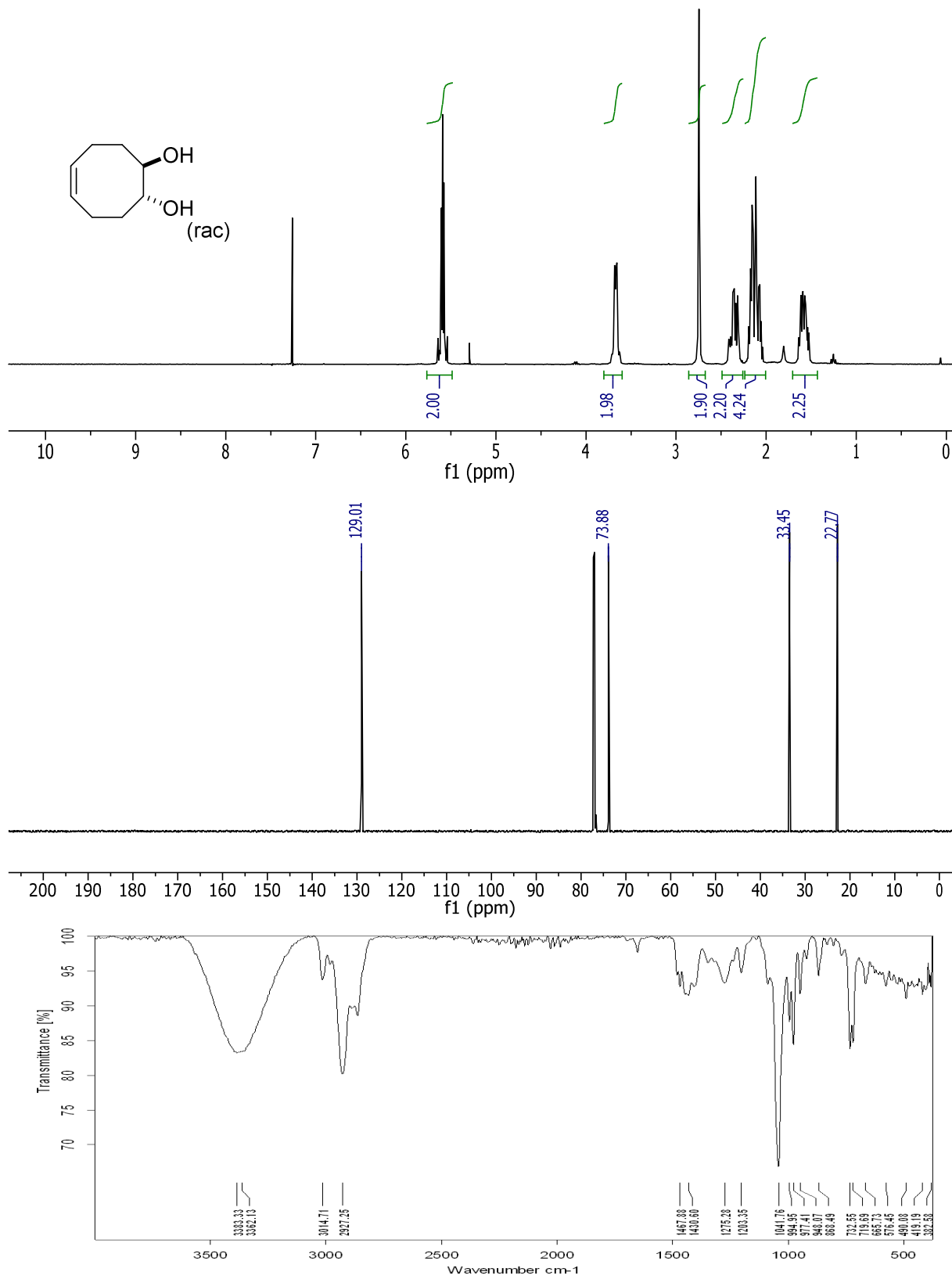
## 8.2.2 Alken-Substrate

### 8.2.2.1 (Z)-9-Oxabicyclo[6.1.0]non-4-ene (Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.)

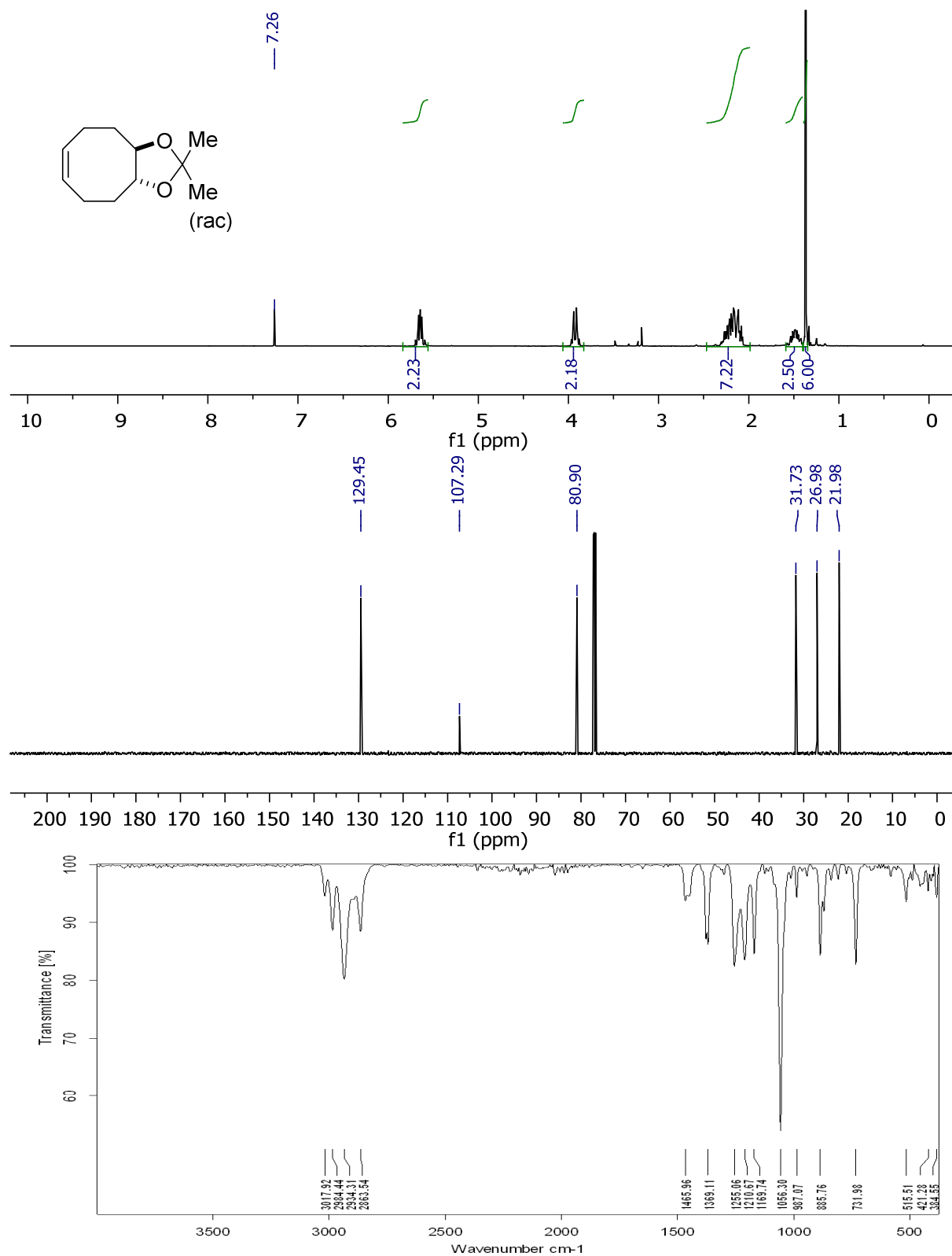




8.2.2.2 (*anti,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diol ((+/-)-)



### 8.2.2.3 (*anti,Z*)-2,2-Dimethyl-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]dioxolon (165a)

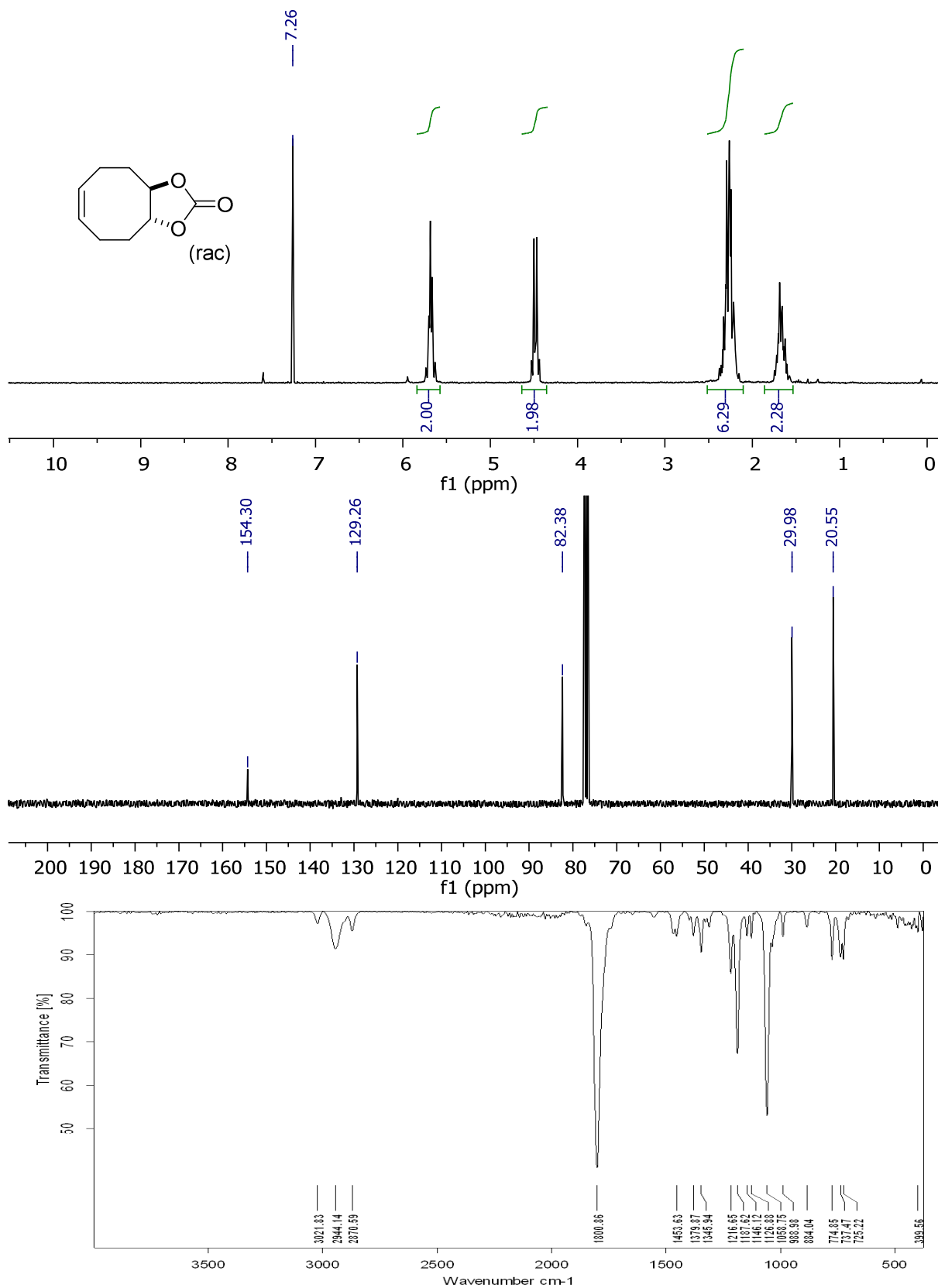


D:\Data\fkraetzsc\FK296-01\_0

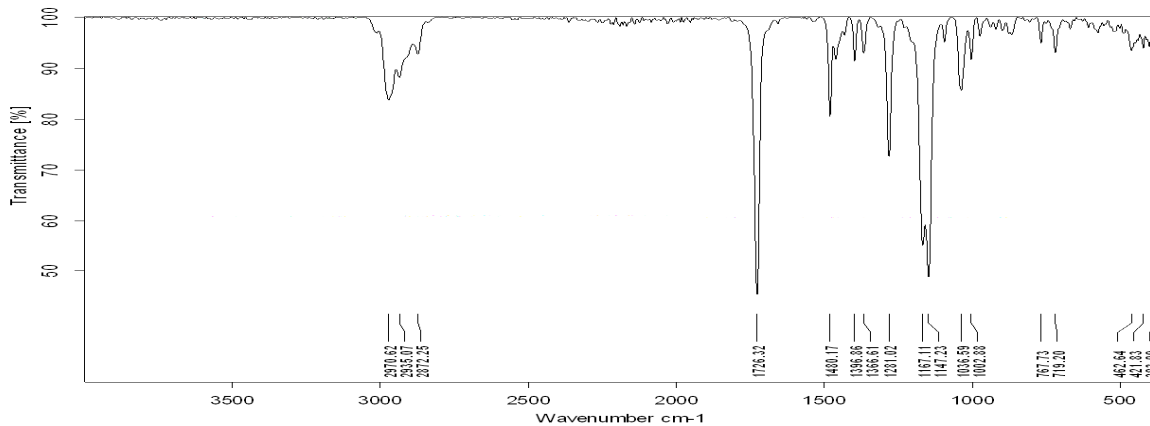
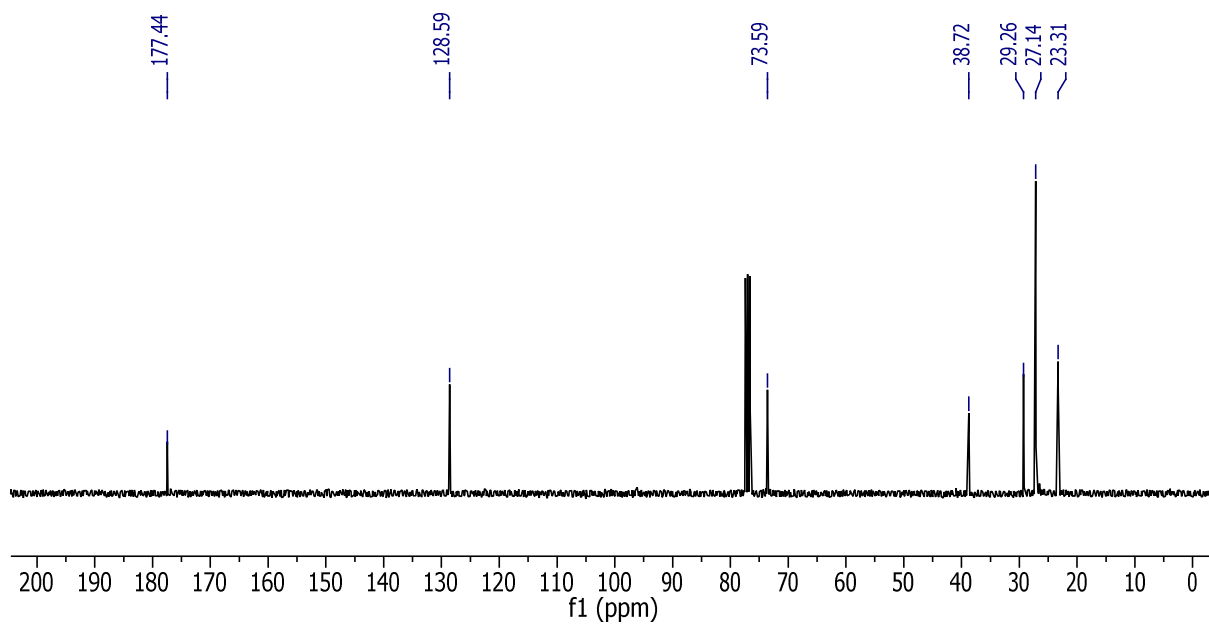
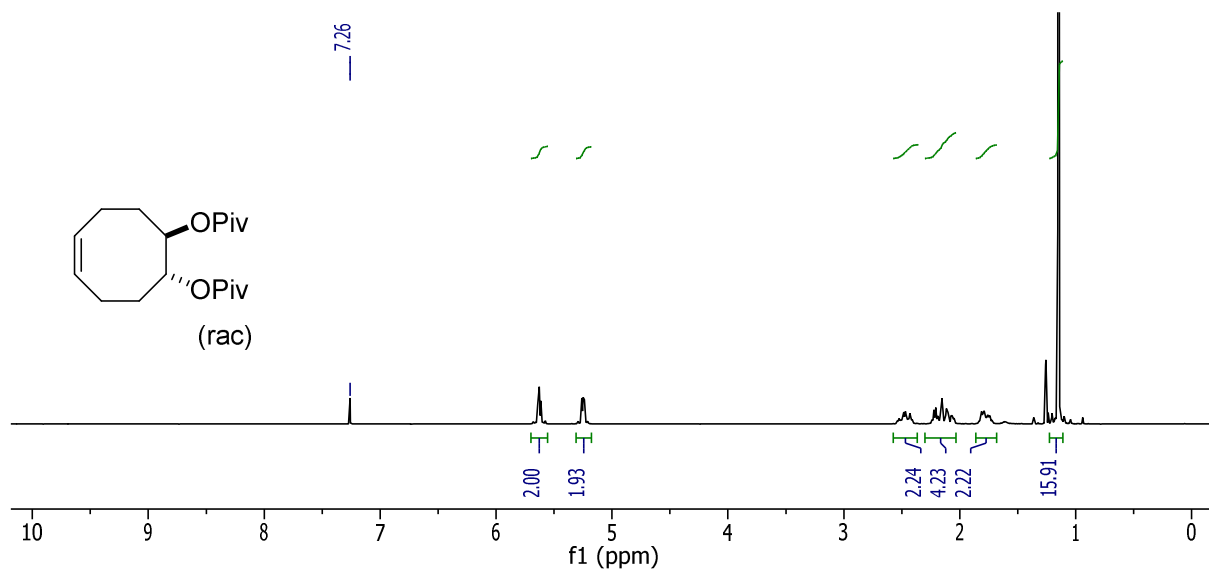
FK296-01

15/12/2016

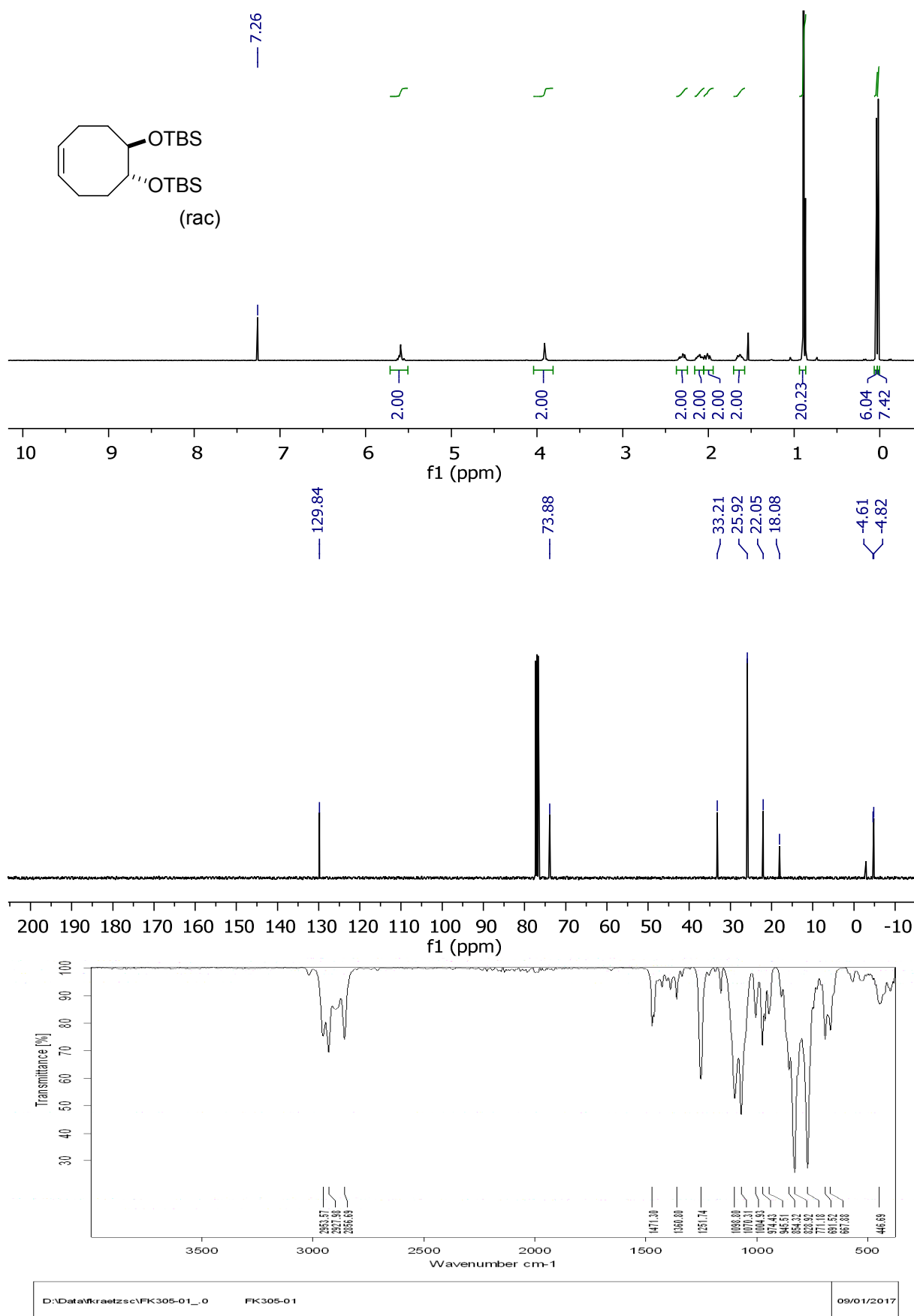
8.2.2.4 (*anti,Z*)-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]dioxol-2-on (165b)

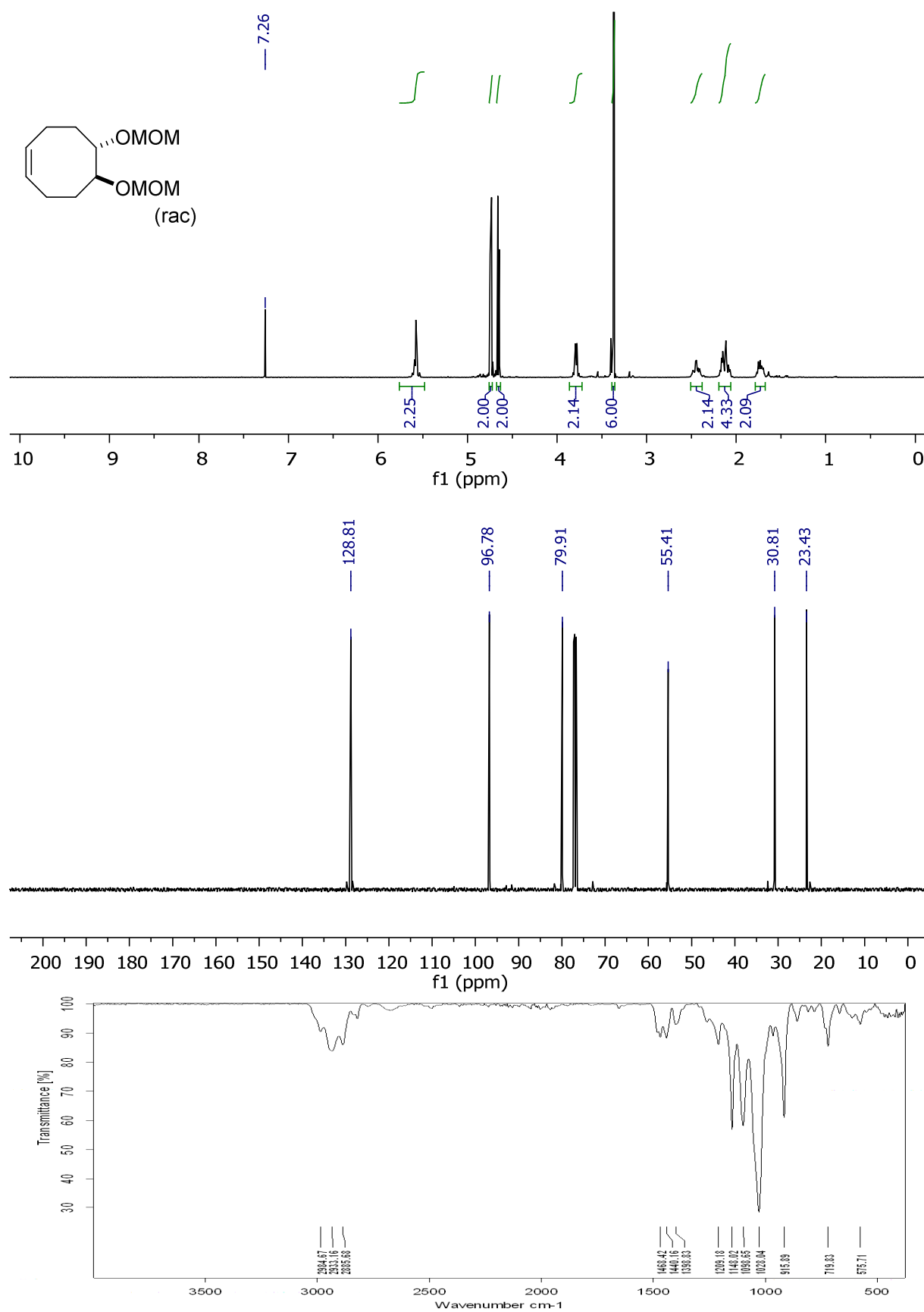


8.2.2.5 (*anti,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diyl bis(2,2-dimethylpropansäureester)  
(165c)

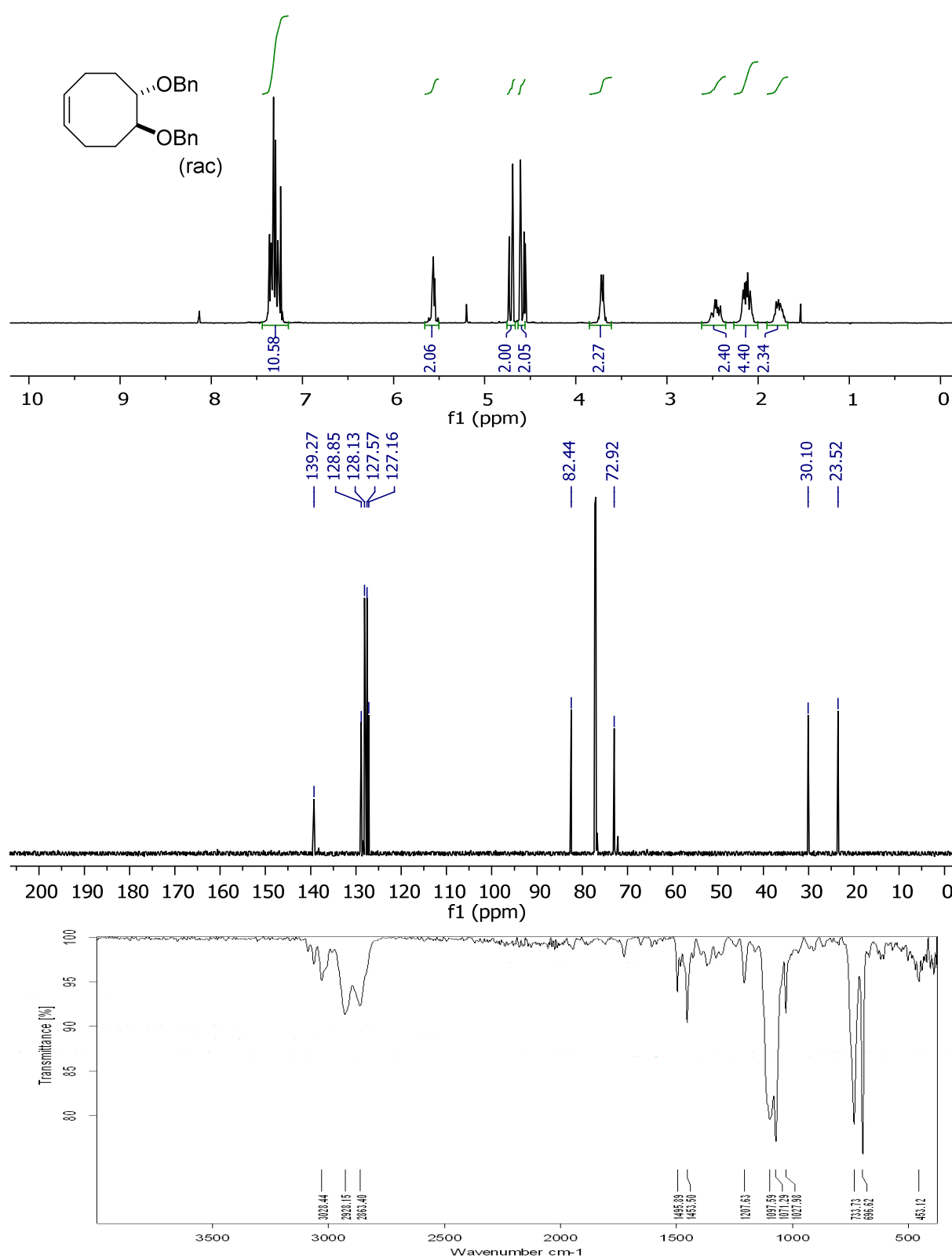


8.2.2.6 (*anti,Z*)-5,6-Bis((*tert*-butyldimethylsilyl)oxy)cyclooct-1-en (165d)

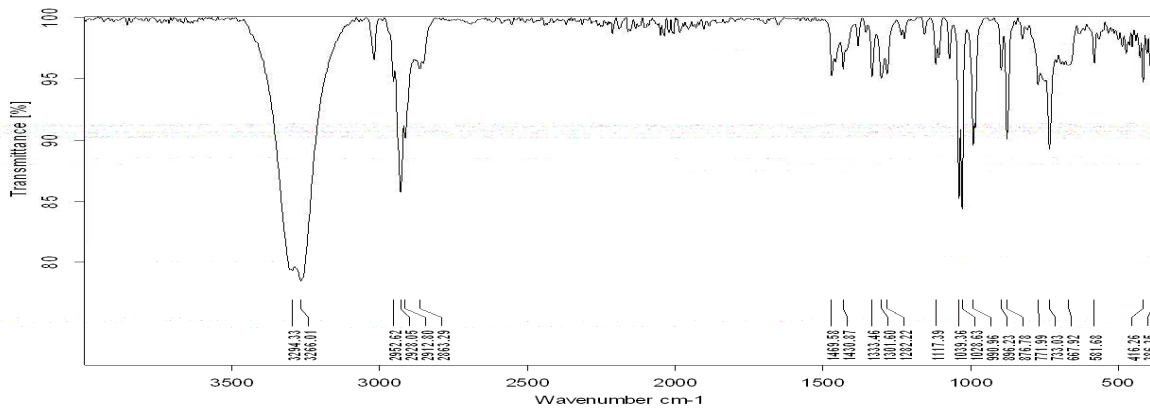
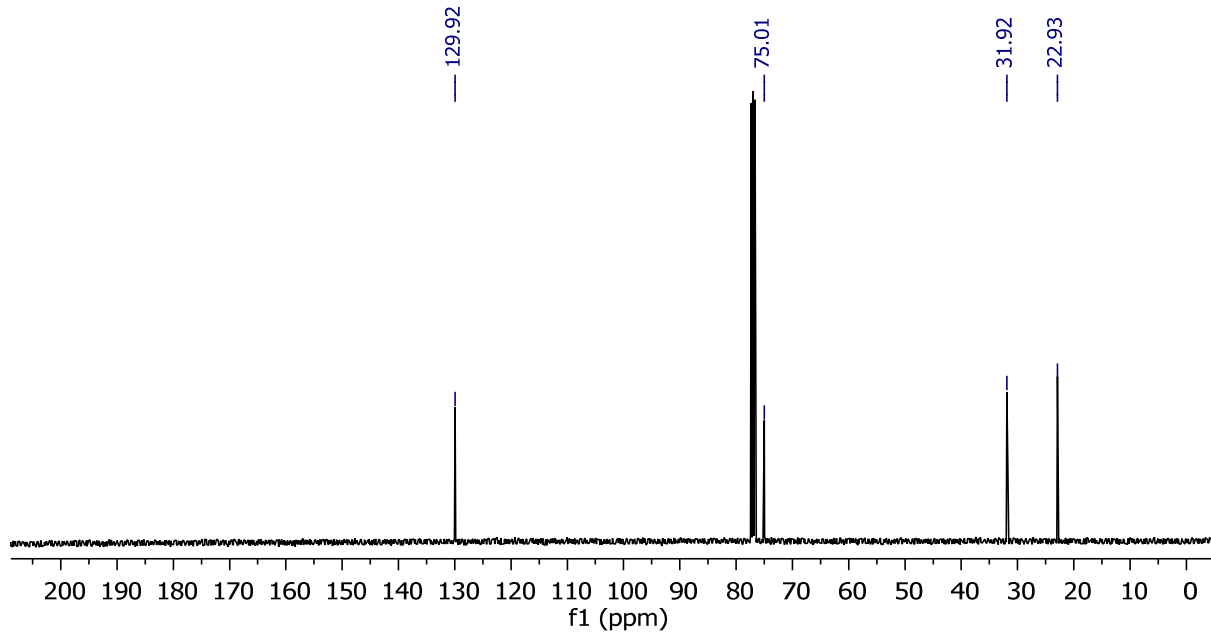
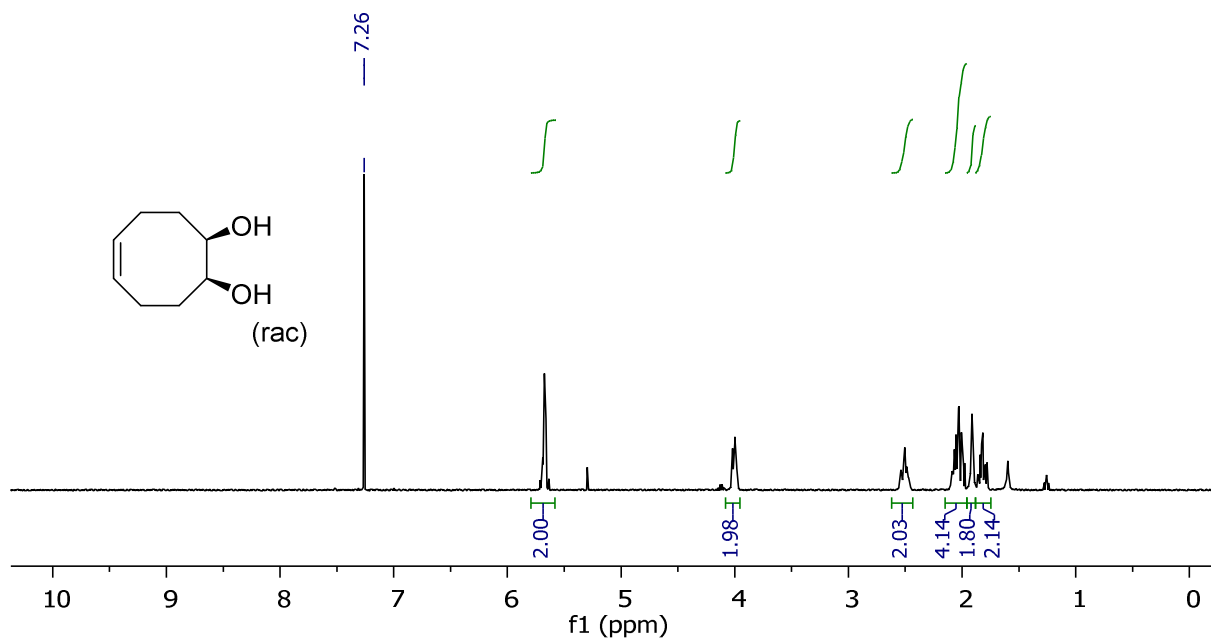


8.2.2.7 (*anti,Z*)-5,6-Bis(methoxymethoxy)cyclooct-1-en (165e)

8.2.2.8 (*anti,Z*)-5,6-Bis(benzyloxy)cyclooct-1-en (165f)

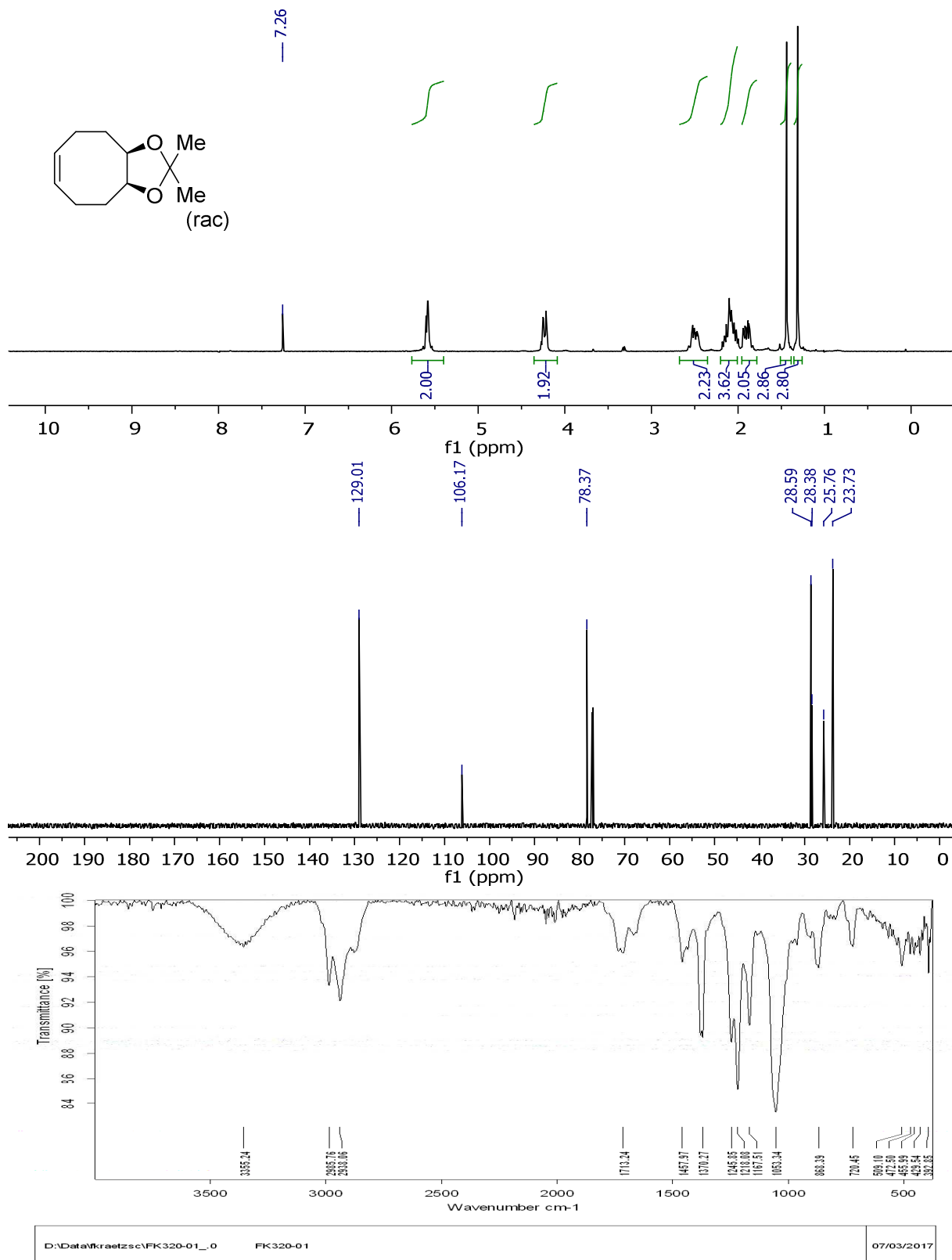


8.2.2.9 (*syn,Z*)-Cyclooct-5-ene-1,2-diol (173)

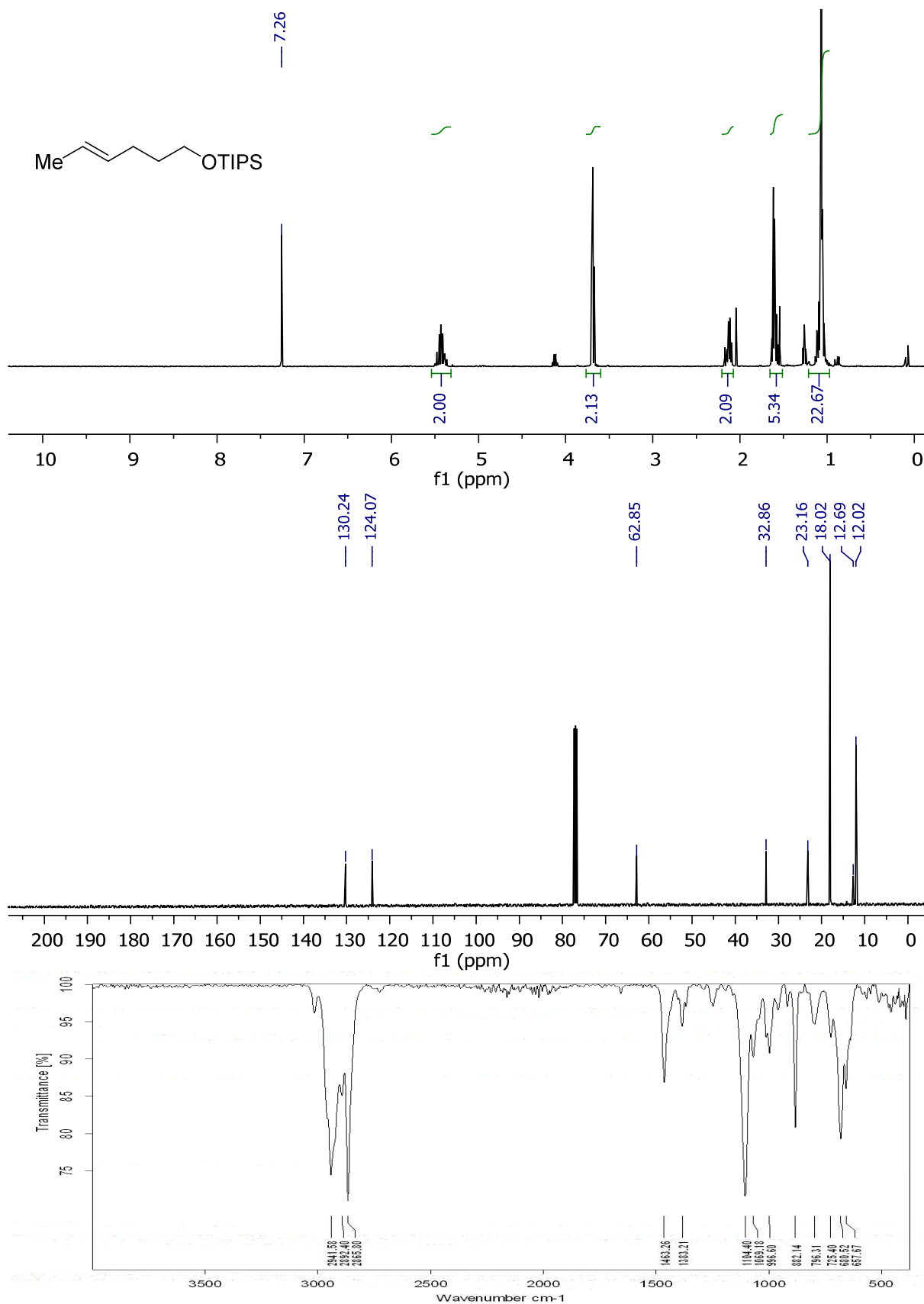




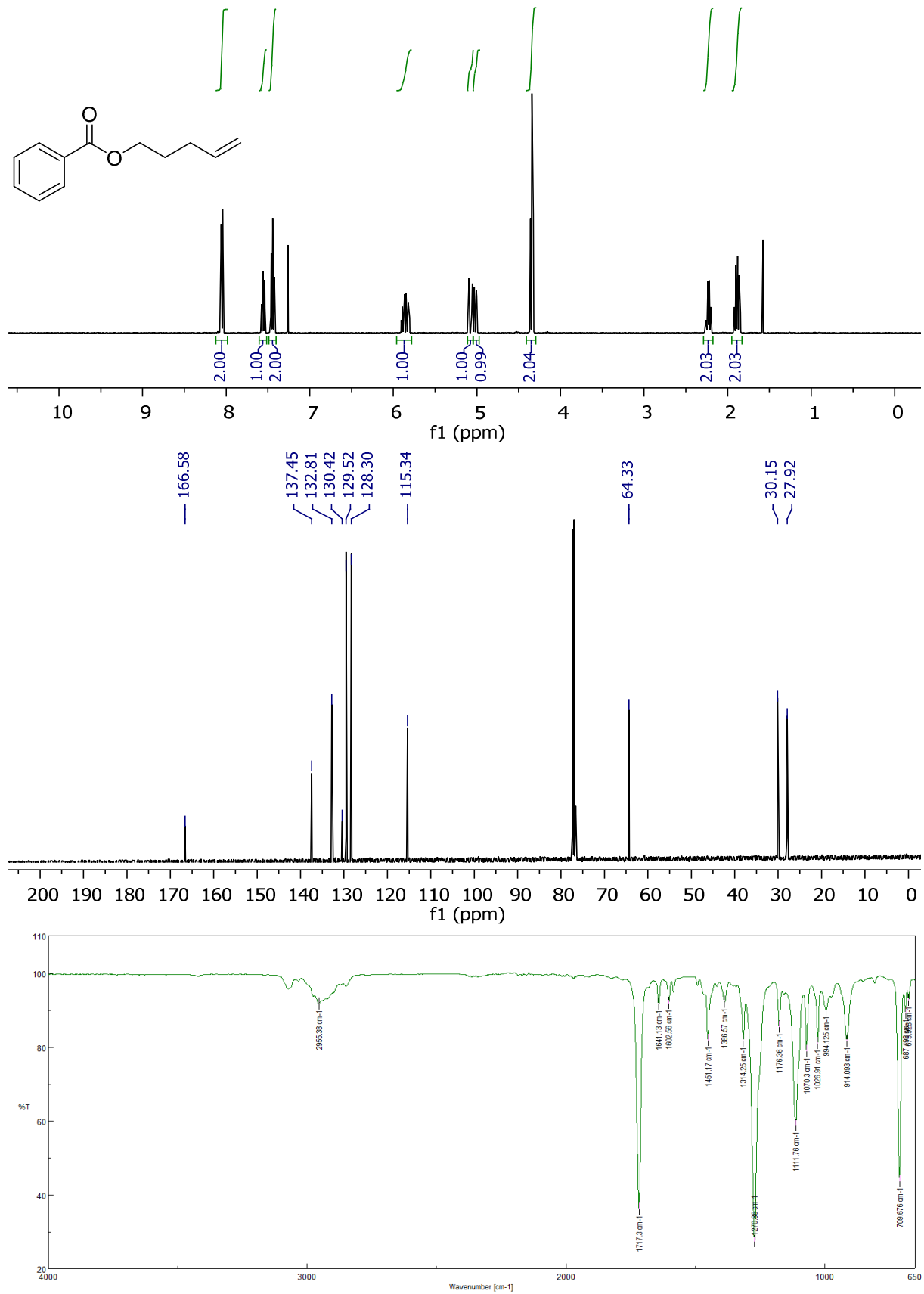
8.2.2.10 (syn,Z)-2,2-Dimethyl-3a,4,5,8,9,9a-hexahydrocycloocta[d][1,3]-dioxol (165g)



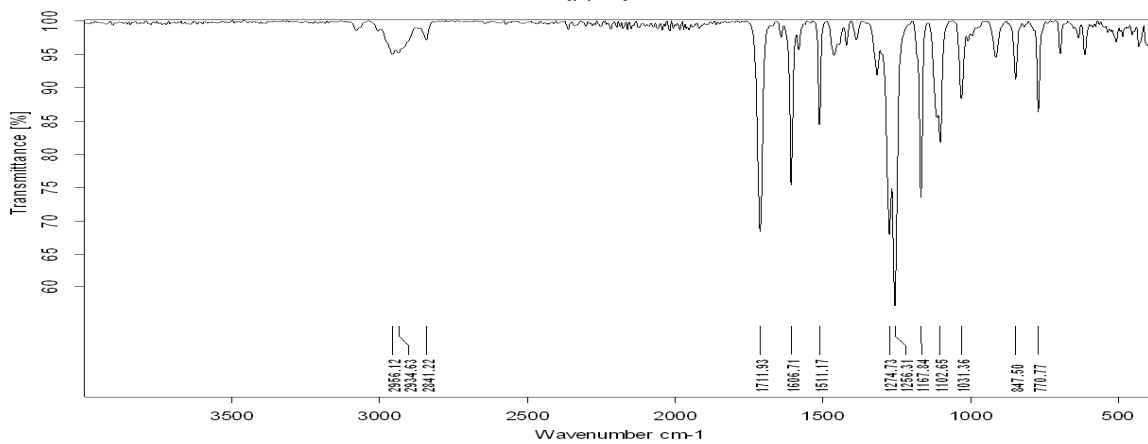
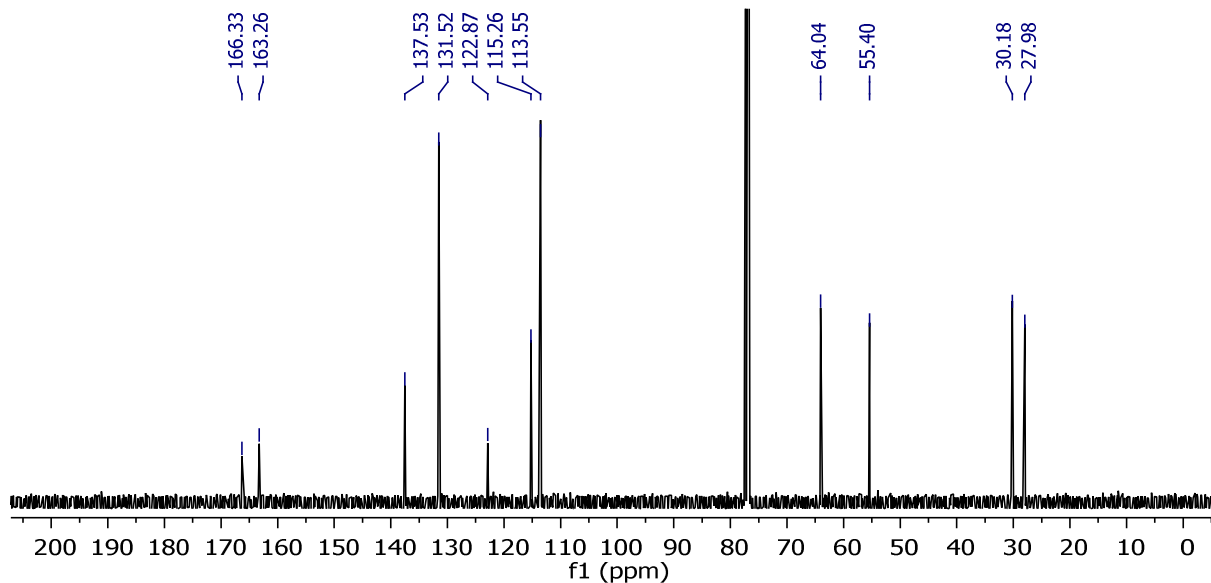
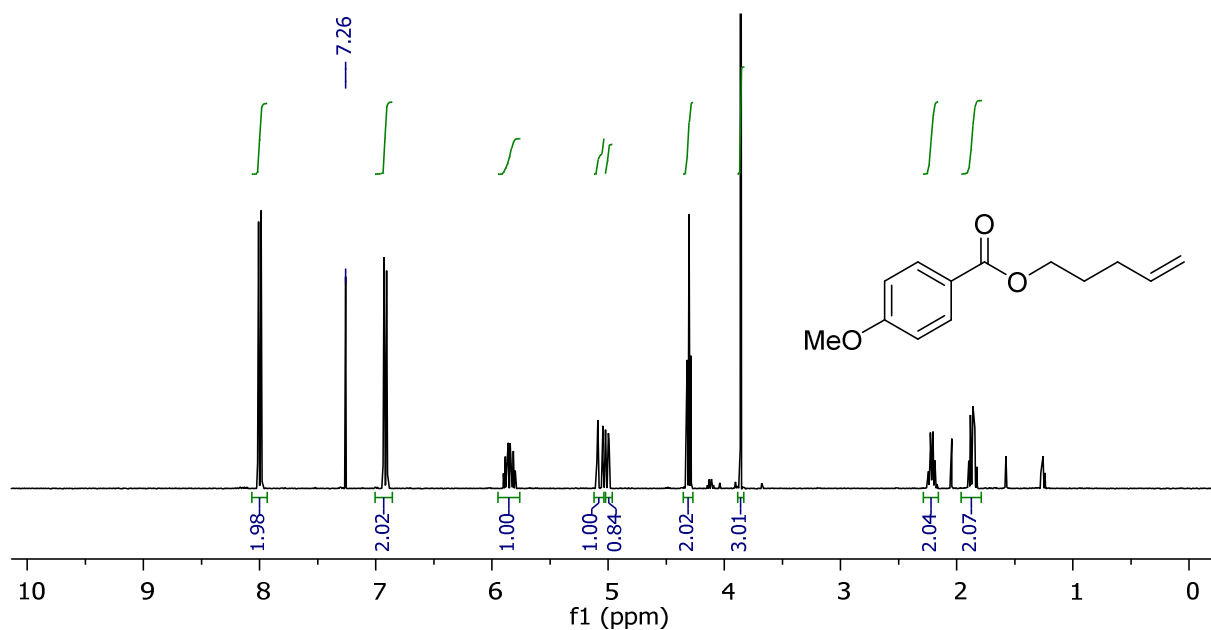
8.2.2.11 (E)-(Hex-4-en-1-yloxy)triisopropylsilan (165h)



8.2.2.12 Pent-4-enbenzoesäureester (165i)

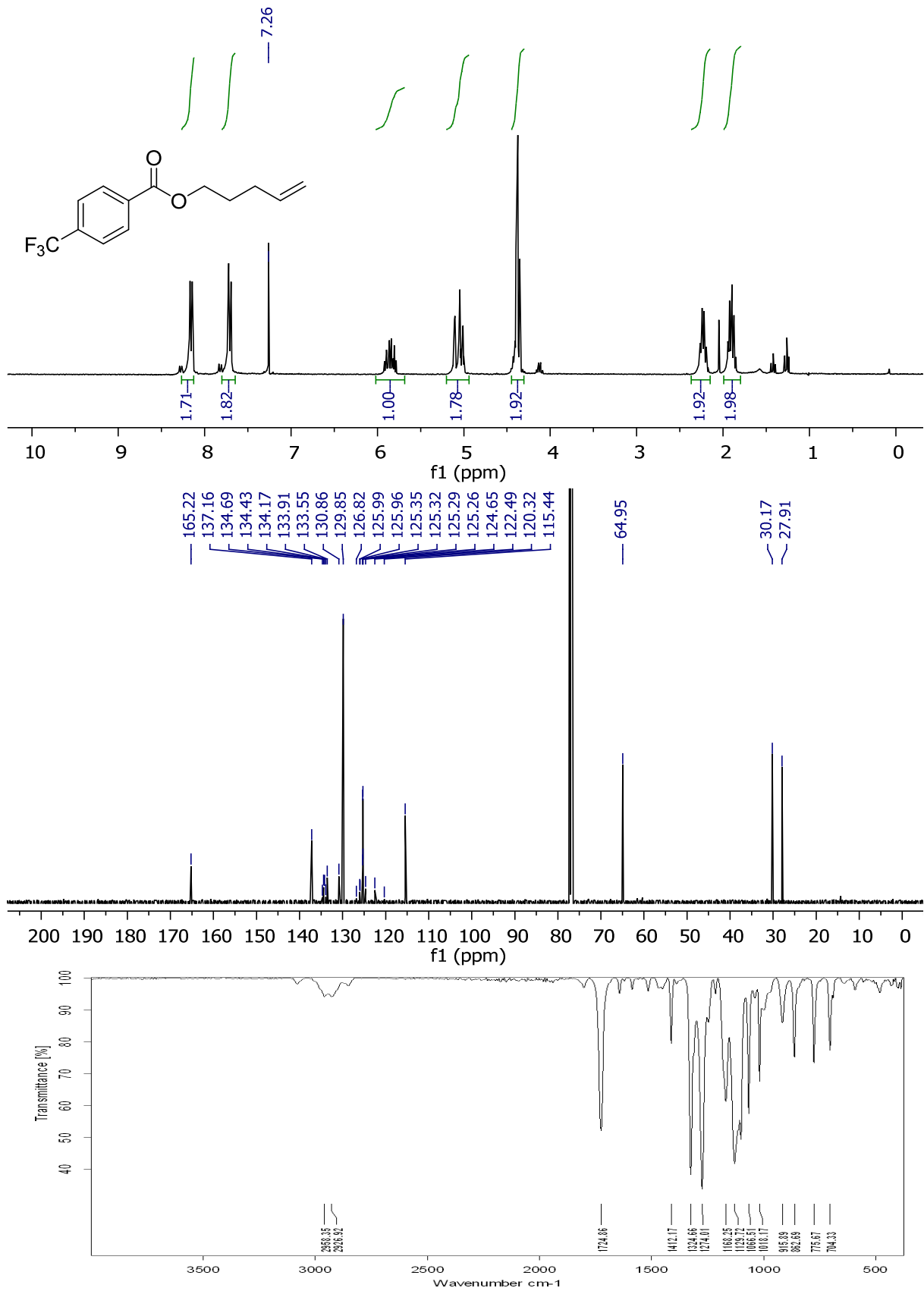


8.2.2.13 Pent-4-en-1-yl 4-methoxybenzoatesäureester (165j)

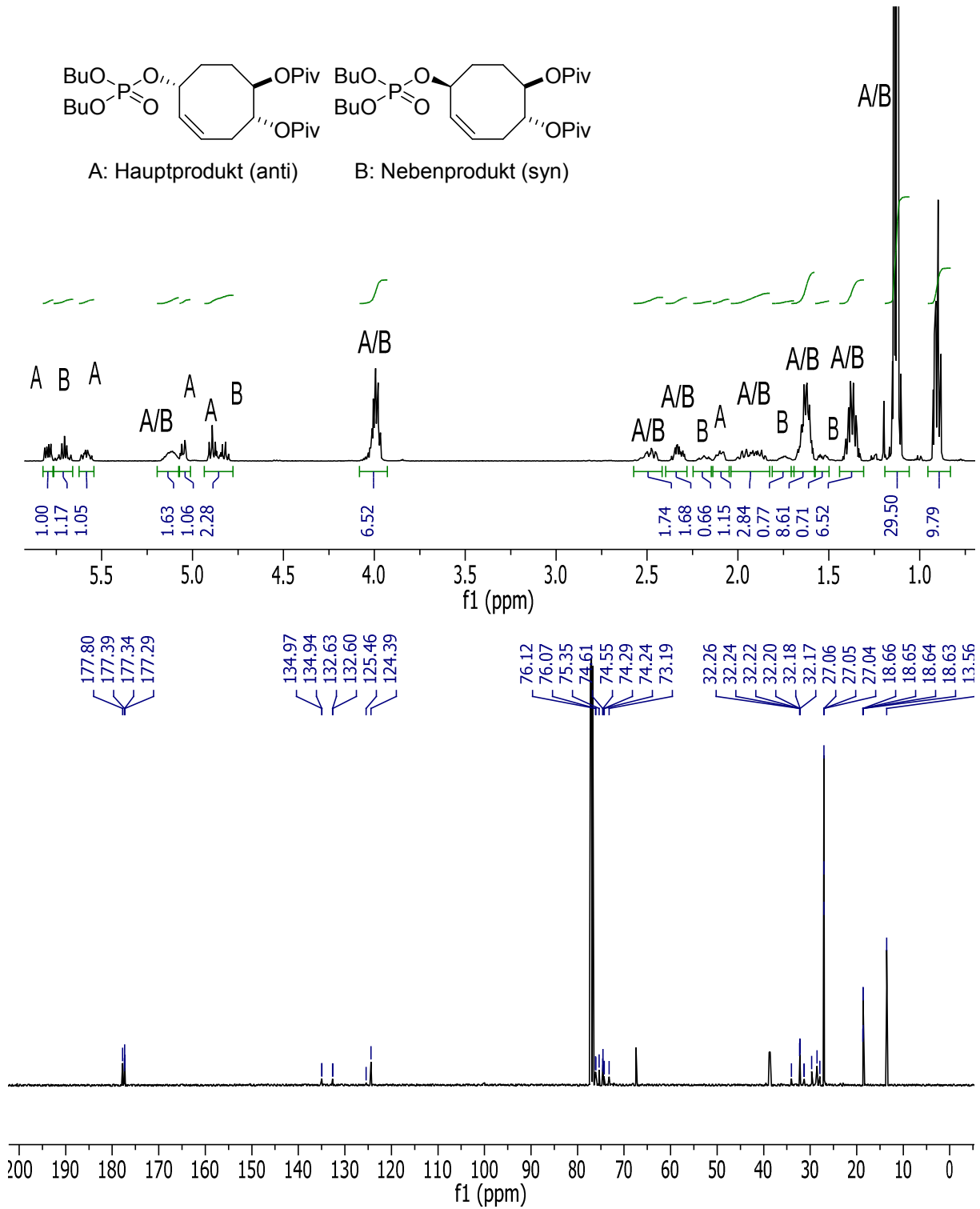


D:\Data\kraetzsc\FK287-01_0	FK287-01	05/12/2016
-----------------------------	----------	------------

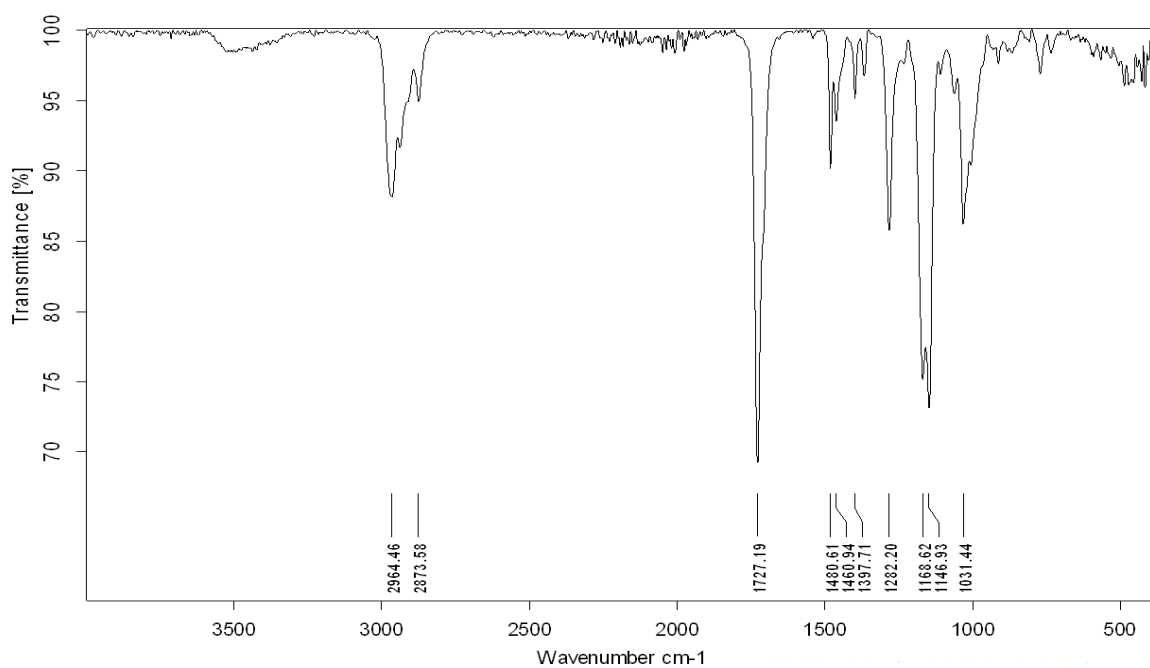
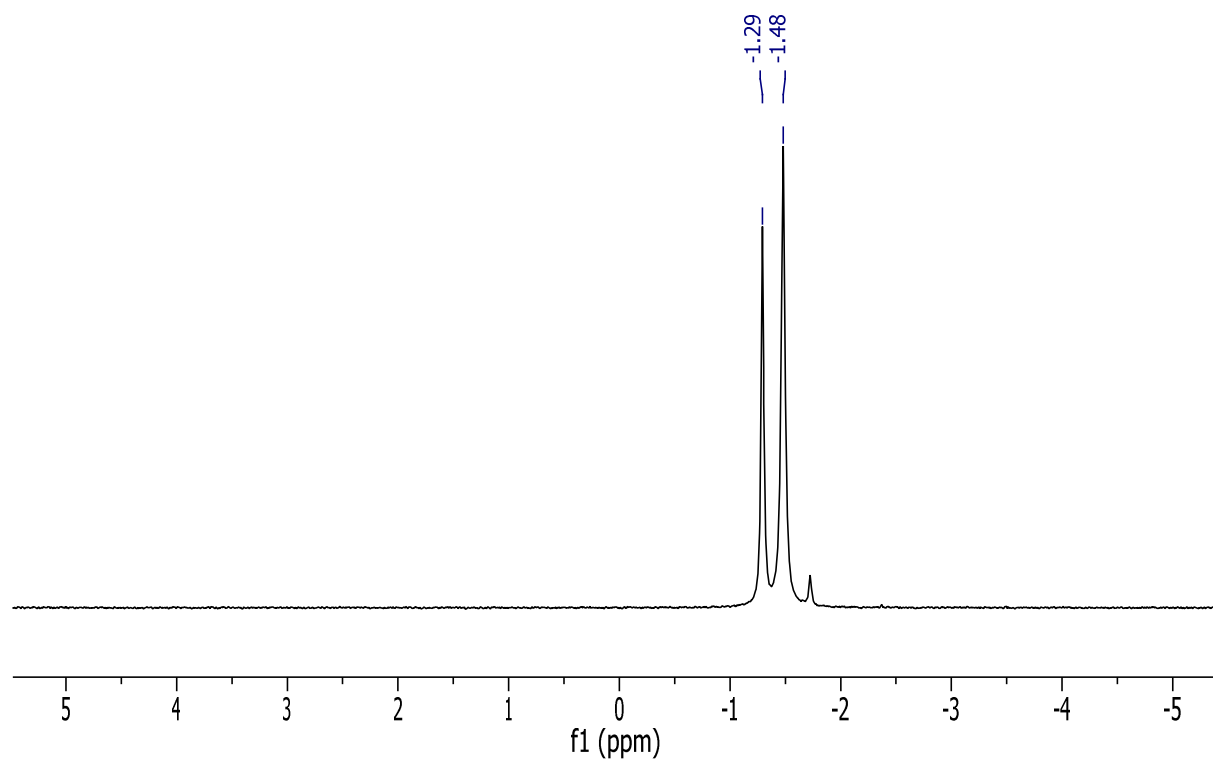
8.2.2.14 Pent-4-en-1-yl 4-(trifluoromethyl)benzoester (165k)



## 8.2.3 Allylphosphate

8.2.3.1 *trans*-6-((Dibutoxyphosphoryl)oxy)cyclooct-4-ene-1,2-diyl bispivalylsäureester (164ea)

# Anhang



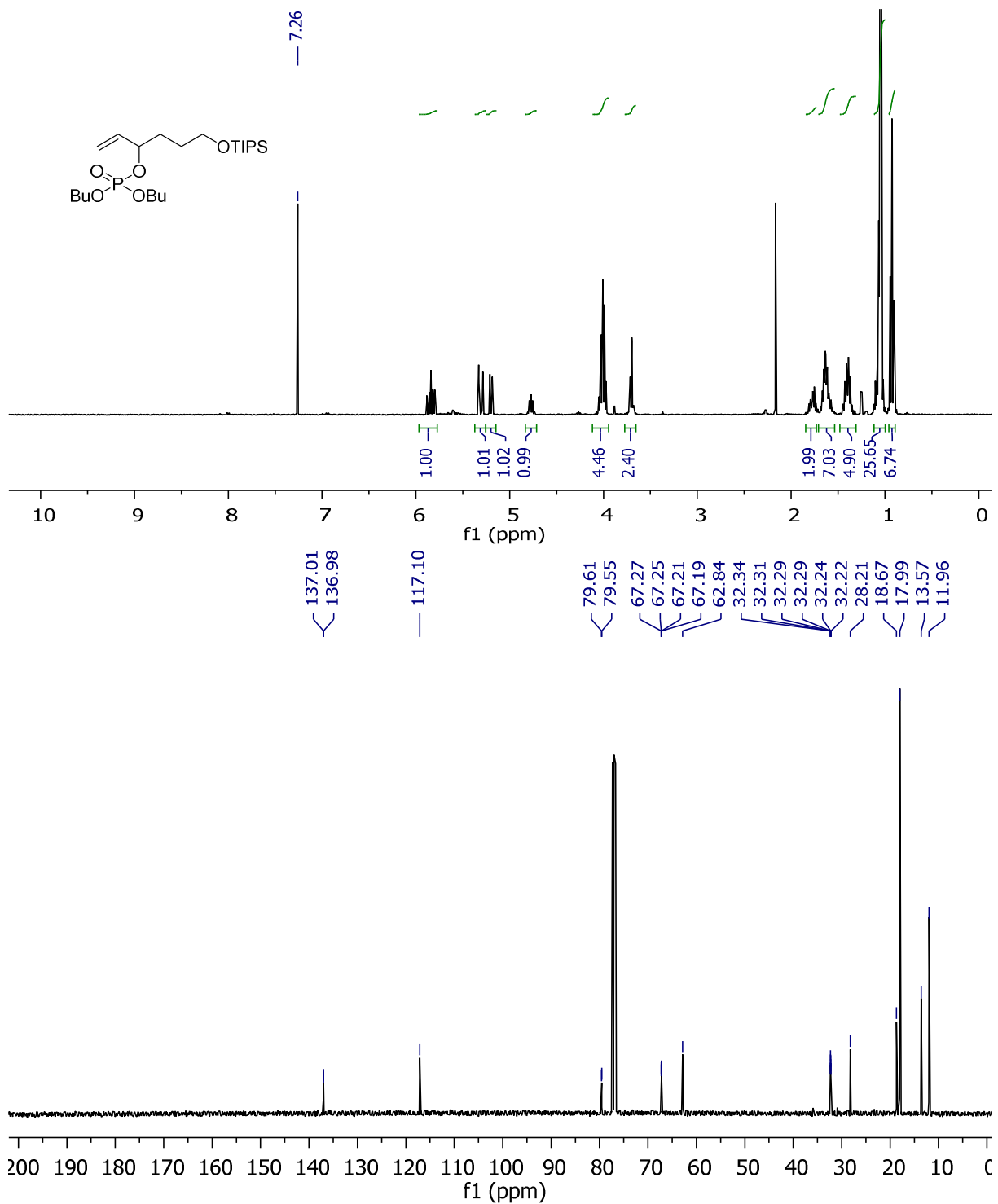
D:\Data\fkraetzsc\FK302-01\_0

FK302-01

07/03/2017

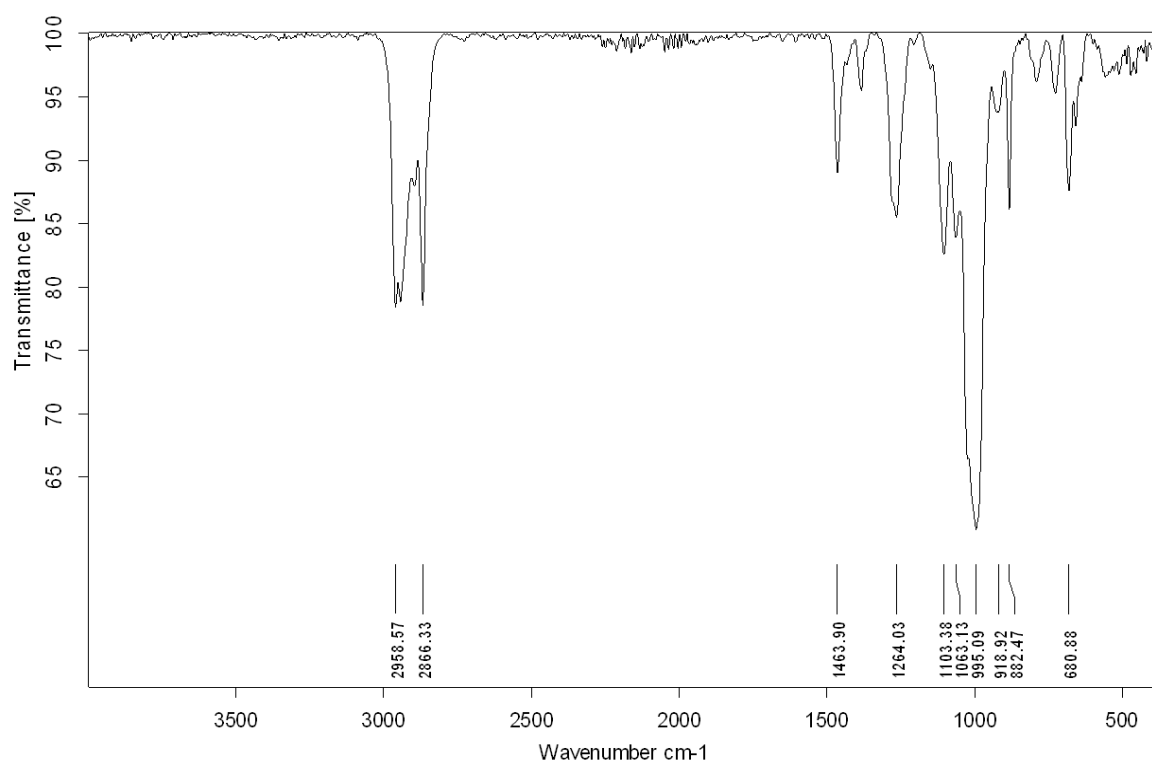
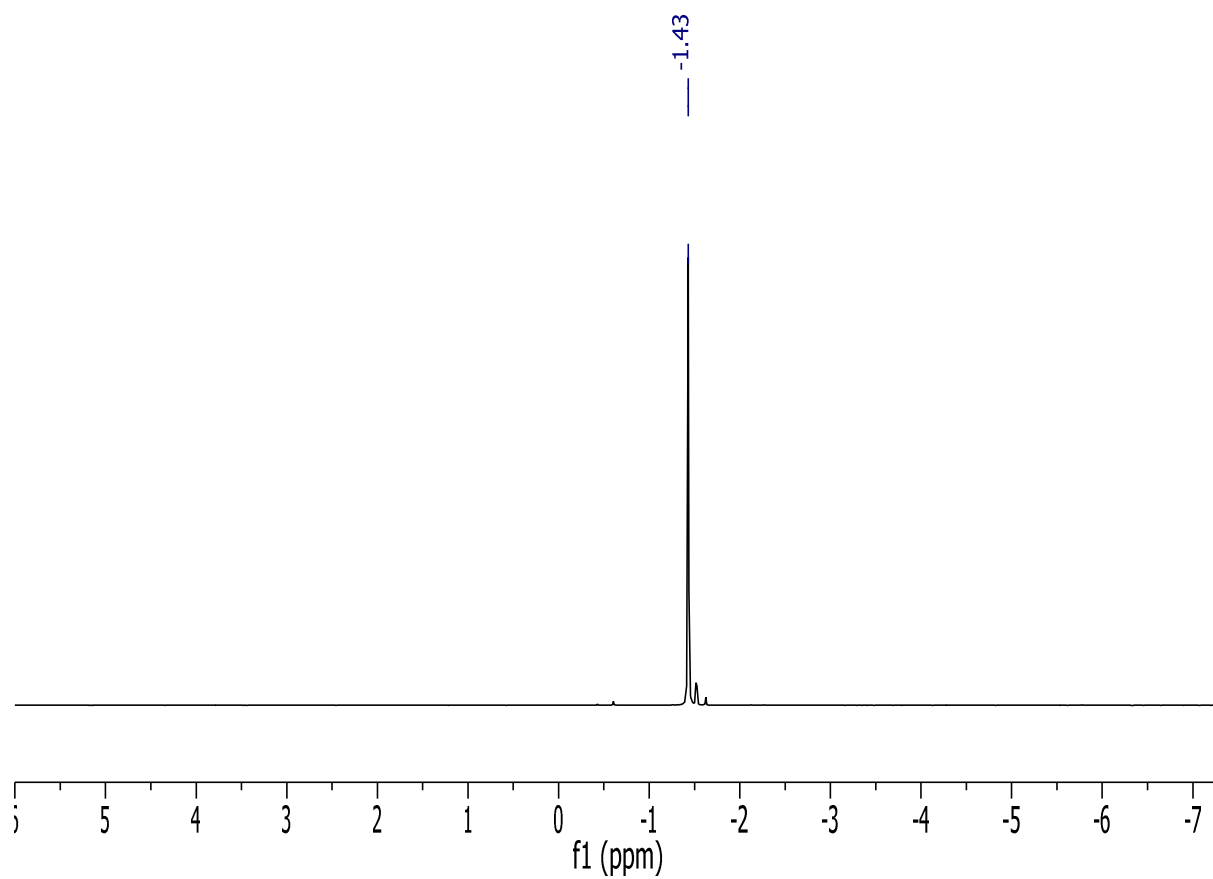
### 8.2.3.2 Bisbutyl(6-((triisopropylsilyl)oxy)hex-1-en-3-yl)phosphat/ (*E*)-Dibutyl(6-((triisopropylsilyl)oxy)hex-3-en-2-yl)phosphat (164ja)

terminales Doppelbindungsprodukt





# Anhang



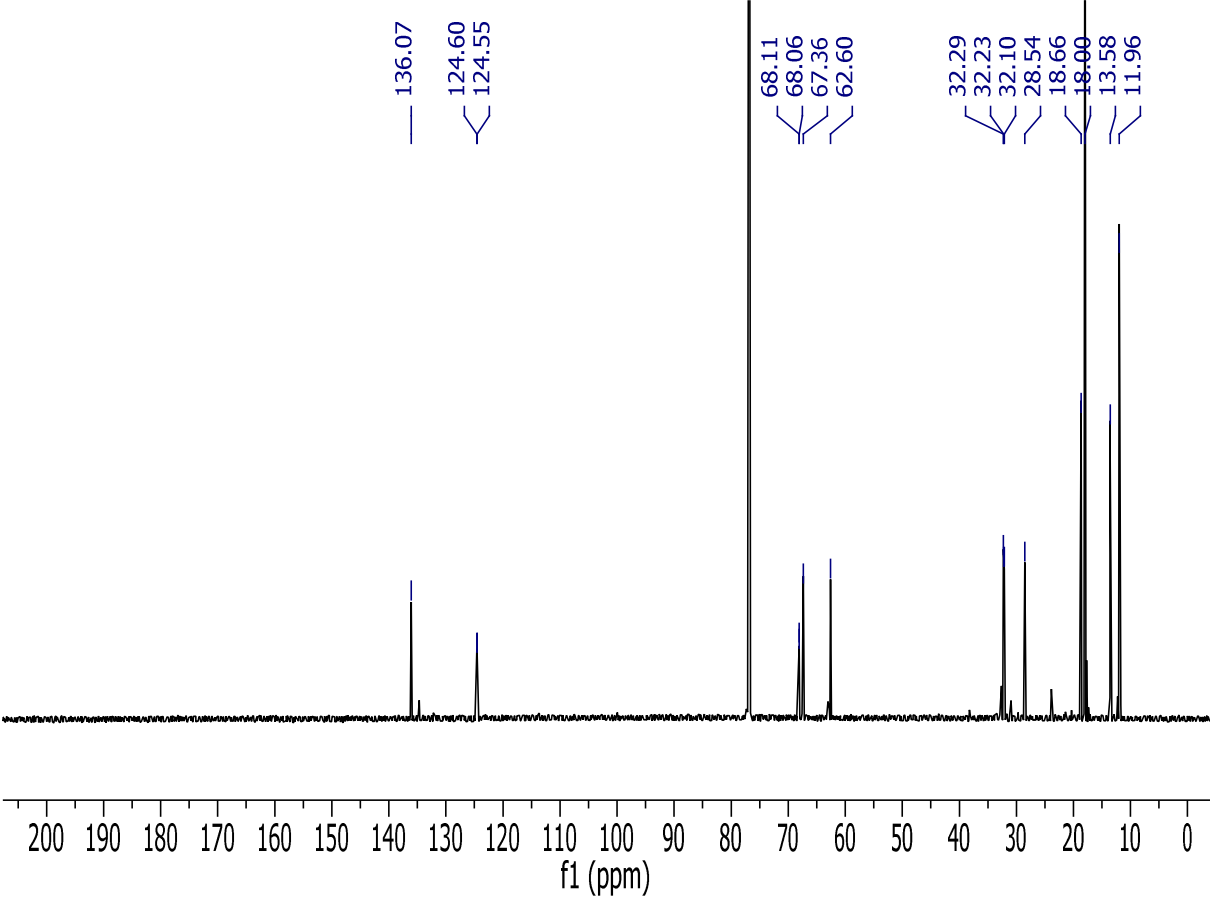
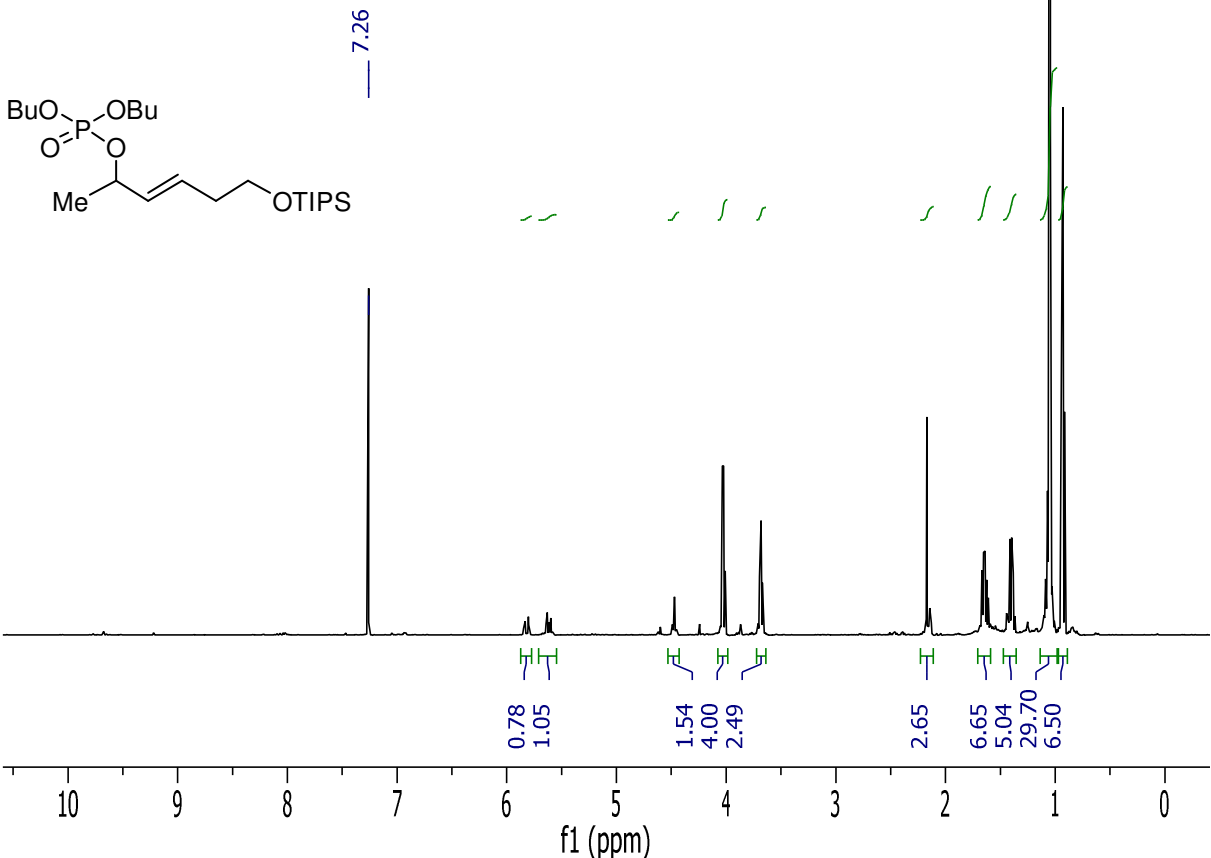
D:\Data\fkraetzsc\FK328-01\_0

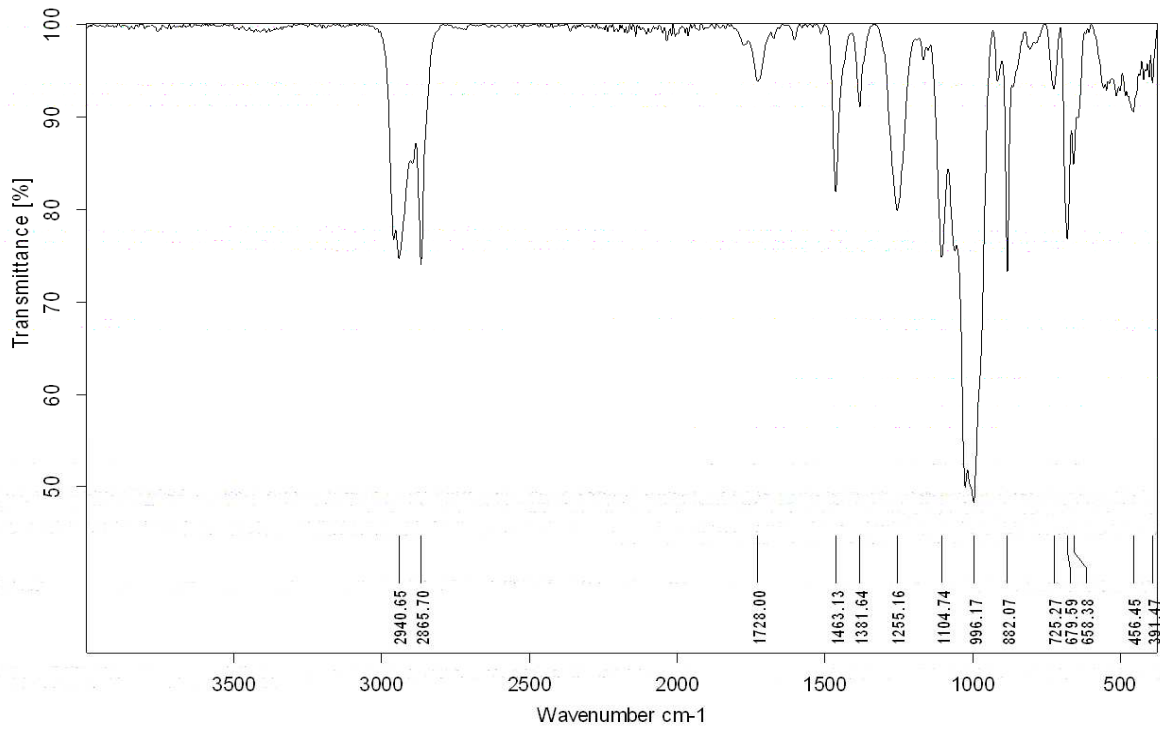
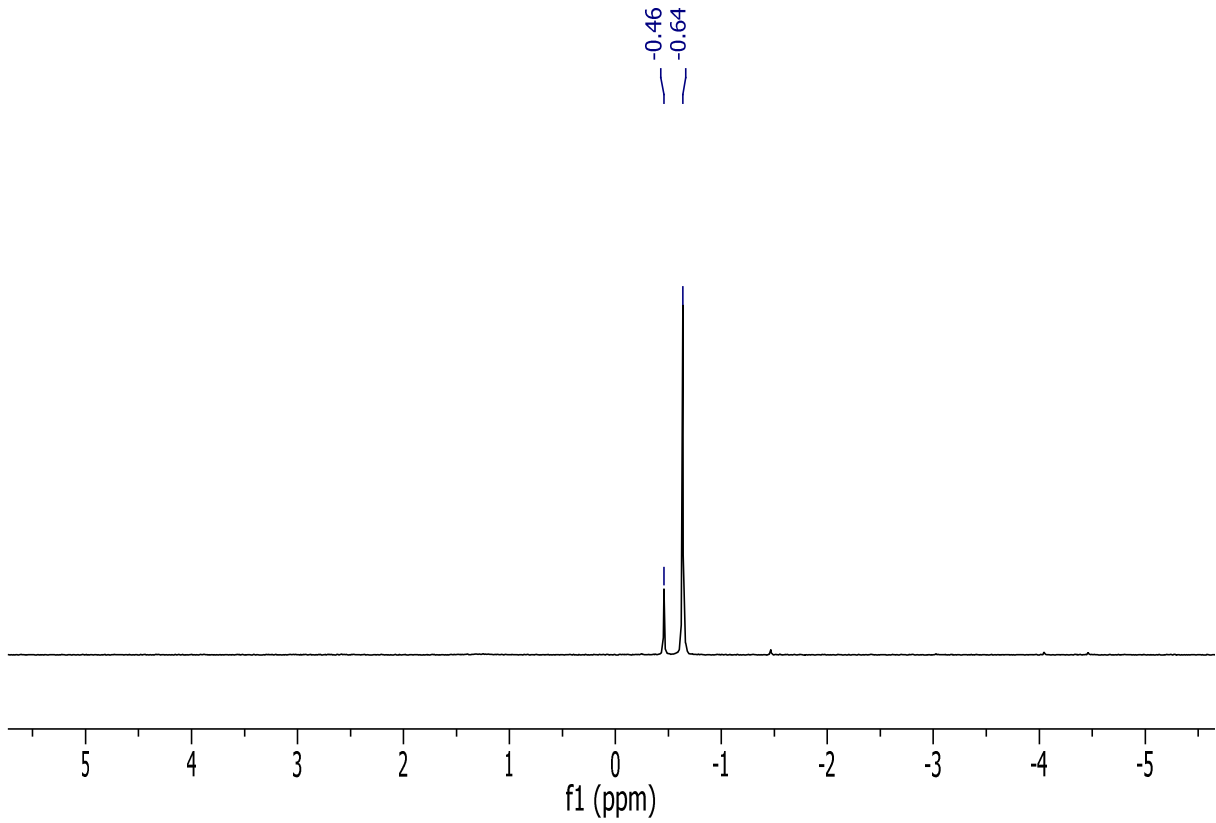
FK328-01

07/03/2017

internes Doppelbindungsprodukt

Anhang



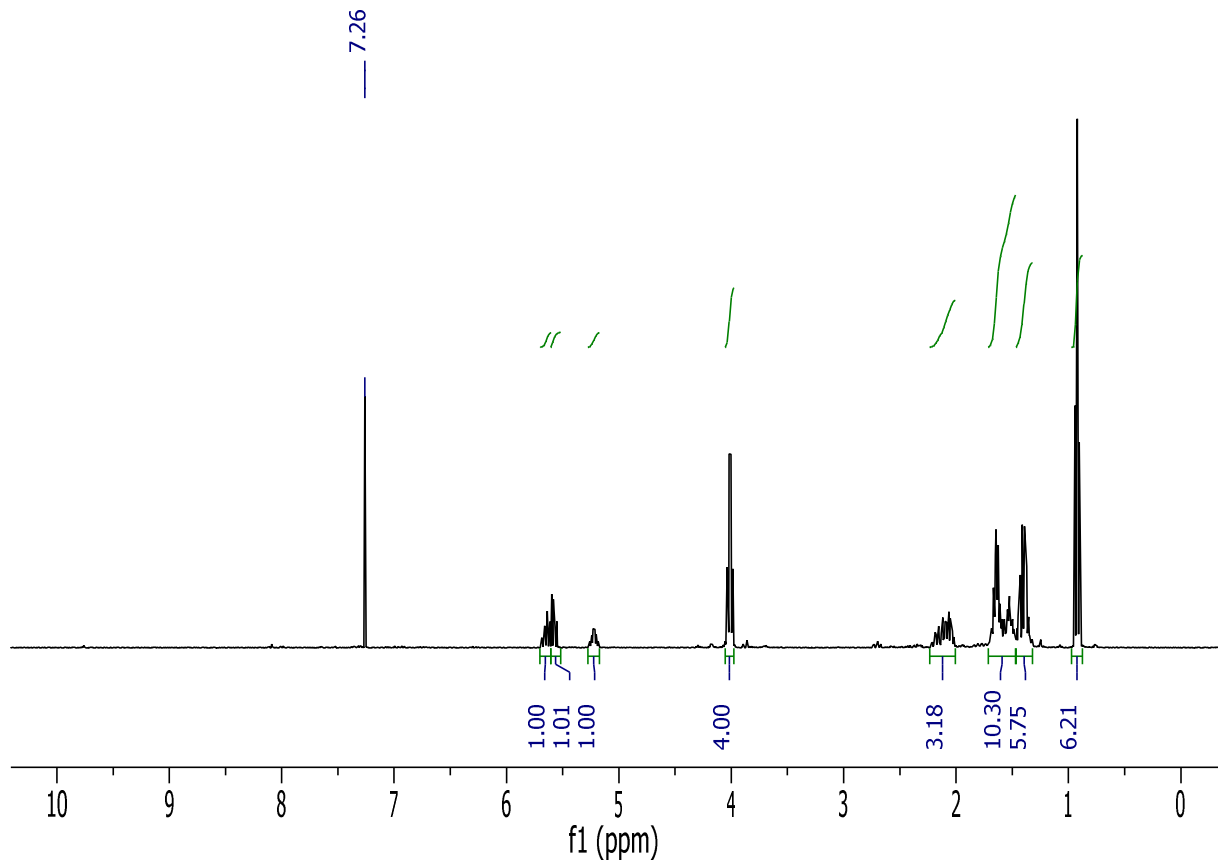
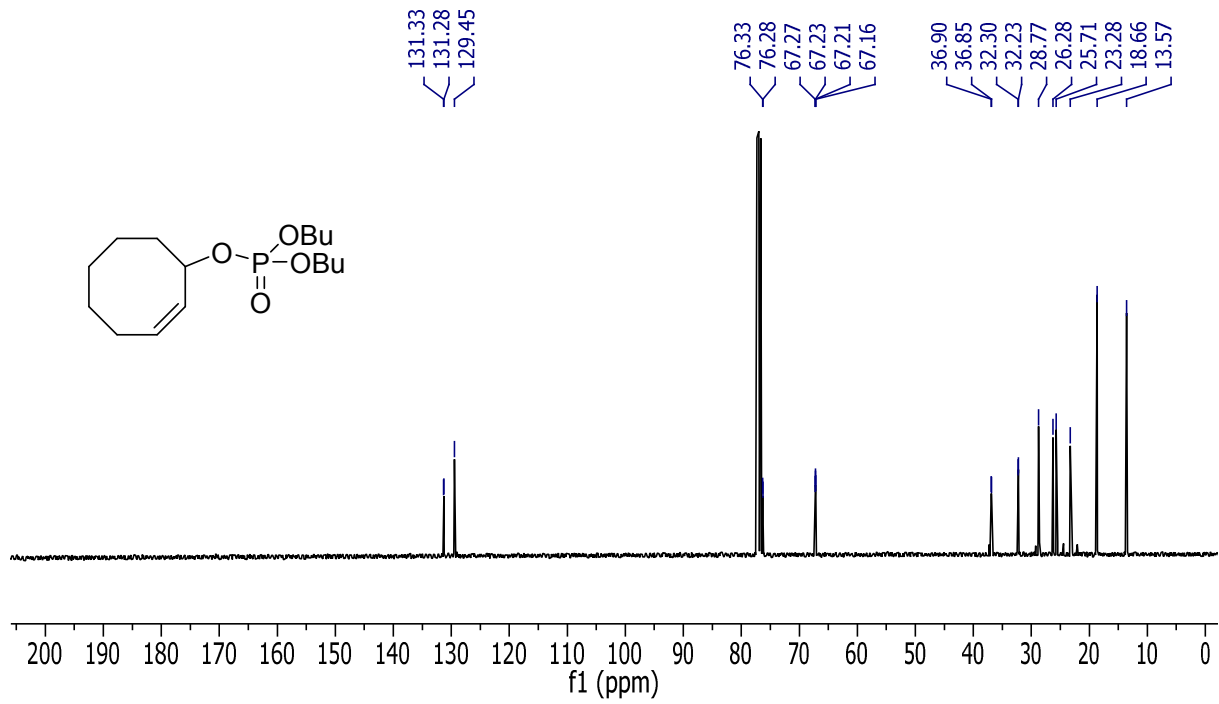


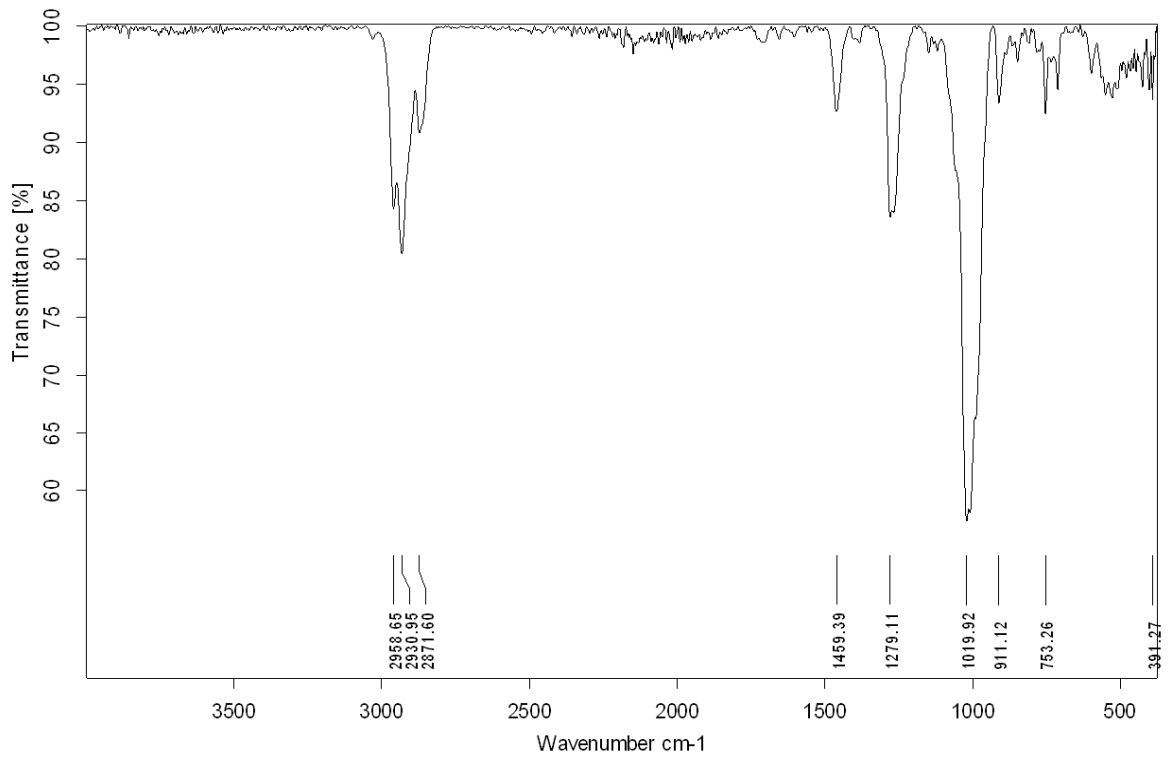
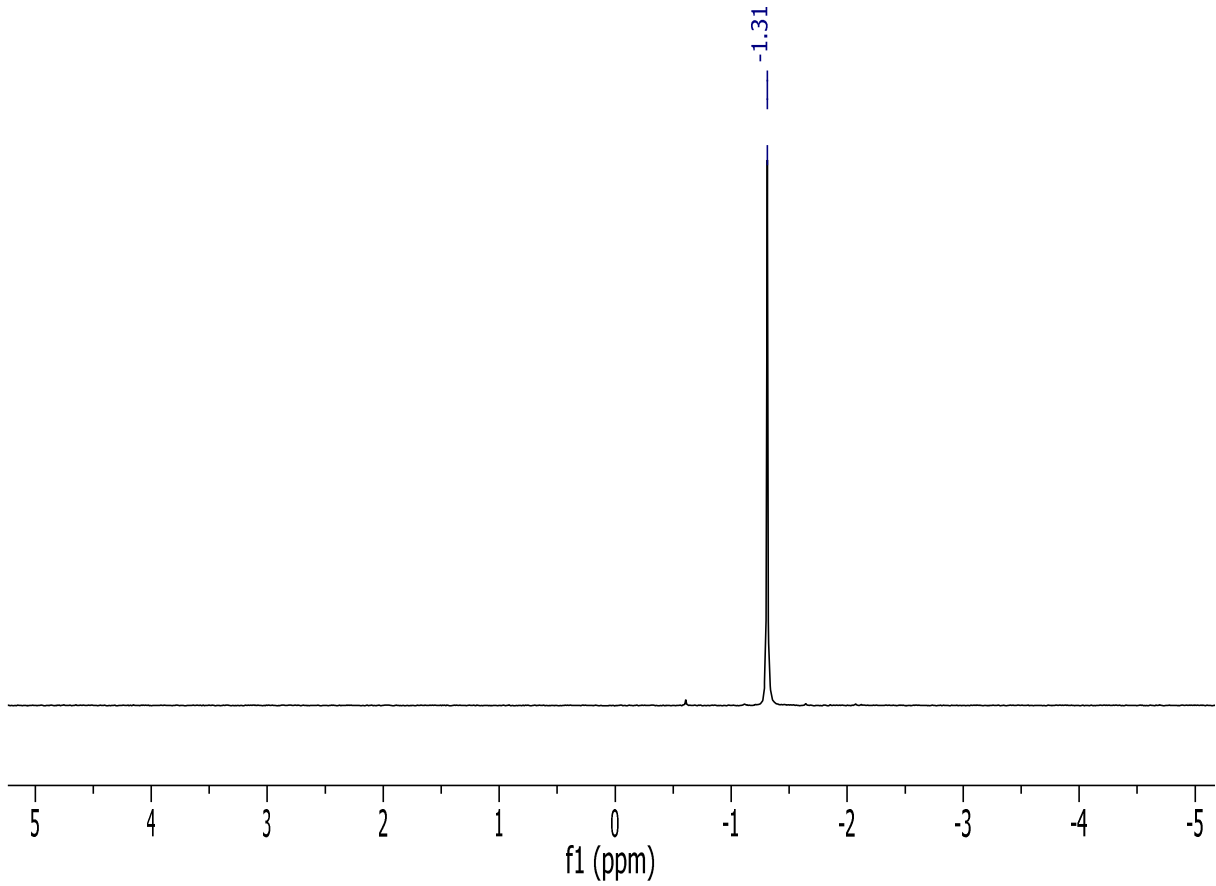
D:\Data\kraetzsc\FK328-02i\_0

FK328-02i

11/05/2017

8.2.3.3 (Z)-Dibutylcyclooct-2-en-1-ylphosphat (164na)





D:\Data\kraetzsc\FK281-01\_0

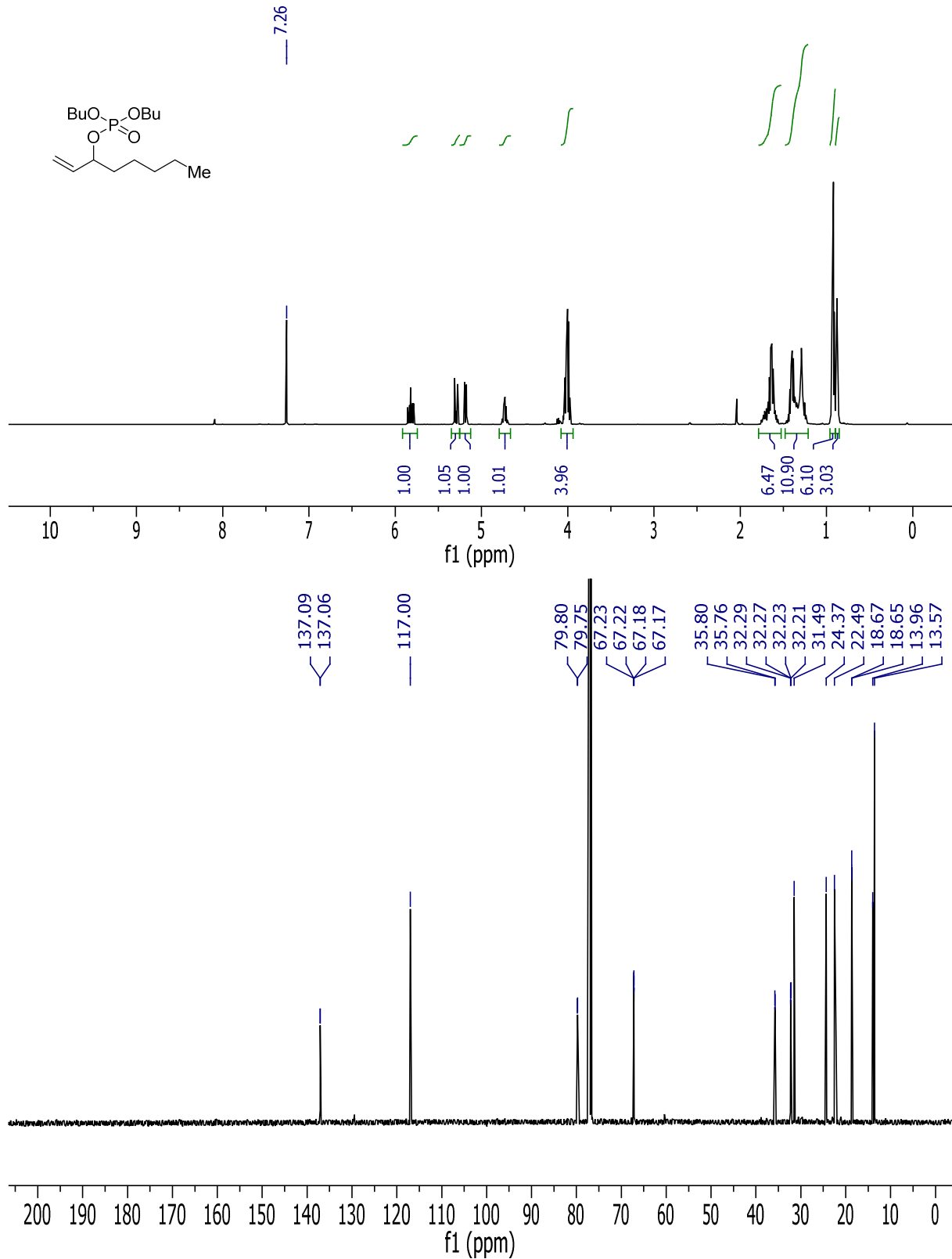
FK281-01

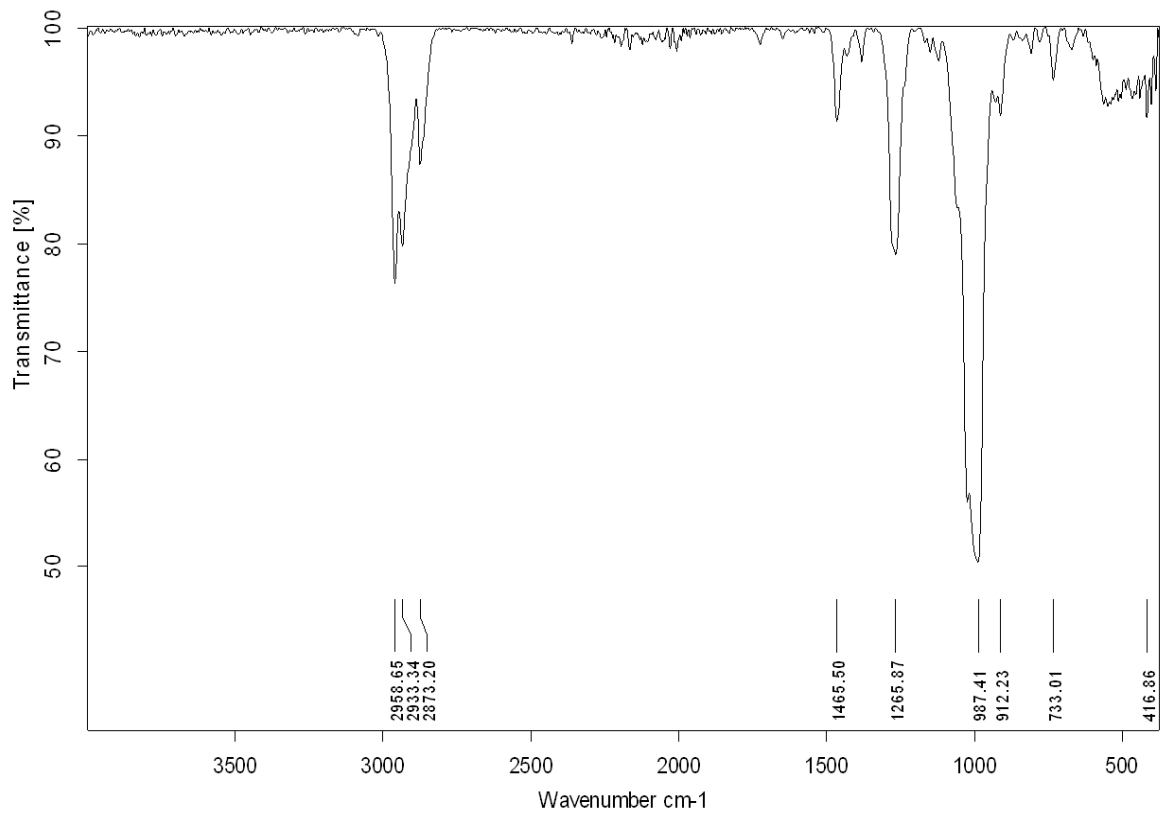
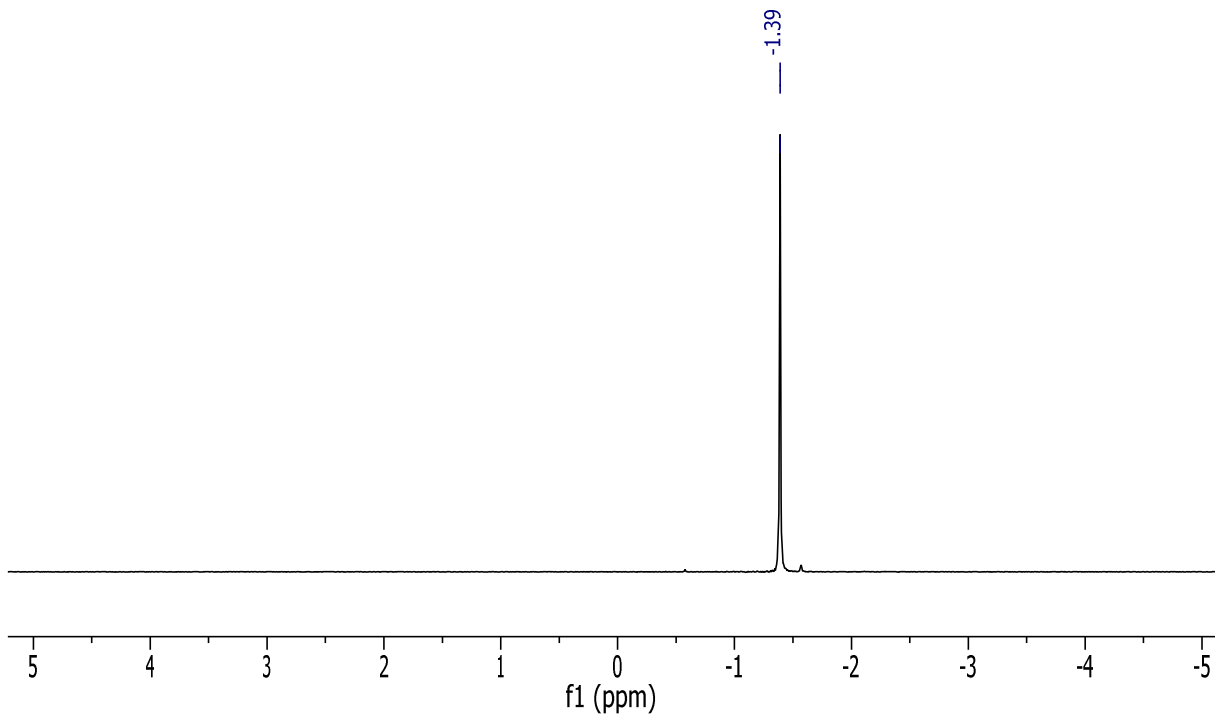
03/11/2016

Anhang

8.2.3.4 Dibutyloct-1-en-3-ylphosphat / (E)-Dibutyloct-3-en-2-yl phosphat (164oa)

terminals Doppelbindungsprodukt:





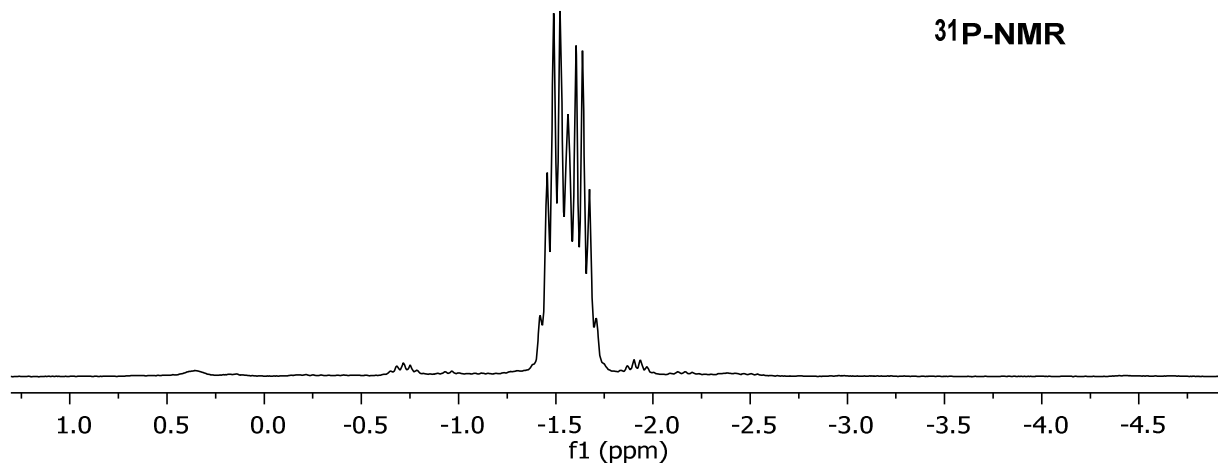
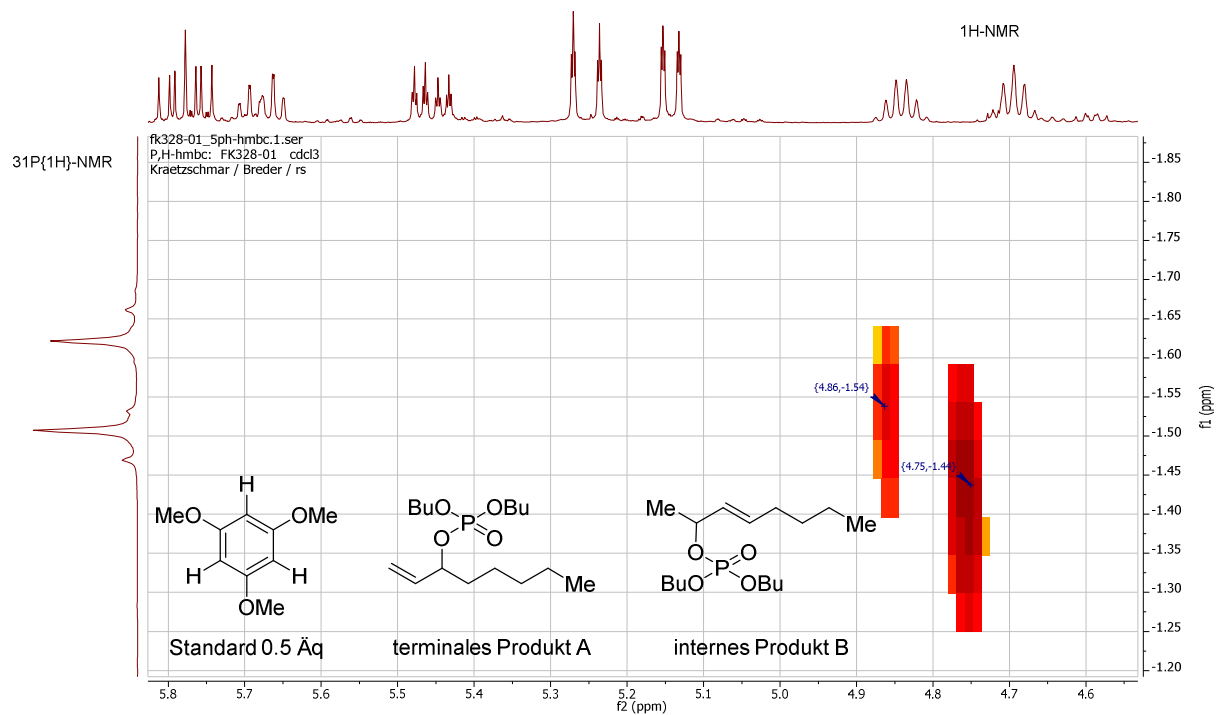
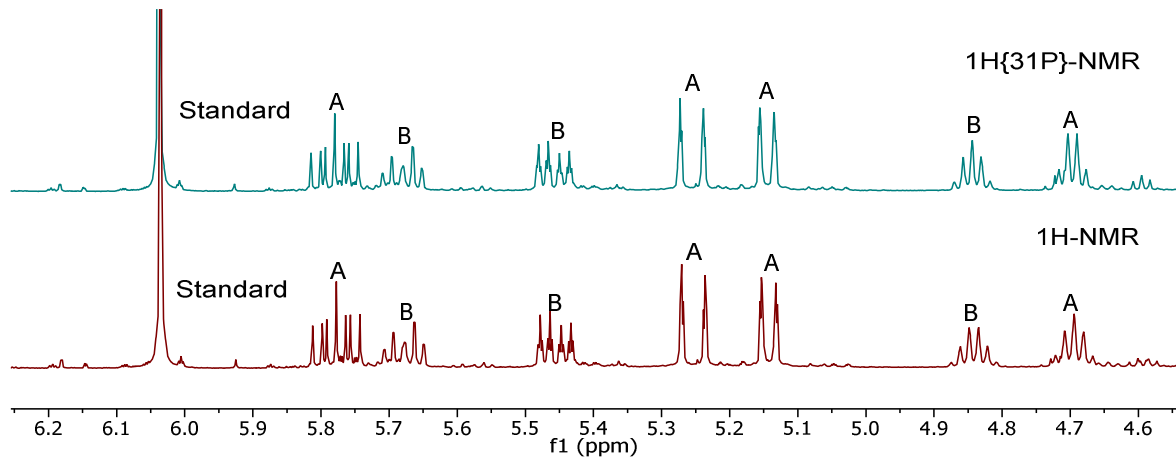
D:\Data\kraetzsc\FK282-01_0	FK282-01	26/10/2016
-----------------------------	----------	------------

internes Doppelbindungsprodukt:

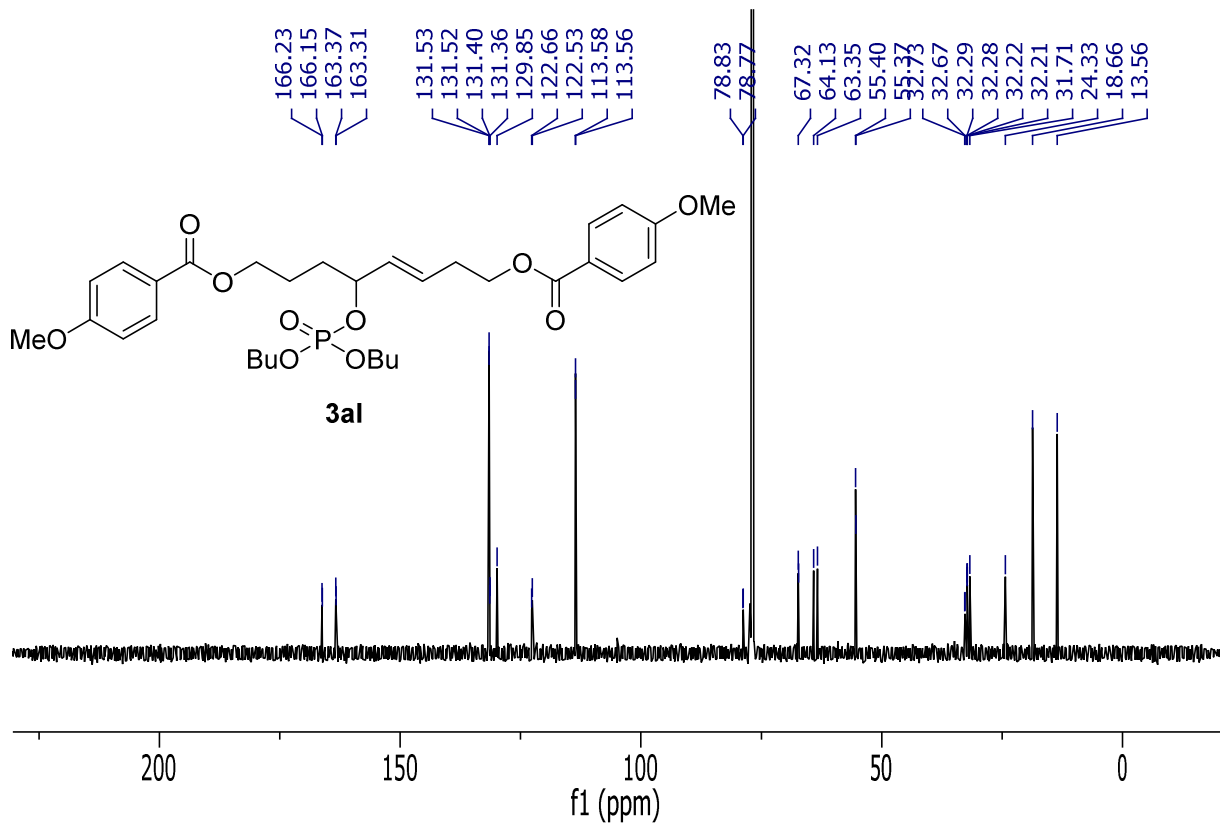
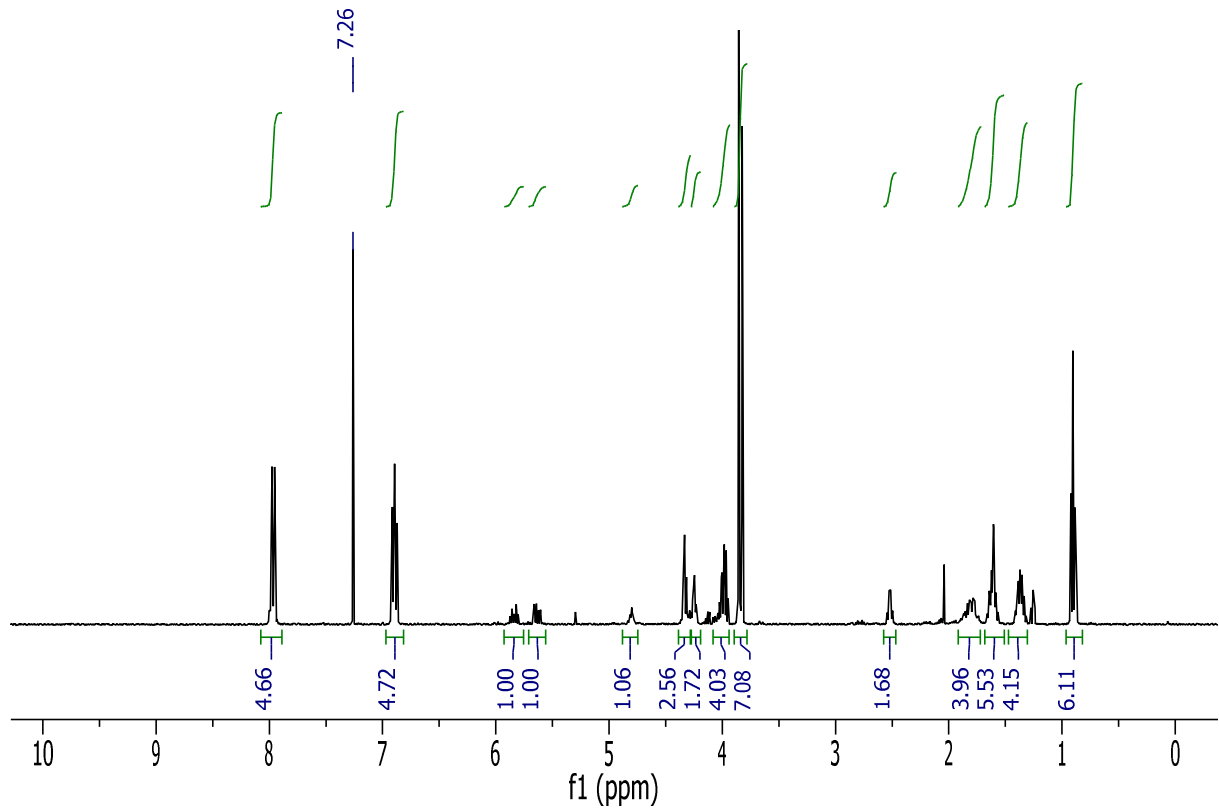


# Anhang

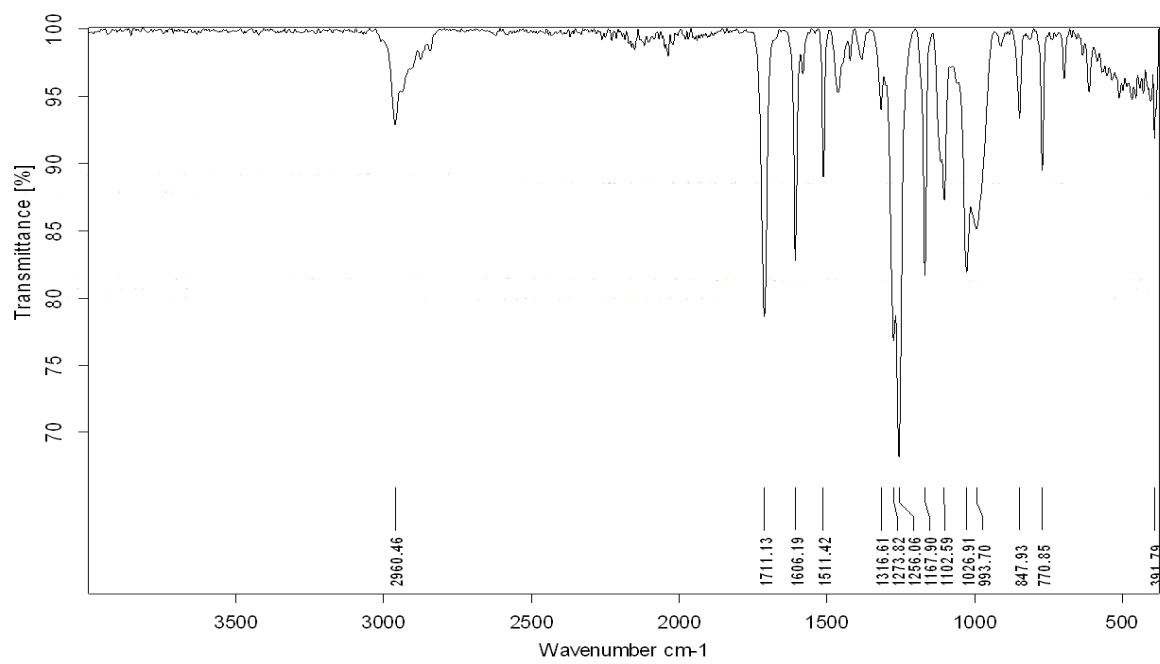
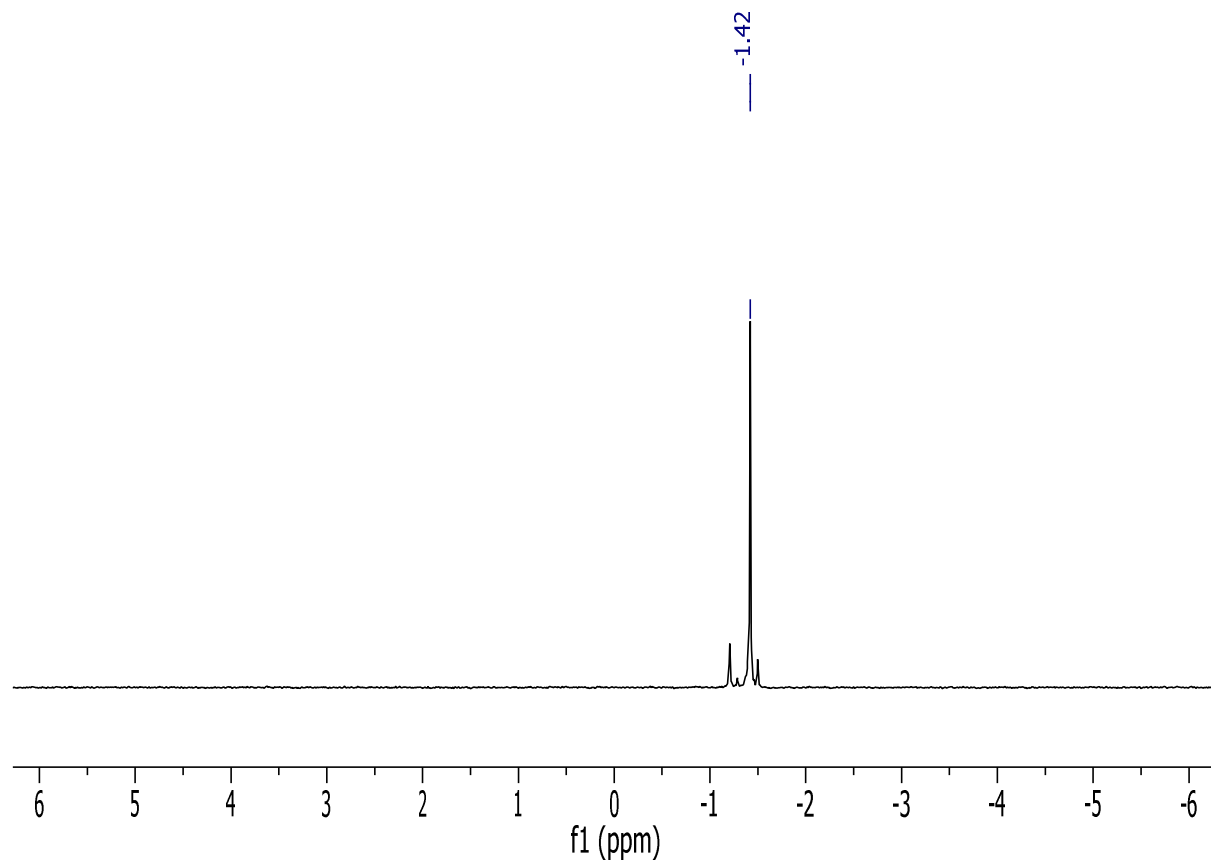
## Spektren der unaufgearbeiteten Reaktionsmischung



8.2.3.5 (*E*)-5-((Dibutoxyphosphoryl)oxy)oct-3-ene-1,8-diyl-bis(4-methoxybenzoesäureester) (164pa)



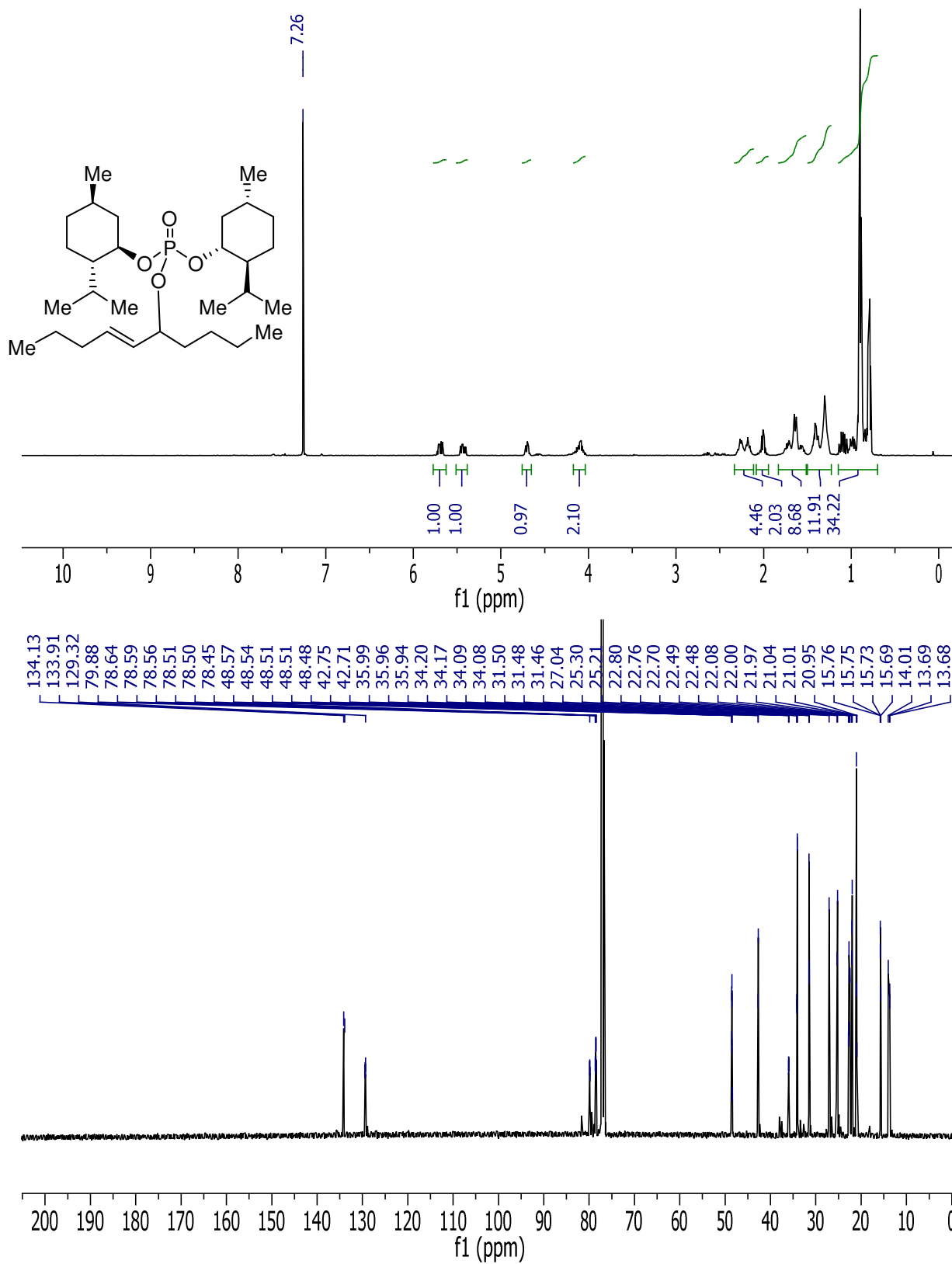
# Anhang



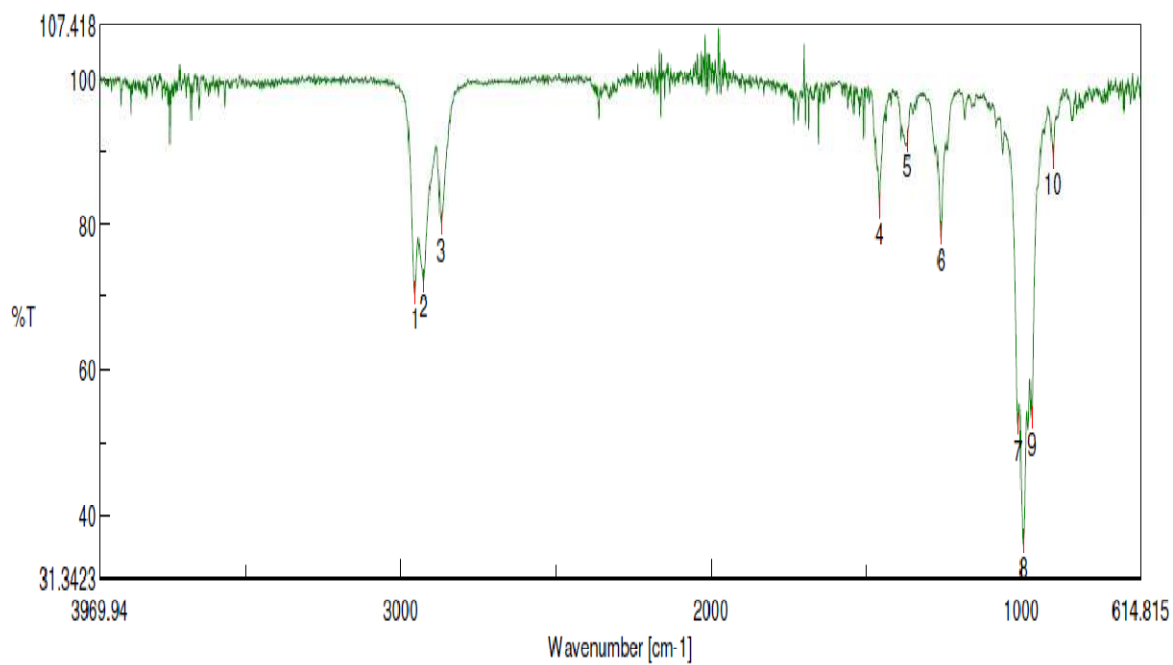
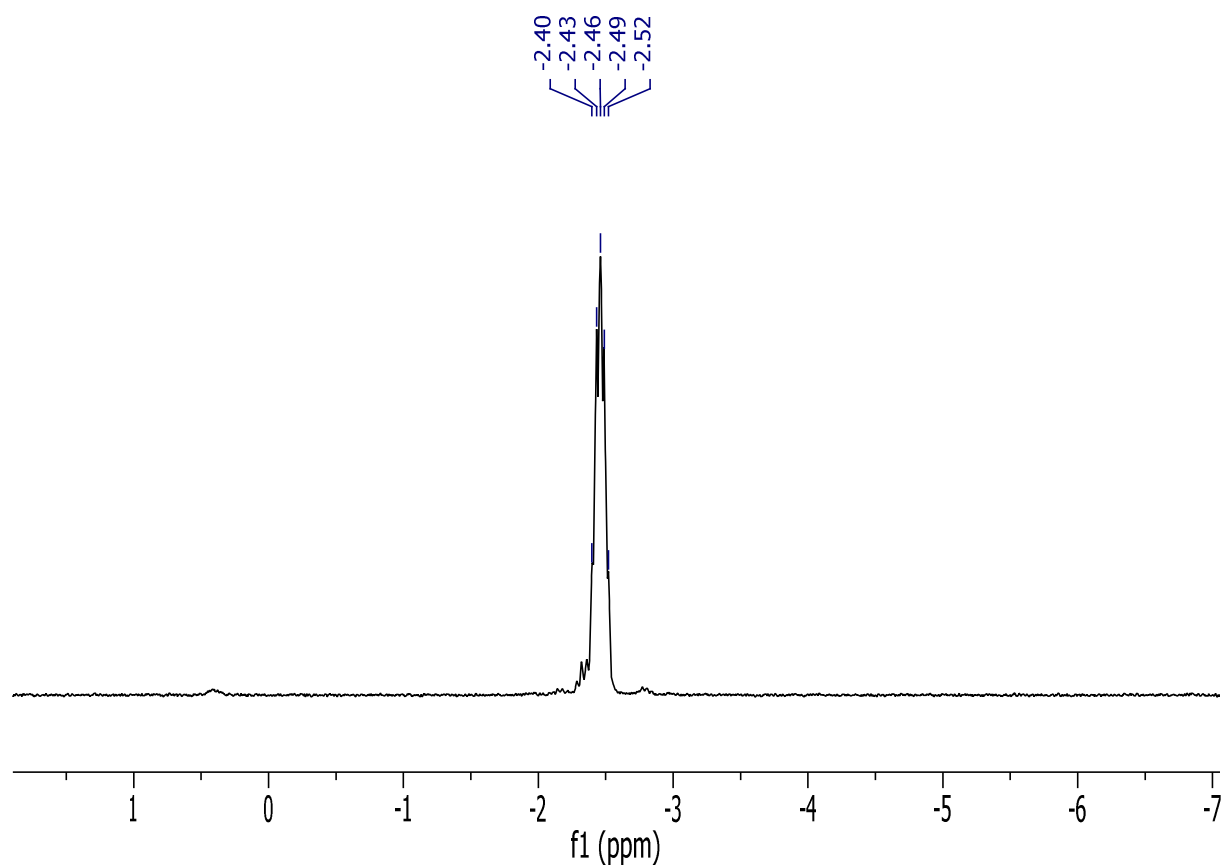
D:\Data\kraetzsc\FK313-01\_1

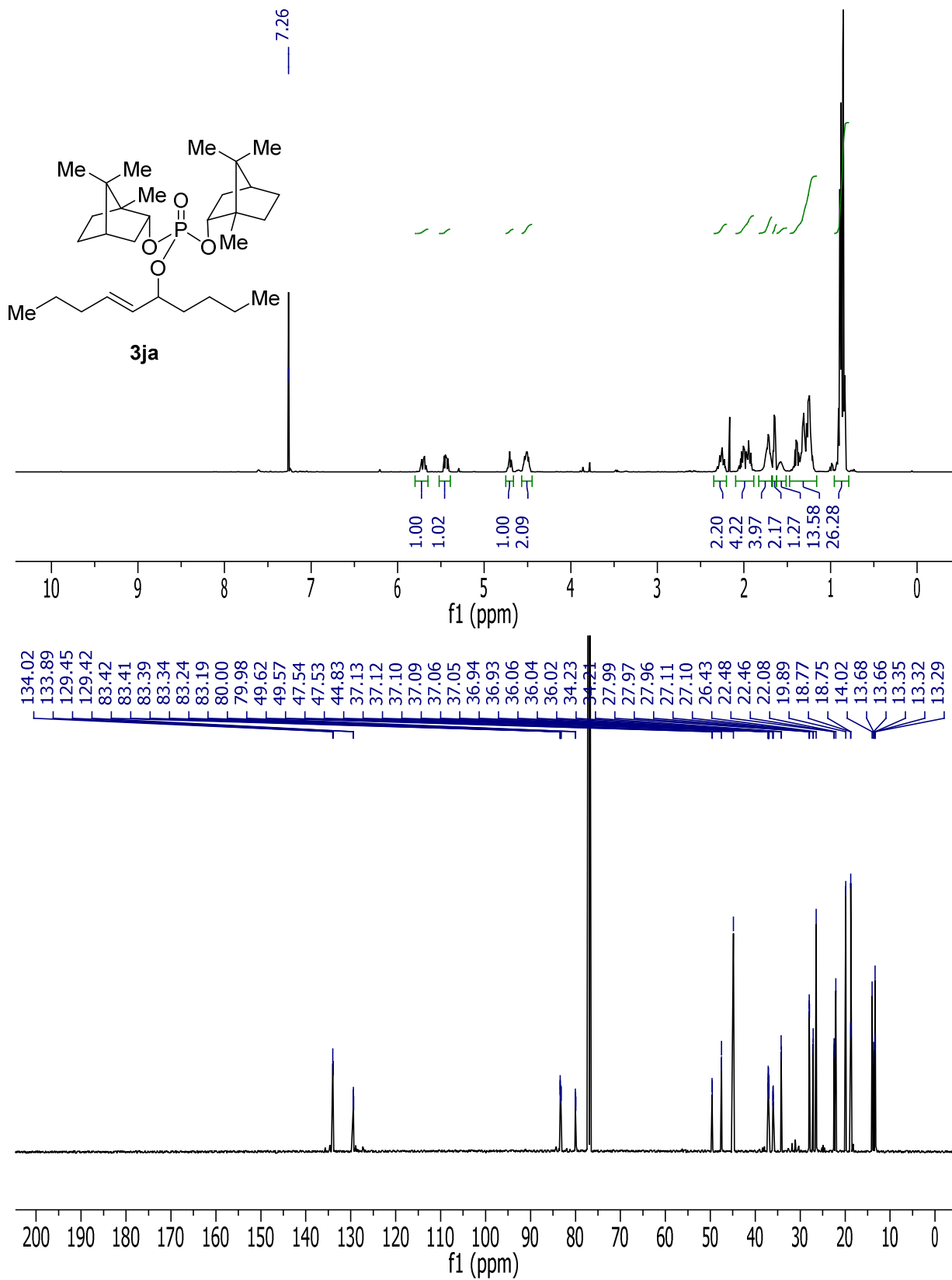
FK313-01

07/03/2017

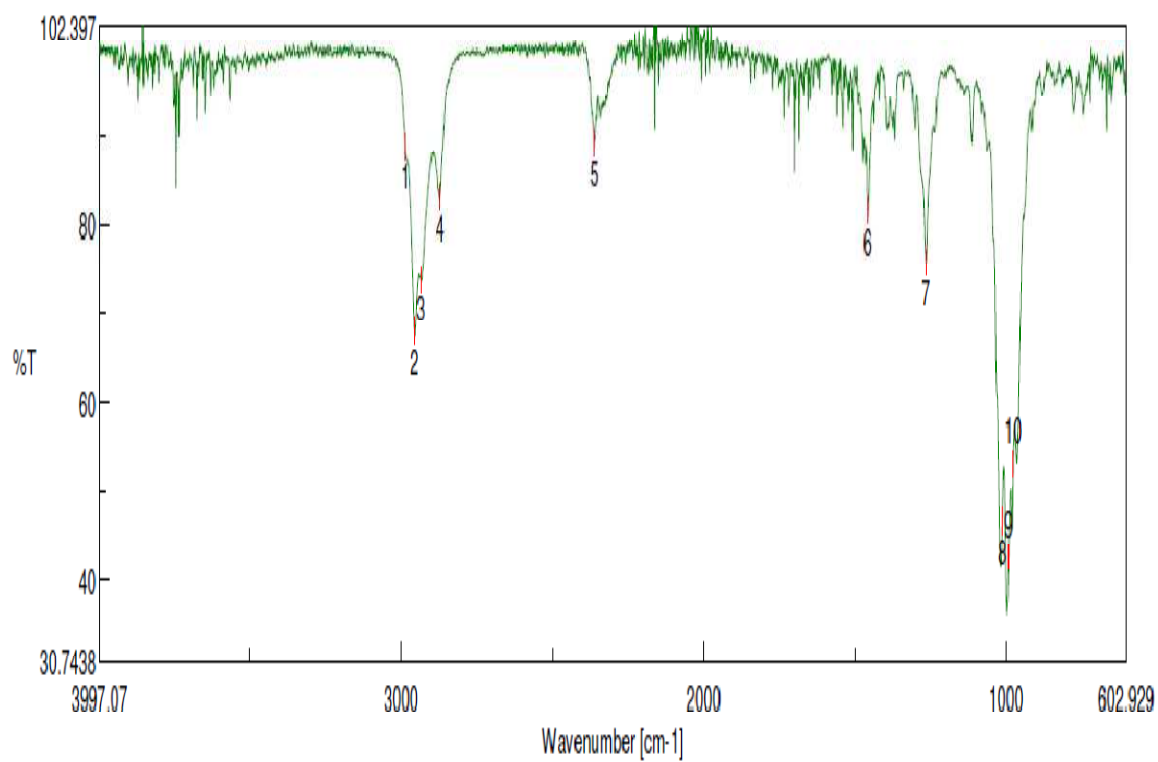
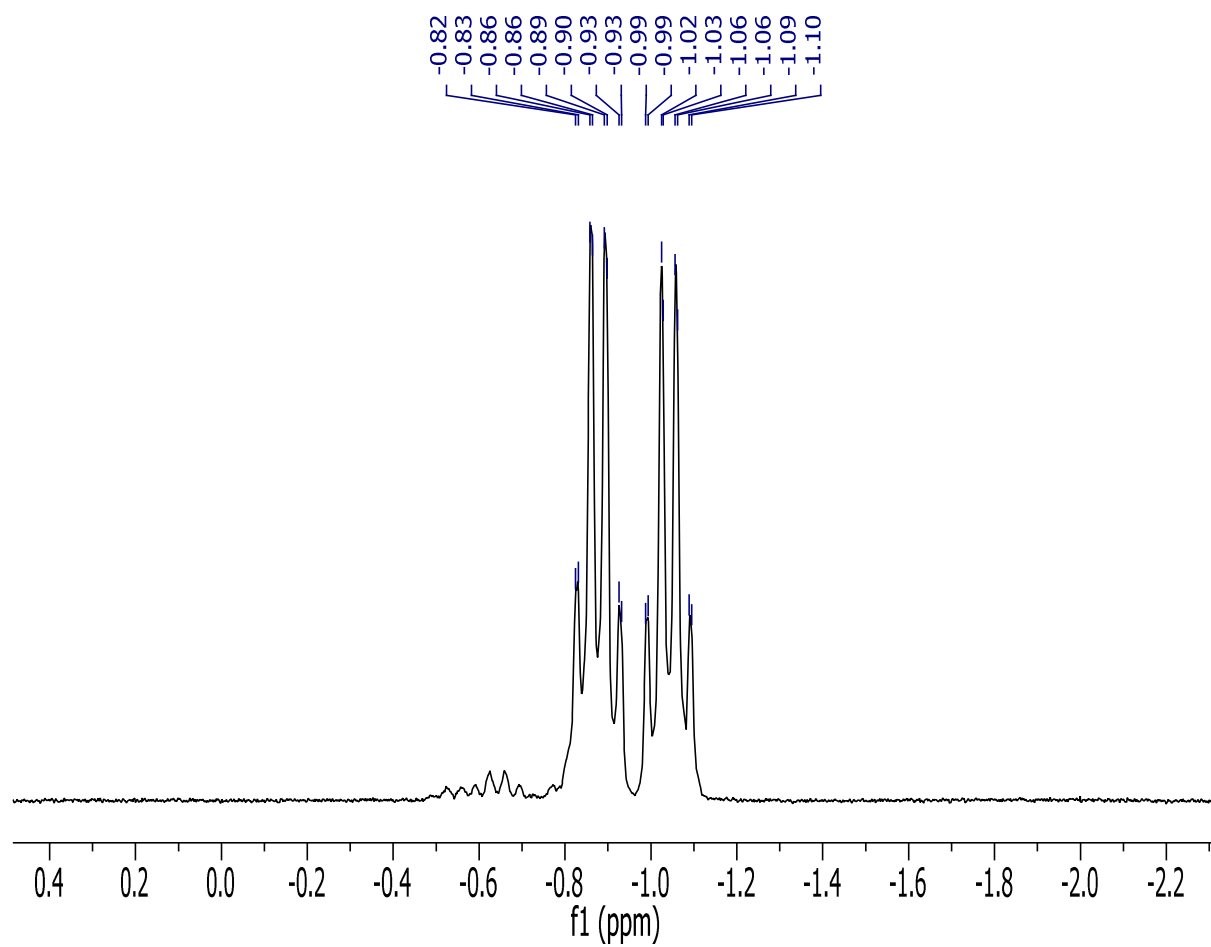
8.2.3.6 (*E*-Dec-6-en-5-yl bis(-)-menthylphosphat (164aa)

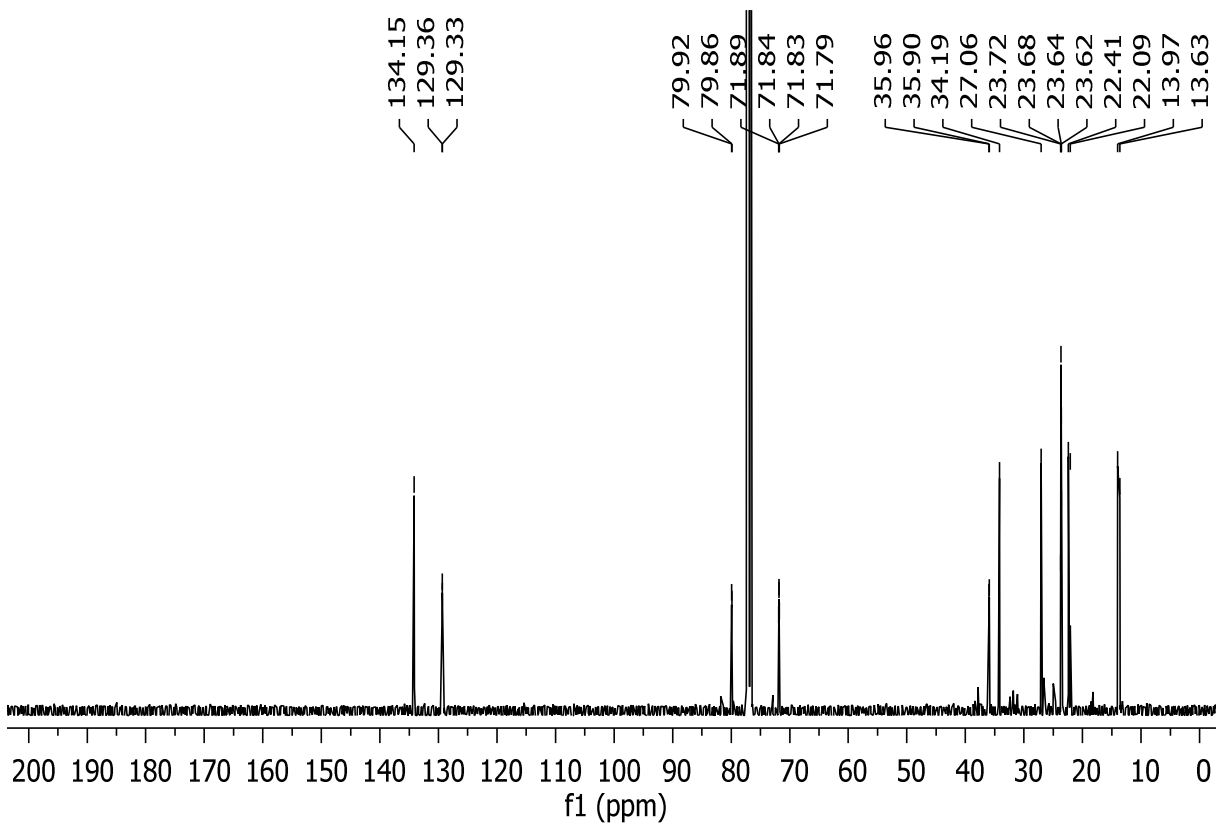
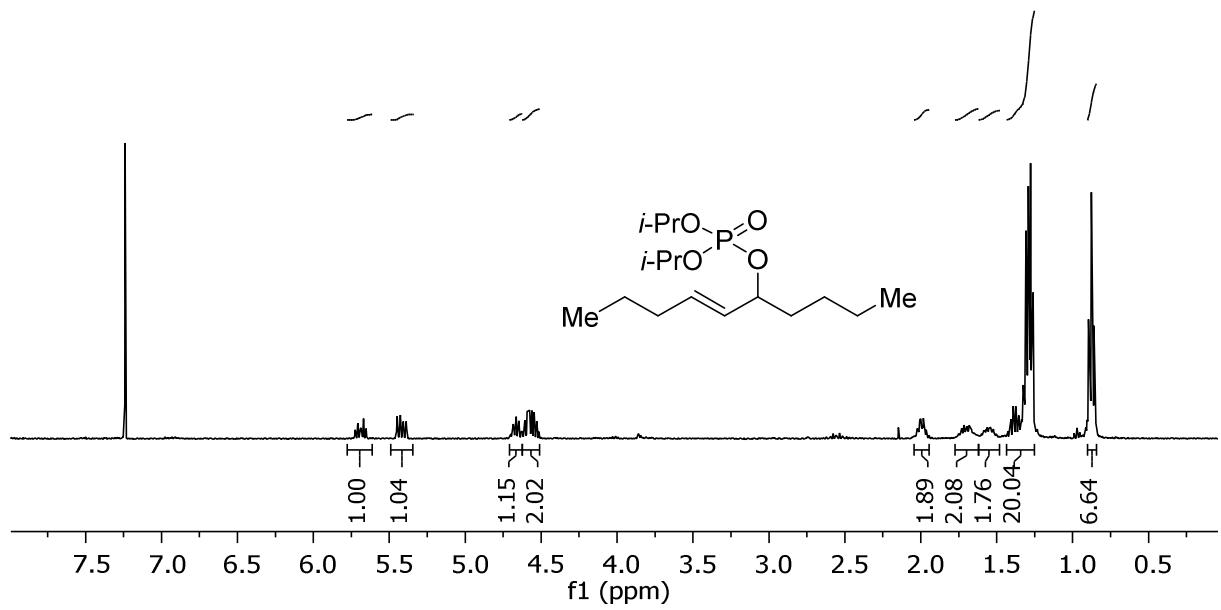
# Anhang



8.2.3.7 (*E*)-Dec-6-en-5-yl-bis(-)-borneylphosphat (164ab)

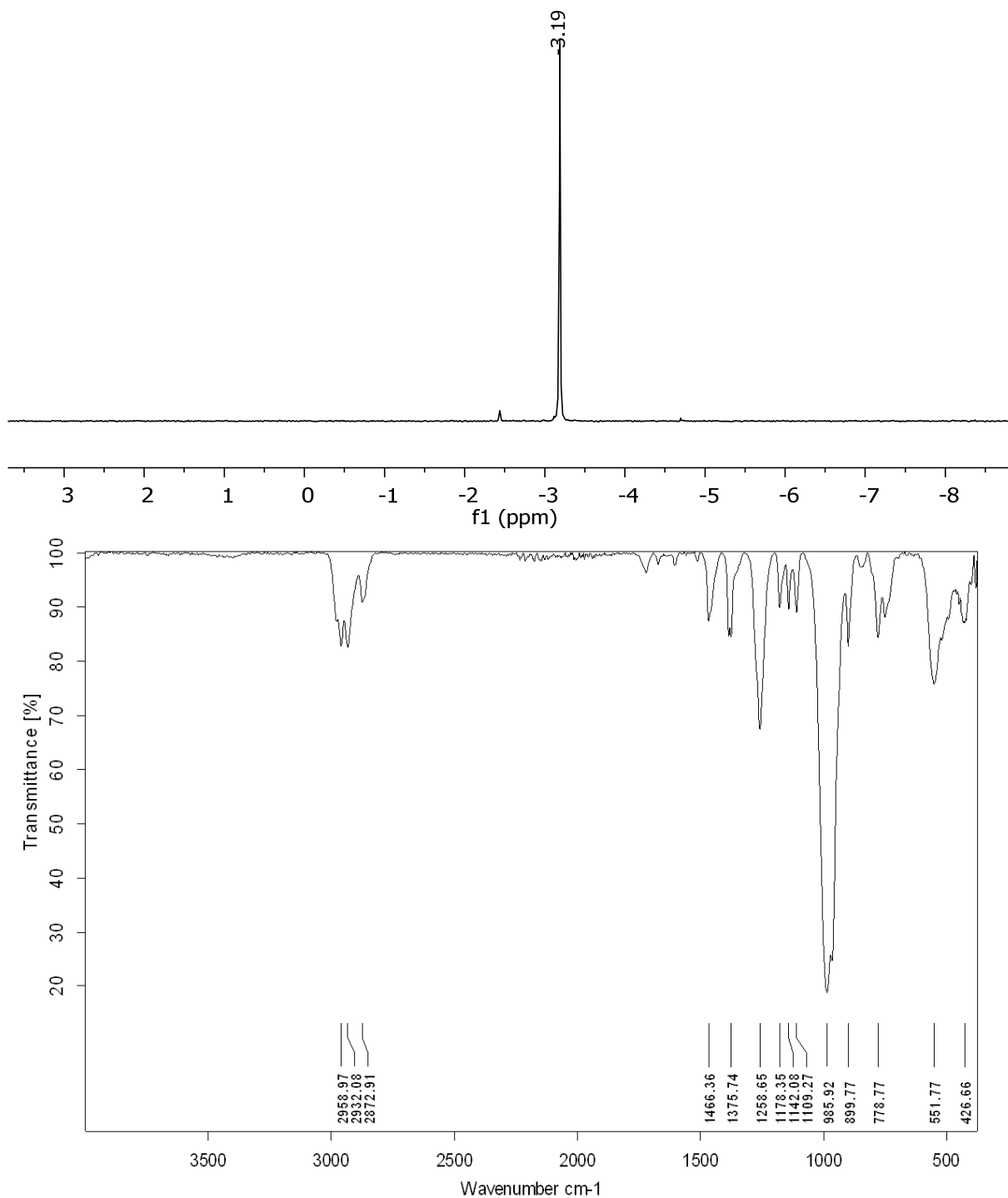
# Anhang



8.2.3.8 (*E*)-Dec-6-en-5-yl-diisopropylphosphat (164ac)



# Anhang



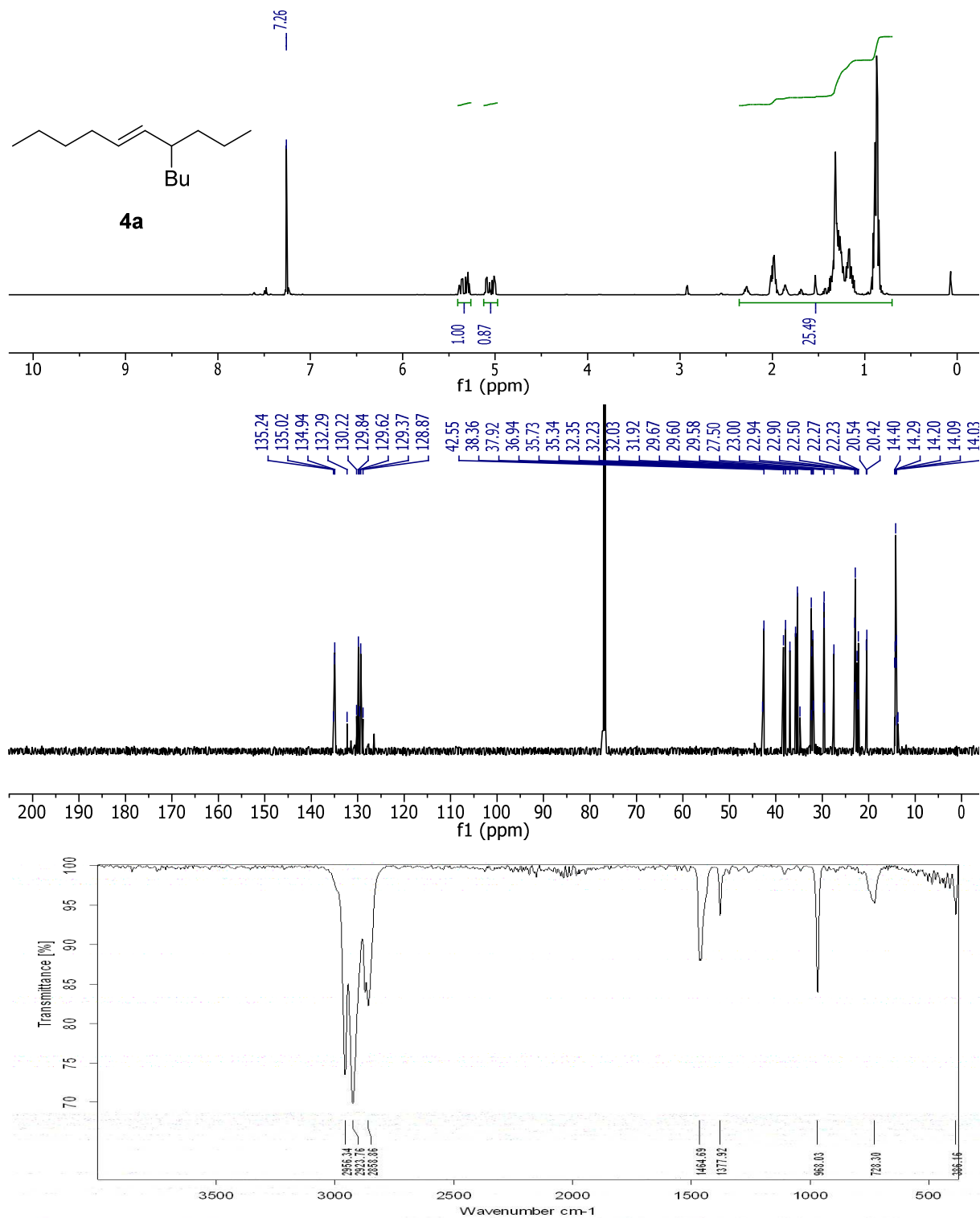
D:\Data\kraetzsc\FK363\_0

FK363

20/07/2017

## 8.2.4 Cupratadditionsprodukte

## 8.2.4.1 (E)-7-Propylundec-5-en (182a)



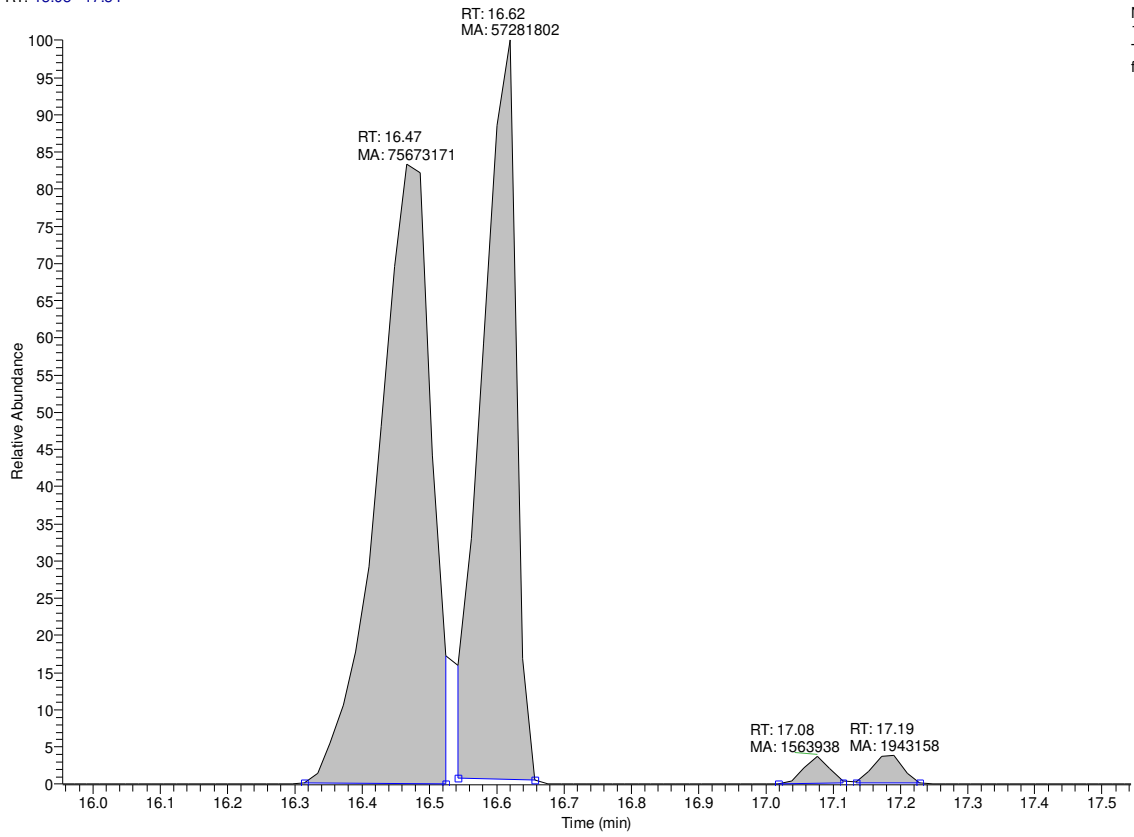
D:\Data\kkaetzsc\FK329-01\_0

FK329-01

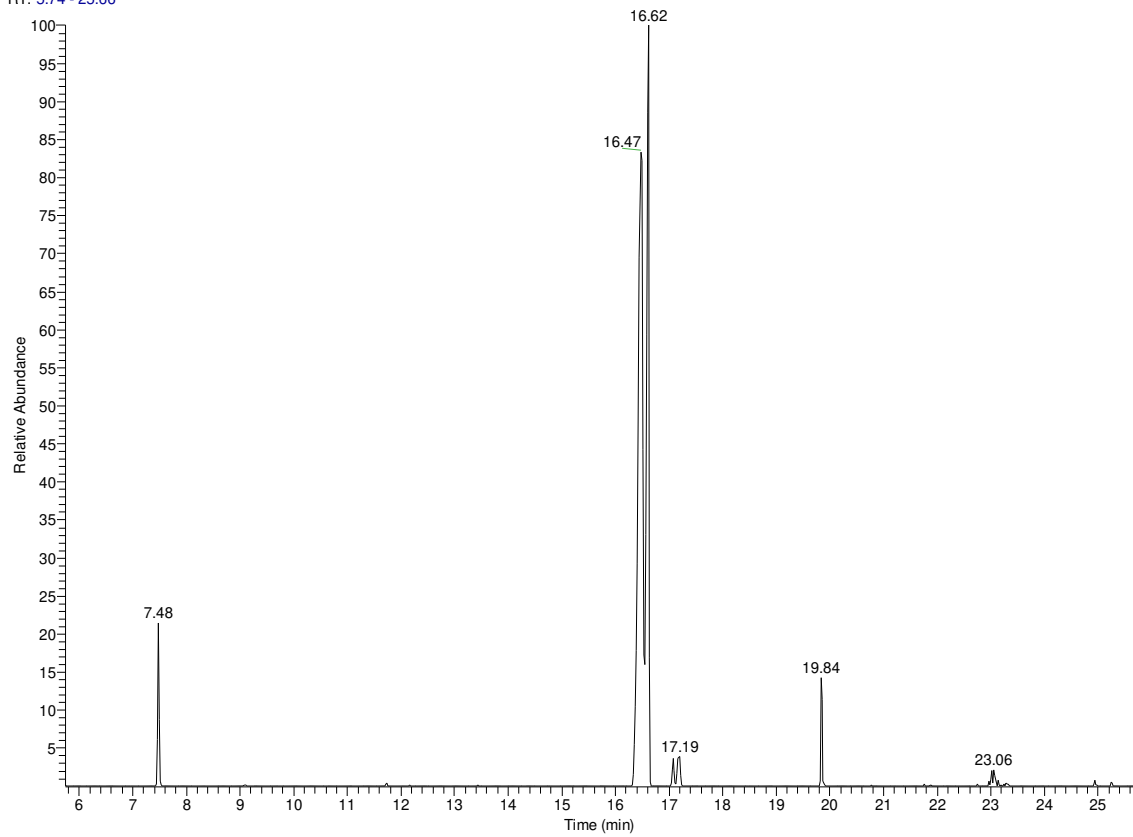
07/03/2017

# Anhang

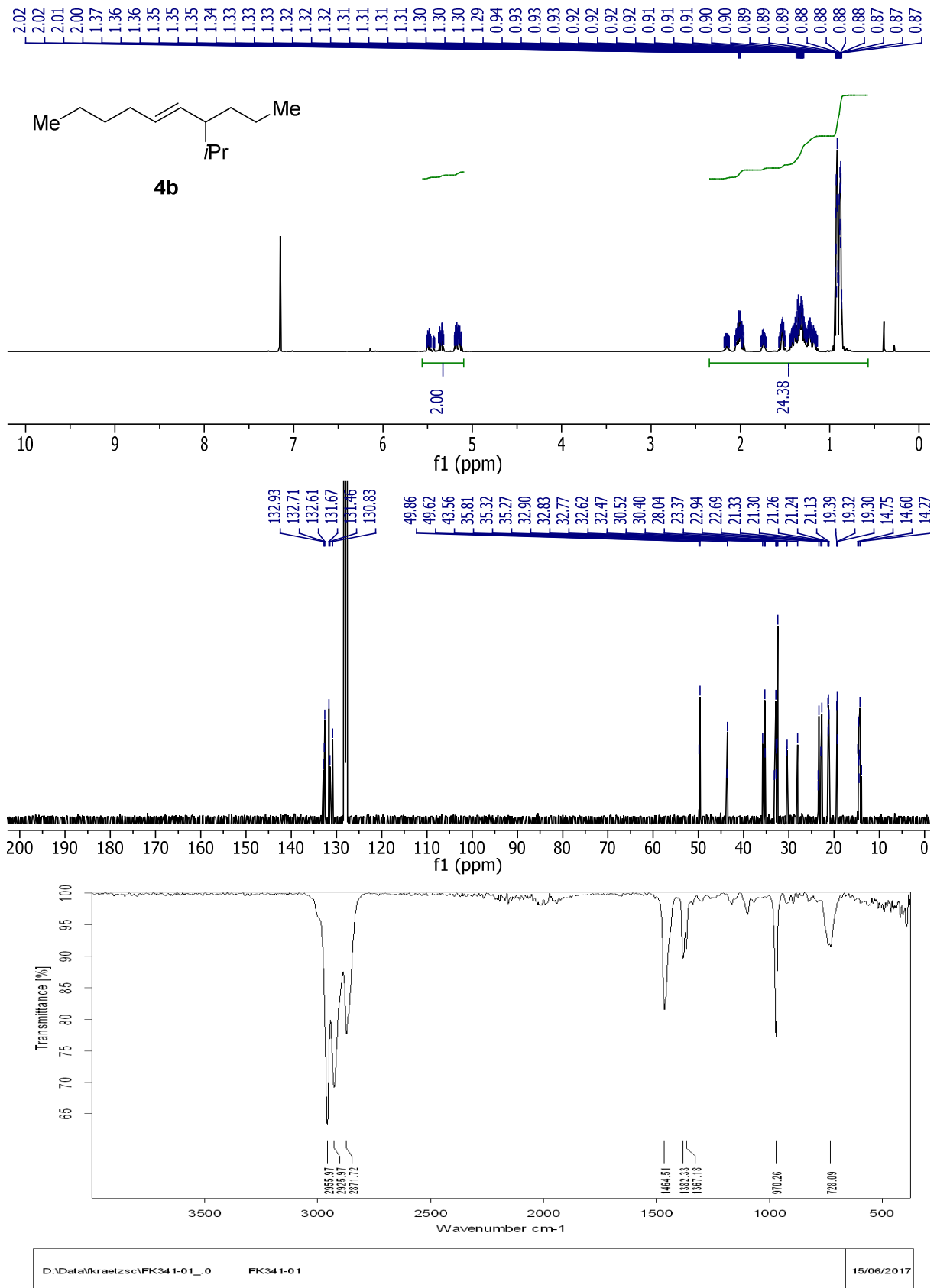
RT: 15.95 - 17.54



RT: 5.74 - 25.66

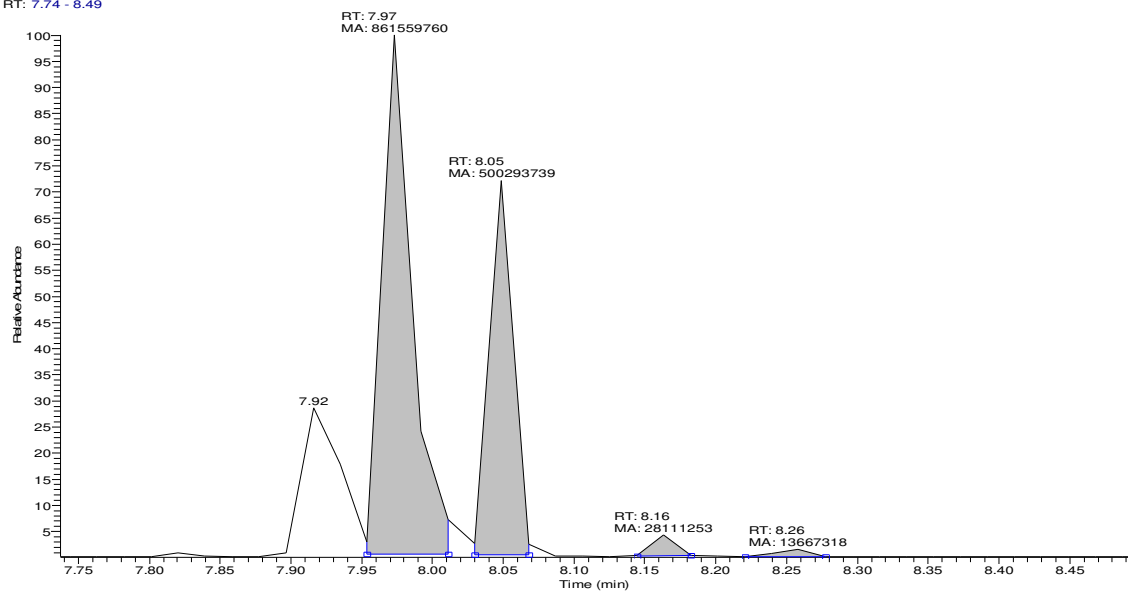


8.2.4.2 (E)-4-Isopropyldec-5-en (182b)



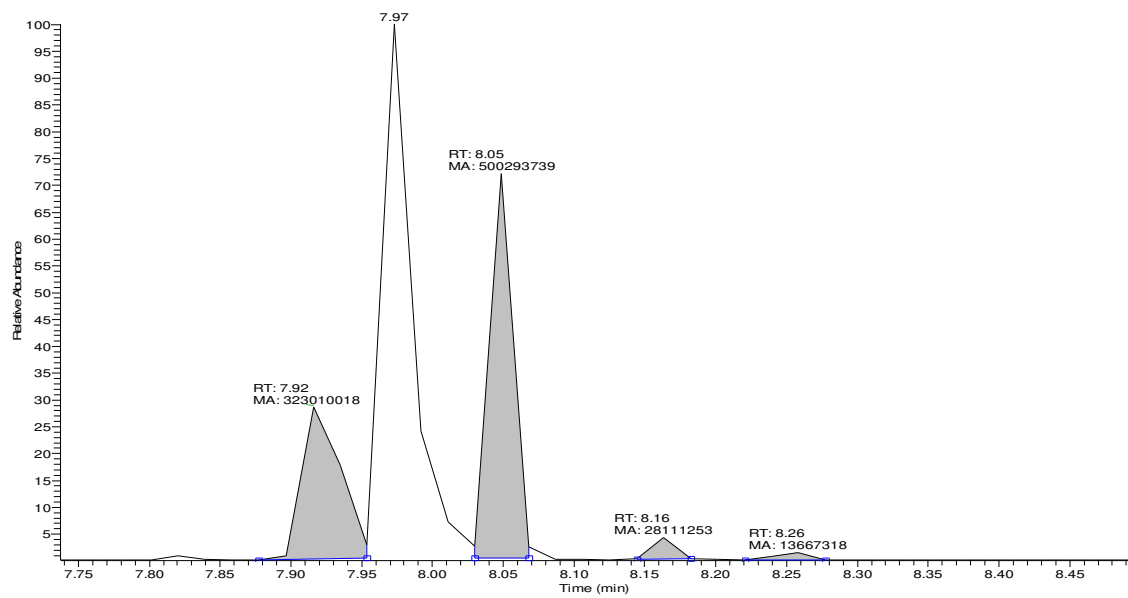
# Anhang

RT: 7.74 - 8.49



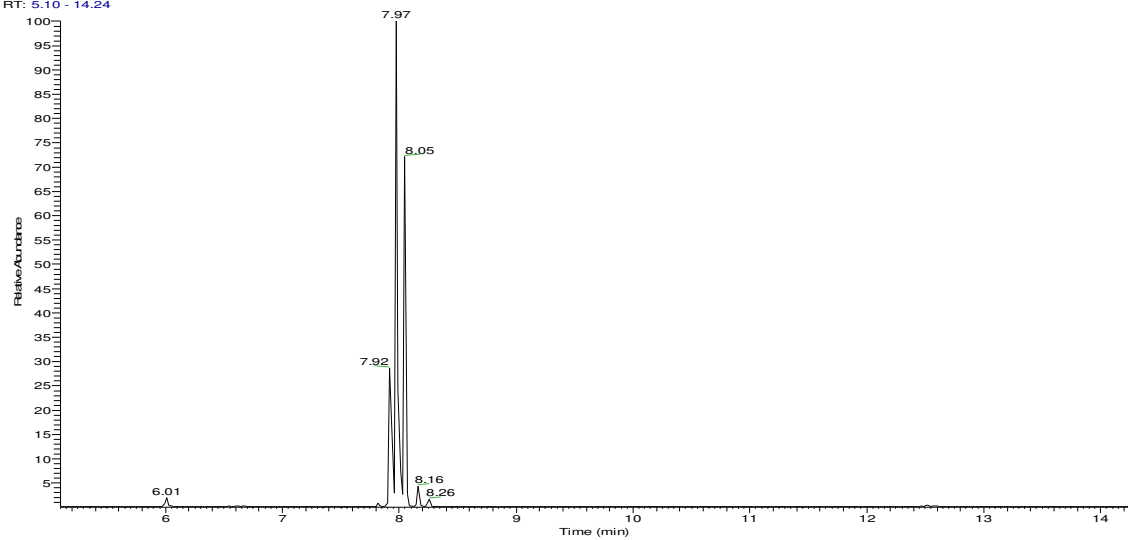
NL:  
5.91E8  
TIC MS  
fk34102a

RT: 7.74 - 8.49

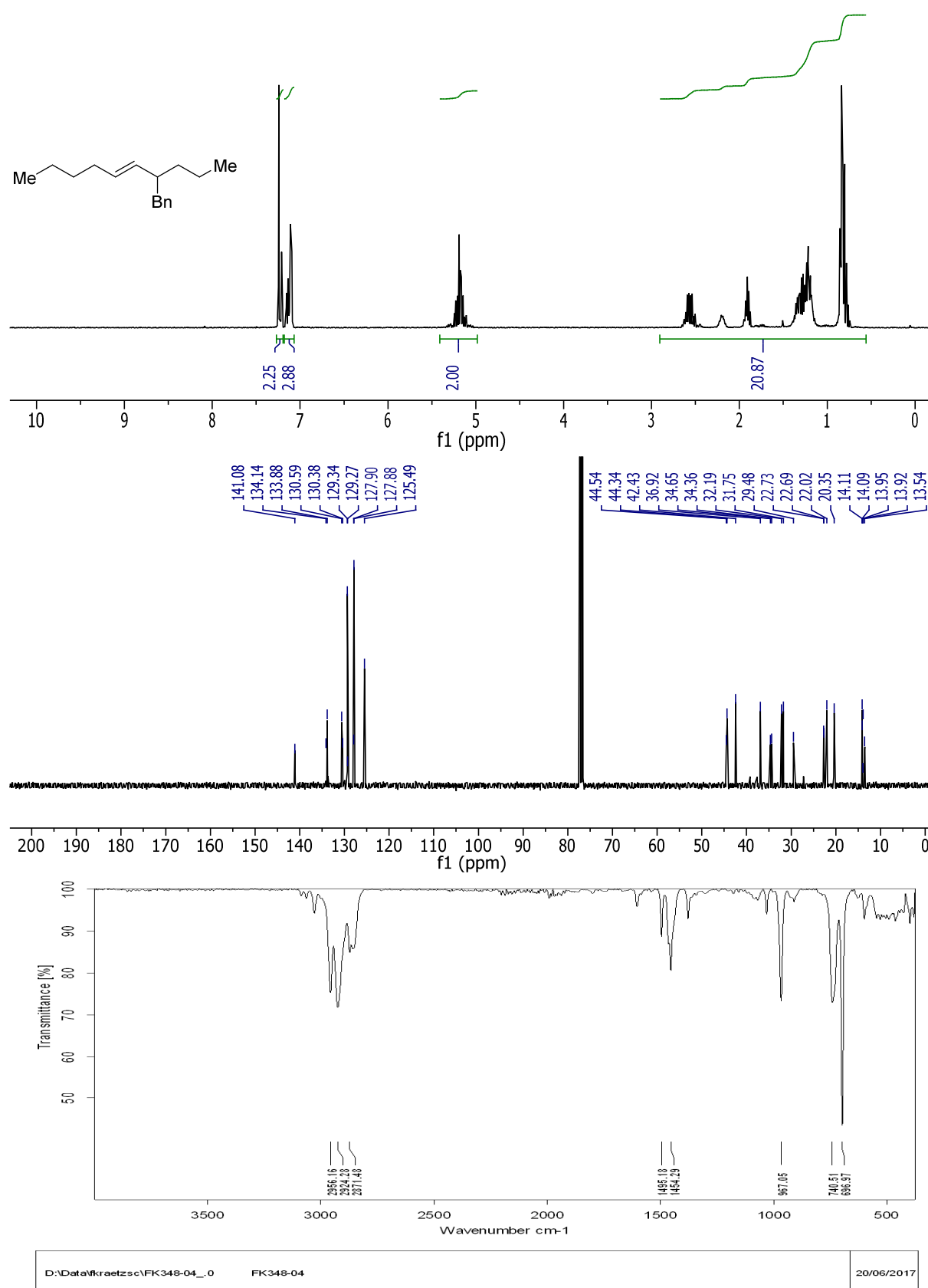


NL:  
5.91E8  
TIC MS  
fk34102a

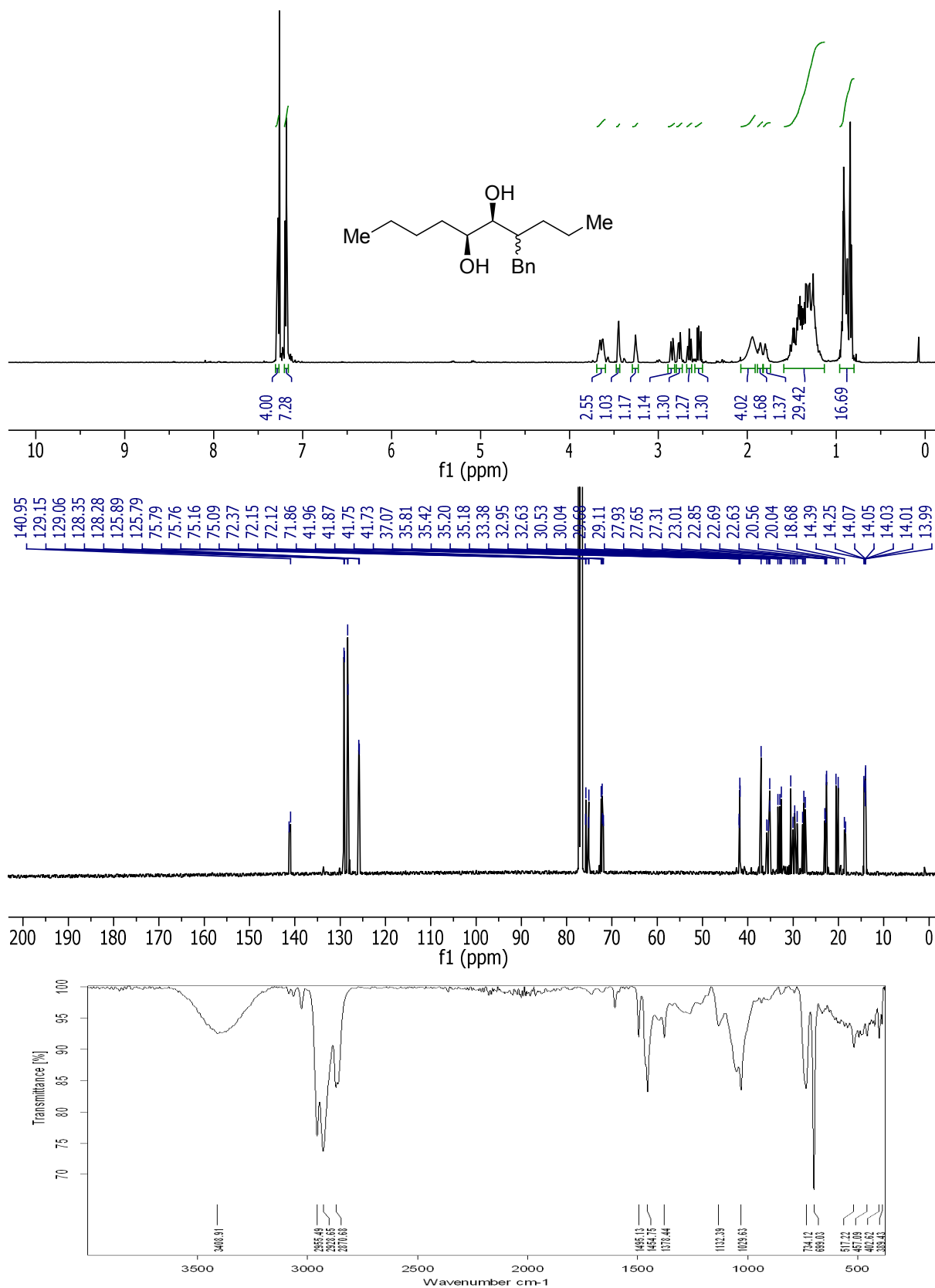
RT: 5.10 - 14.24



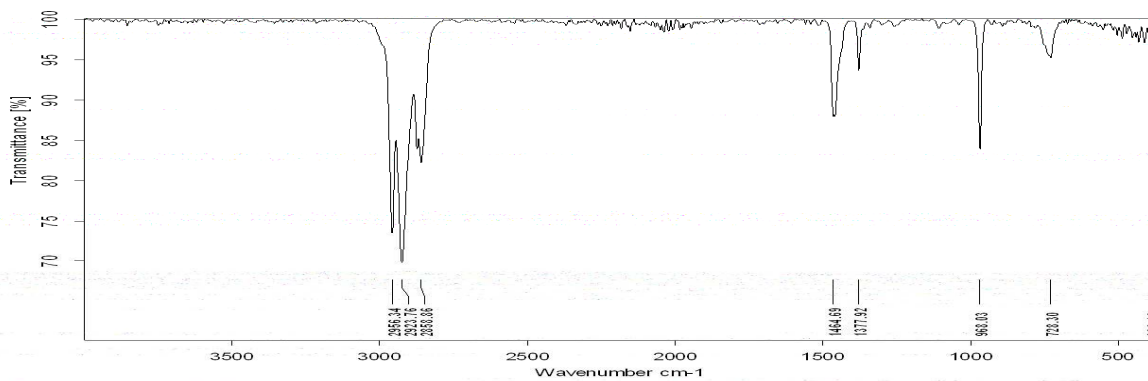
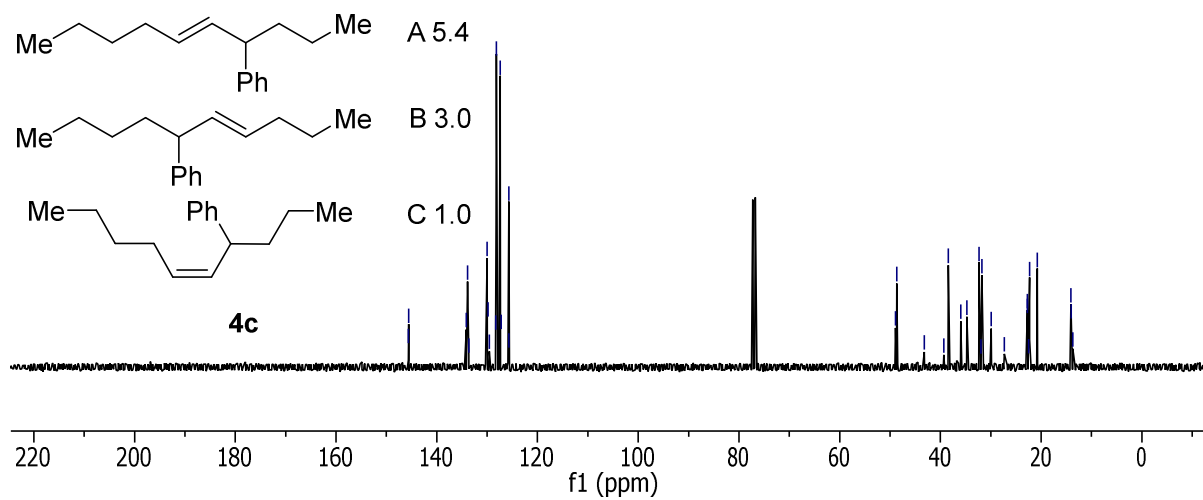
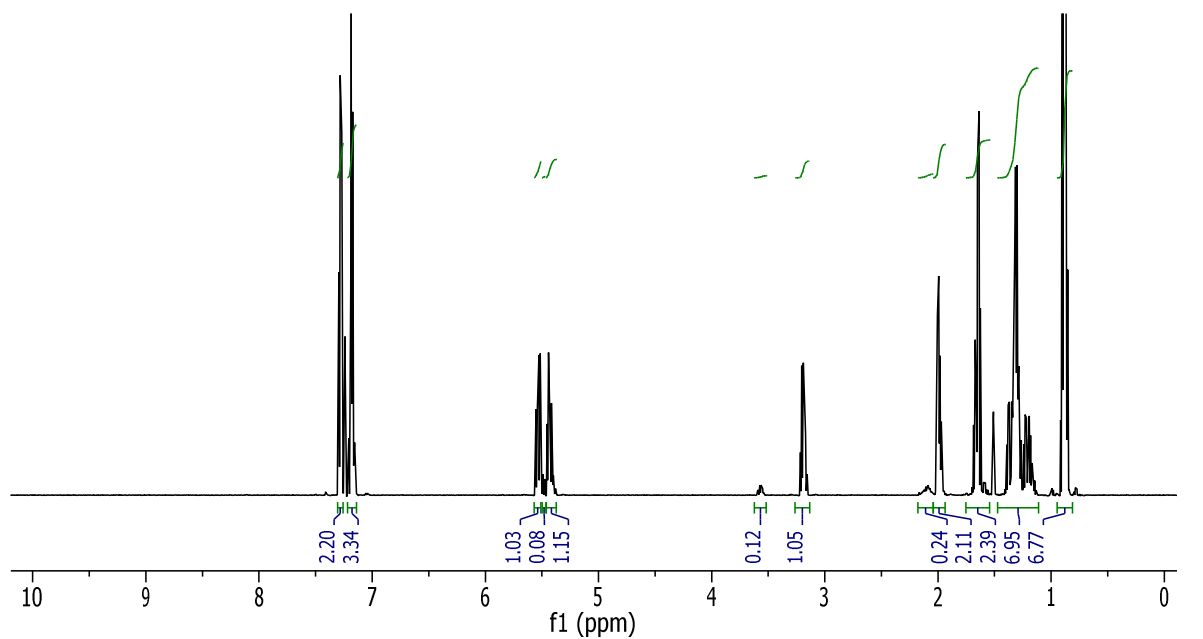
NL:  
5.91E8  
TIC MS  
fk34102a

8.2.4.3 (*E*)-(2-Propyloct-3-en-1-yl)benzol (182c)

8.2.4.4 4-Benzyldecane-5,6-diol (183)



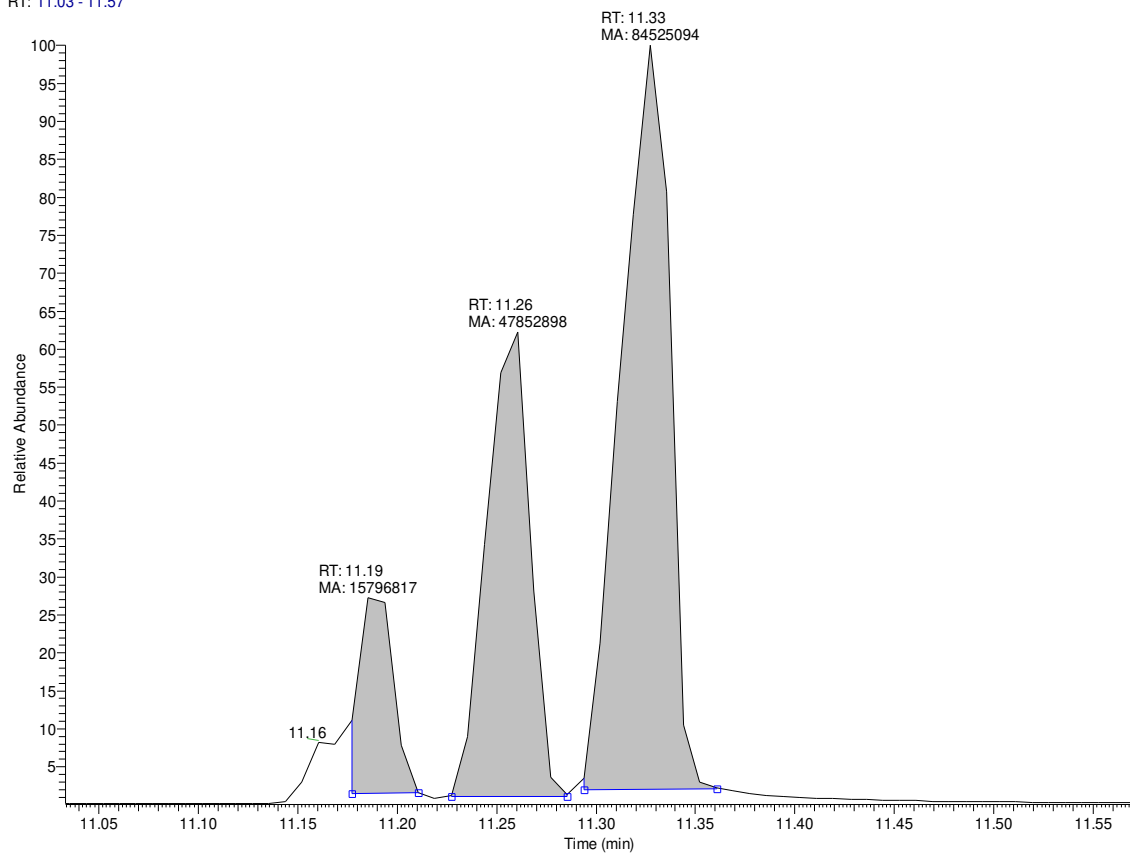
8.2.4.5 (E)-Dec-6-en-5-ylbenzol (182d)





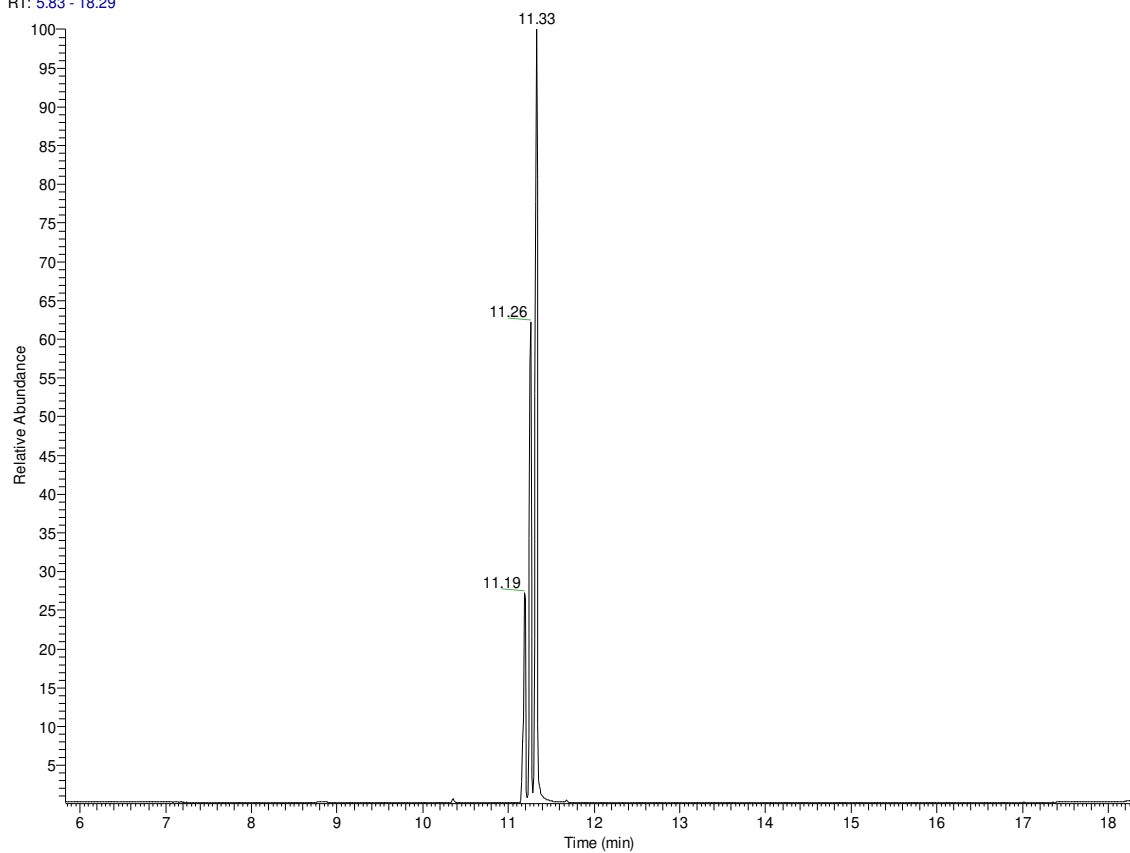
# Anhang

RT: 11.03 - 11.57



NL:  
5.08E7  
TIC MS  
fk33001

RT: 5.83 - 18.29

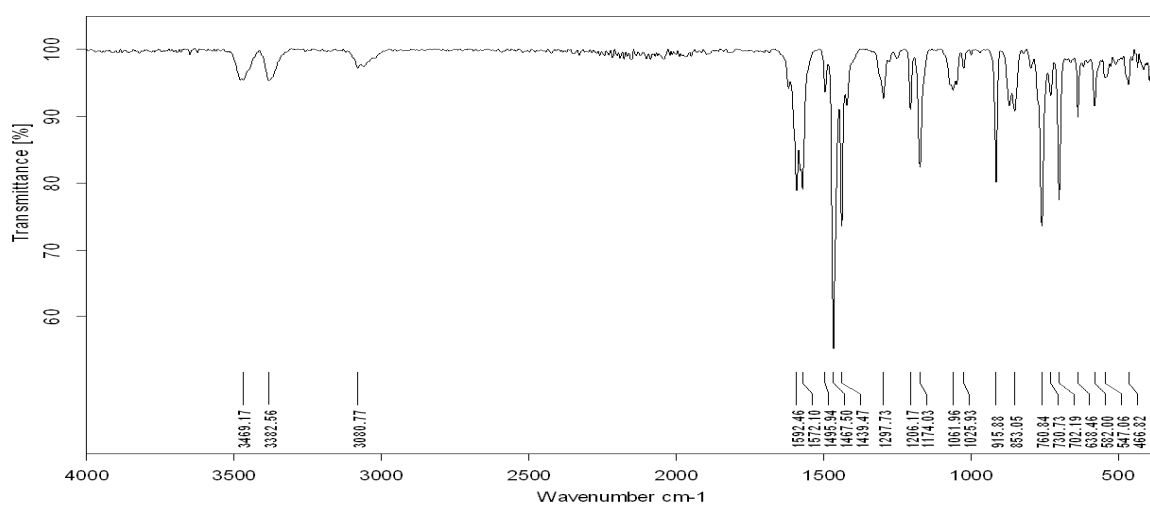
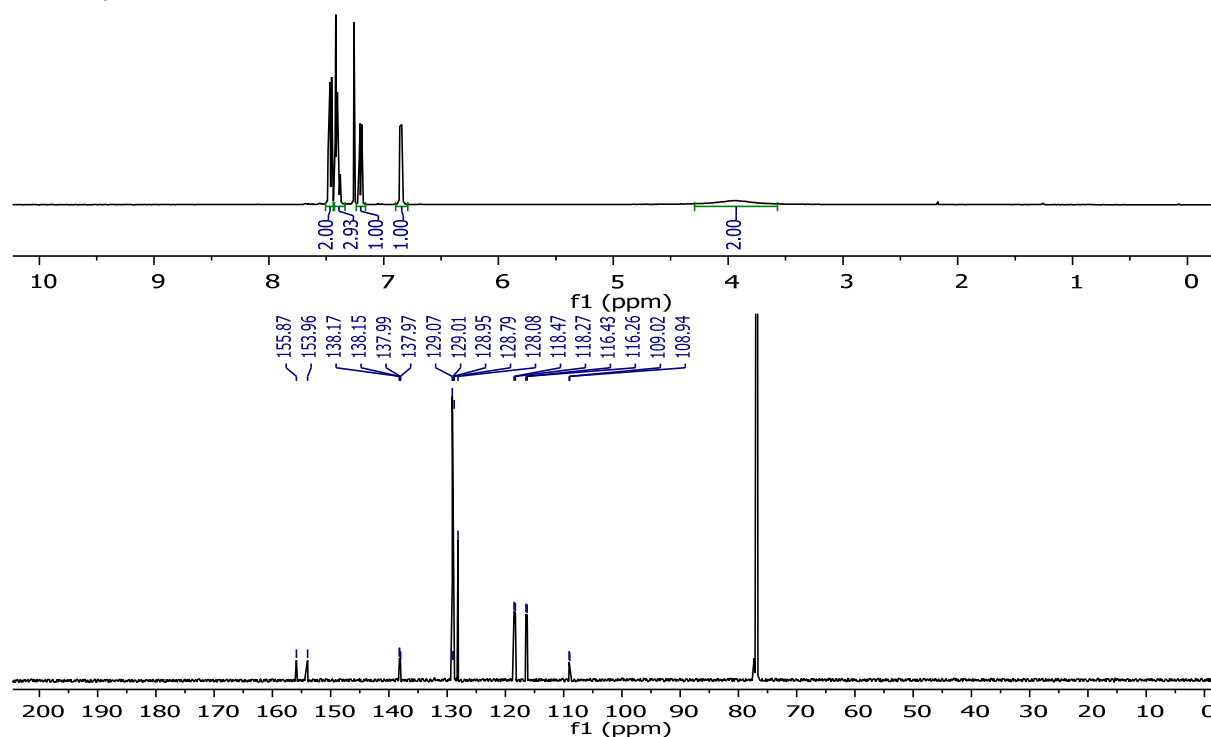
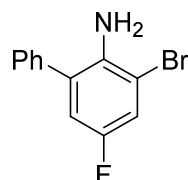


NL:  
5.08E7  
TIC MS  
fk33001

## 8.3 Katalysatorsynthese

### 8.3.1 Diselenocinkkatalysator

#### 8.3.1.1 2-Brom-4-fluor-6-phenylanilin (189)



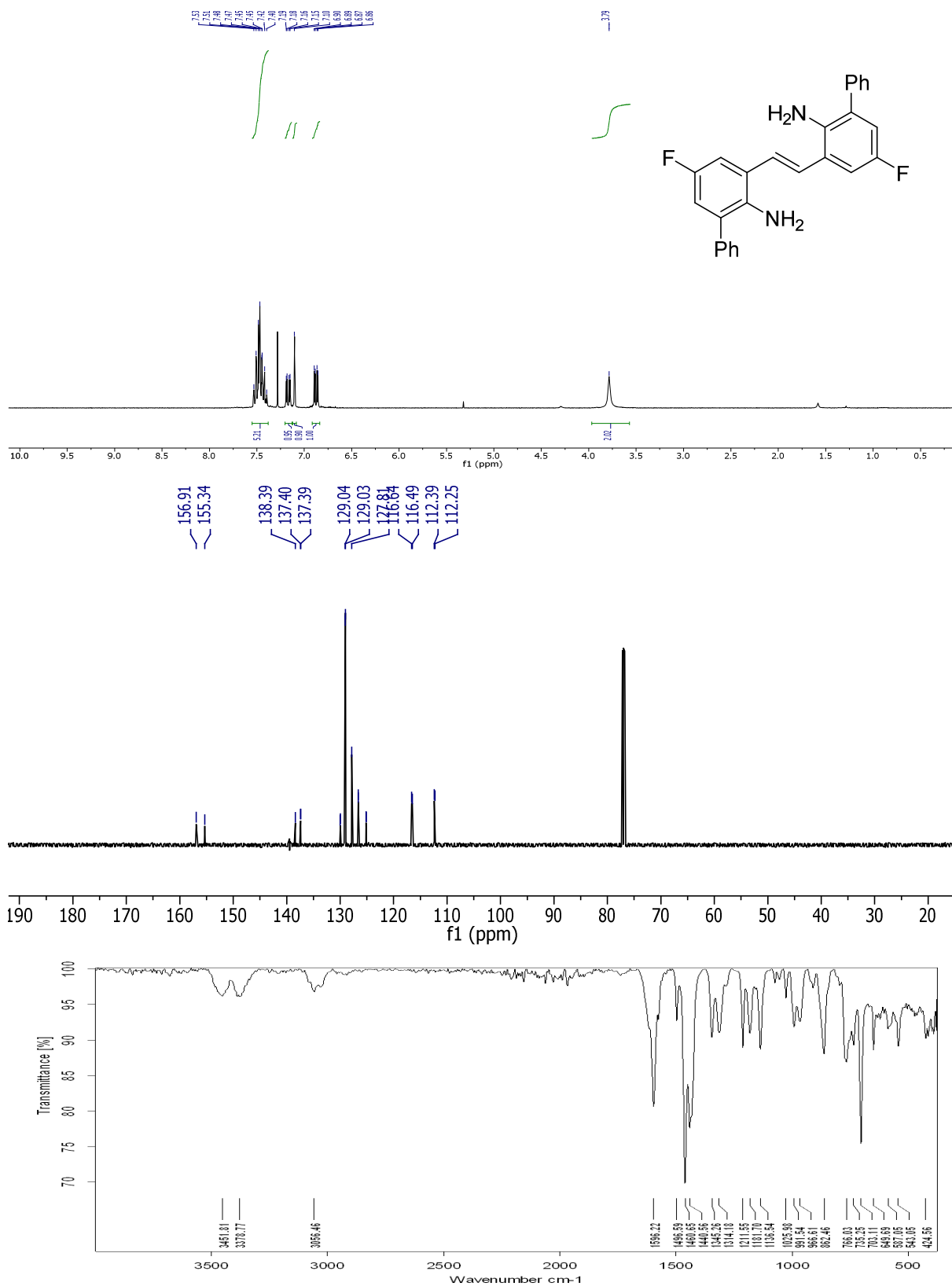
D:\Data\kraetzsc\FK161-01\_ATR platinum Diamond 1 Ref.0

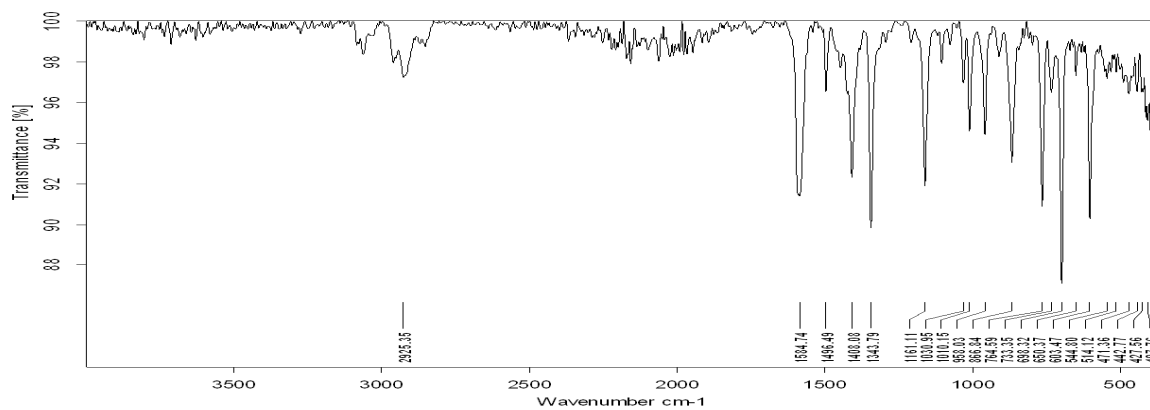
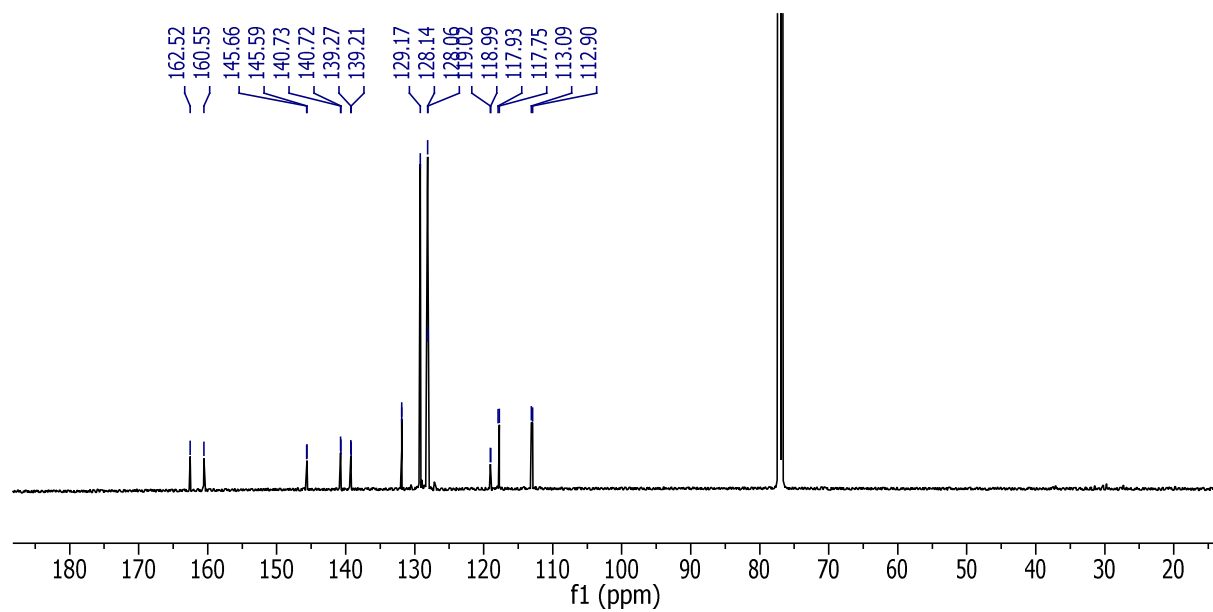
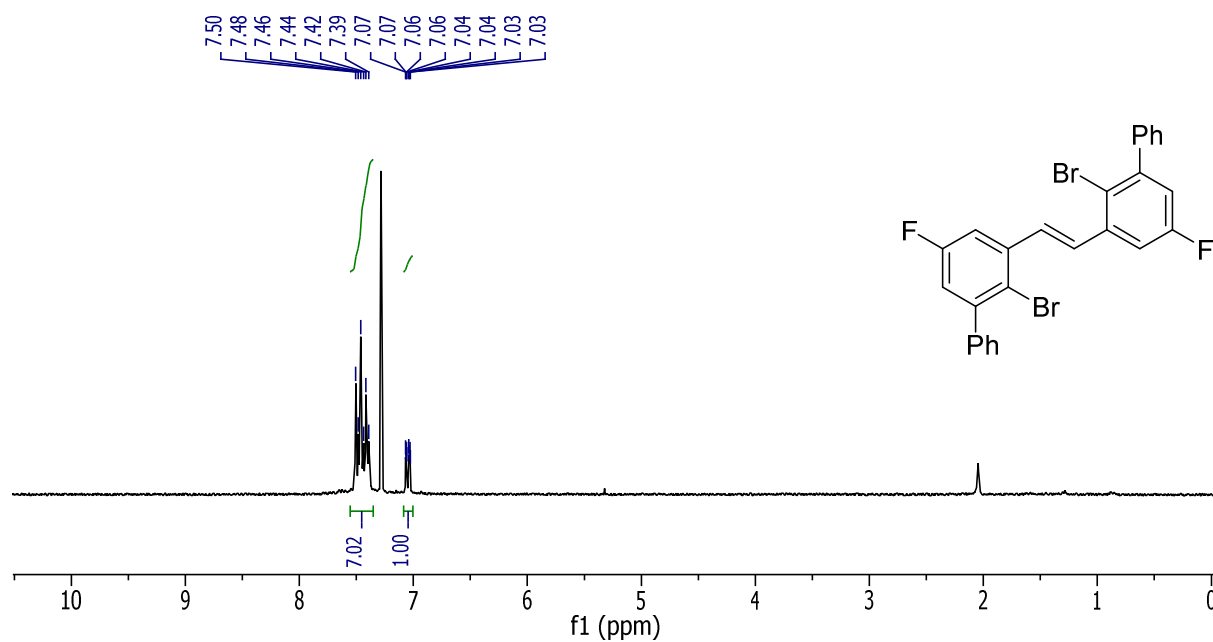
FK161-01

ATR platinum Diamond 1 Ref

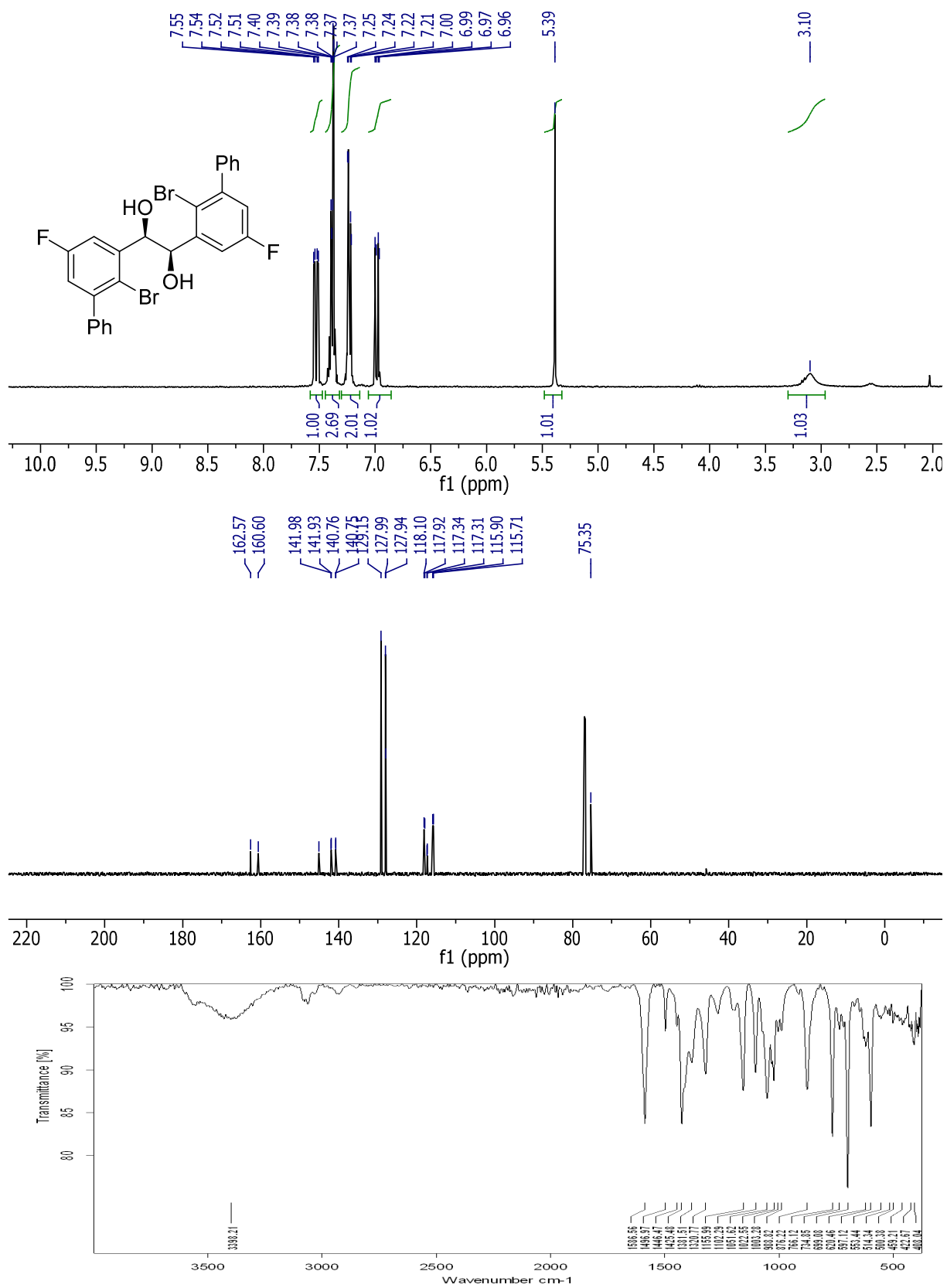
08/09/2015

8.3.1.2 (E)-3,3''-(Ethen-1,2-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-amin) (187)



8.3.1.3 (*E*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (193)

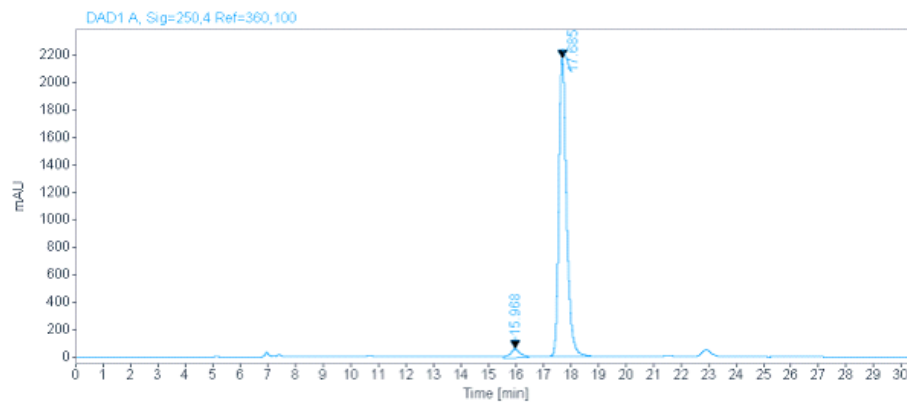
8.3.1.4 (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(2-brom-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethan-1,2-diol (186)



Single Injection Report



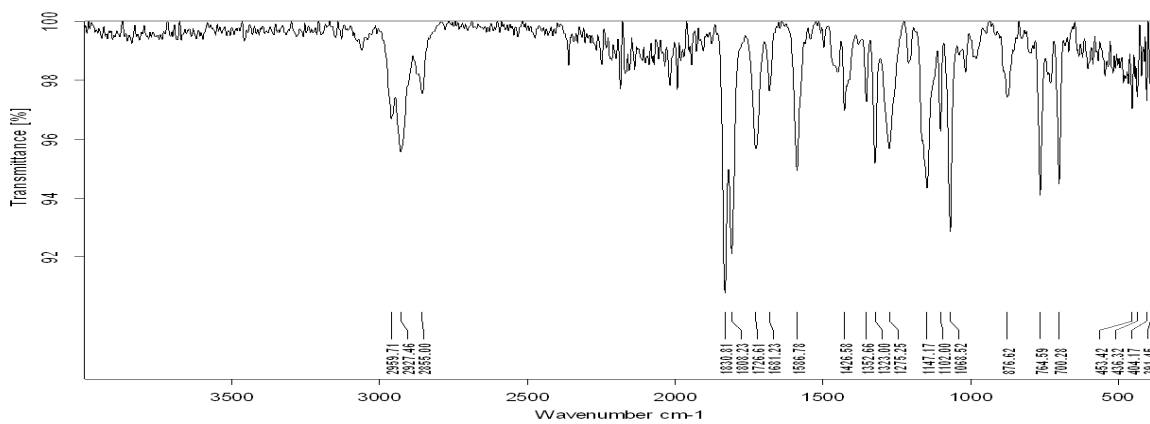
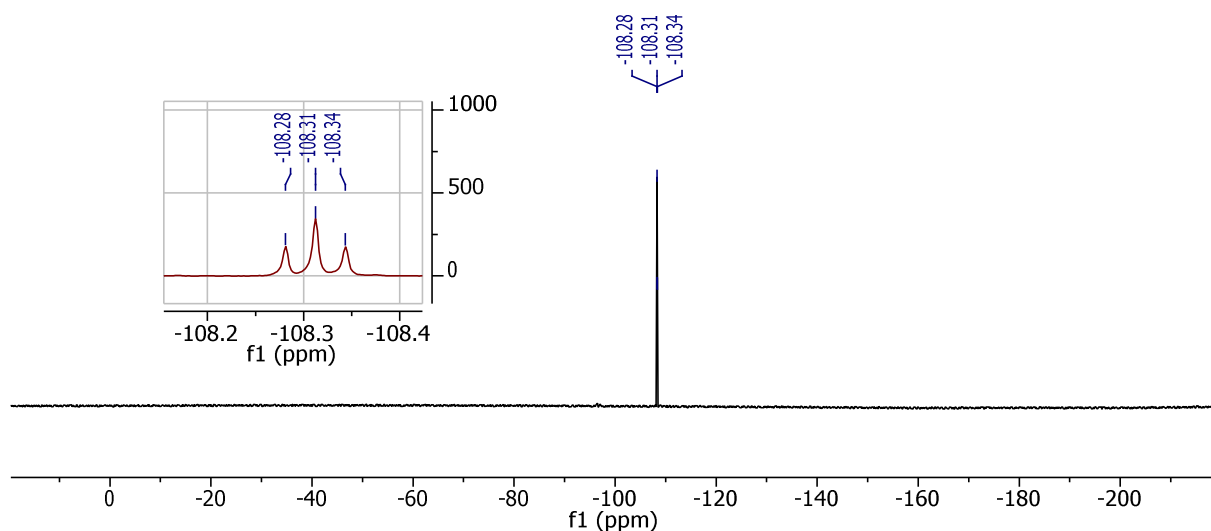
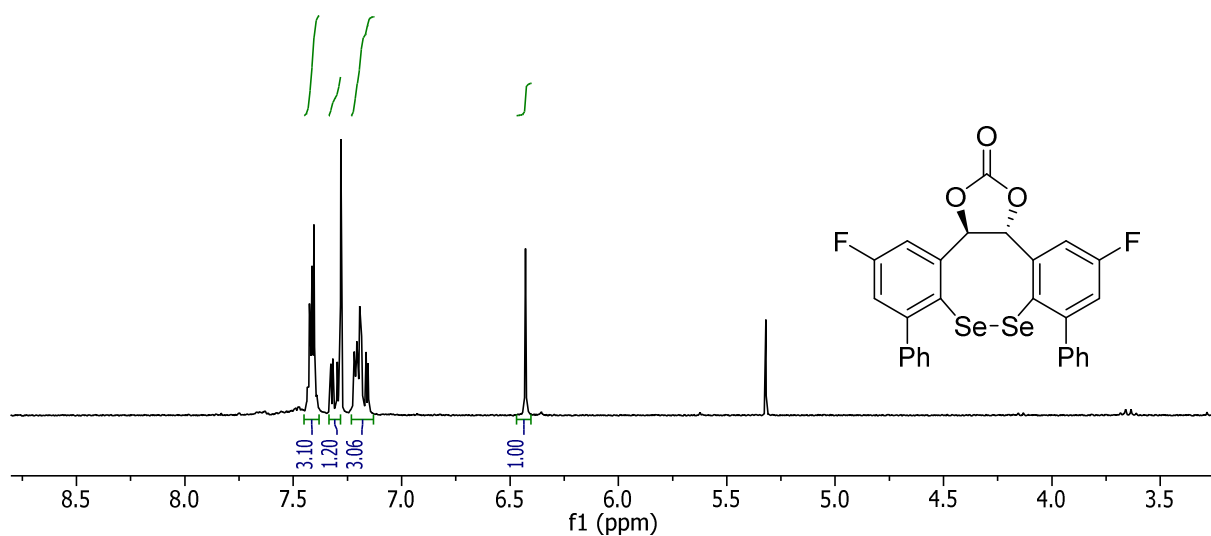
**Data file:** C:\Data\Felix\Felix2015-03-16 14-54-10\FK-129-01-1.D  
**Sample name:** FK-129-01-1  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260 **Injection volume:** 20.000  
**Injection date:** 3/16/2015 2:55:11 PM **Acq. operator:** SYSTEM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_40\_I.A.M **Sample type:** Sample  
**Analysis method:** 20\_90\_0.6\_40\_I.A.M **Dilution:** 1  
**Last changed:** 1/22/2015 9:04:01 AM  
**Column name:** CHIRALPAK IA-3  
**Serial #:** 111



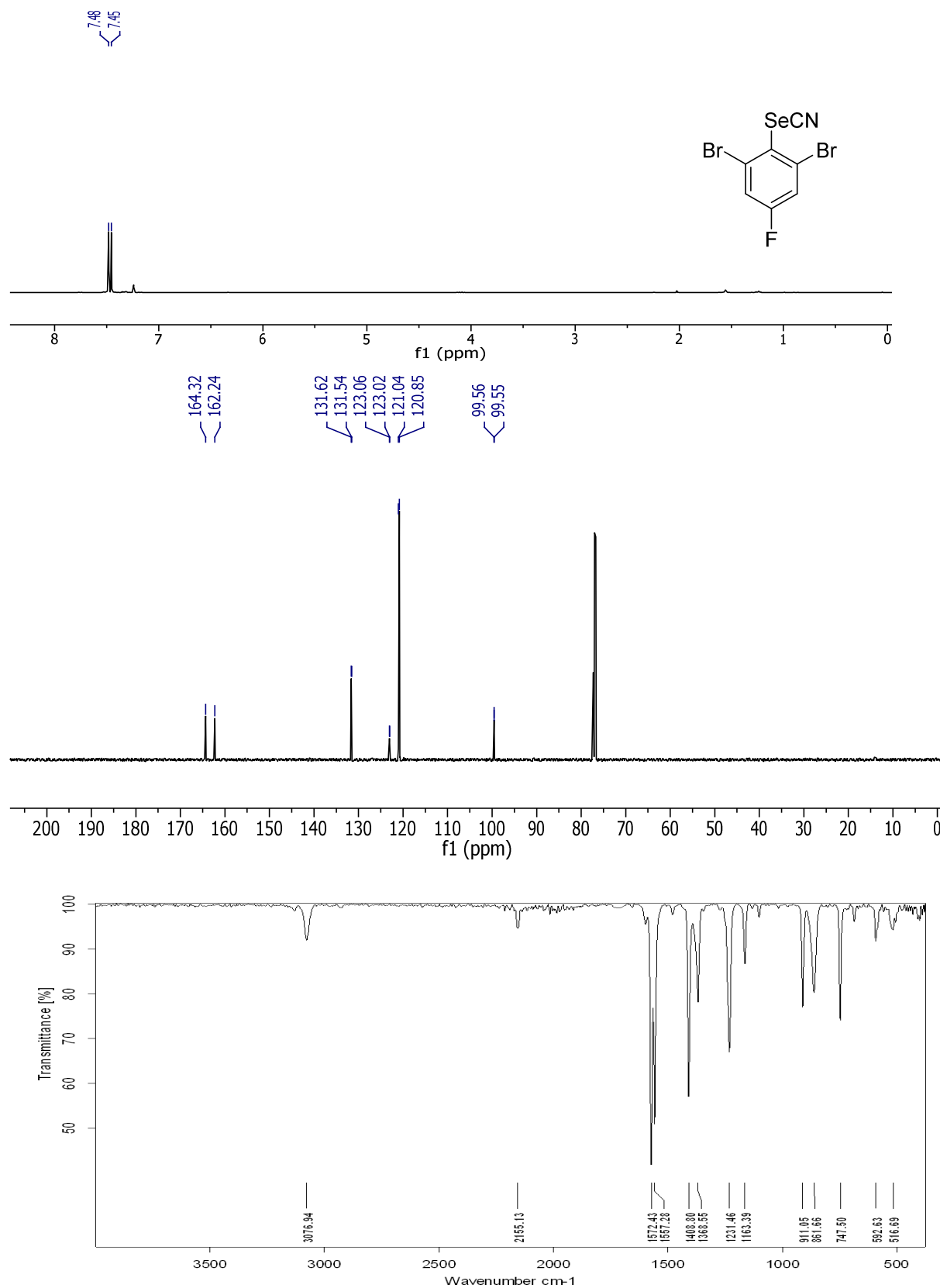
Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
15.968	MM	0.4348	1642.5054	62.9630	3.7276	
17.685	MM	0.3254	42420.8164	2172.6958	96.2724	
Sum			44063.3218			

**8.3.1.5 (3a*R*,13b*R*)-5,12-Difluor-7,10-diphenyl-3a,13b-dihydrodibenzo[3,4:7,8]-[1,2]diselenocino[5,6-d][1,3]dioxol-2-on (185)**



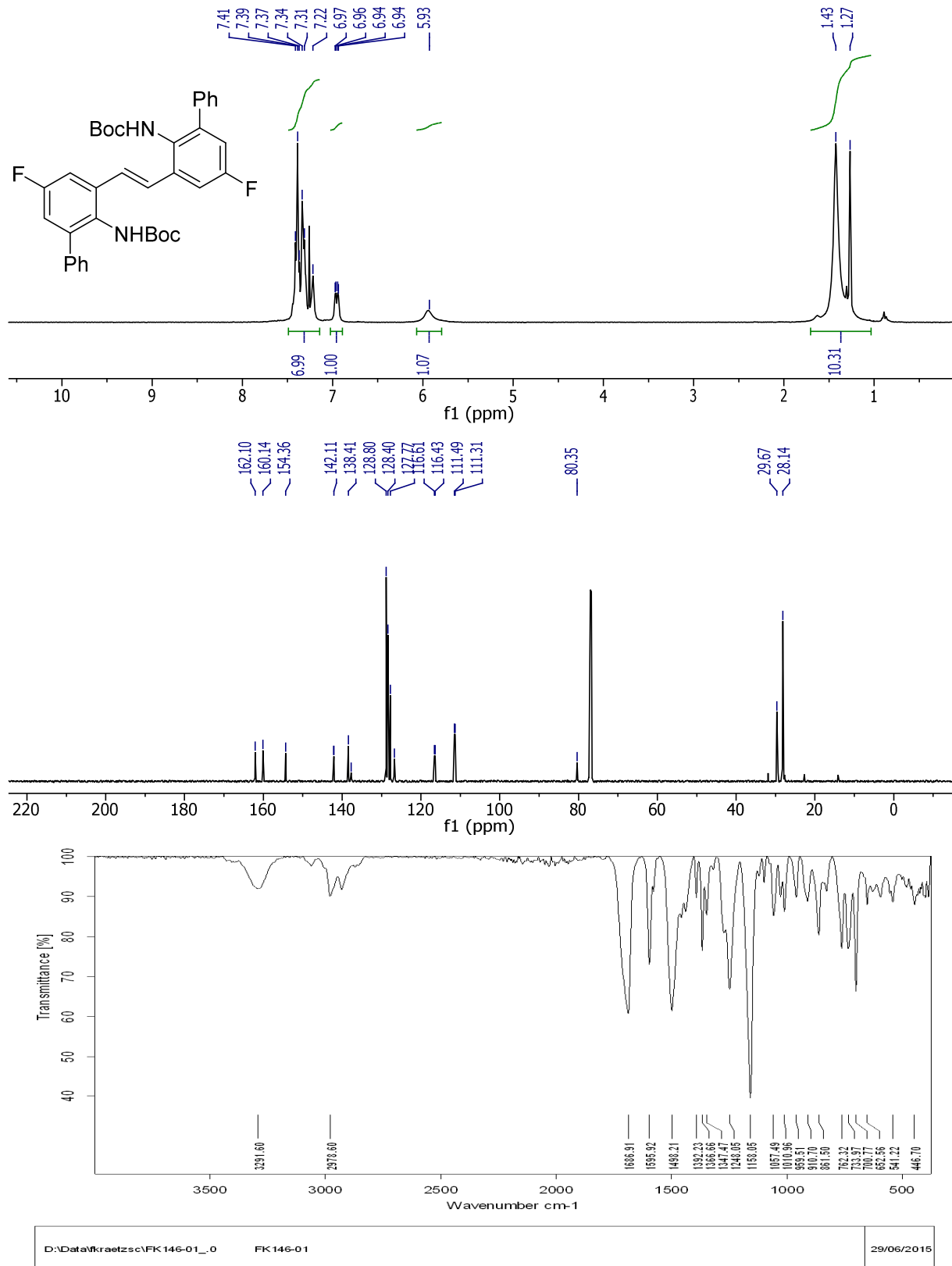
### 8.3.1.6 1,3-Dibrom-5-fluor-2-selenocyanatobenzol (190c)



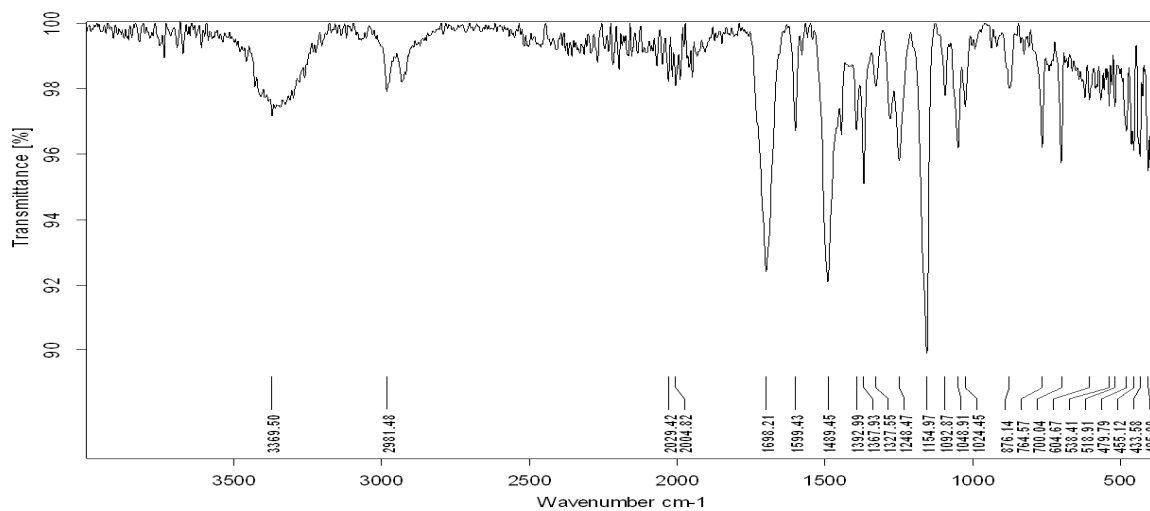
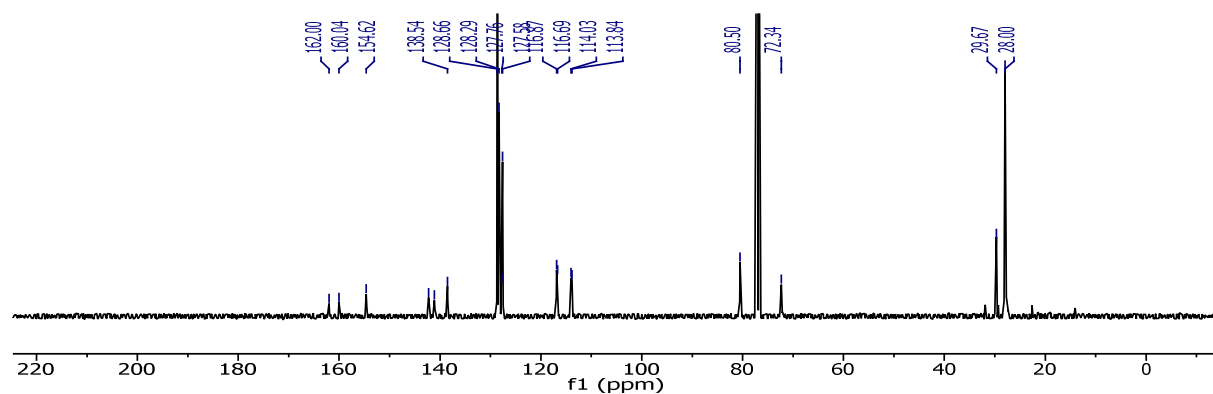
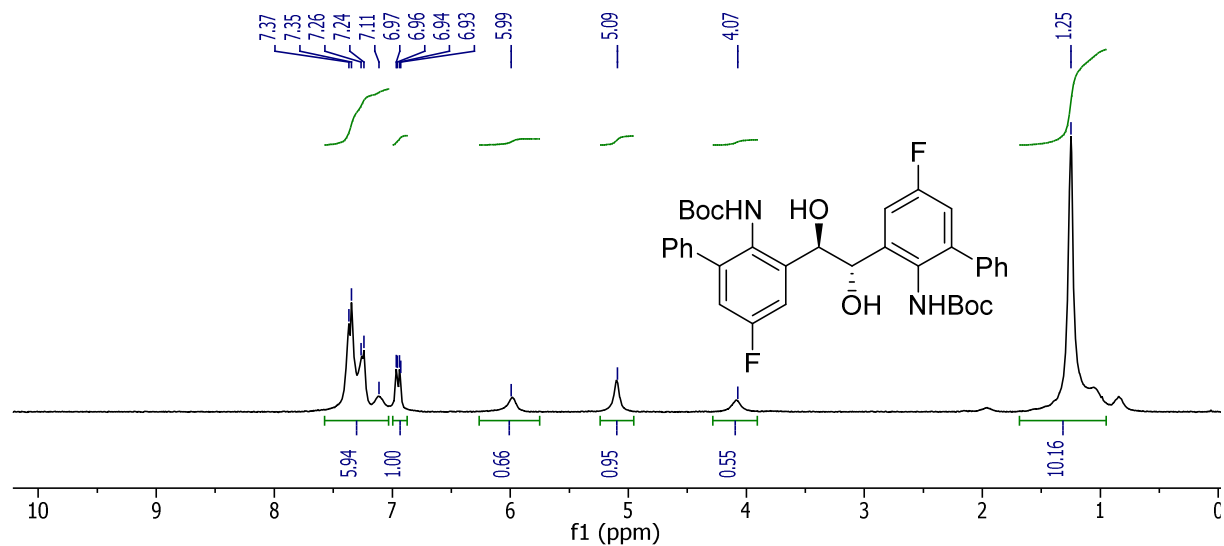
D:\Data\kraetzsc\FK143-01acF2_ATR platinum Diamond 1 Refl.0	FK143-01acF2	ATR platinum Diamond 1 Refl	22/05/2015
D:\Data\kraetzsc\FK143-01acF2_ATR platinum Diamond 1 Refl.0	FK143-01acF2	ATR platinum Diamond 1 Refl	22/05/2015



**8.3.1.7 Di-tert-butyl(ethen-1,2-diybis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-(E)-dicarbamat (199)**



**8.3.1.8 tert-Butyl (3-((1R,2S)-2-(2-((tert-butoxycarbonyl)amino)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,2-dihydroxyethyl)-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-2-yl)carbamate (200b)**



D:\Data\kkaetzsc\FK147-01\_0

FK147-01

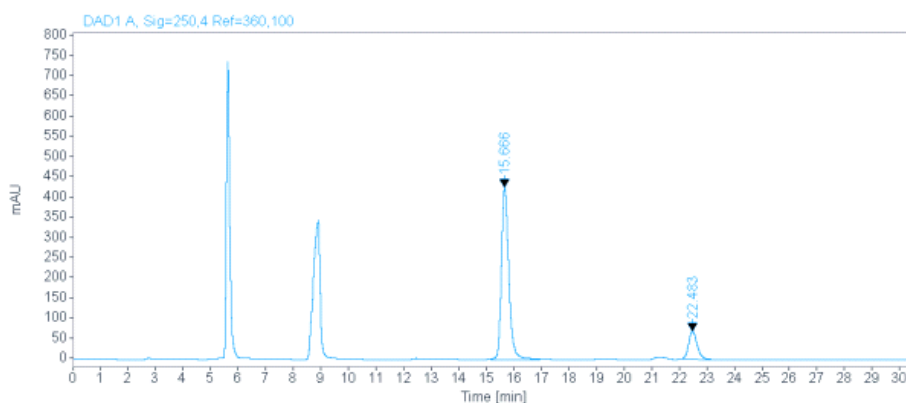
29/06/2015

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\BishydroxylierungFK147\PRN-test2019-04-15 13-23-02  
 \OnlineEdited0.D  
**Sample name:** FK147\_IA\_95  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 4/15/2019 6:34:59 PM  
**Acq. method:** 20\_95\_0.6\_40\_IA.M  
**Analysis method:** 20\_95\_0.6\_40\_IA.M  
**Last changed:** 1/22/2015 9:05:19 AM  
**Column name:**  
**Serial #:**

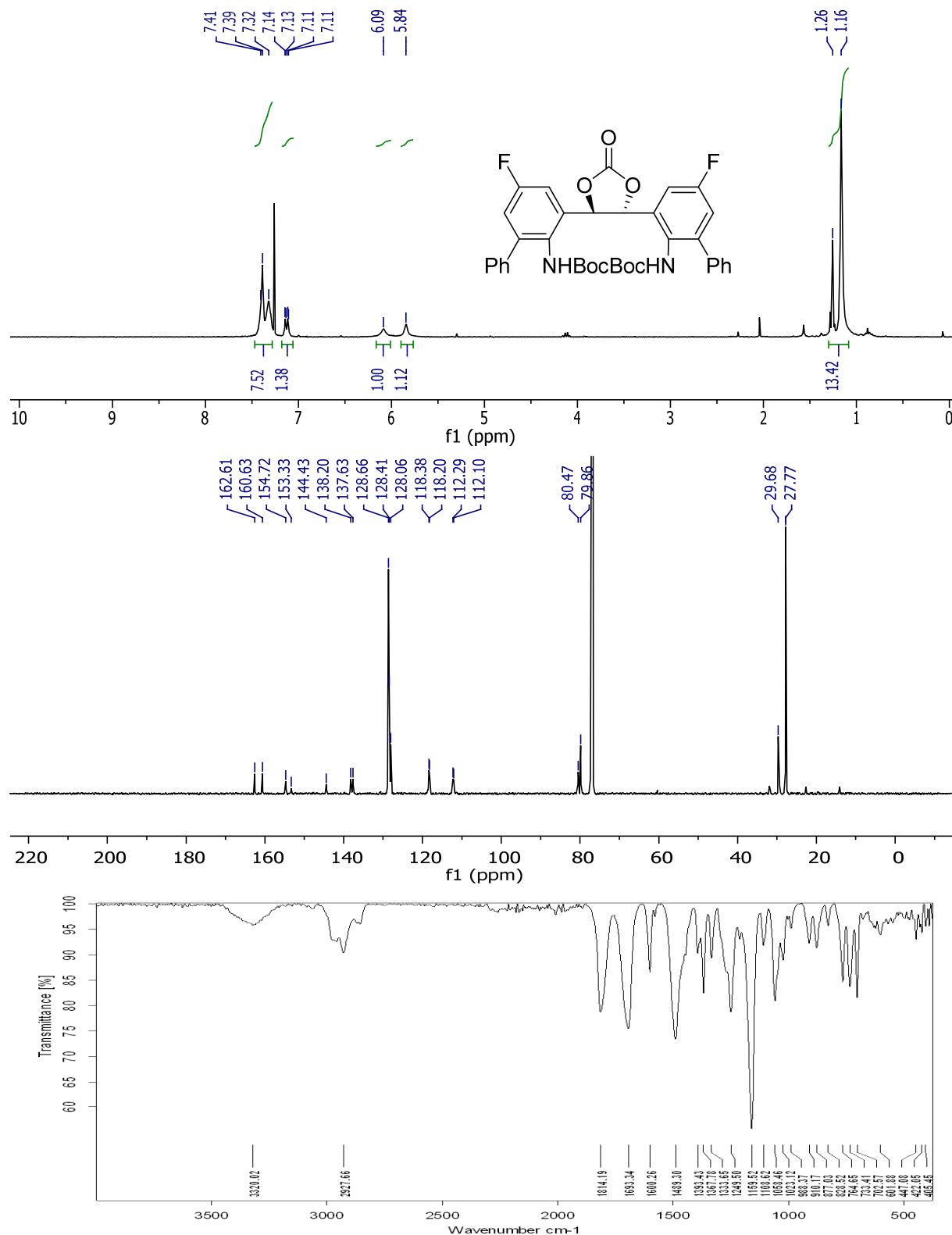
**Injection volume:** 30.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
15.666	MM	0.3116	7996.0840	427.7144	83.9259	
22.483	MM	0.3639	1531.4646	70.1414	16.0741	
		Sum	9527.5486			

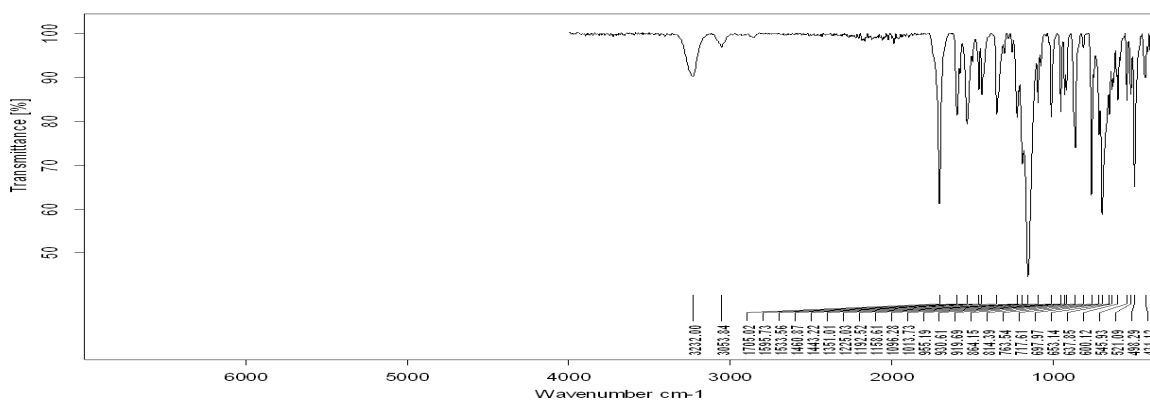
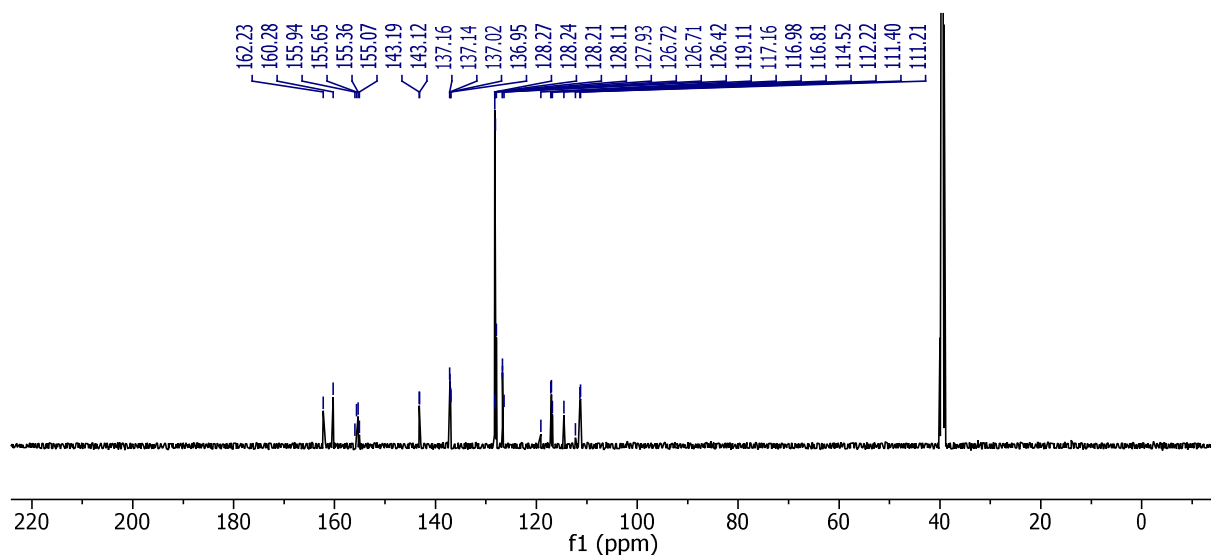
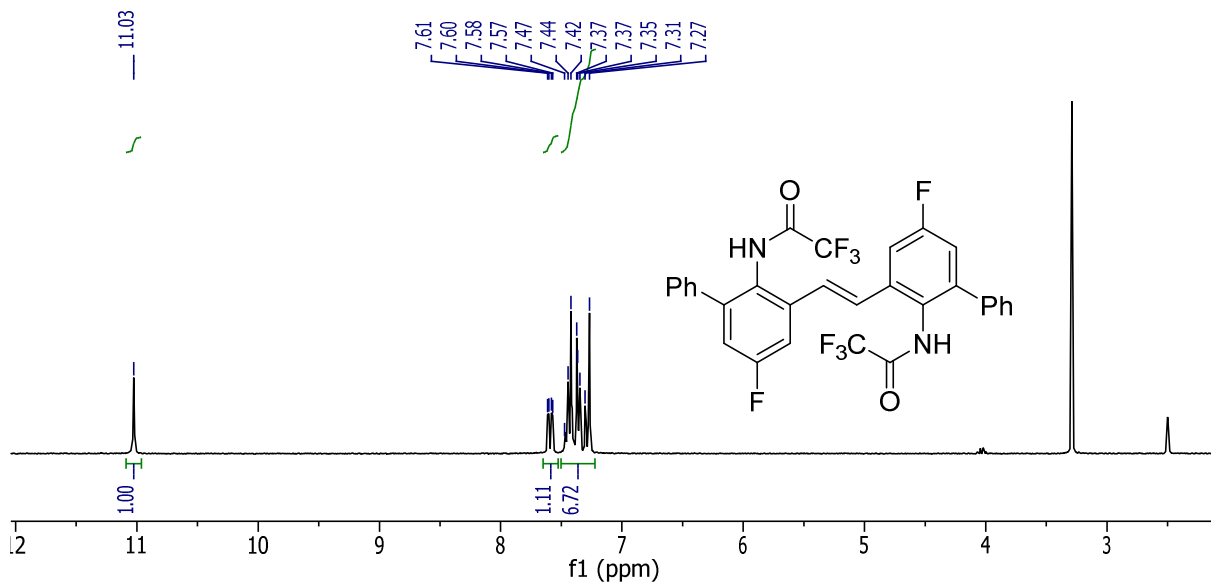
### 8.3.1.9 Di-*tert*-butyl ((2-oxo-1,3-dioxolane-4,5-diyl)bis(5-fluor-[1,1'-bi-phenyl]-3,2-diyl))dicarbamat (201)



D:\Data\kraetzsc\FK148-01F1\_0 FK148-01F1

16/06/2015

**8.3.1.10 (E)-N,N'-(Ethen-1,2-diylbis(5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3,2-diyl))-bis(2,2,2-trifluoroacetamid) (197)**

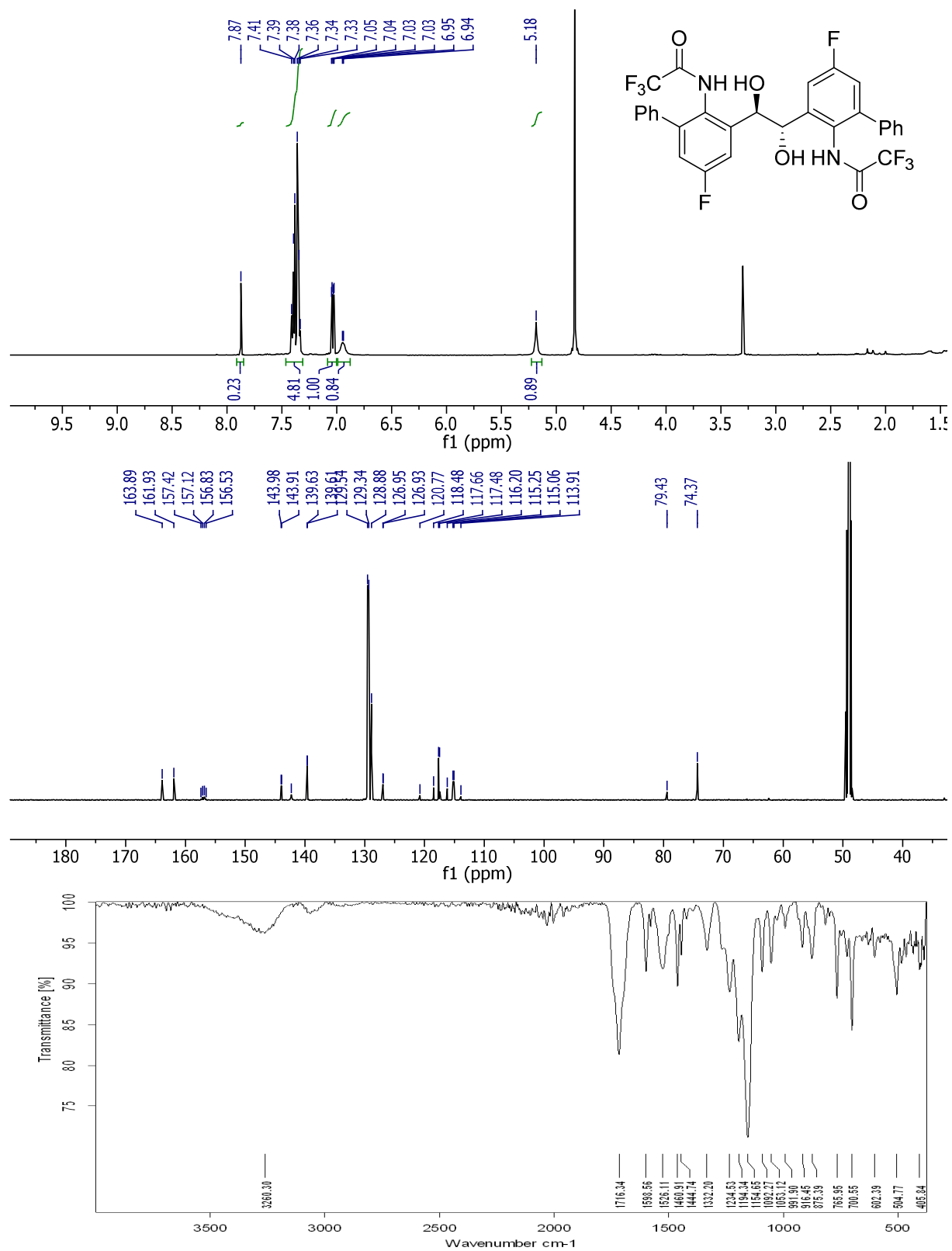


D:\Data\kraetzsc\FK149-02\_0

FK149-02

22/06/2015

8.3.1.11 *N,N'*-(((1*R*,2*S*)-1,2-Dihydroxyethane-1,2-diyl)bis(5-fluoro-[1,1'-bi-phenyl]-3,2-diyl))bis(2,2,2-trifluoroacetamid) (200a)



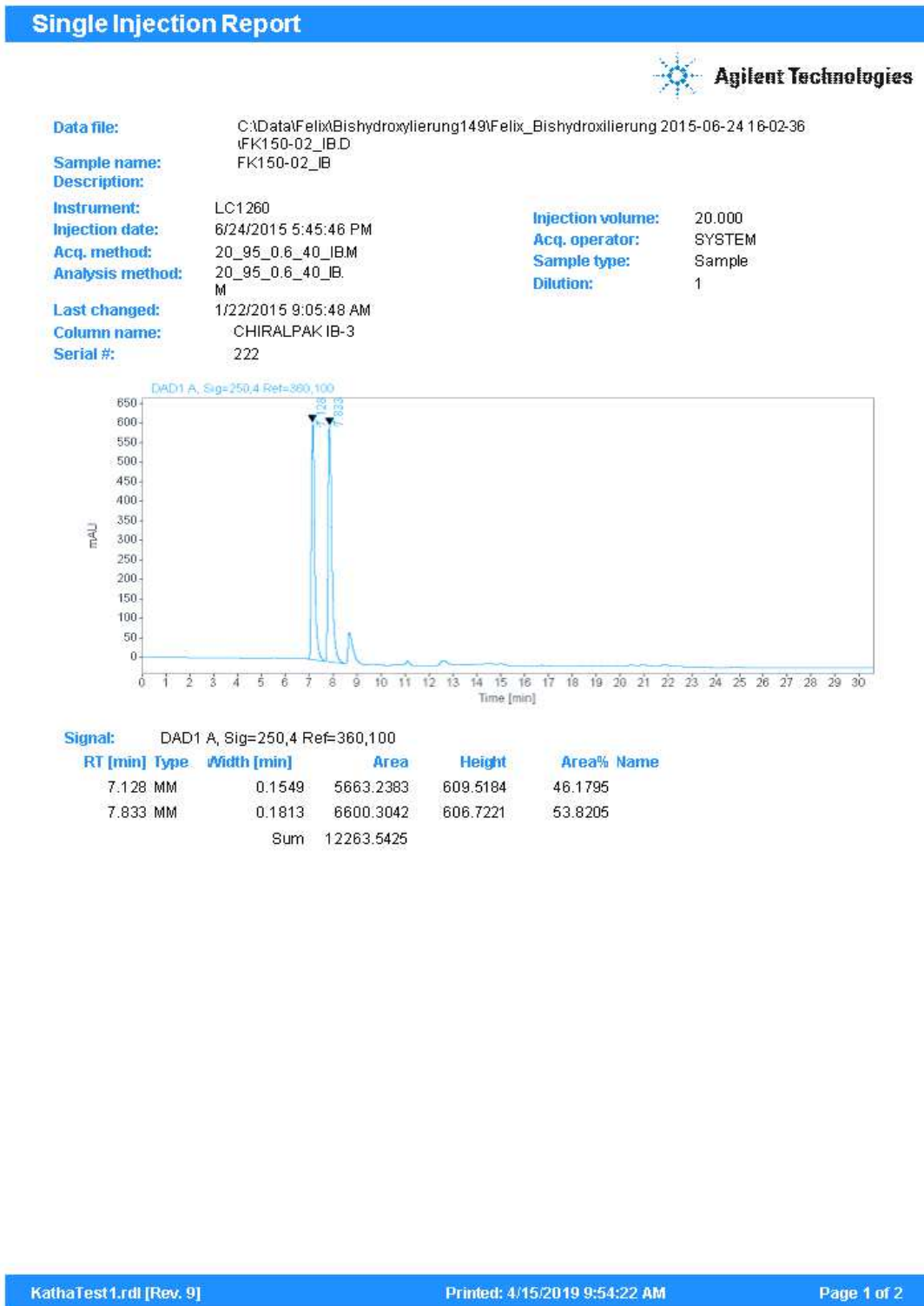
D:\Data\kkaetzsc\FK150-01\_2

FK150-01

29/06/2015

# Anhang

## Eintrag 1:

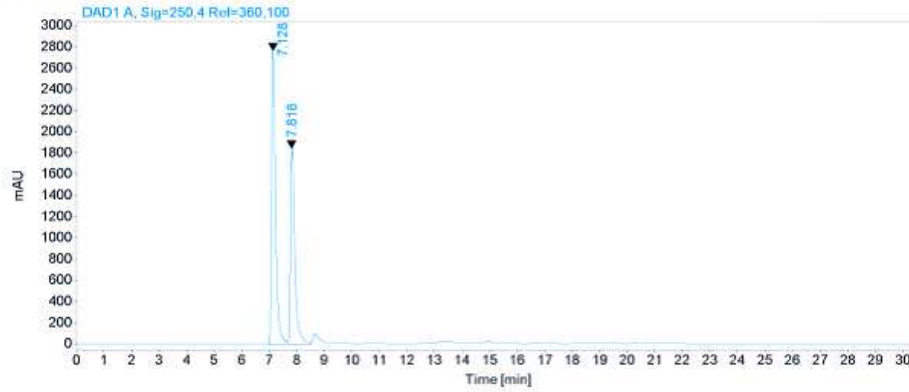


Eintrag 2:

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung149\Felix\_Bishydroxylierung 2015-06-24 16-02-36  
**Sample name:** FK151-01\_IB.D  
**Description:** FK151-01\_IB  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/24/2015 6:26:48 PM  
**Acq. method:** 20\_95\_0.6\_40\_IBM  
**Analysis method:** 20\_95\_0.6\_40\_IB.M  
**Last changed:** 1/22/2015 9:05:48 AM  
**Column name:** CHIRALPAK IB-3  
**Serial #:** 222  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1

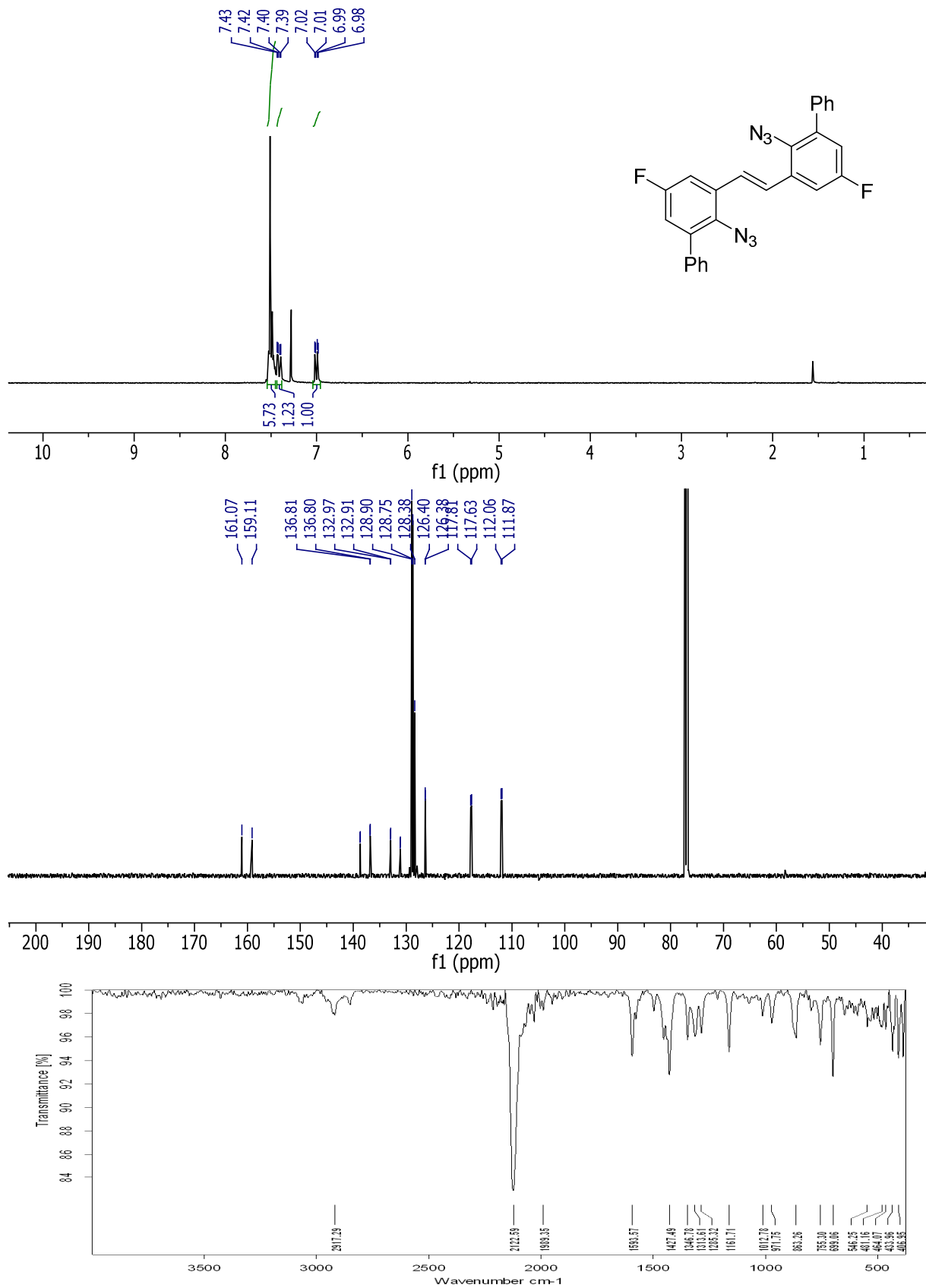


Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

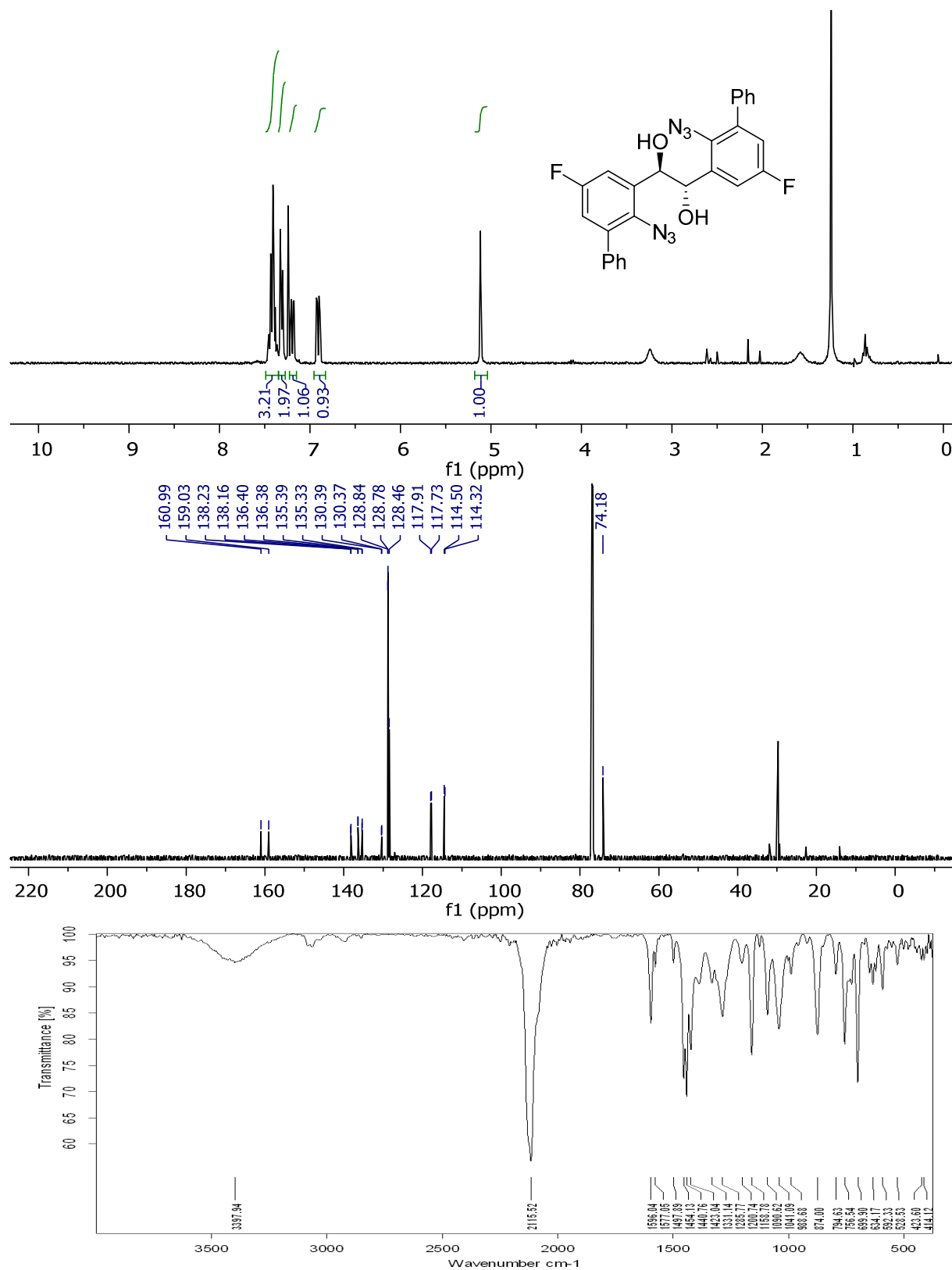
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
7.128	MM	0.1697	28128.2988	2762.3813	57.7004	
7.818	MM	0.1863	20620.5918	1845.2264	42.2996	
Sum			48748.8906			



8.3.1.12 (E)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethen (198)



**8.3.1.13 (1*R*,2*S*)-1,2-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)ethan-1,2-diol  
(200c)**



D:\Data\kraetzsc\FK154-05\_0

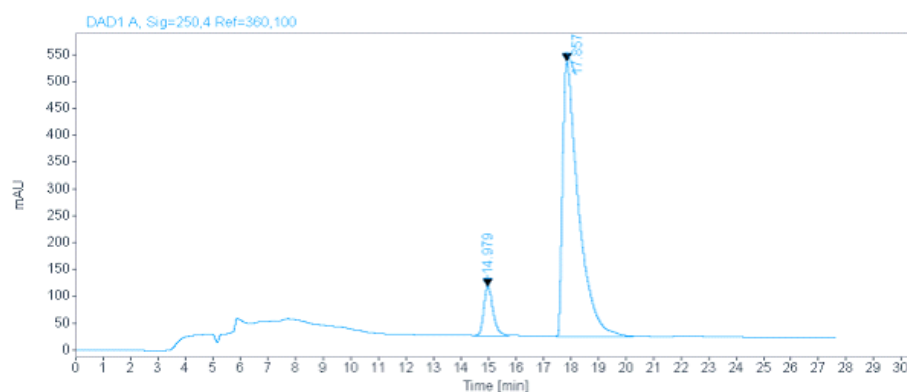
FK154-05

13/08/2015

**Single Injection Report**



**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung153\FK154-06DHQD2PHALD  
**Sample name:** FK154-06DHQD2PHAL  
**Description:** FK154-06 DHQD2PHAL 90\_0.6\_40\_OD  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 8/18/2015 3:43:20 PM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_40\_ODM  
**Analysis method:** 20\_90\_0.8\_35\_JA  
**Last changed:** 3/26/2015 4:30:51 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

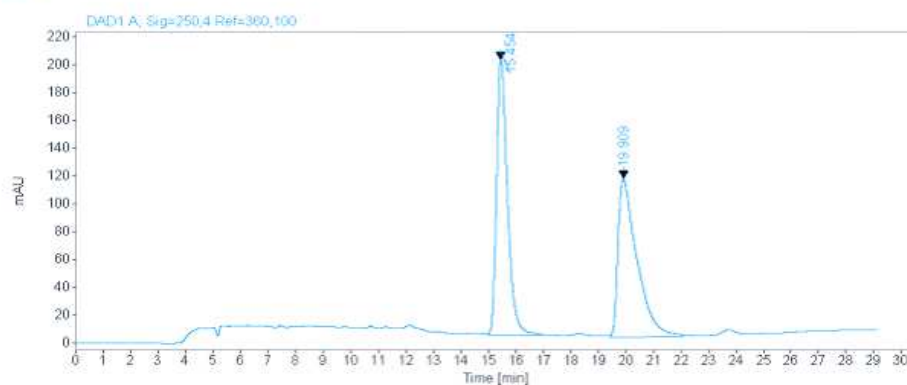
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
14.979	MM	0.3878	2133.9705	91.7147	9.4114	
17.857	MM	0.6687	20540.3926	511.9578	90.5886	
Sum			22674.3630			

Eintrag 2:

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung153\FK154-03-DHQD2Pyr.D  
**Sample name:** FK154-02-DHQD2AGN  
**Description:** FK154-03-DHQD2Pyr, OD, 90:10 Hex, 25 °C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 7/14/2015 2:28:09 PM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_40\_ODM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

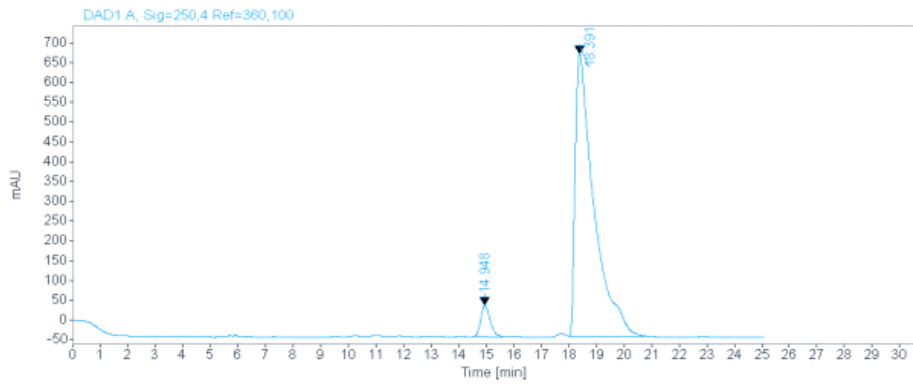
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
15.454	MM	0.4606	5462.9678	197.6790	50.2100	
19.909	MM	0.7937	5417.2759	113.7525	49.7900	
Sum			10880.2437			

Eintrag 3:

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung153\FK154-02-DHGD2AQND  
**Sample name:** FK154-02-DHGD2AQN  
**Description:** FK154-02-(DHGD)2AQN, OD, 90:10 Hex, 25 °C-diesmal wirklich  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 7/10/2015 4:36:08 PM **Injection volume:** 20.000  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_40\_ODM **Acq. operator:** SYSTEM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_I **Sample type:** Sample  
 D.M **Dilution:** 1  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444



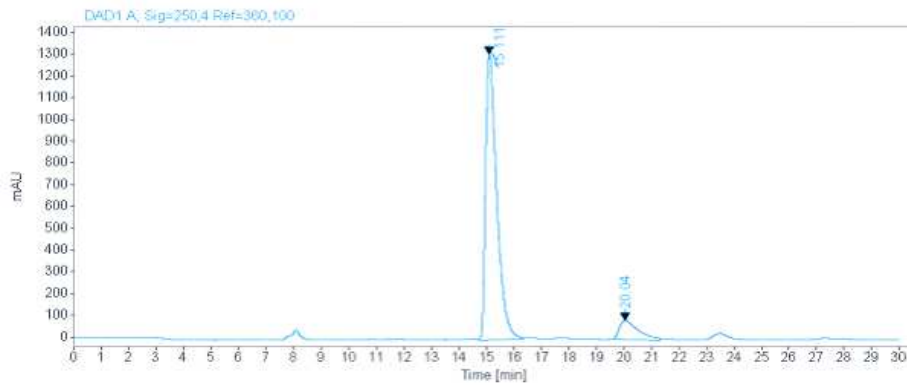
Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
14.948	MM	0.4015	1906.0735	79.1321	5.3421	
18.391	MM	0.7891	33774.0703	713.3647	94.6579	
Sum			35680.1438			

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung153\FK155-01-diesmal wirklich.D  
**Sample name:** FK155-01-diesmal wirklich  
**Description:** FK155-01, OD, 90:10 Hex, 25 °C-diesmal wirklich  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 7/1/2015 11:22:32 AM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_30\_ODM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



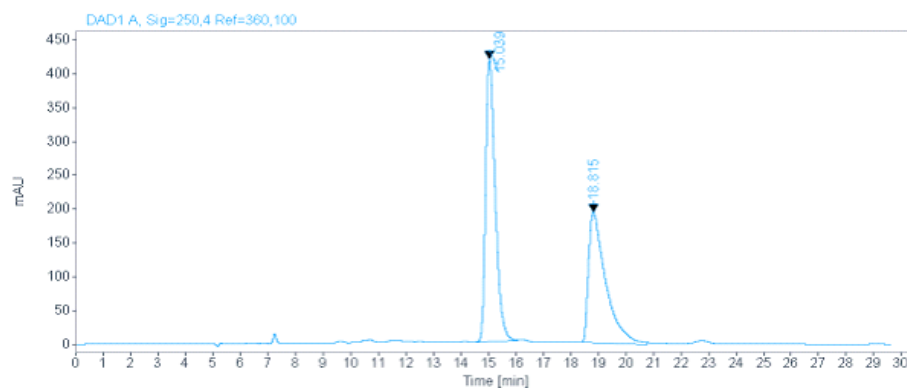
Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
15.111	MM	0.4667	36709.2109	1310.8600	89.8412	
20.040	MM	0.7959	4150.9111	86.9207	10.1588	
Sum			40860.1221			

**Single Injection Report**



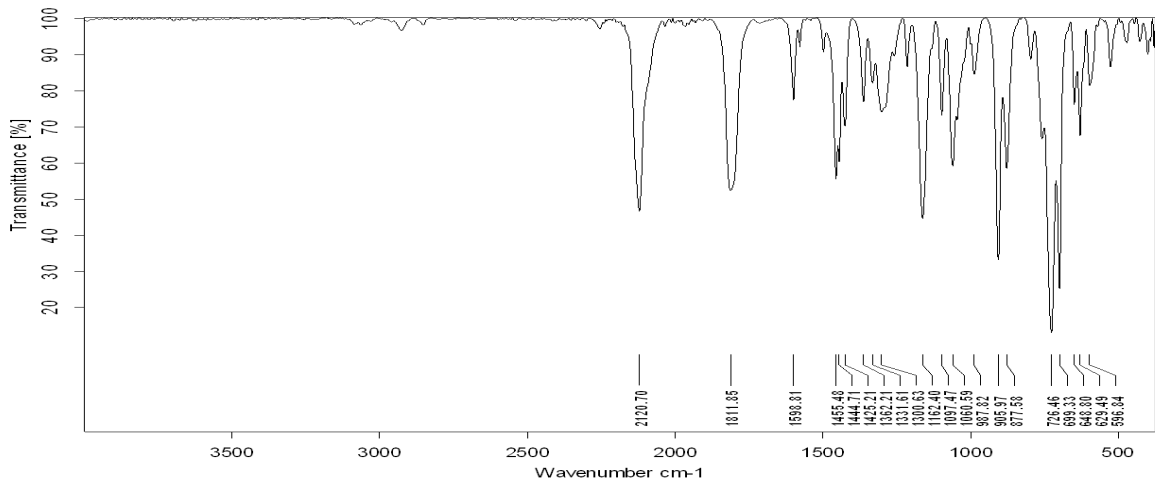
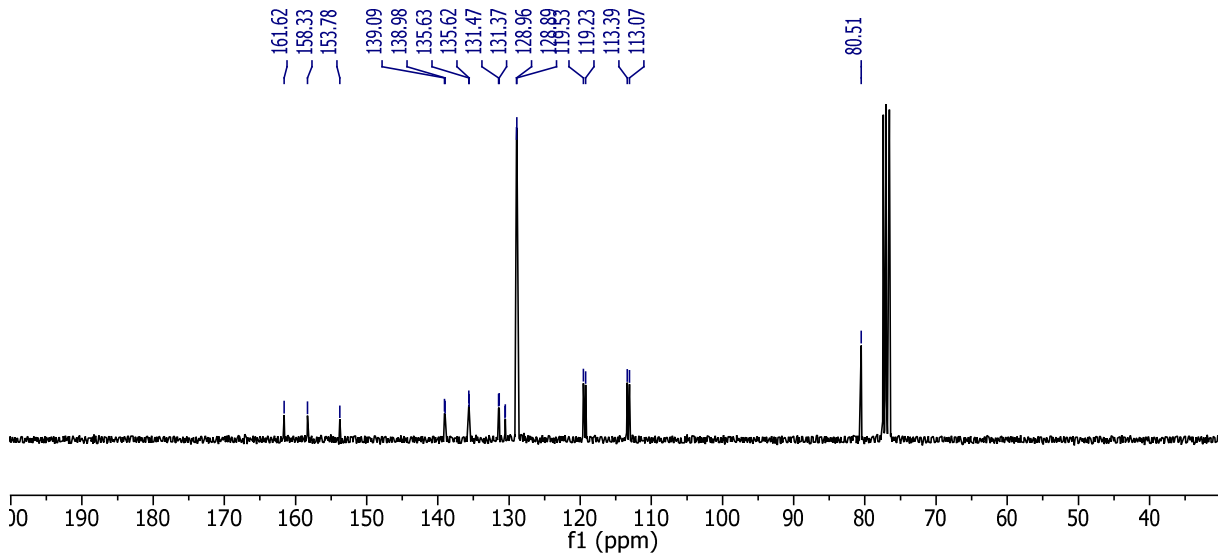
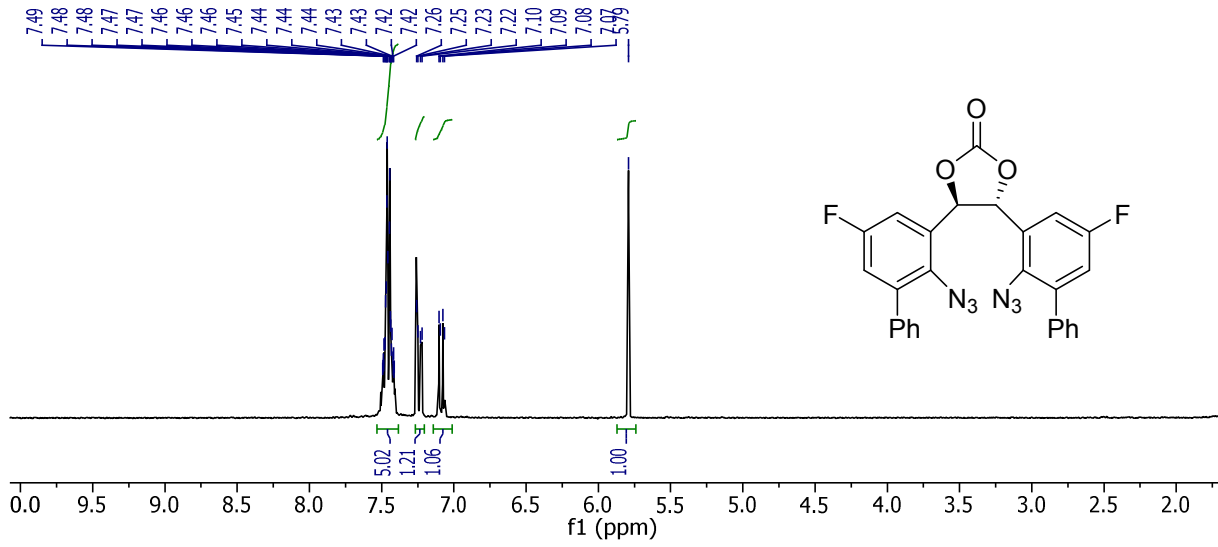
**Data file:** C:\Data\Felix\Bishydroxylierung153\FK154-04-DHQ2AQND  
**Sample name:** FK154-02-DHQD2AQN  
**Description:** FK154-04-DHQ2AQN, OD, 90:10 Hex, 25 °C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 7/17/2015 6:06:17 PM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.6\_40\_ODM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
15.039	MM	0.4023	10083.2793	417.6833	54.7720	
18.815	MM	0.7191	8326.2861	192.9851	45.2280	
Sum			18409.5654			

8.3.1.14 (4*R*,5*R*)-4,5-Bis(2-azid-5-fluor-[1,1'-biphenyl]-3-yl)-1,3-dioxolan-2-on (202)



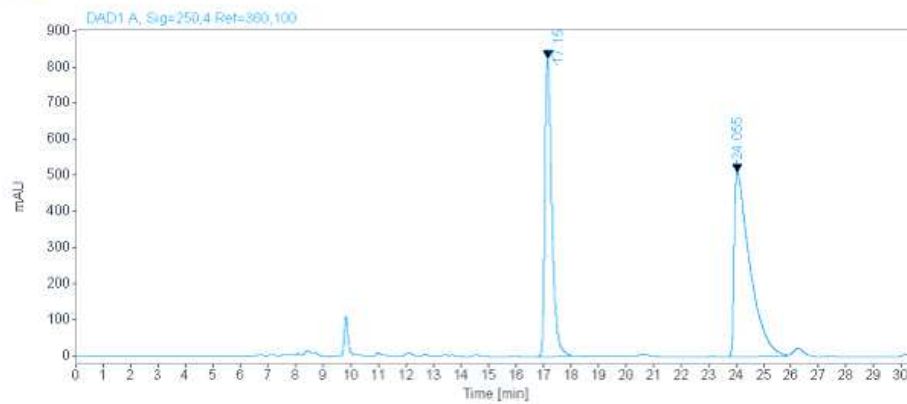
D:\Data\kraetzsc\FK156-01\_0 FK156-01 14/07/2015



**Single Injection Report**



**Data file:** C:\Data\Felix\UmkristallisationFK156\Felix\_UmkristallisationFK156 2015-08-24 14-26-24\FK156-04res\_IBD  
**Sample name:** FK156-04res\_IB  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 8/24/2015 4:19:38 PM  
**Acq. method:** 20\_95\_0.6\_40\_IBM  
**Analysis method:** 20\_95\_0.6\_40\_IBM  
**Last changed:** 1/22/2015 9:05:48 AM  
**Column name:** CHIRALPAK IB-3  
**Serial #:** 222  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

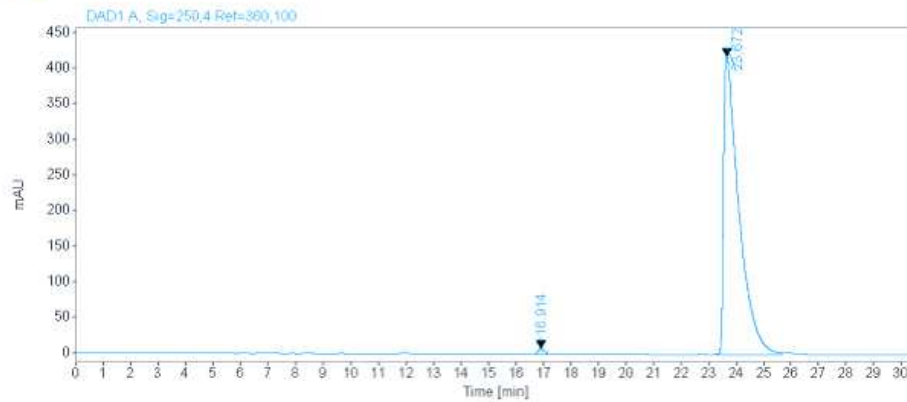
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.150	MM	0.2910	14417.3291	825.7225	41.5859	
24.055	MM	0.6610	20251.4746	510.5904	58.4141	
Sum			34668.8037			

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Umkristallisation\FK156\Felix\_Umkristallisation\FK156re 2015-08-24  
 18-22-59\FK156-04res\_IAD  
**Sample name:** FK156-04re2\_IB  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 8/24/2015 7:15:04 PM  
**Acq. method:** 20\_95\_0.6\_40\_IBM  
**Analysis method:** 20\_95\_0.6\_40\_IBM  
**Last changed:** 1/22/2015 9:05:48 AM  
**Column name:** CHIRALPAK IB-3  
**Serial #:** 222

**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1

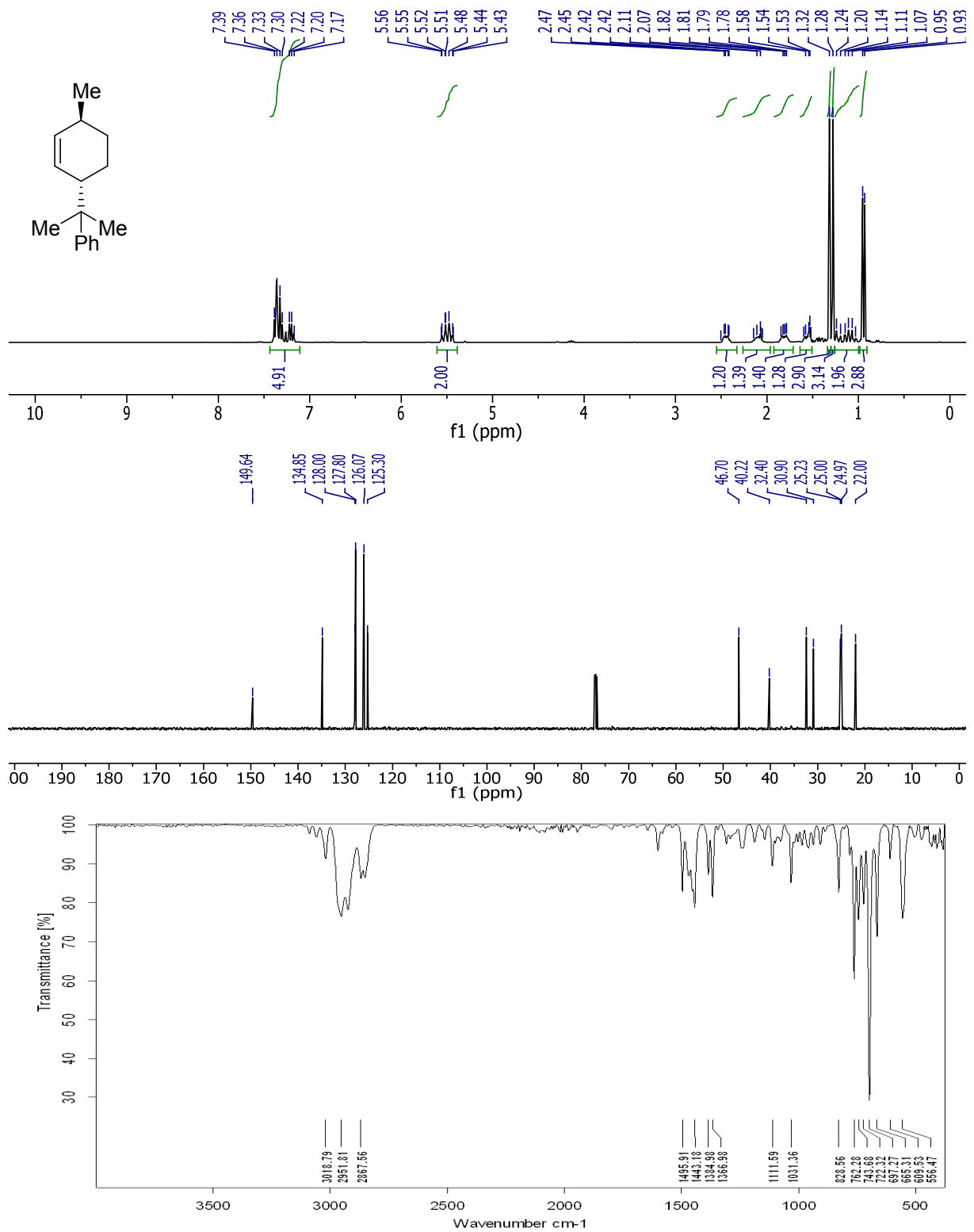


Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
16.914	MM	0.2605	108.4884	6.9407	0.6679	
23.672	MM	0.6433	16135.3281	418.0639	99.3321	
	Sum		16243.8165			

8.3.2 C<sub>1</sub>-symmetrische Katalysatoren

## 8.3.2.1 (2-((1S,4S)-4-methylcyclohex-2-en-1-yl)propan-2-yl)benzol (212)

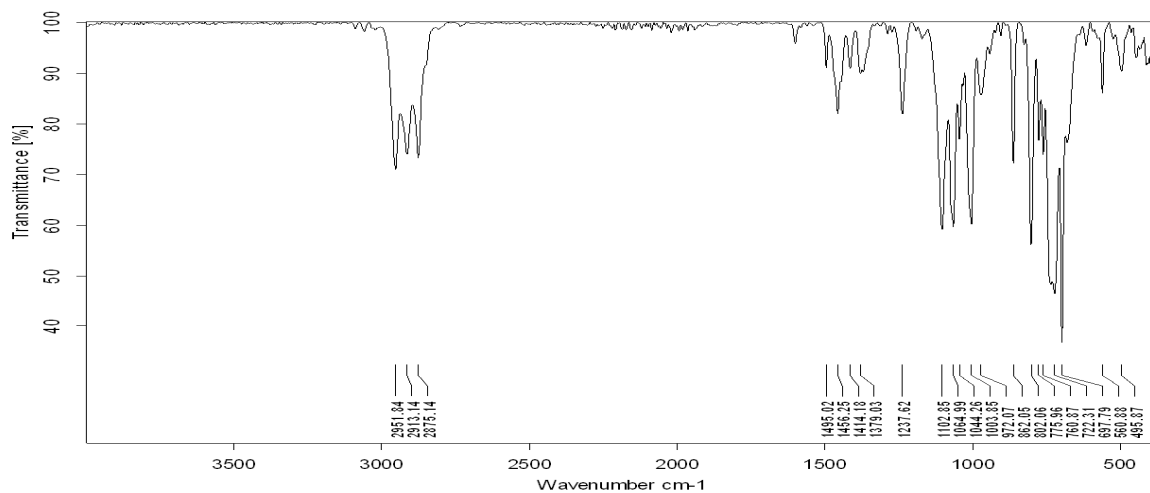
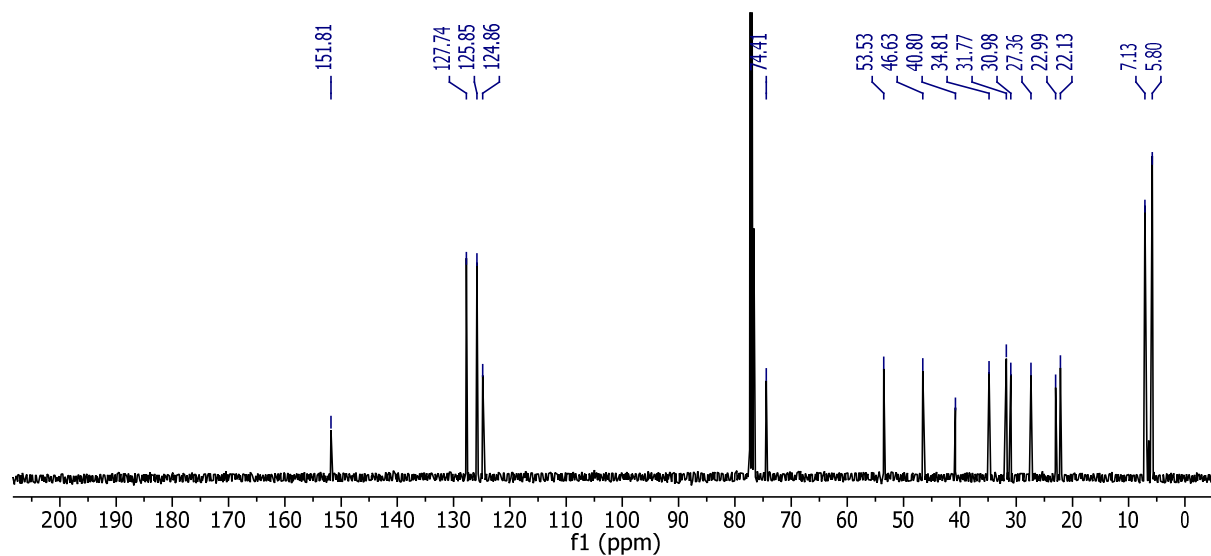
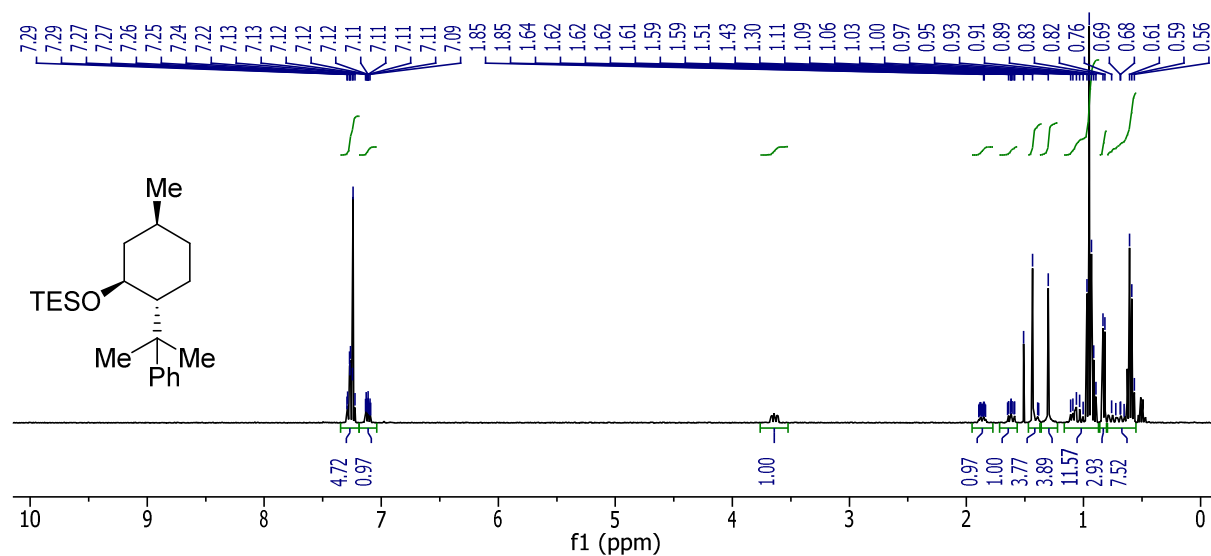


D:\Data\fkraetzsc\FK212-01\_0

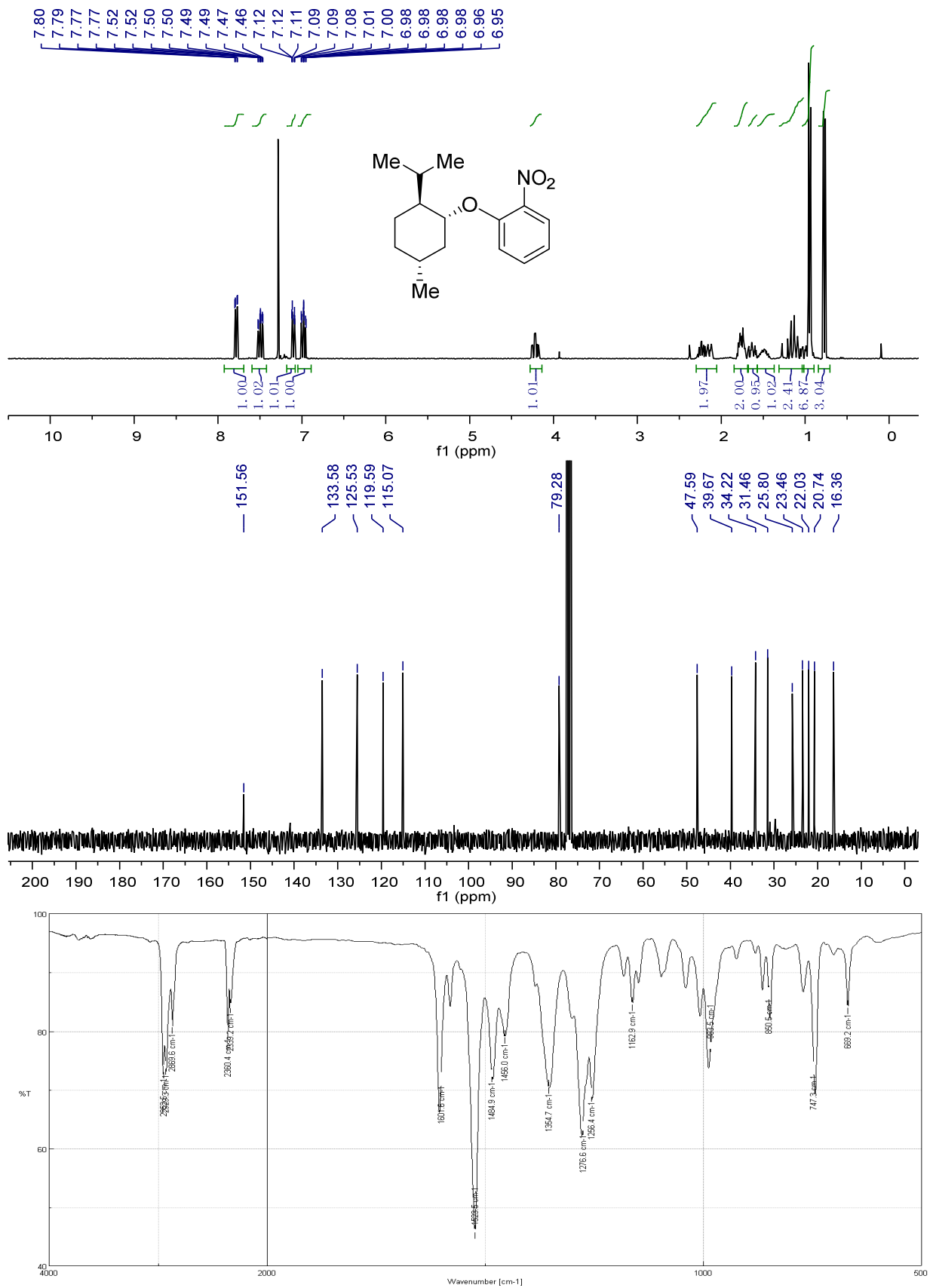
FK212-01

09/03/2016

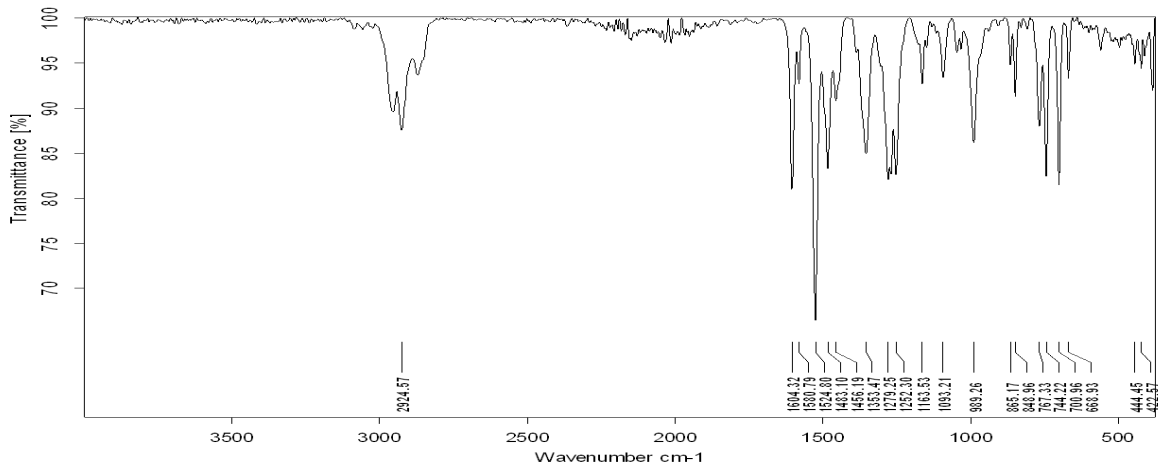
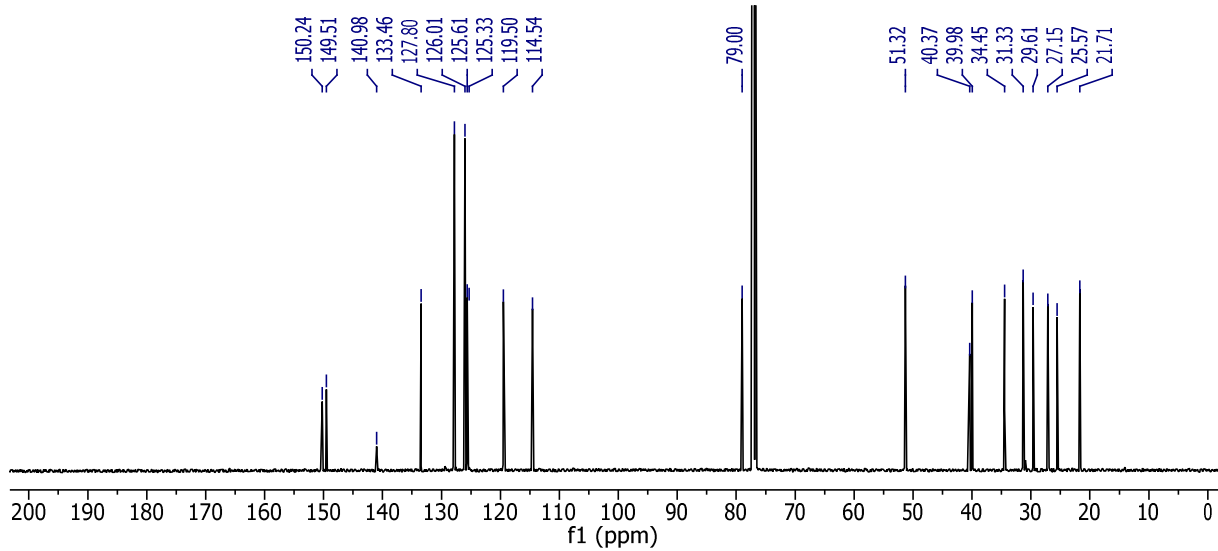
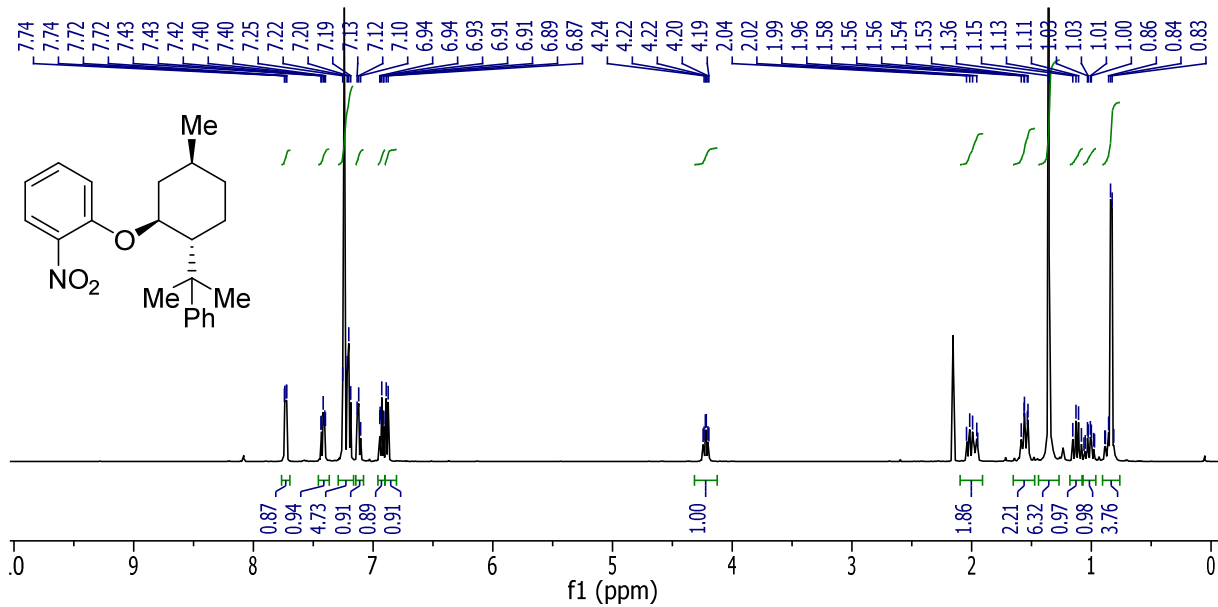
### 8.3.2.2 Triethyl-(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-silan (214)



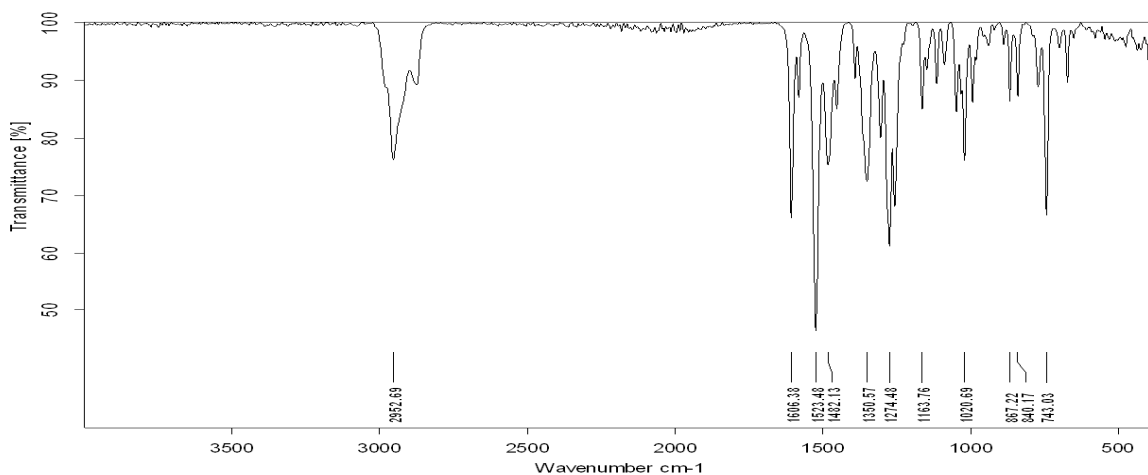
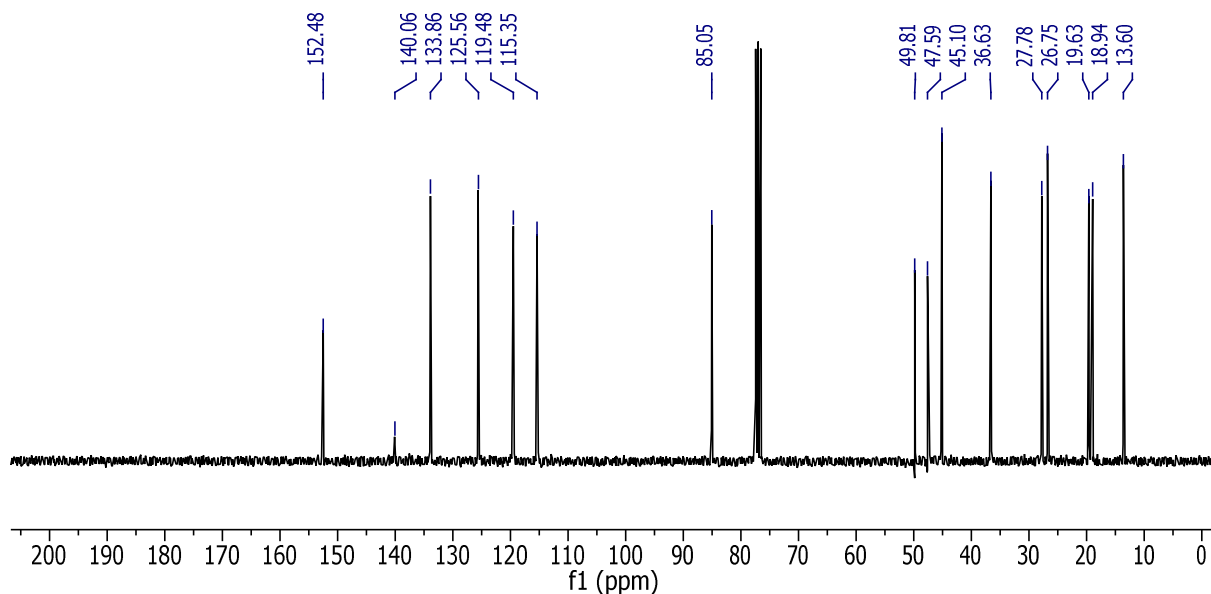
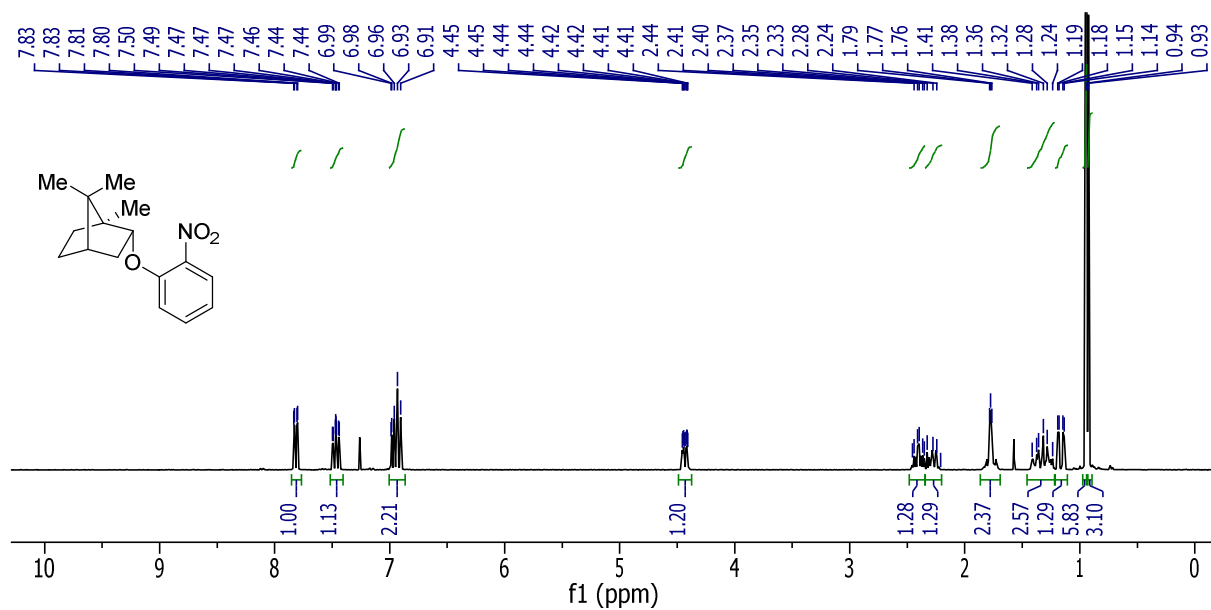
8.3.2.3 1-(–)-Menthyl-2-nitrobenzol (215a)



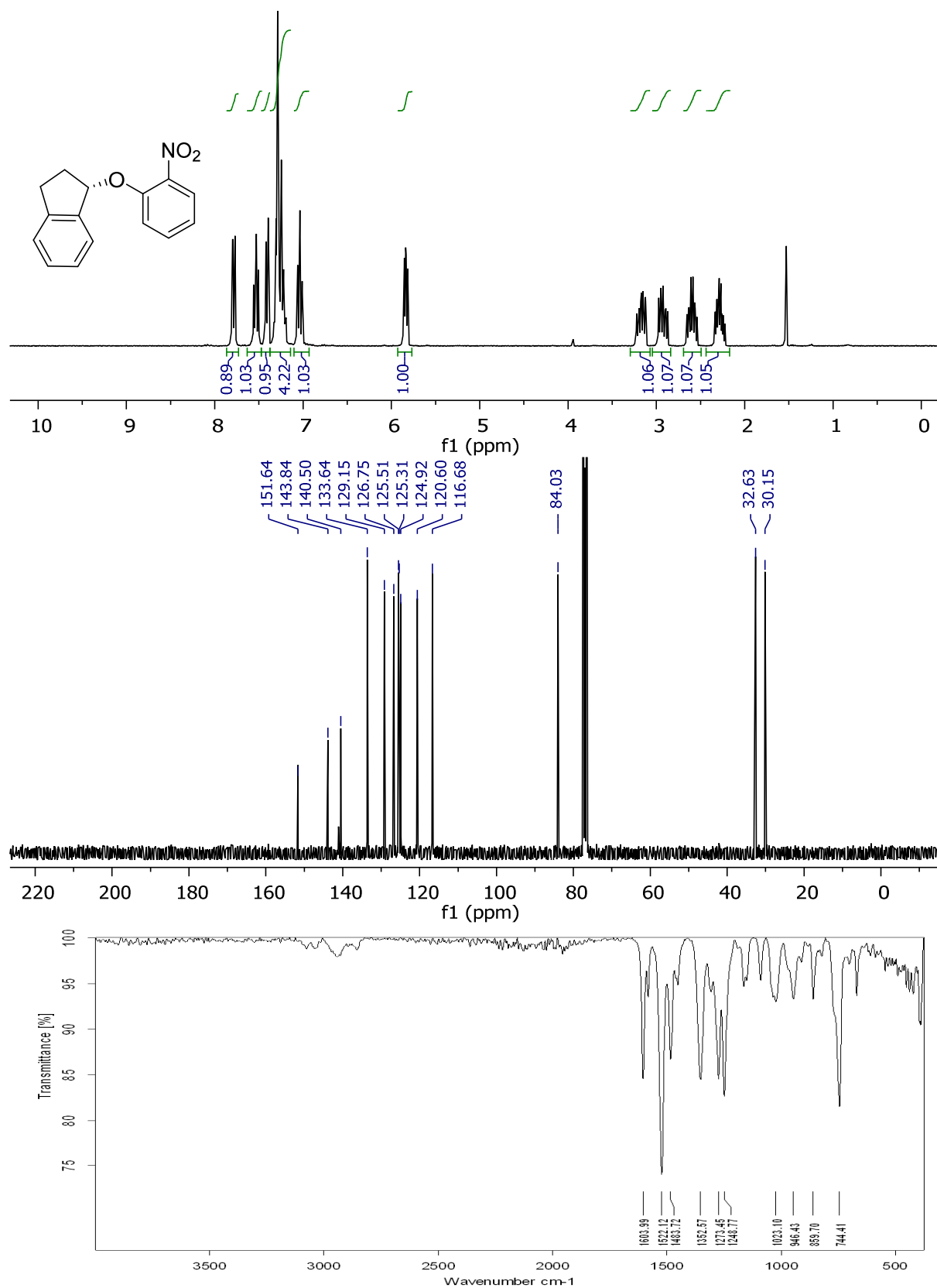
8.3.2.4 1-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-nitrobenzol (215b)



8.3.2.5 (1S)-1,7,7-Trimethyl-2-(2-nitrophenoxy)bicyclo[2.2.1]heptan (215c)



## 8.3.2.6 (S)-1-(2-Nitrophenoxy)-2,3-dihydro-1H-inden (215d)



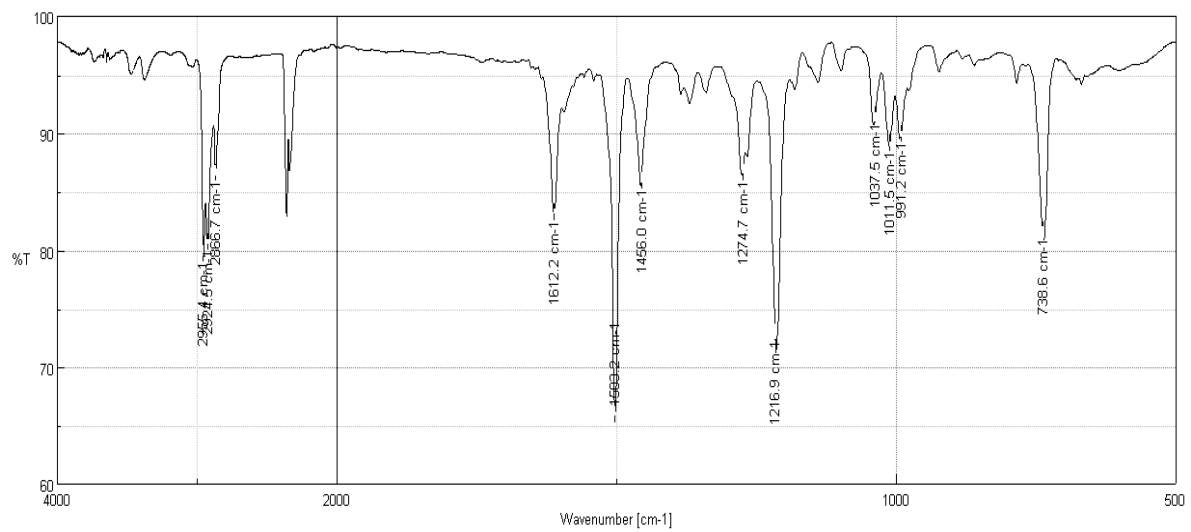
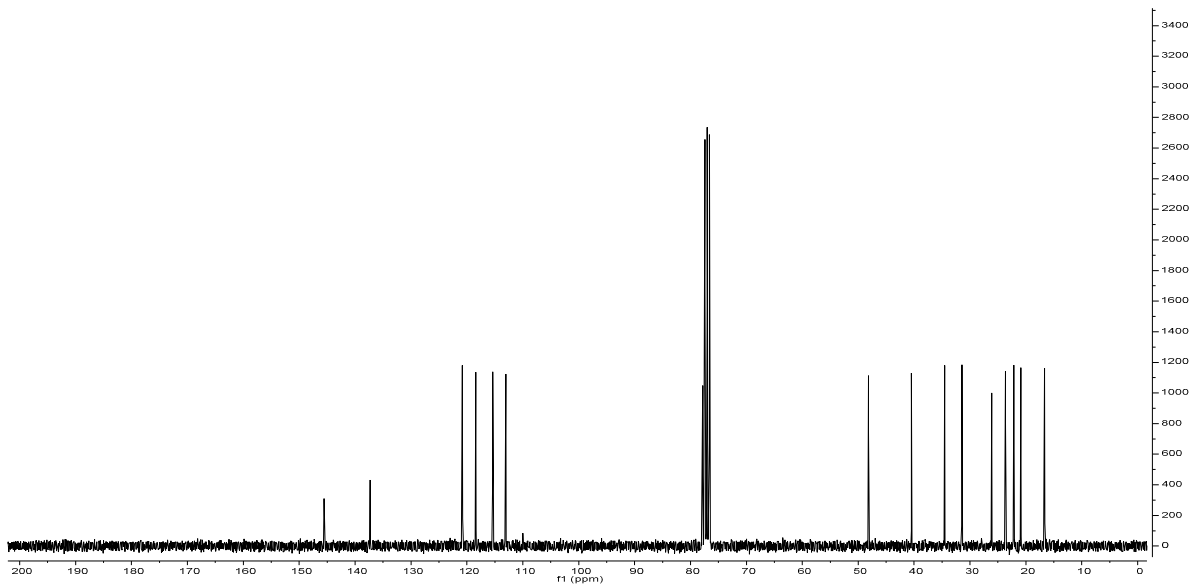
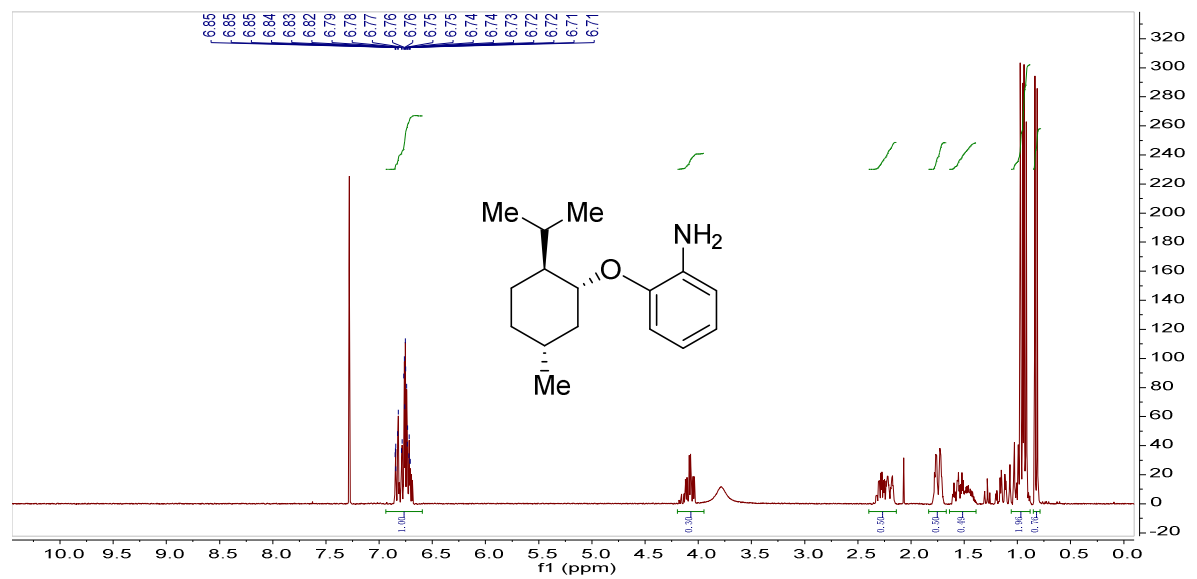
D:\Data\Fkraetzsc\FK-MM-10\_0

FK-MM-10

20/05/2016

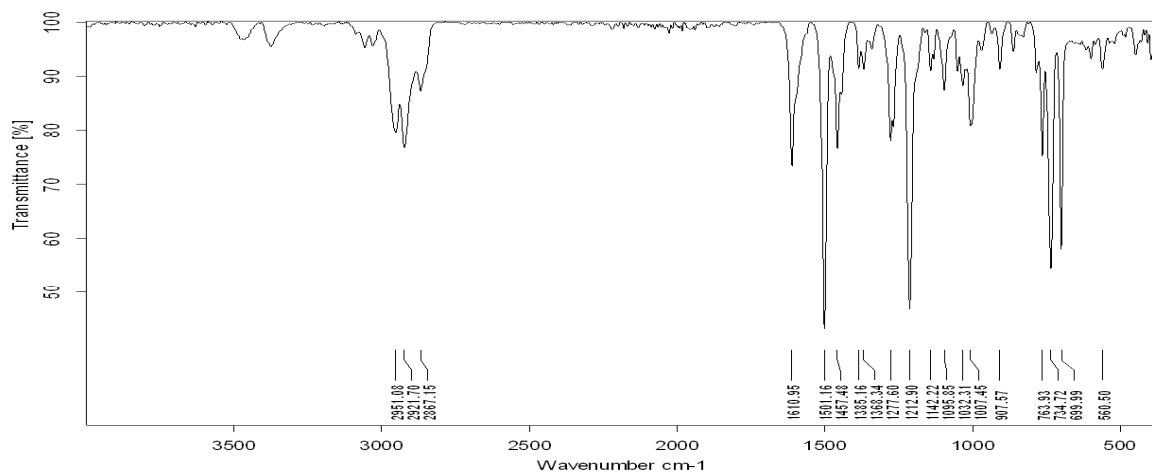
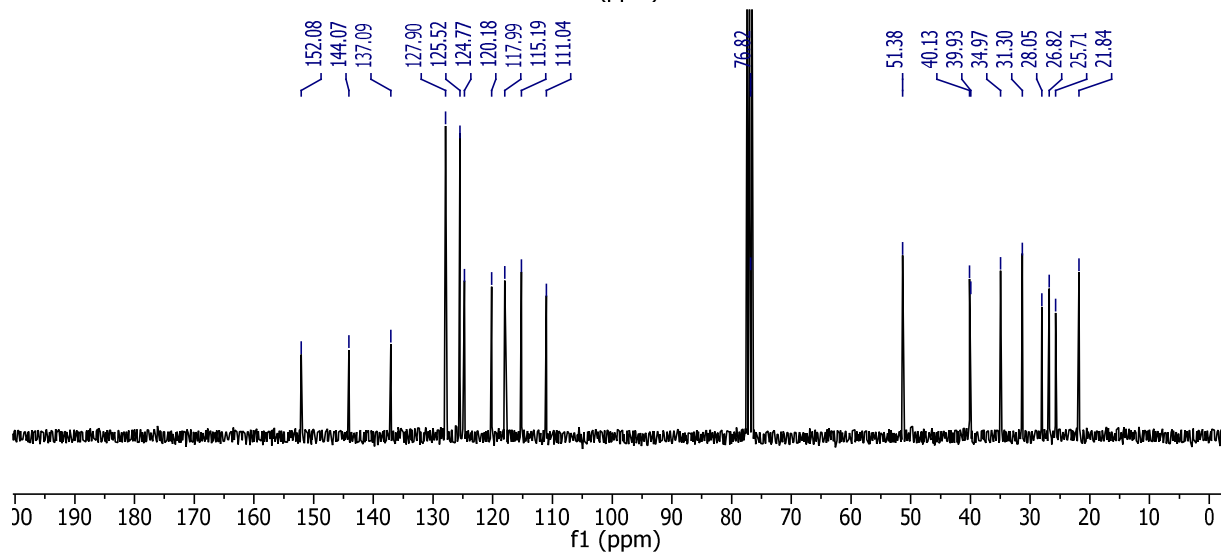
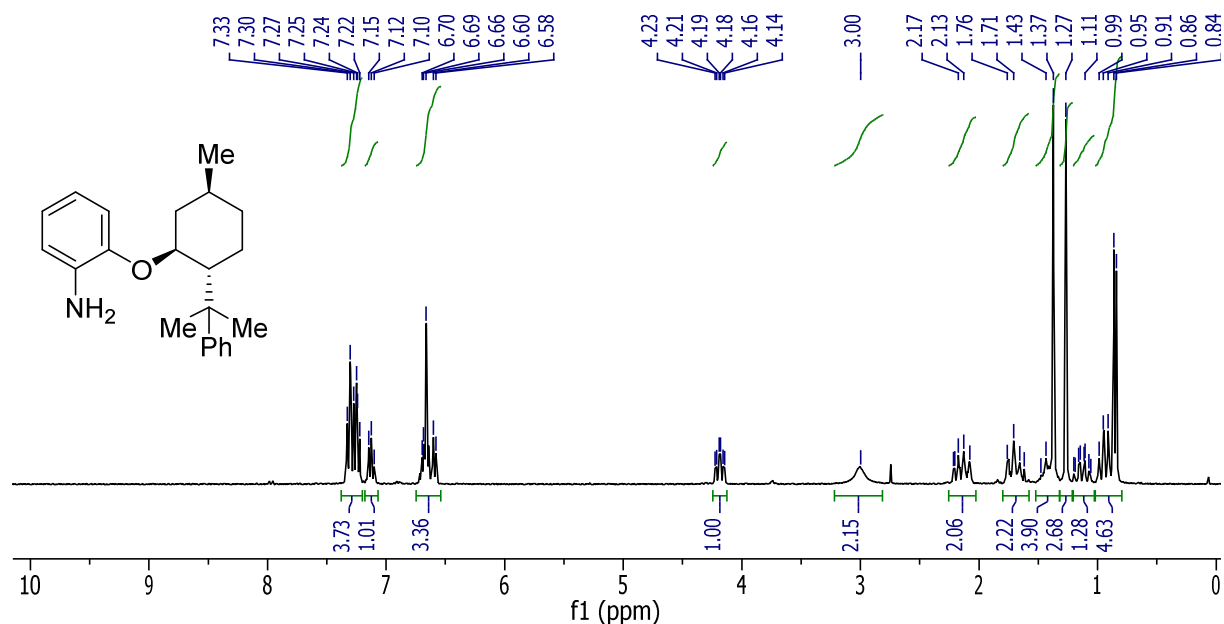


8.3.2.7 2-(-)-Menthylanilin (217a)

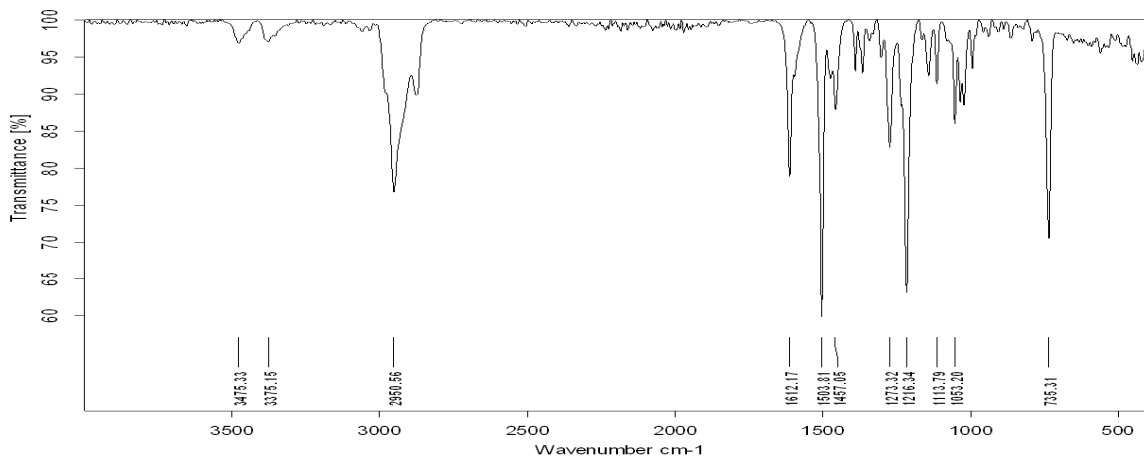
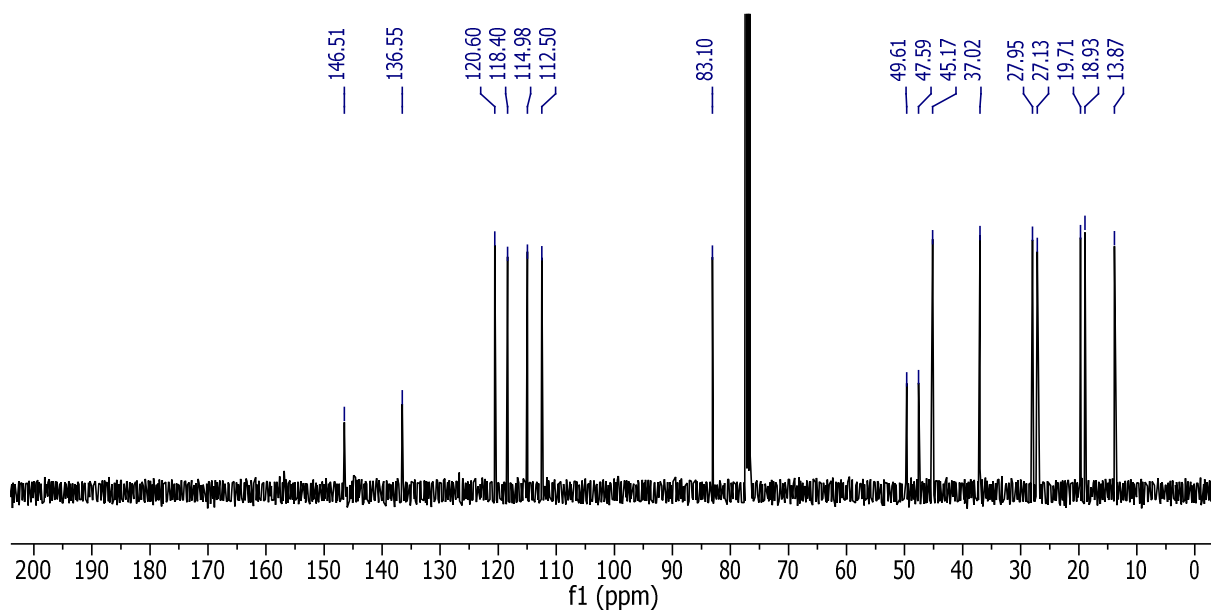
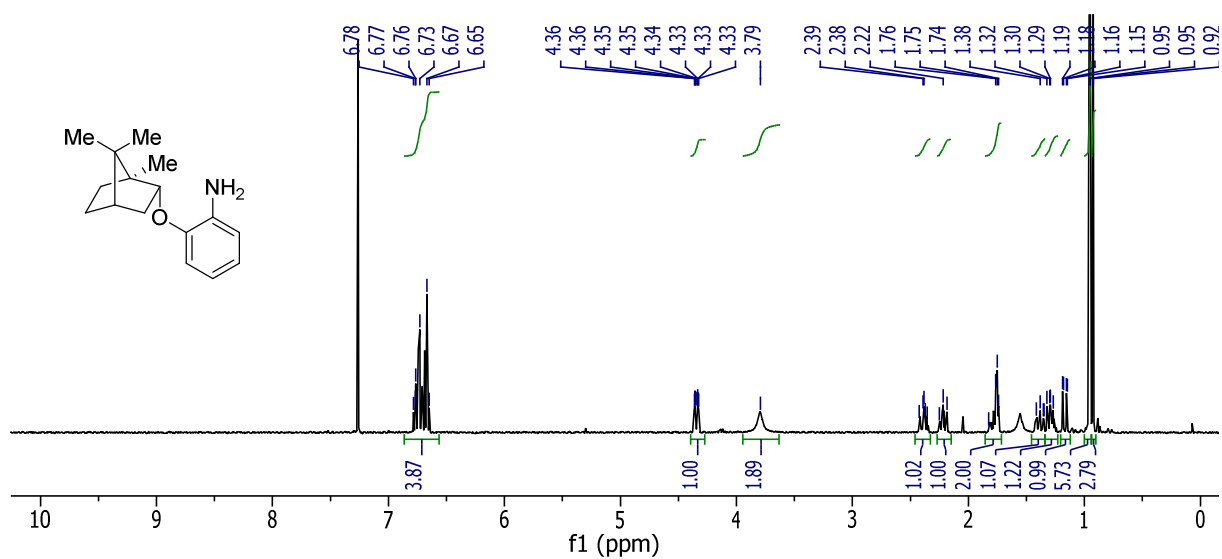


8.3.2.8 2-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)anilin

(217b)

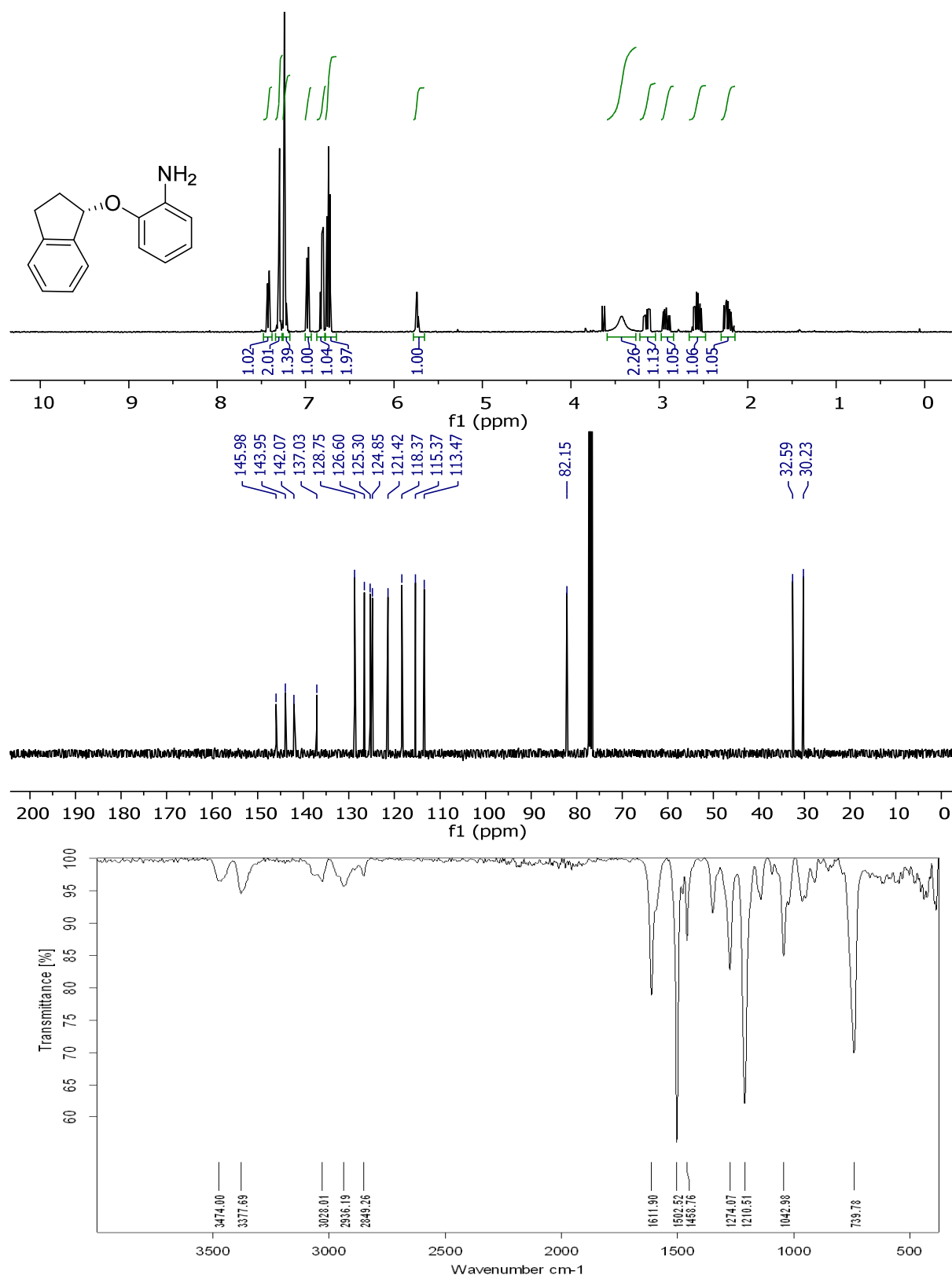


8.3.2.9 2-(((1S,2R,4S)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)anilin (217c)



D:\Data\fkraetzsc\FK234-01_0	FK234-01	20/05/2016
------------------------------	----------	------------

## 8.3.2.10 (S)-2-((2,3-Dihydro-1H-inden-1-yl)oxy)anilin (217d)

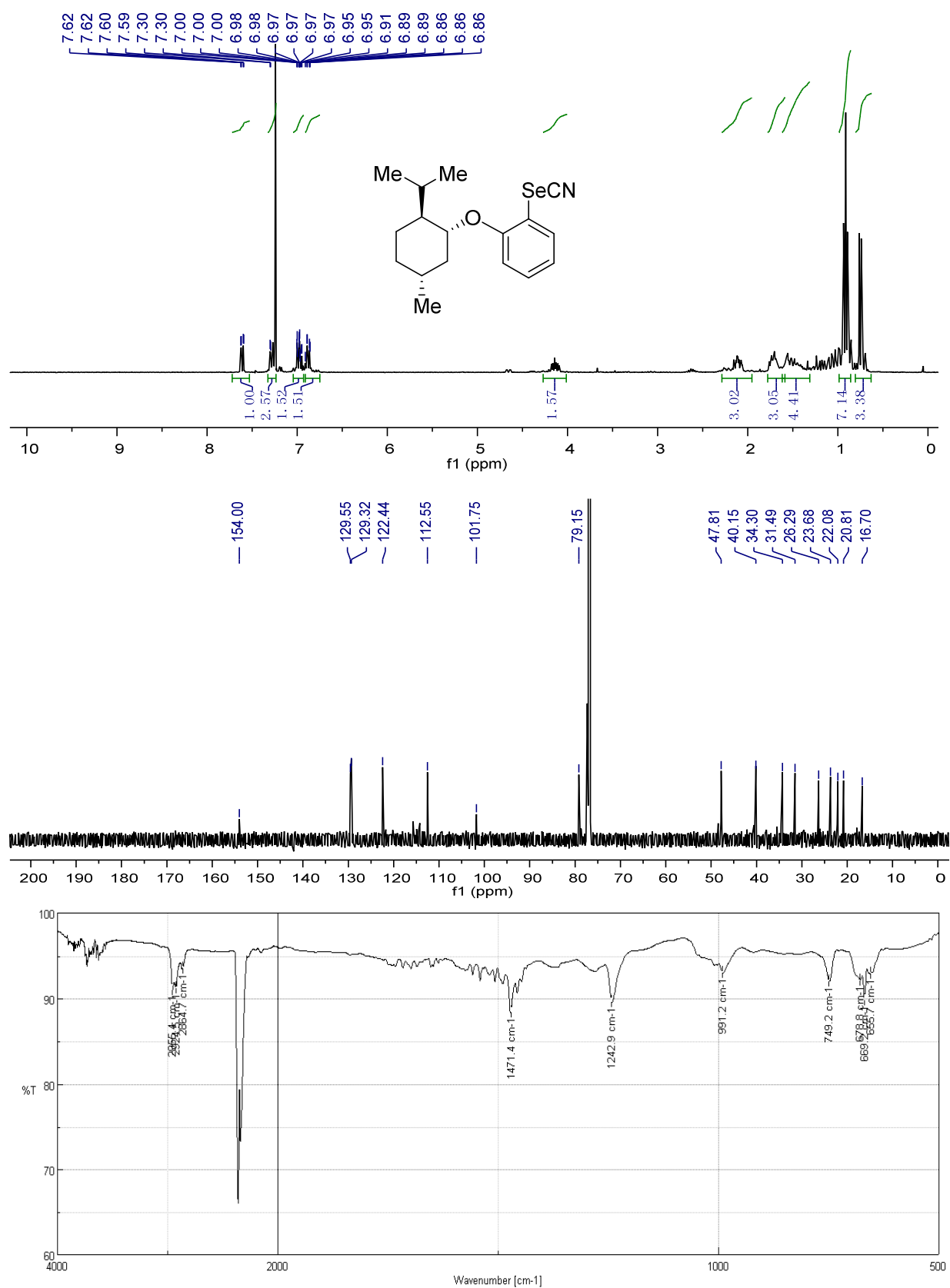


D:\Data\kraetzsc\FK-MM-12\_0

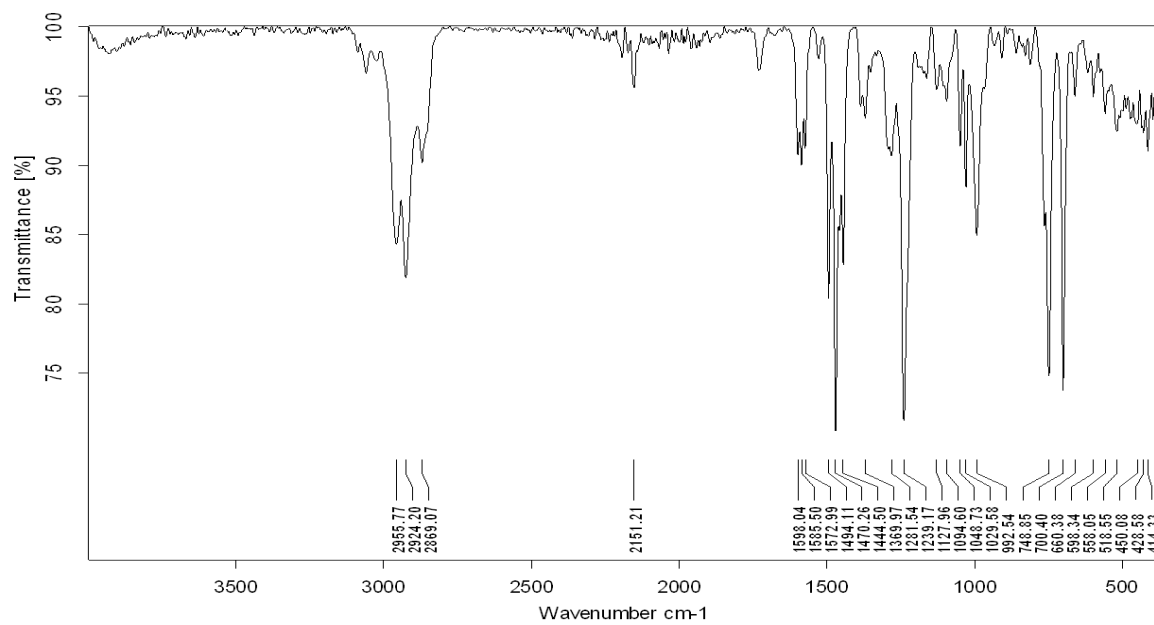
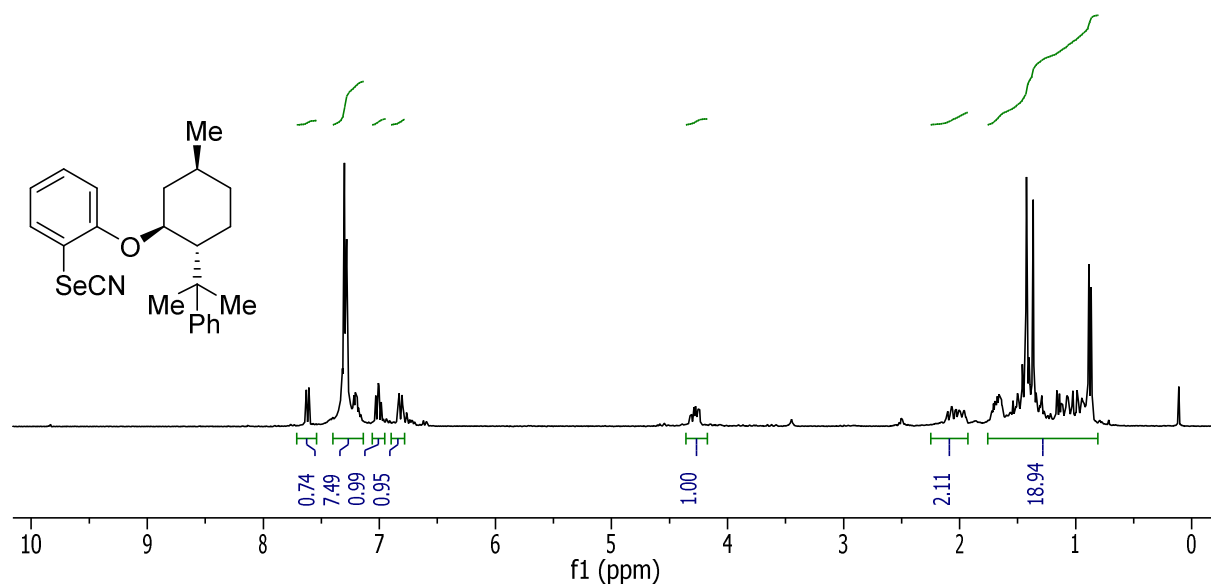
FK-MM-12

20/05/2016

8.3.2.11 1-(-)-Menthyl-2-selenocyanato-benzol (218a)



**8.3.2.12 1-(((1S,2R,5S)-5-Methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-2-selenocyanatobenzol (218b)**



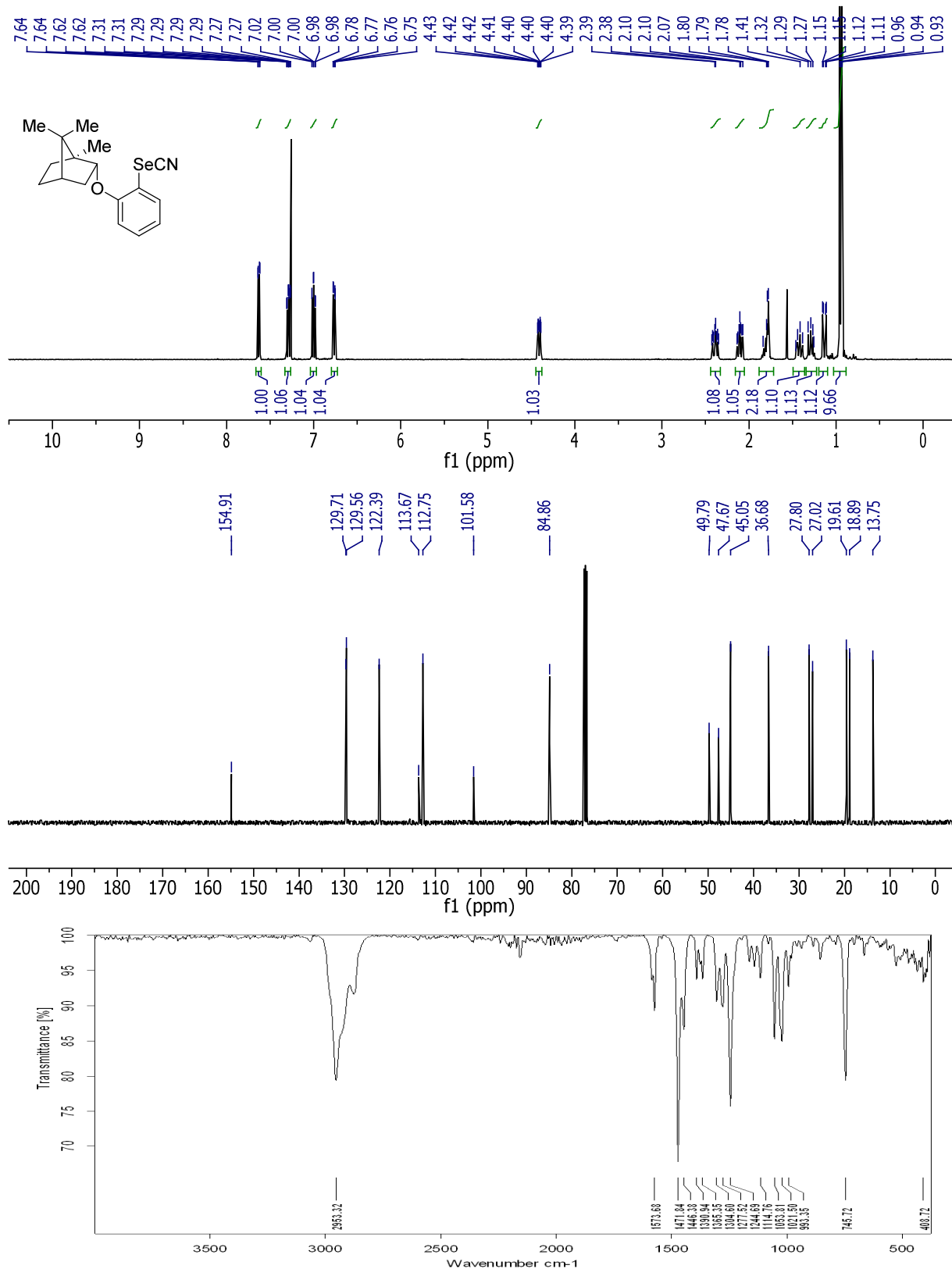
D:\Data\kraetzsc\FK218-01cr\_0

FK218-01cr

19/02/2016

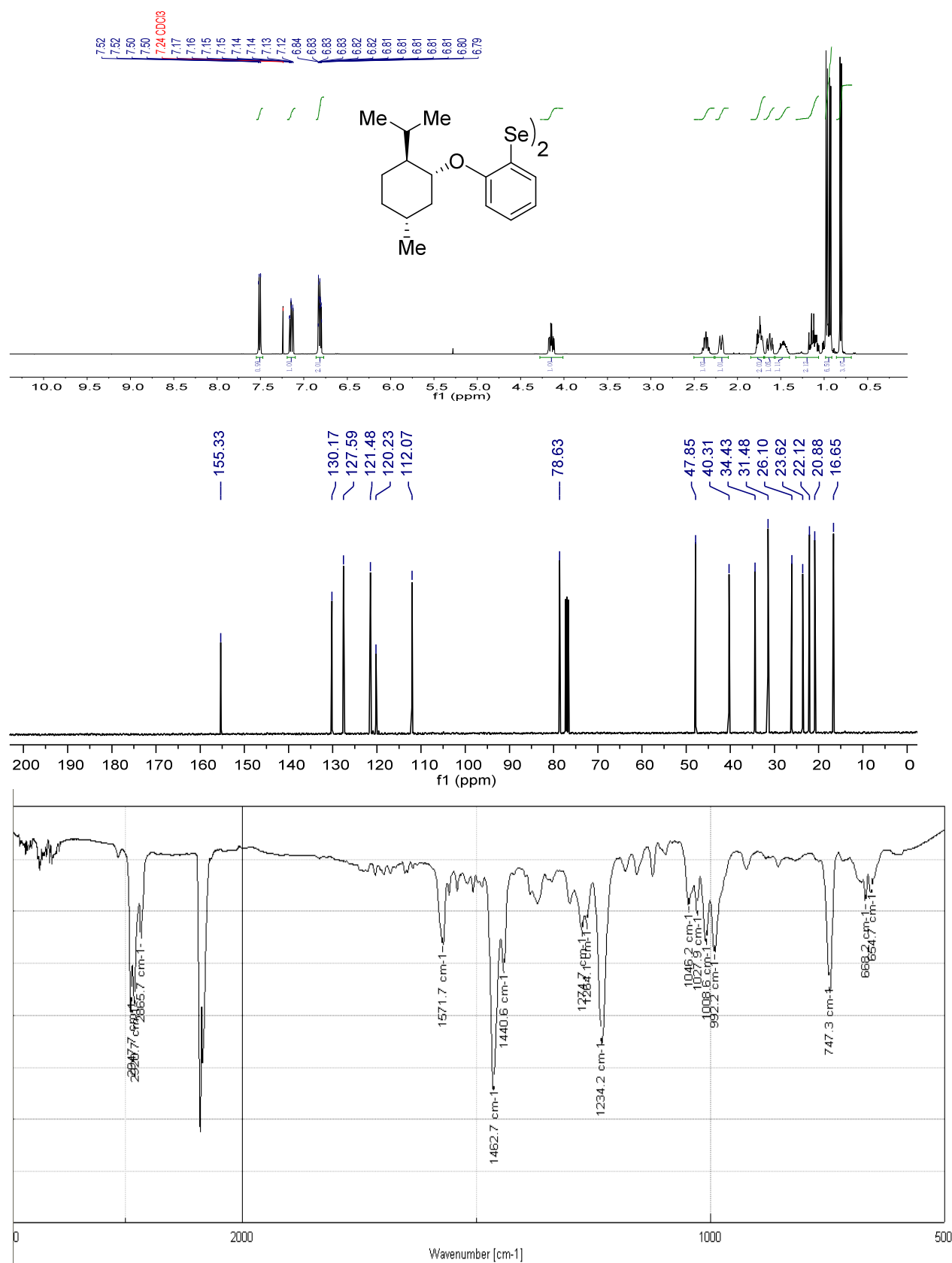
Anhang

8.3.2.13 (1S)-1,7,7-trimethyl-2-(2-selenocyanatophenoxy)bicyclo[2.2.1]-heptan (218c)



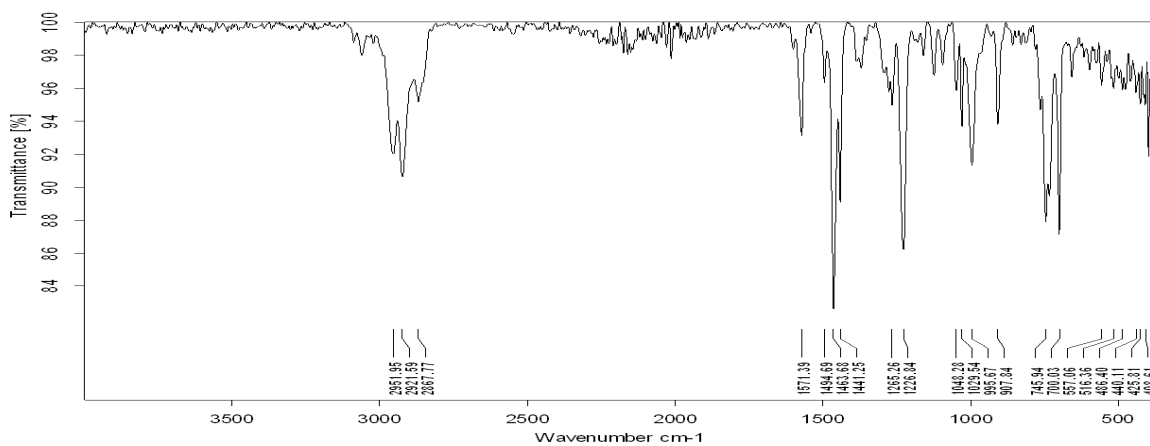
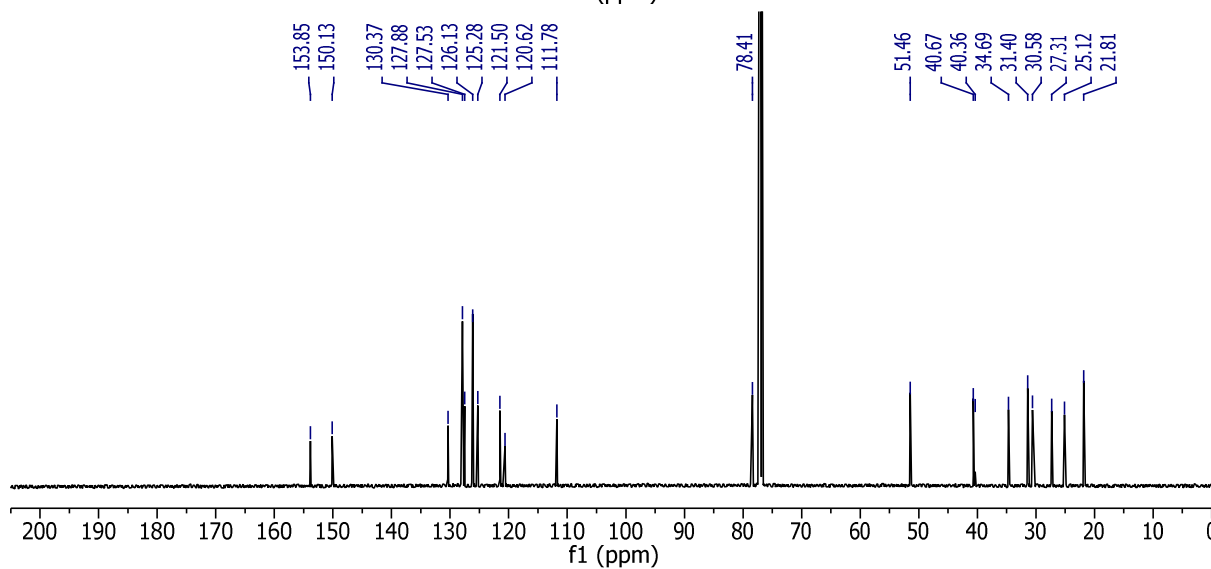
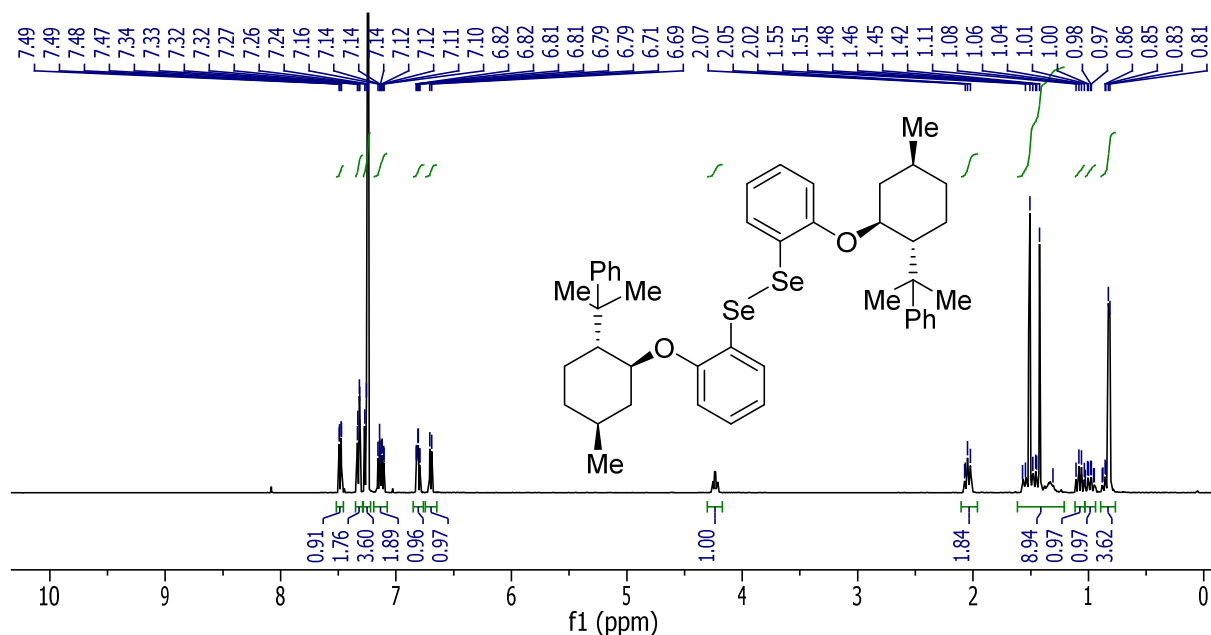
D:\Data\kraetzsc\FK235-01\_2 FK235-01 20/09/2016

## 8.3.2.14 2,2'-Bis((-)-menthylphenyl)-1,1'diselenid (219a)

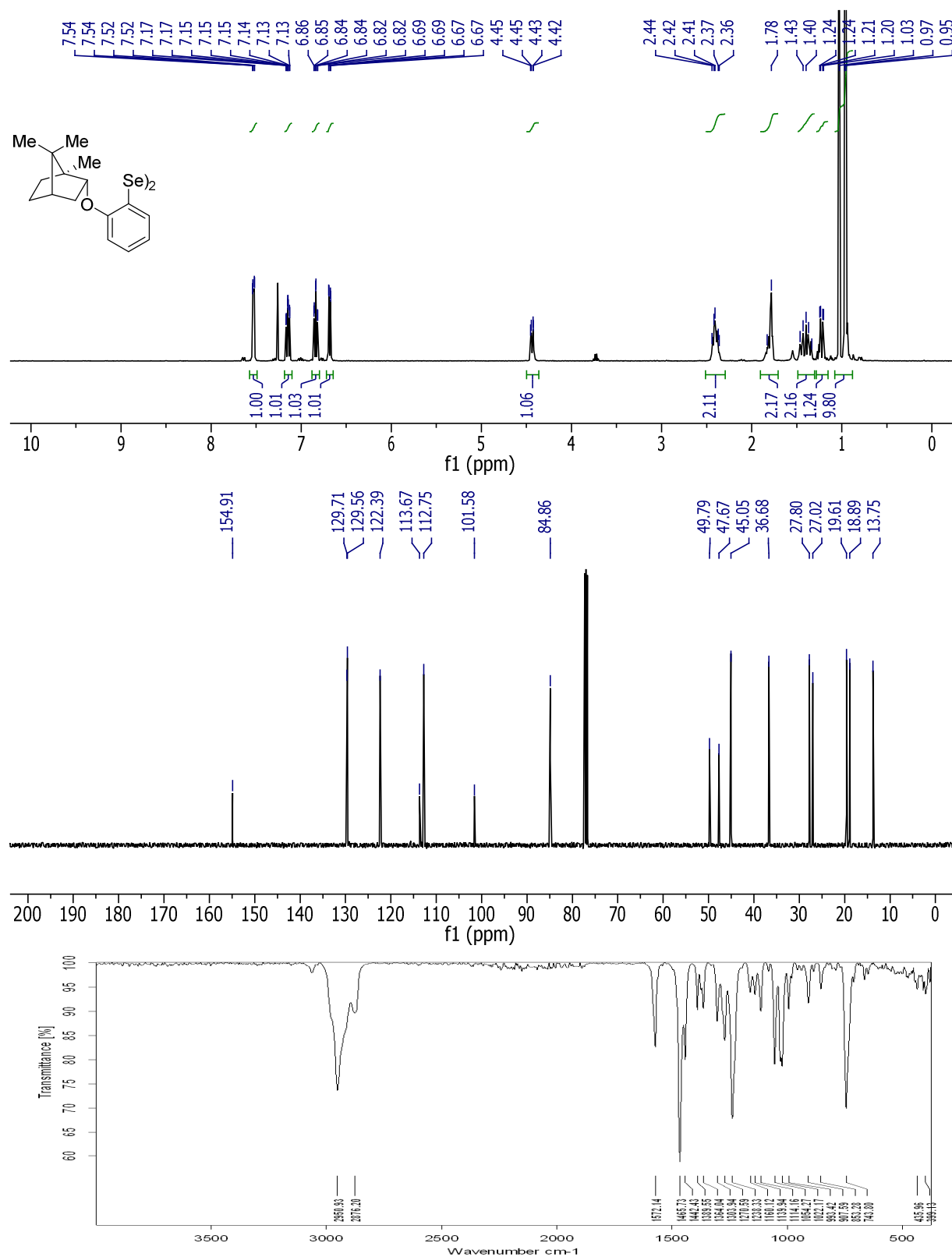




8.3.2.15 1,2-Bis(2-(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)-oxy)phenyl)diselane (219b)



**8.3.2.16 1,2-Bis(2-(((1S,2R,4S)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-yl)oxy)-phenyl)diselenid (219c)**



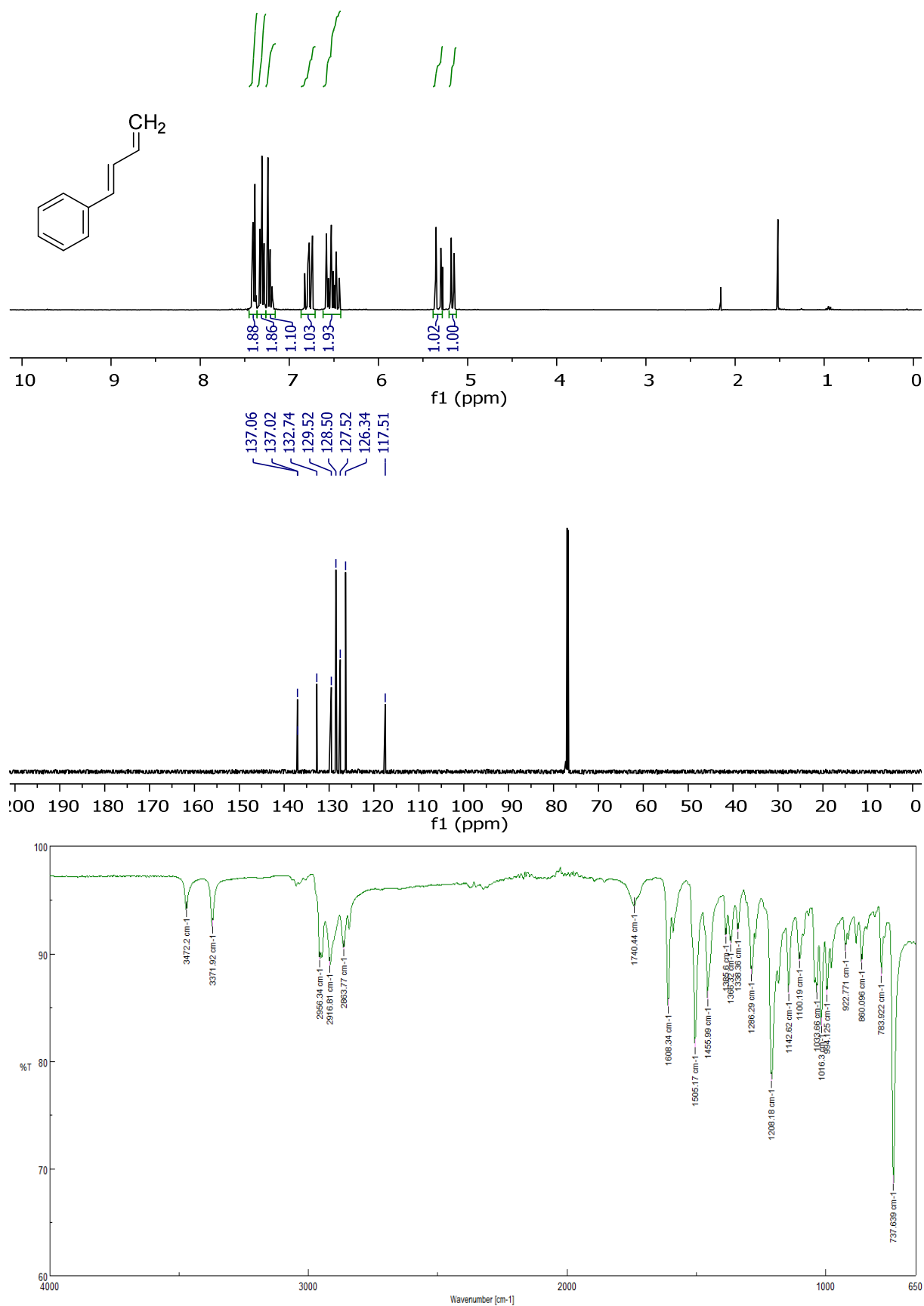
D:\Data\kfraetzsc\FK236-01\_0

FK236-01

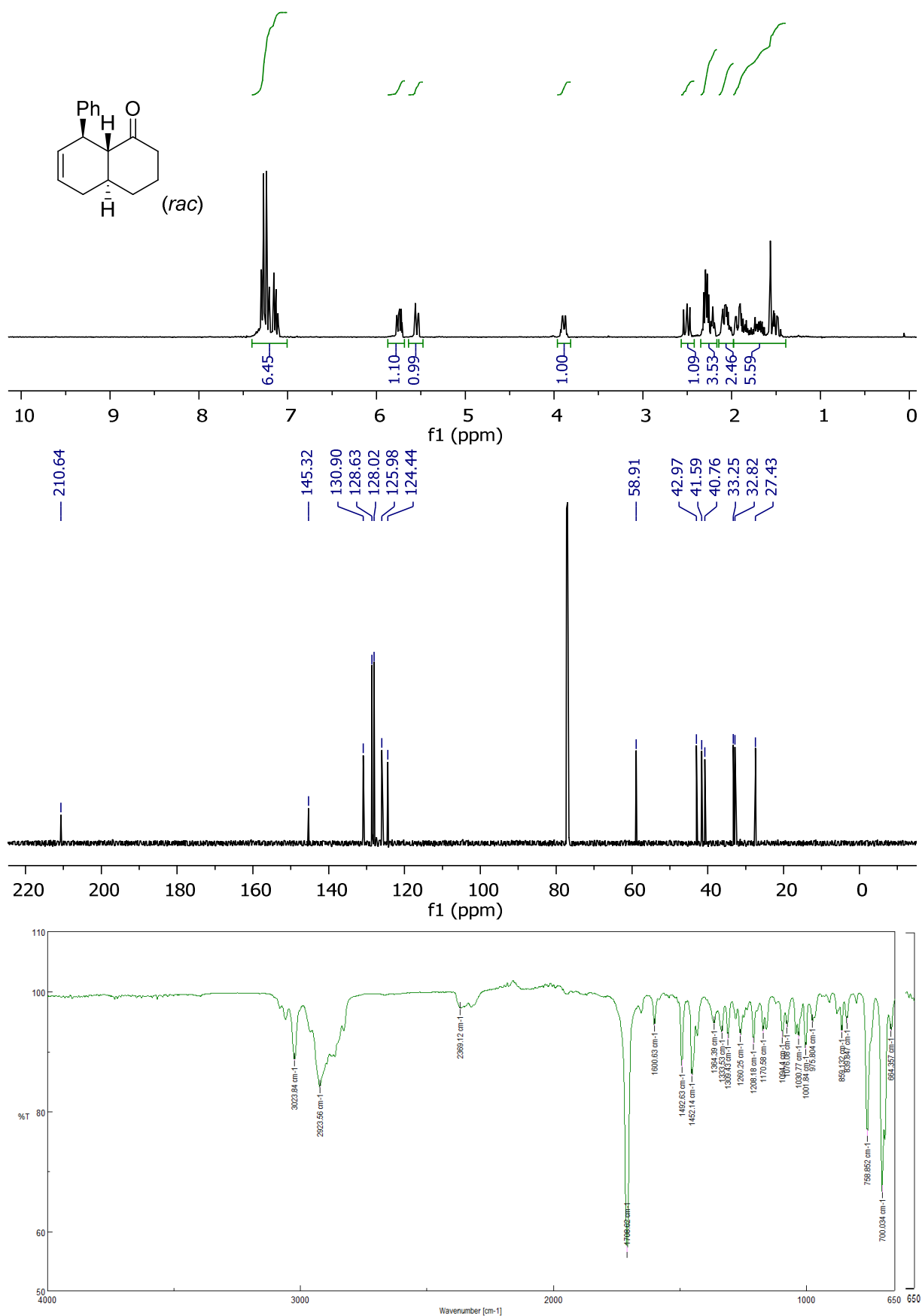
20/09/2016



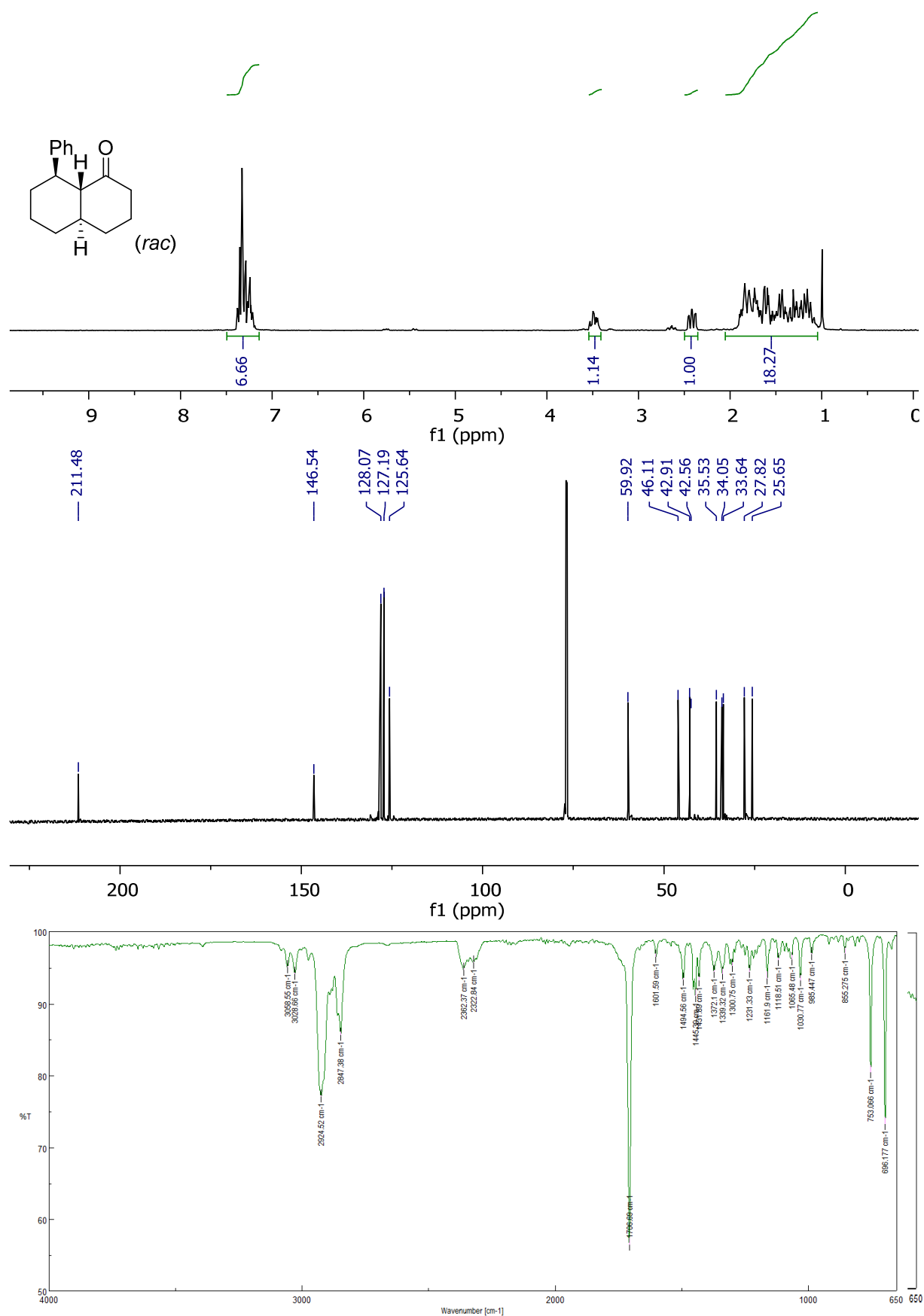
## 8.3.2.17 (E)-Buta-1,3-dien-1-ylbenzol (235)



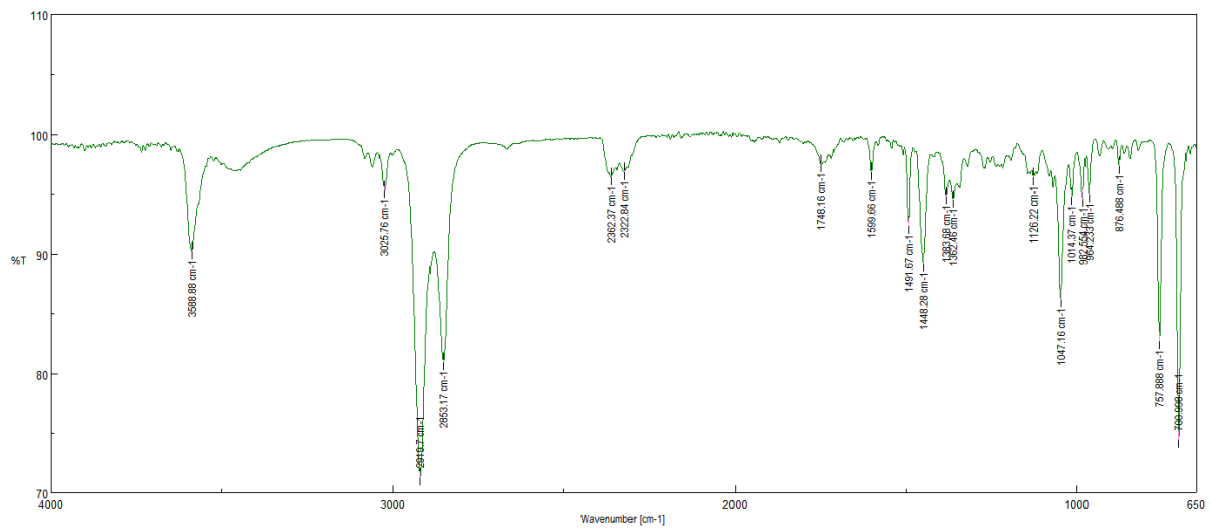
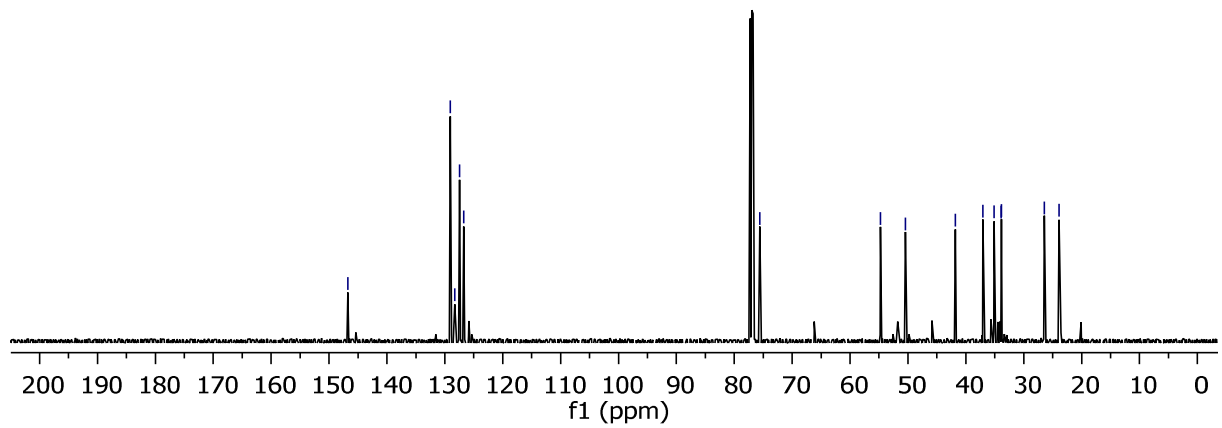
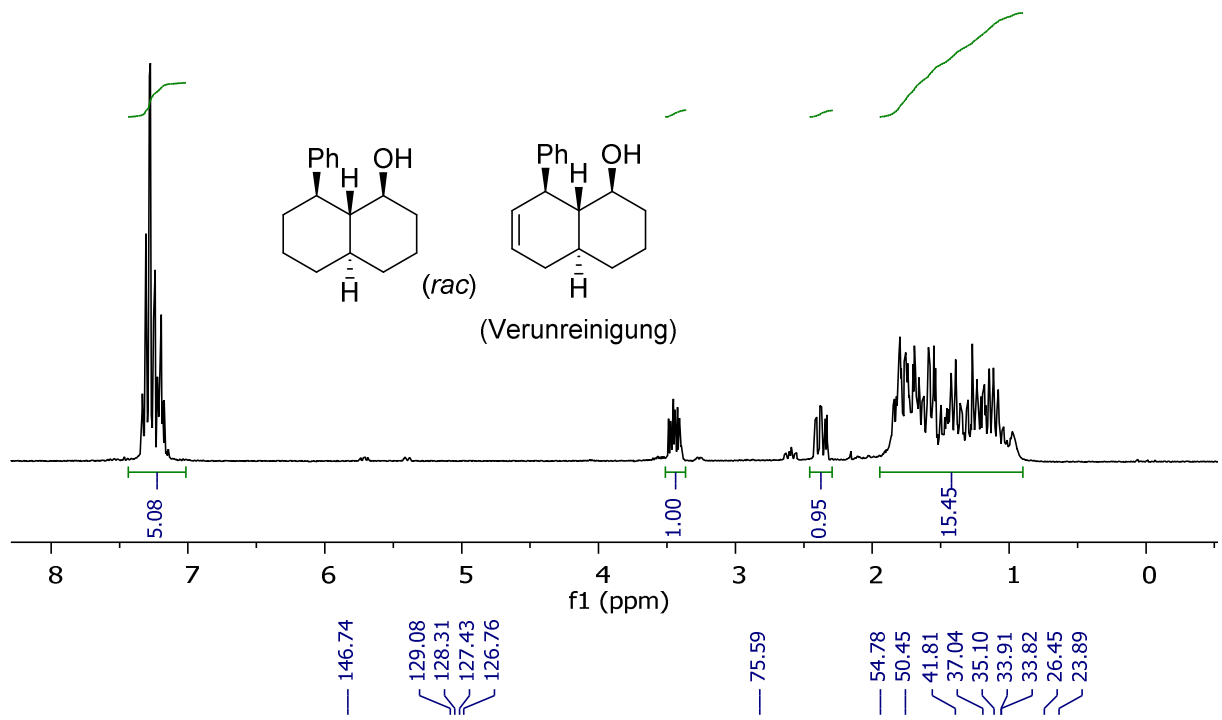
8.3.2.18 8-Phenyl-3,4,4a,5,8,8a-decalin-1(2H)-on (236)



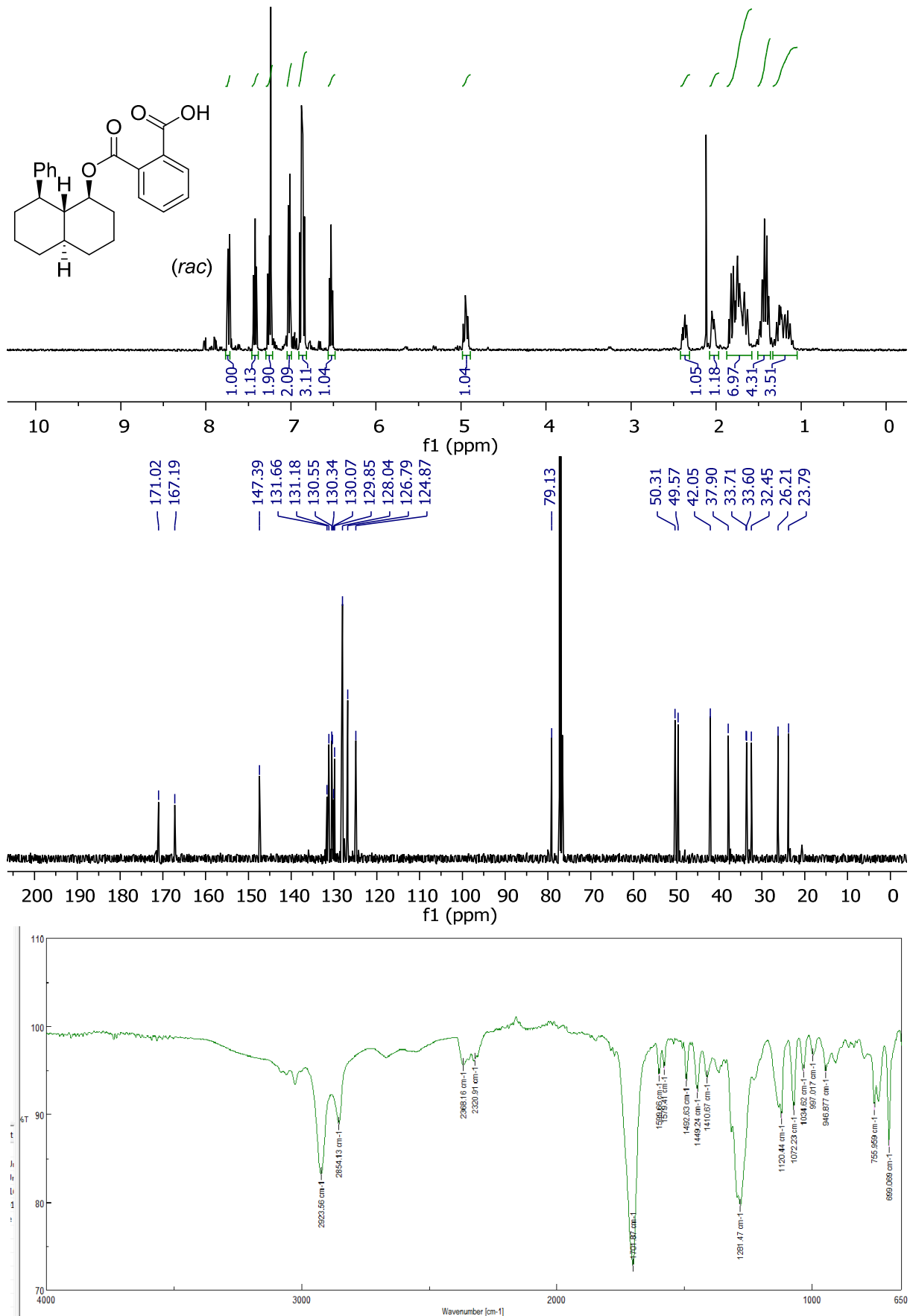
## 8.3.2.19 8-Phenyldecalin-1(2H)-on



8.3.2.20 8-Phenyldecalin-1-ol ((+/-)-237)



8.3.2.21 2-(((8-Phenyldecalin-1-yl)oxy)carbonyl)benzoesäure (238)

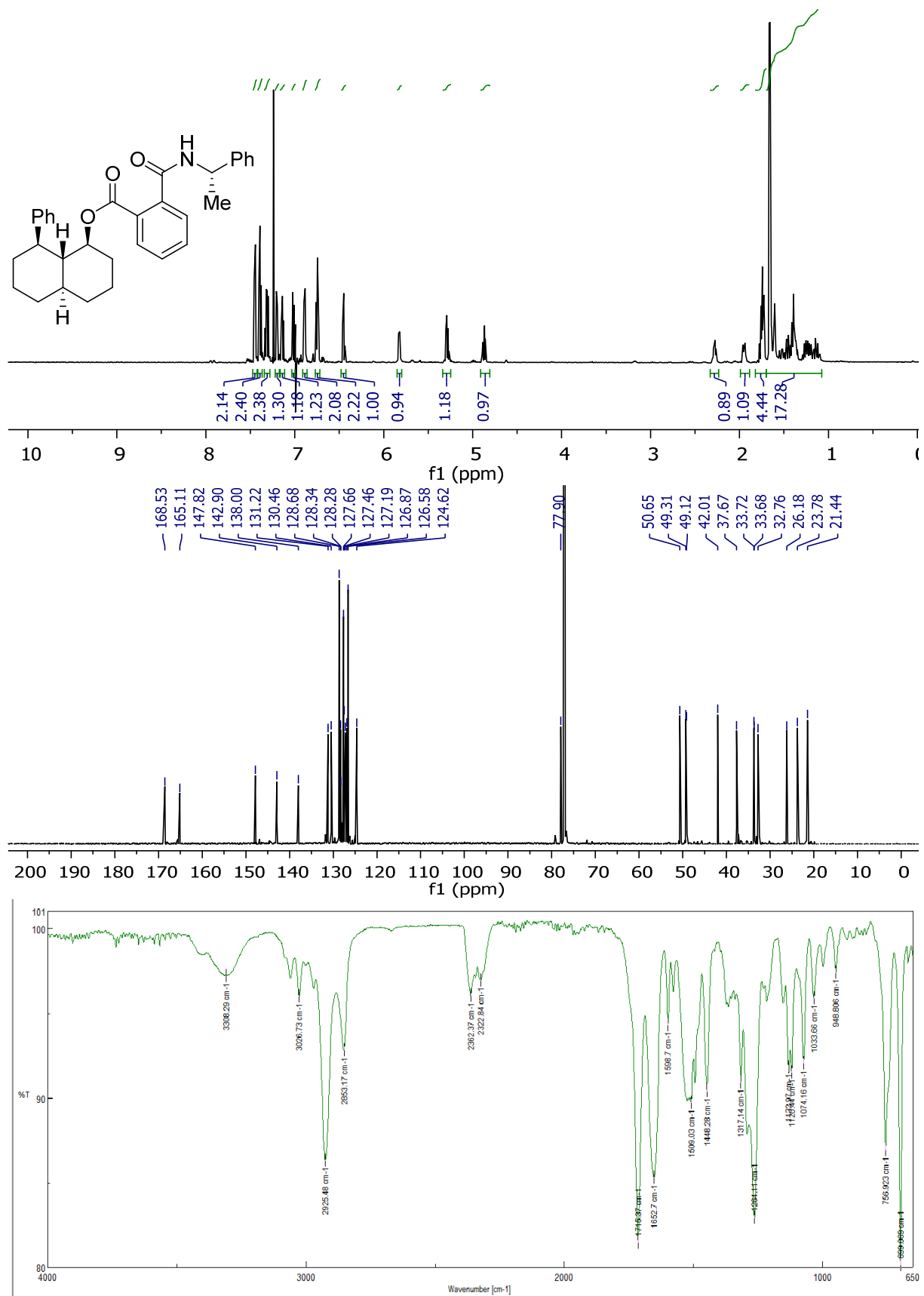




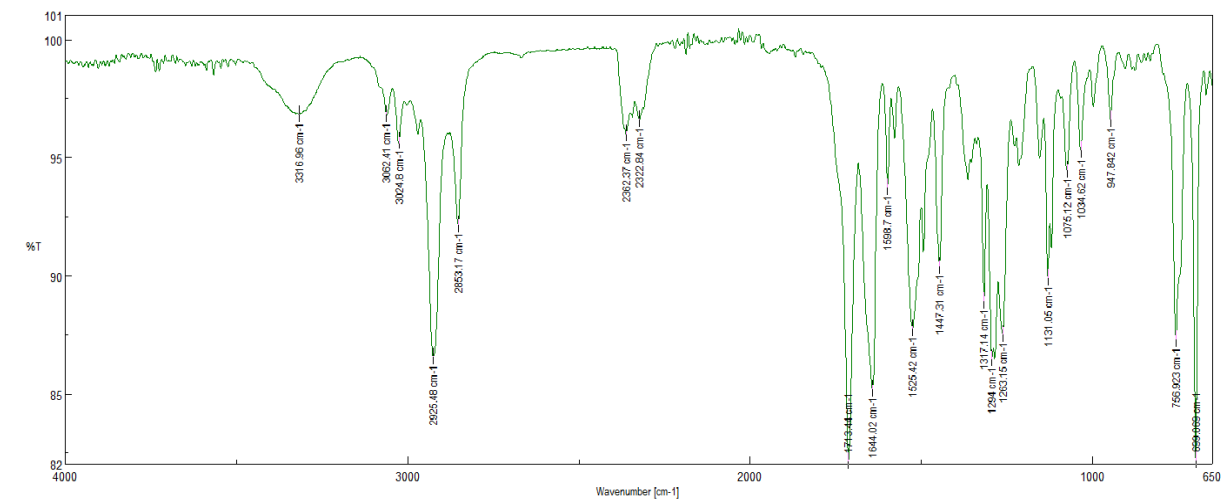
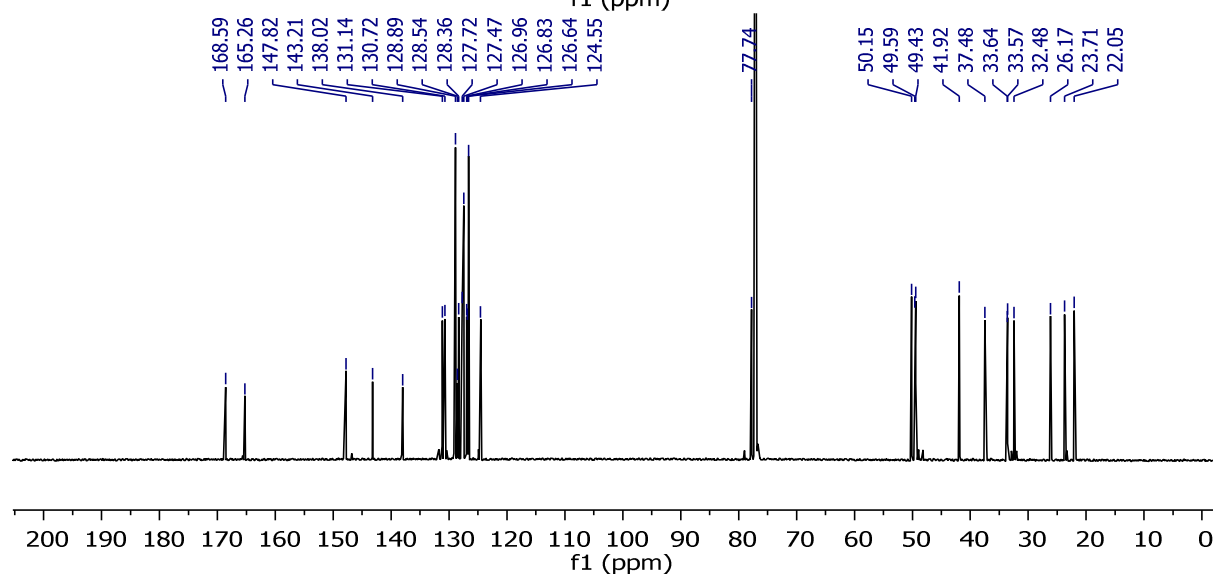
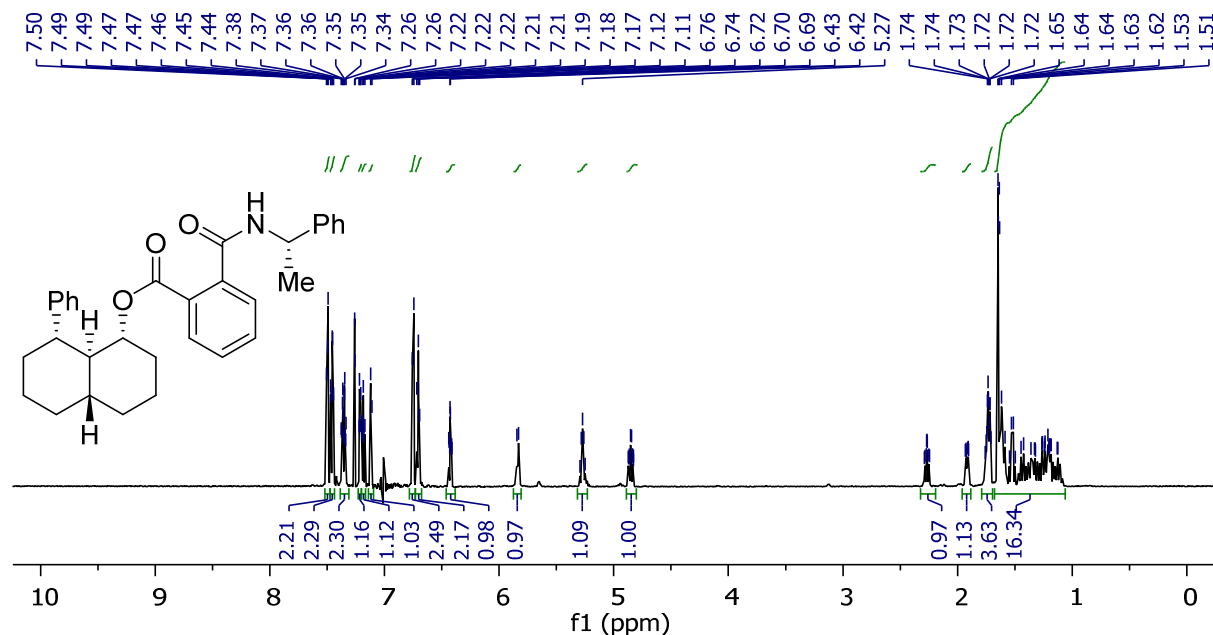
## 8.3.2.22 (1S,4aR,8R,8aR)-8-Phenyldecalin-1-yl

## 2-(((S)-1-phenylethyl)-

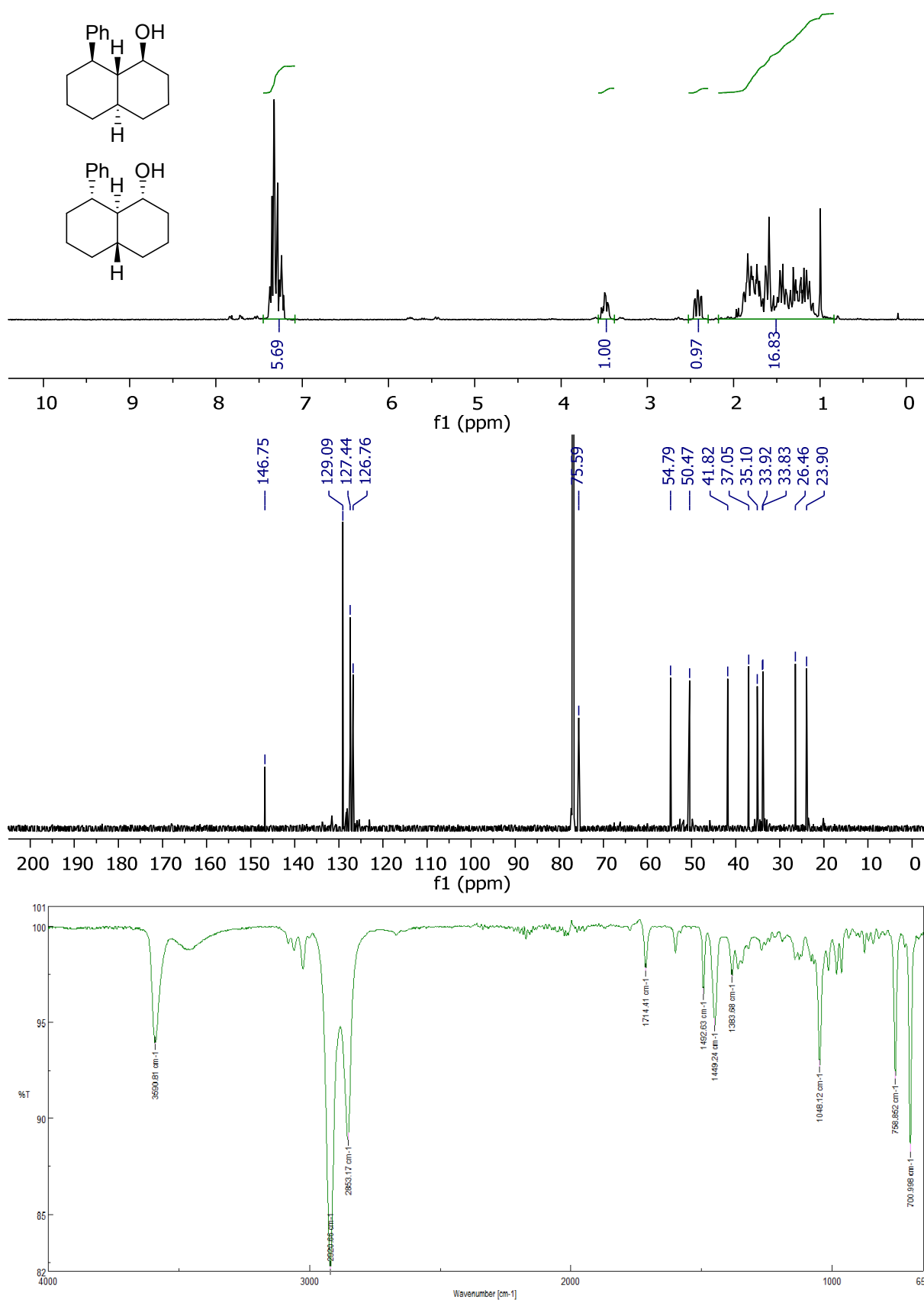
## carbamoyl)-benzoesäureester (239a)

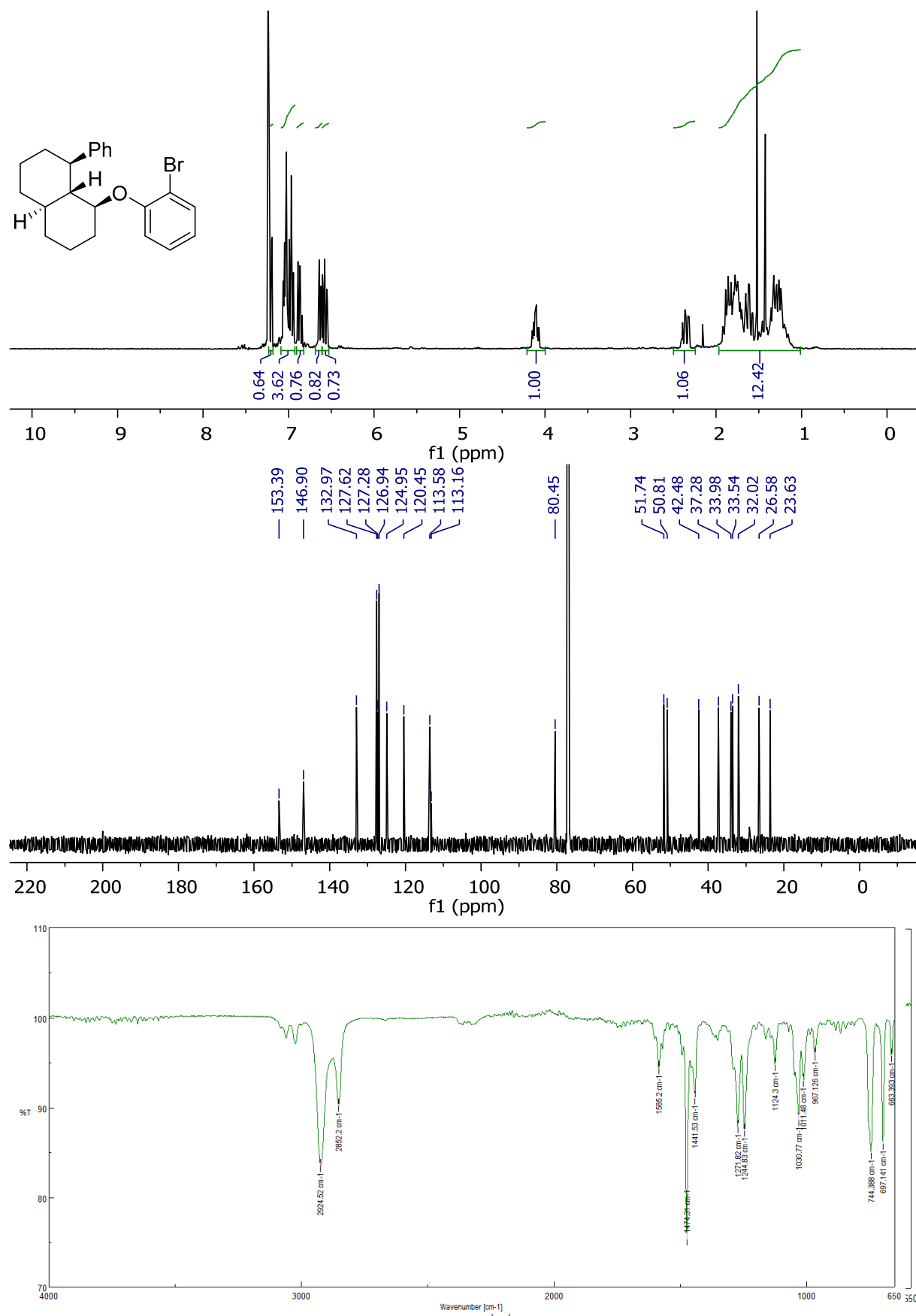


**(1R,4aS,8S,8aS)-8-Phenyldecalin-1-yl 2-(((S)-1-phenylethyl)carbamoyl)benzoesäureester (239b)**



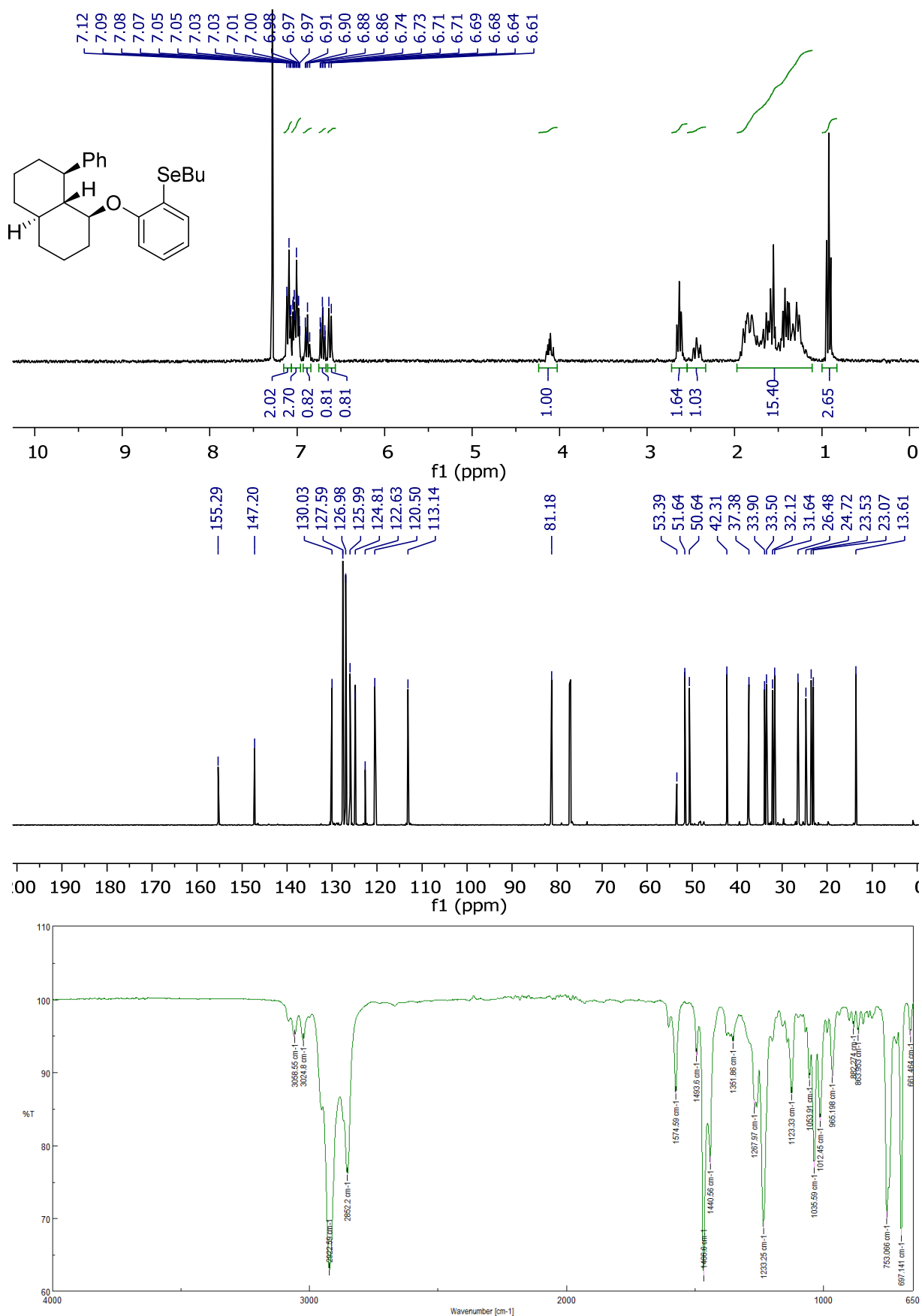
8.3.2.23 (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-8-Phenyldecalin-1-ol/(1*R*,4*aS*,8*S*,8*aS*)-8-Phenyldecalin-1-ol ((-)-237)



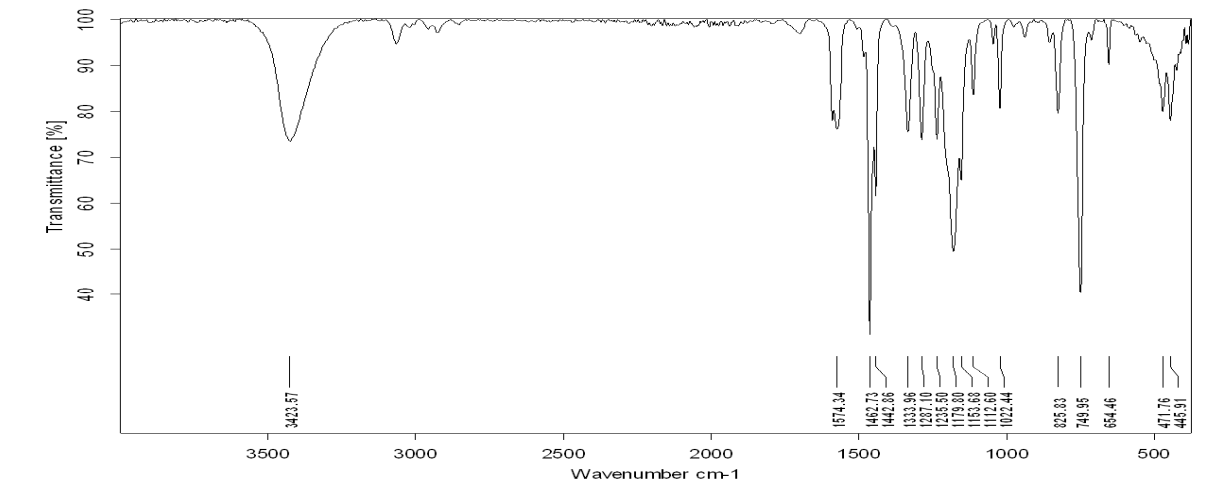
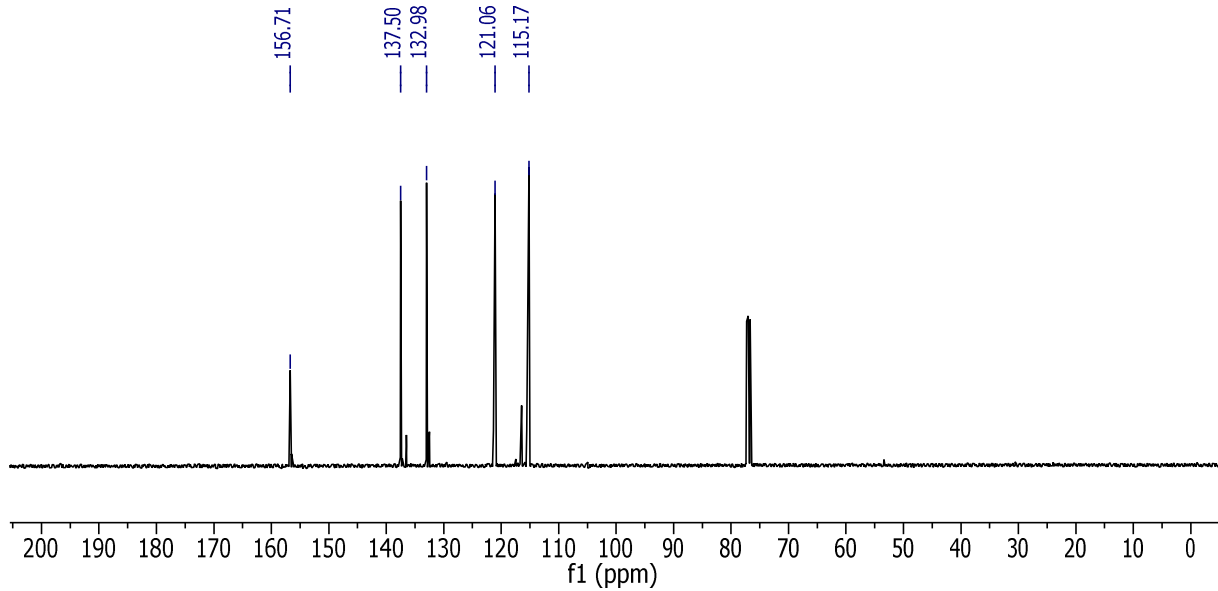
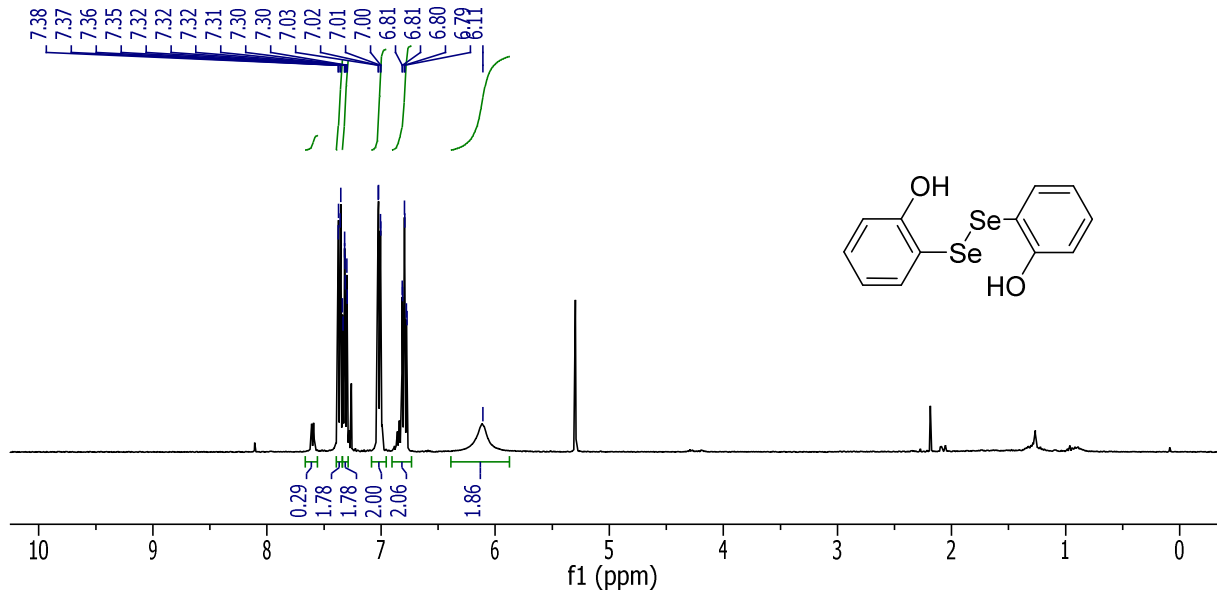
8.3.2.24 (1*S*,4*aR*,8*R*,8*aR*)-1-(2-Bromophenoxy)-8-phenyldecalin (213a)

## 8.3.2.25 Butyl(2-(((1S,4aR,8R,8aR)-8-phenyldecalin-1-yl)oxy)phenyl)selenid

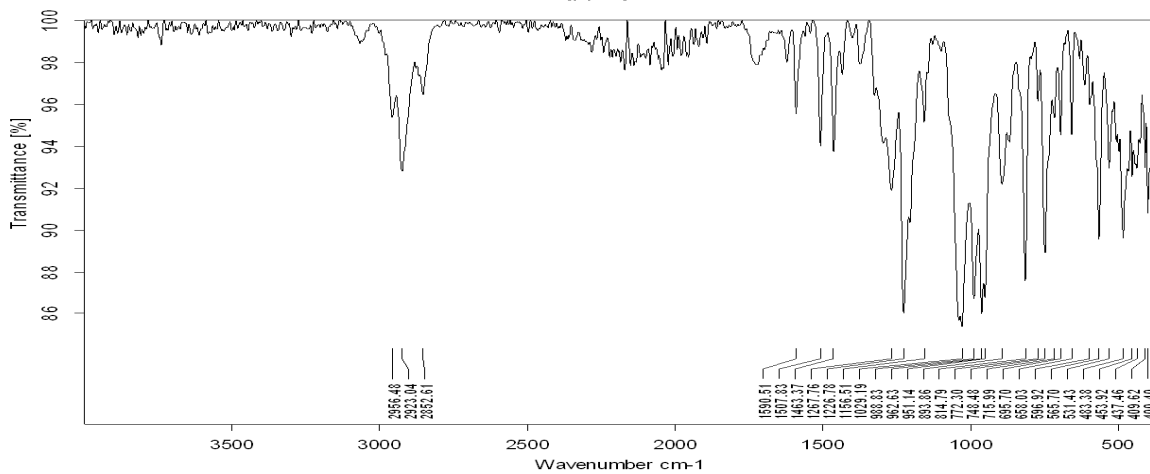
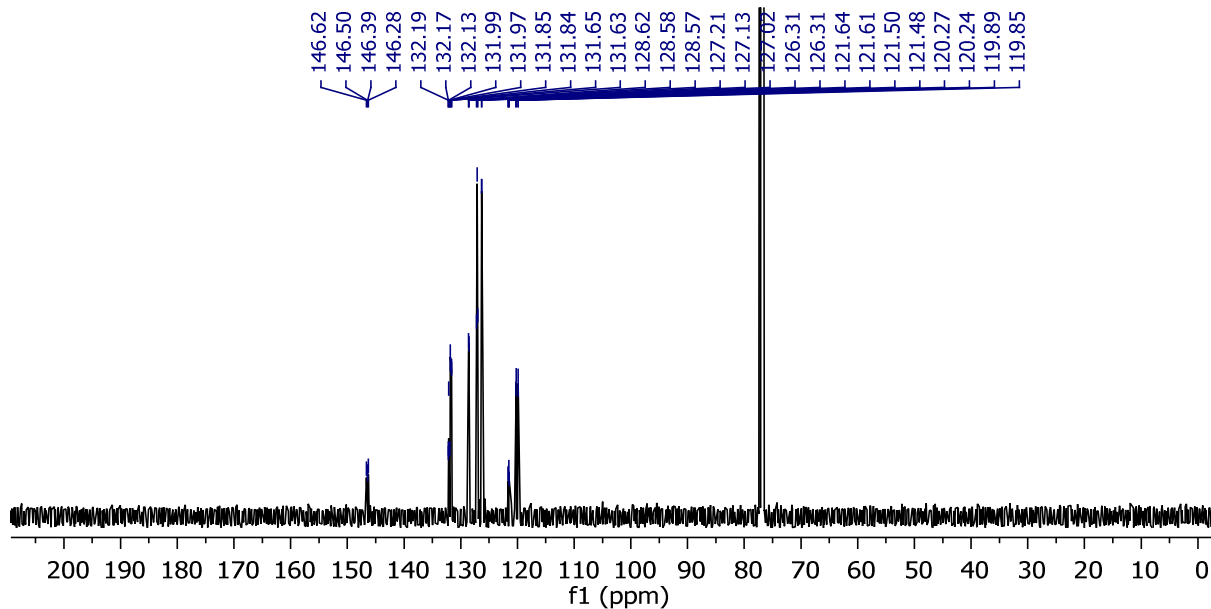
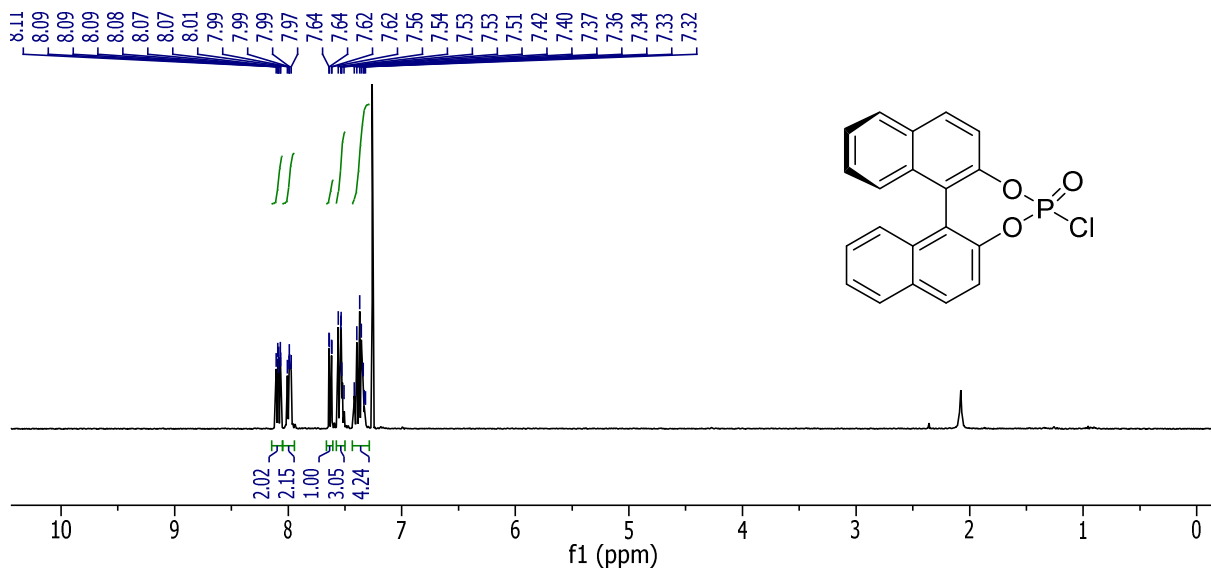
(225a)



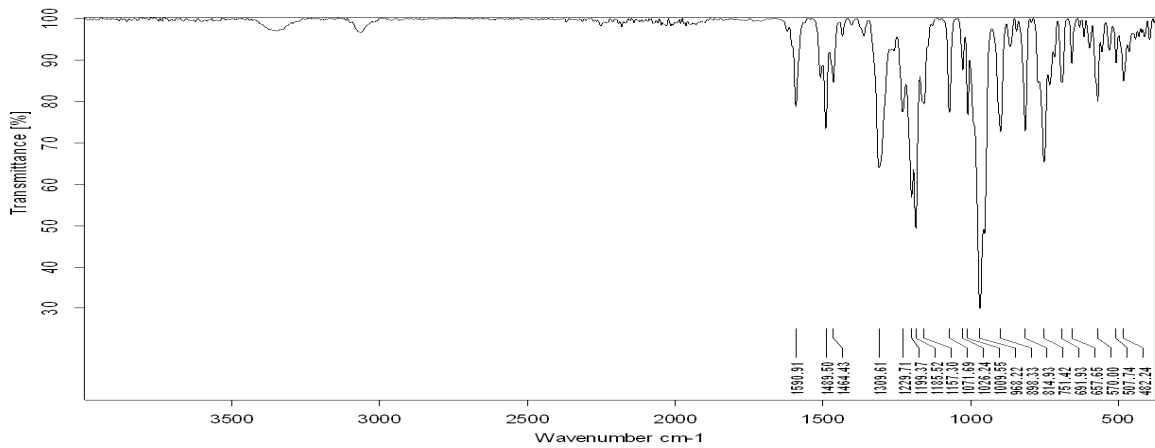
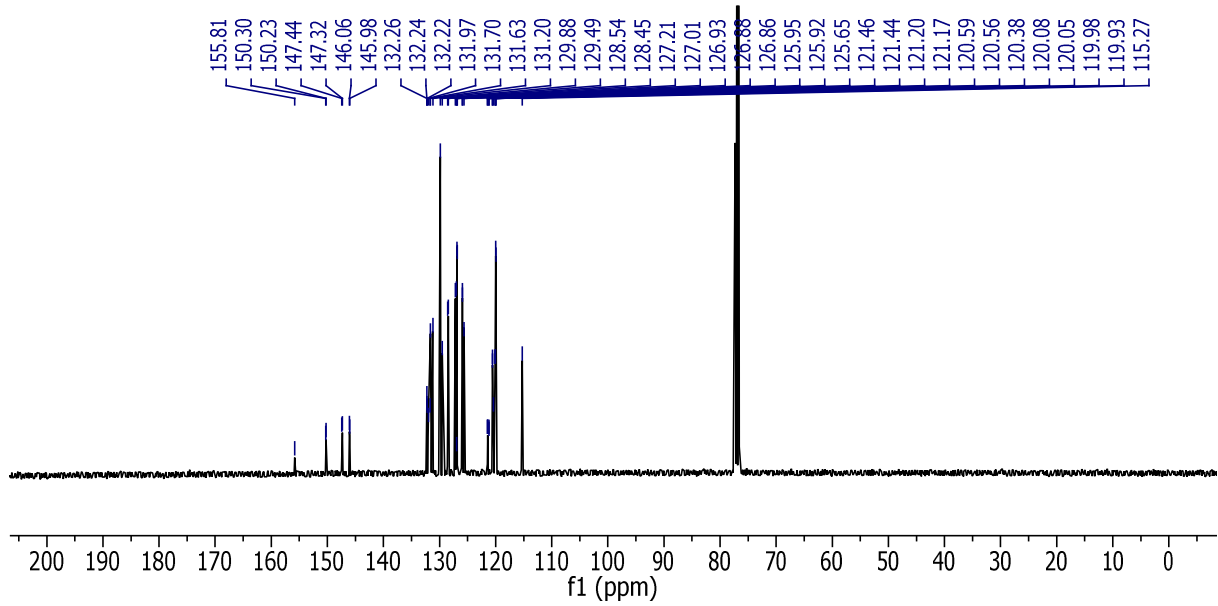
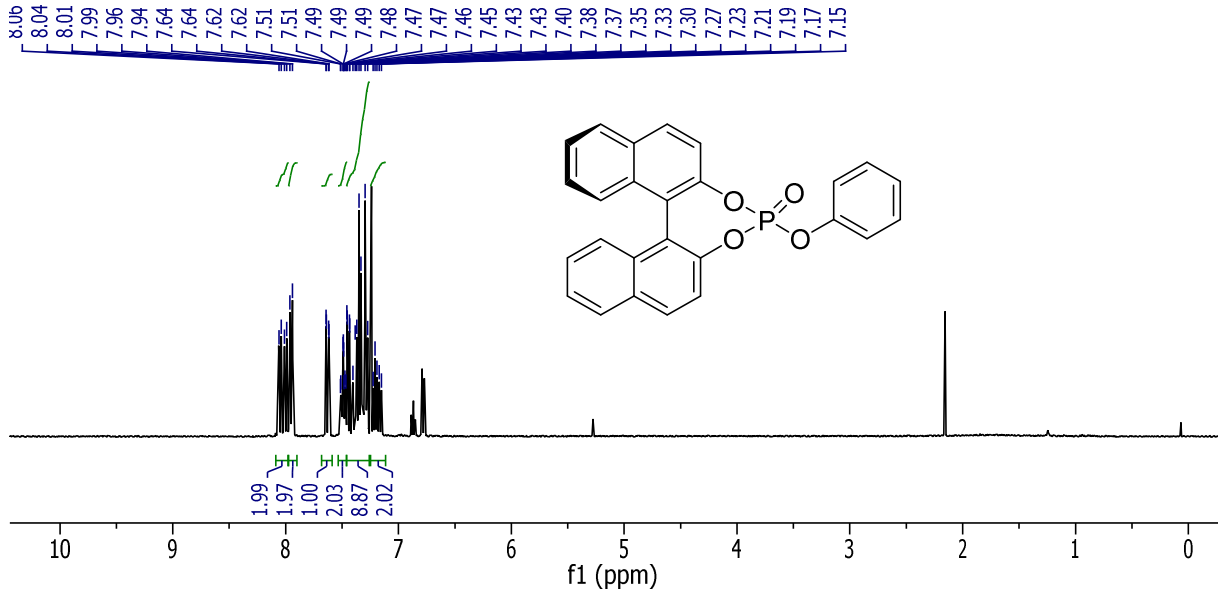
8.3.2.26 2,2'-Diphenoldiselenid (227)



8.3.2.27 (R)-4-Chlorodinaphtho[2,1-d':2'-f][1,3,2]dioxaphosphine 4-oxid ((R)-229)

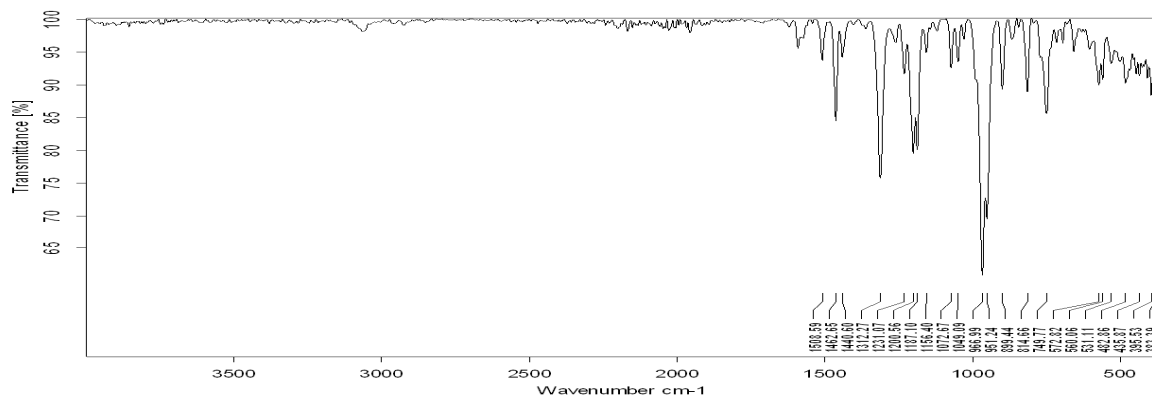
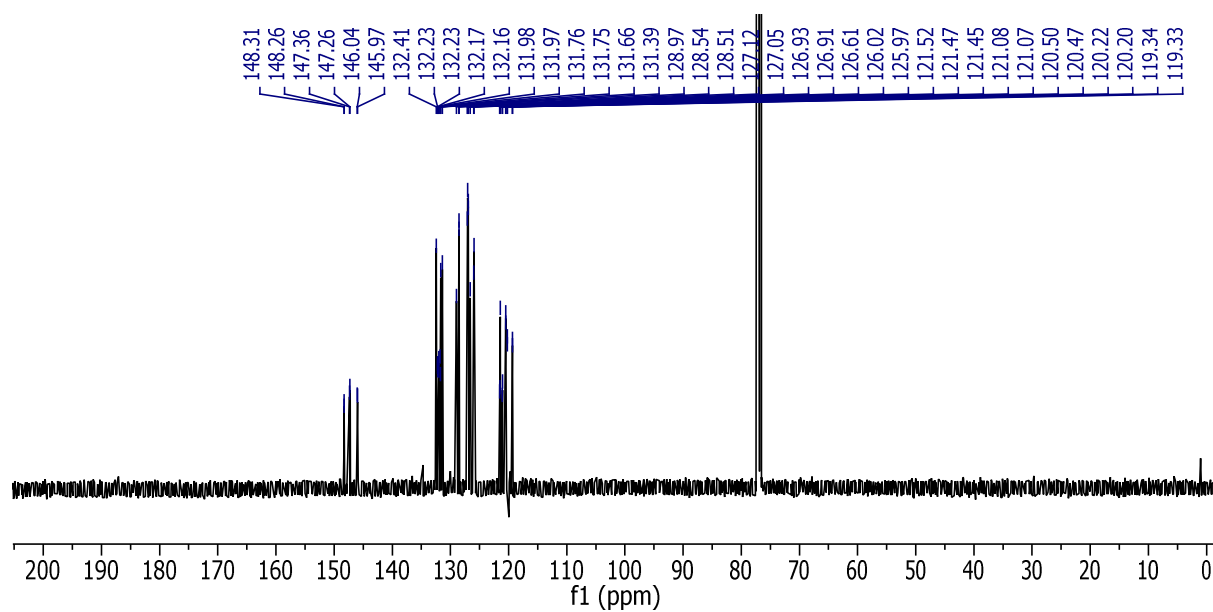
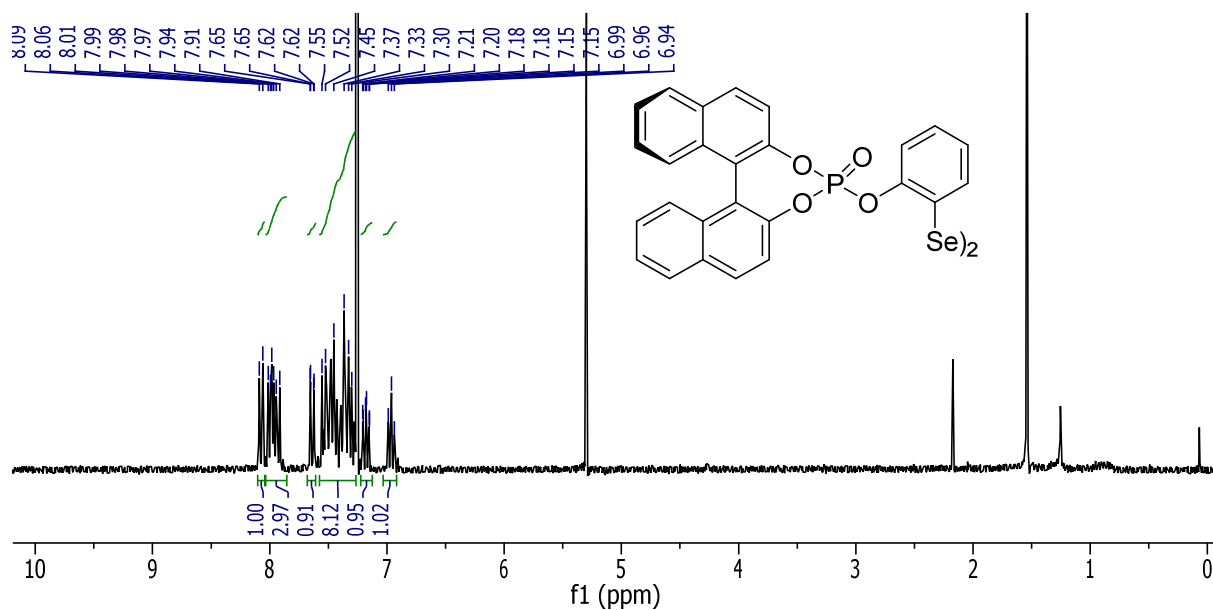


8.3.2.28 (R)-4-Phenoxydinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid

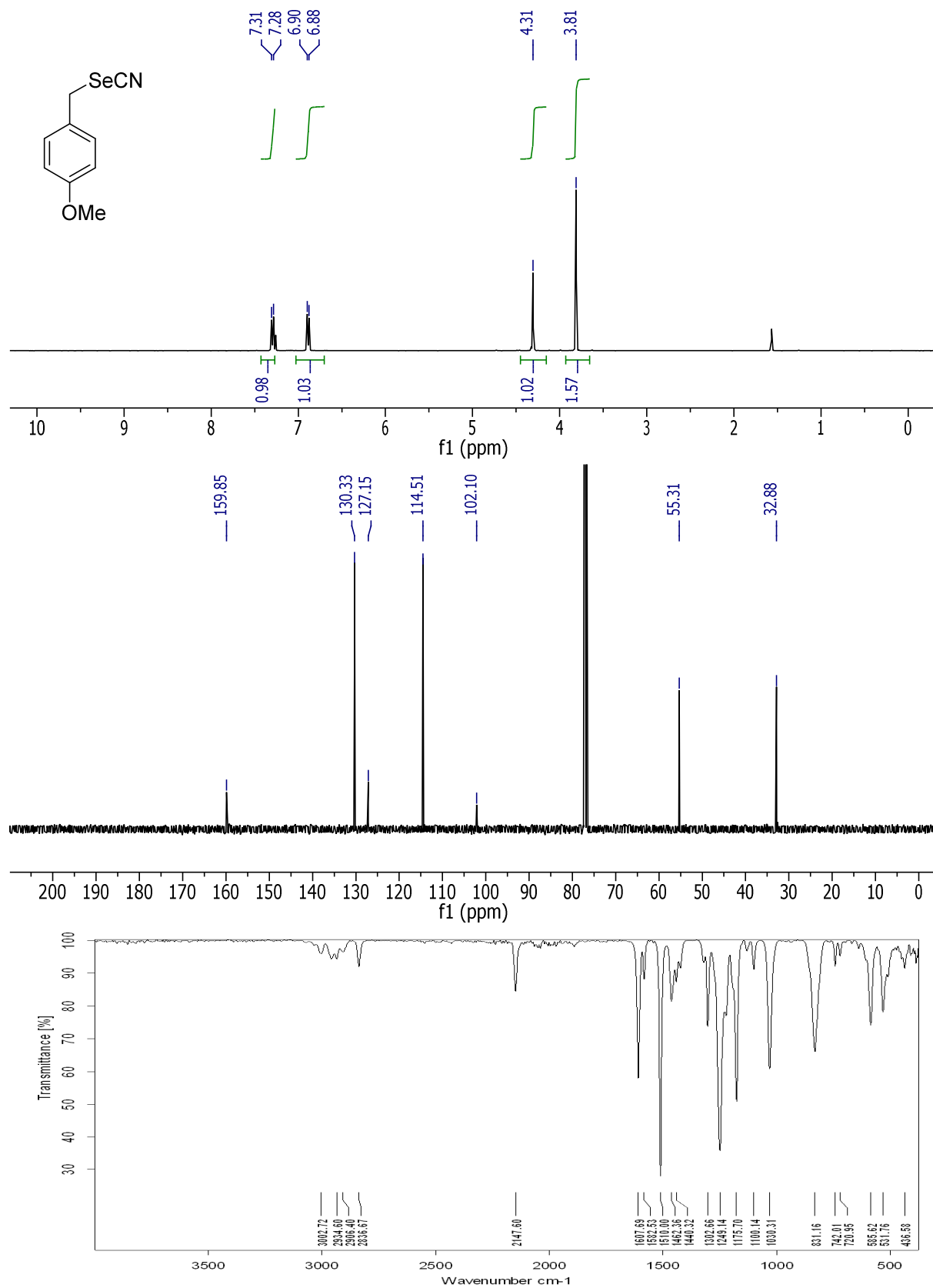




8.3.2.29 (R)-4,4'-((Diselenididylbis(2,1-phenylene))bis(oxy))bis(dinaphtho-  
[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphepine 4-oxid) (219h)



## 8.3.2.30 1-Methoxy-4-(selenocyanatomethyl)benzol (PMBSelCl, 224)



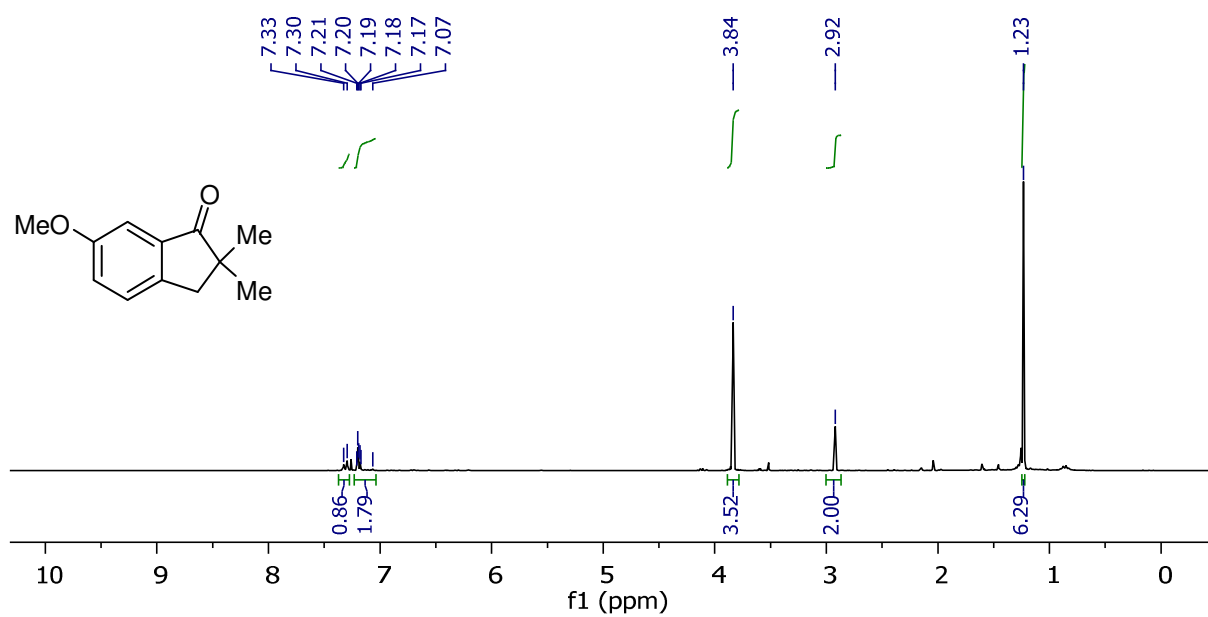
D:\Data\kraetzsc\FK266-01\_0

FK266-01

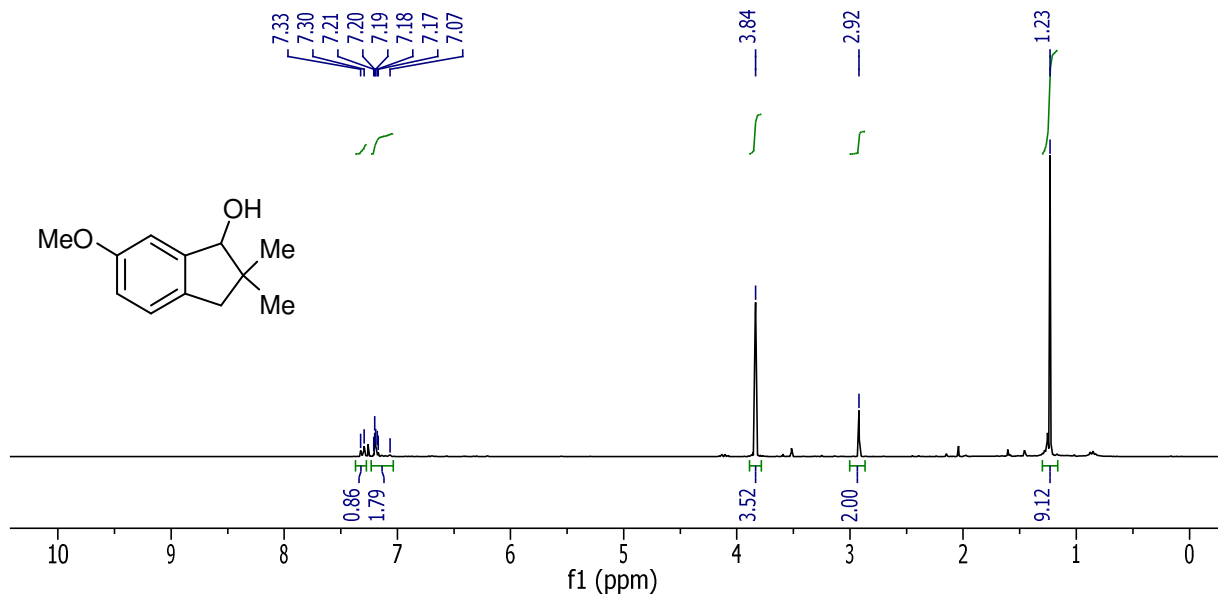
03/08/2016

# Anhang

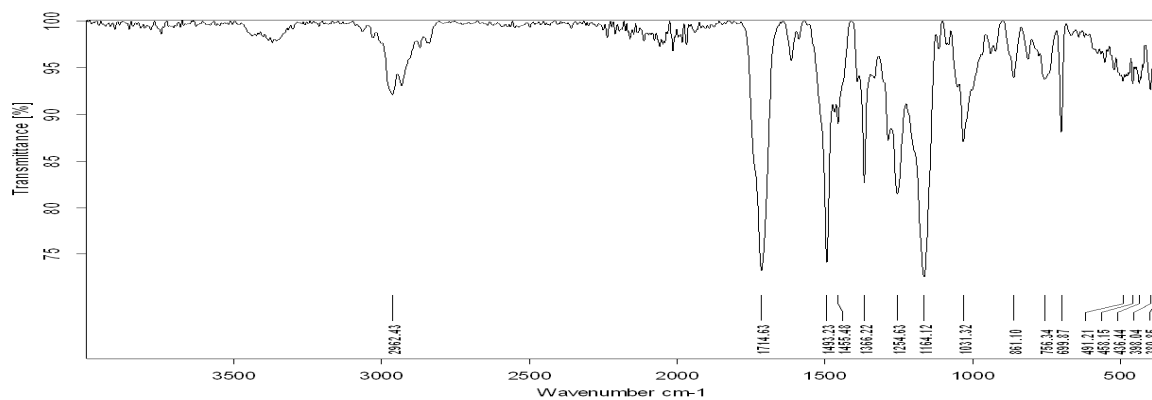
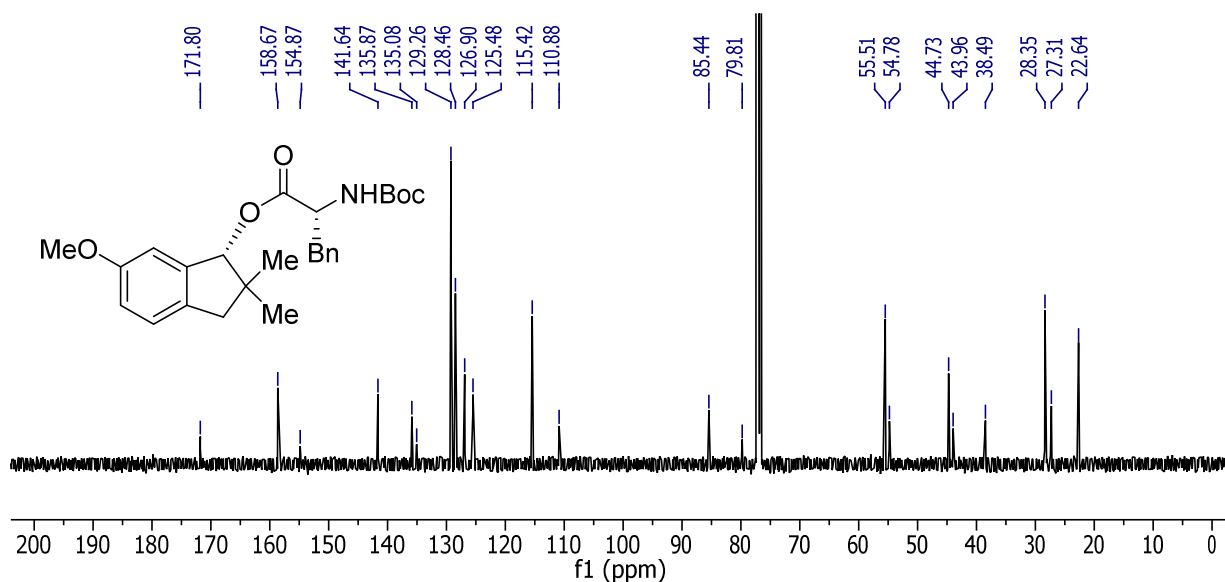
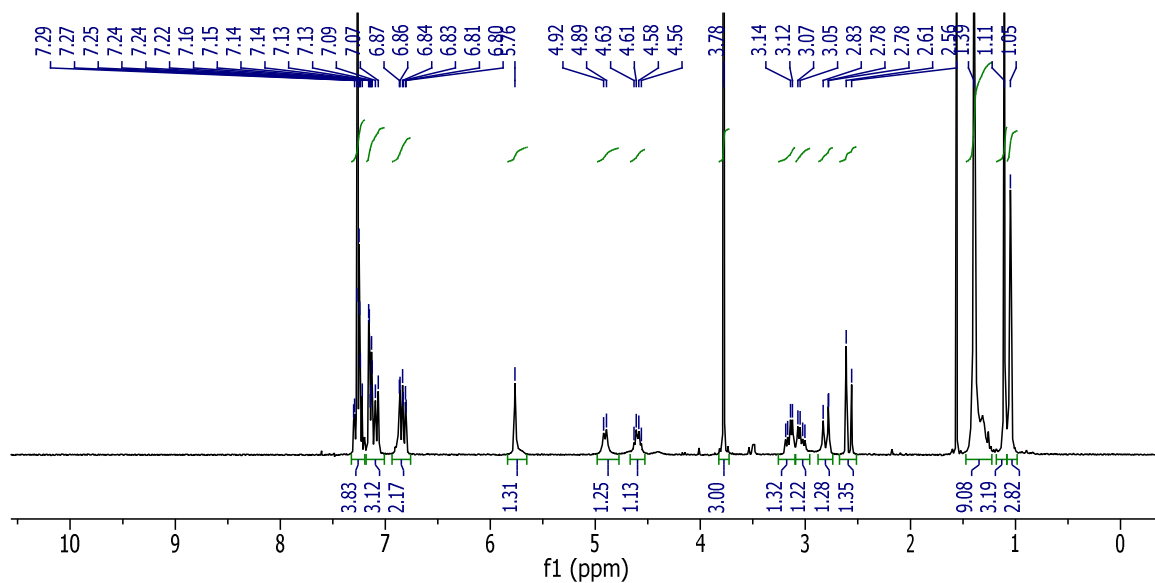
## 8.3.2.31 6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-on (230)



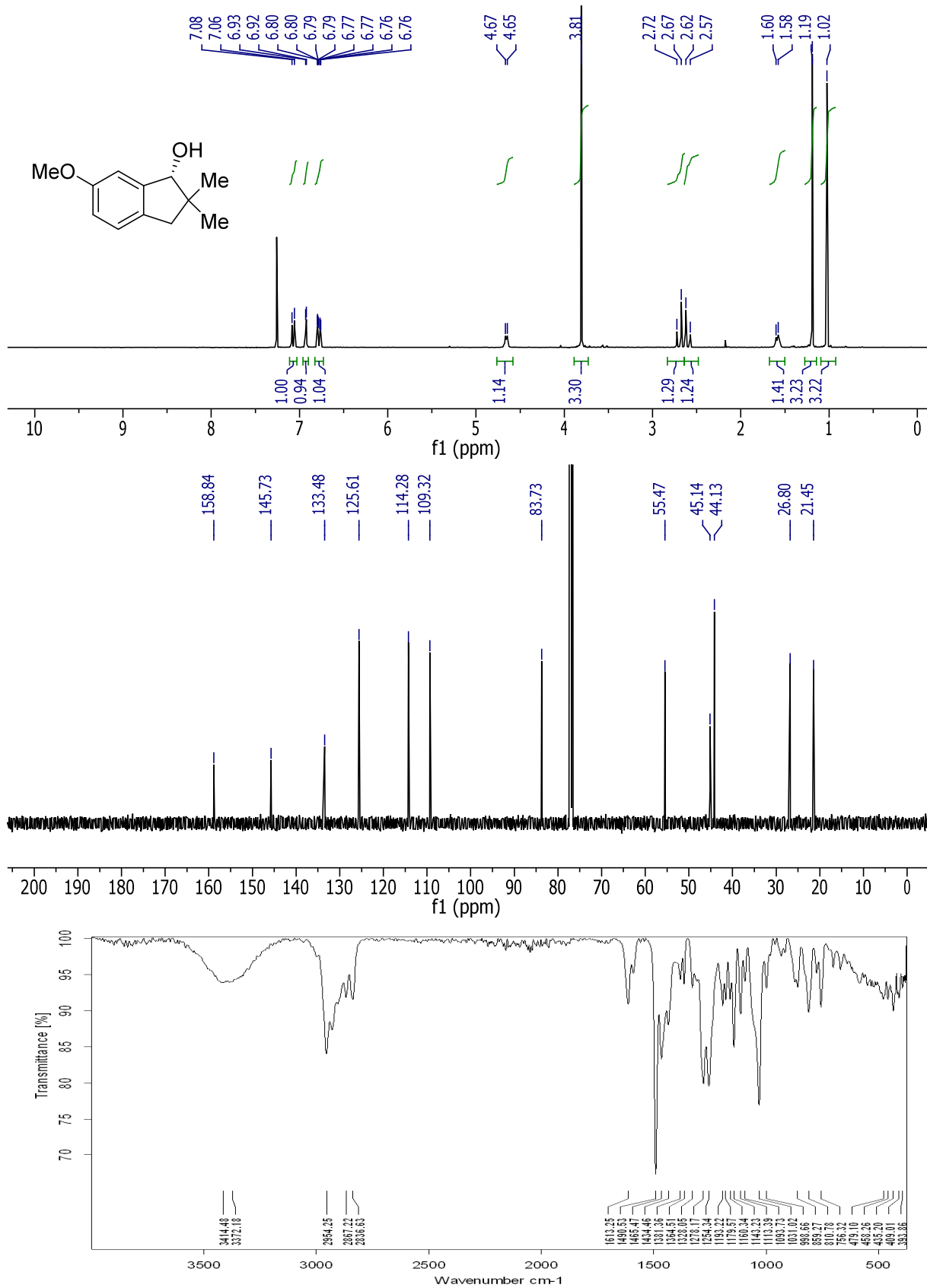
## 8.3.2.32 6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-ol ((+/-)-247)



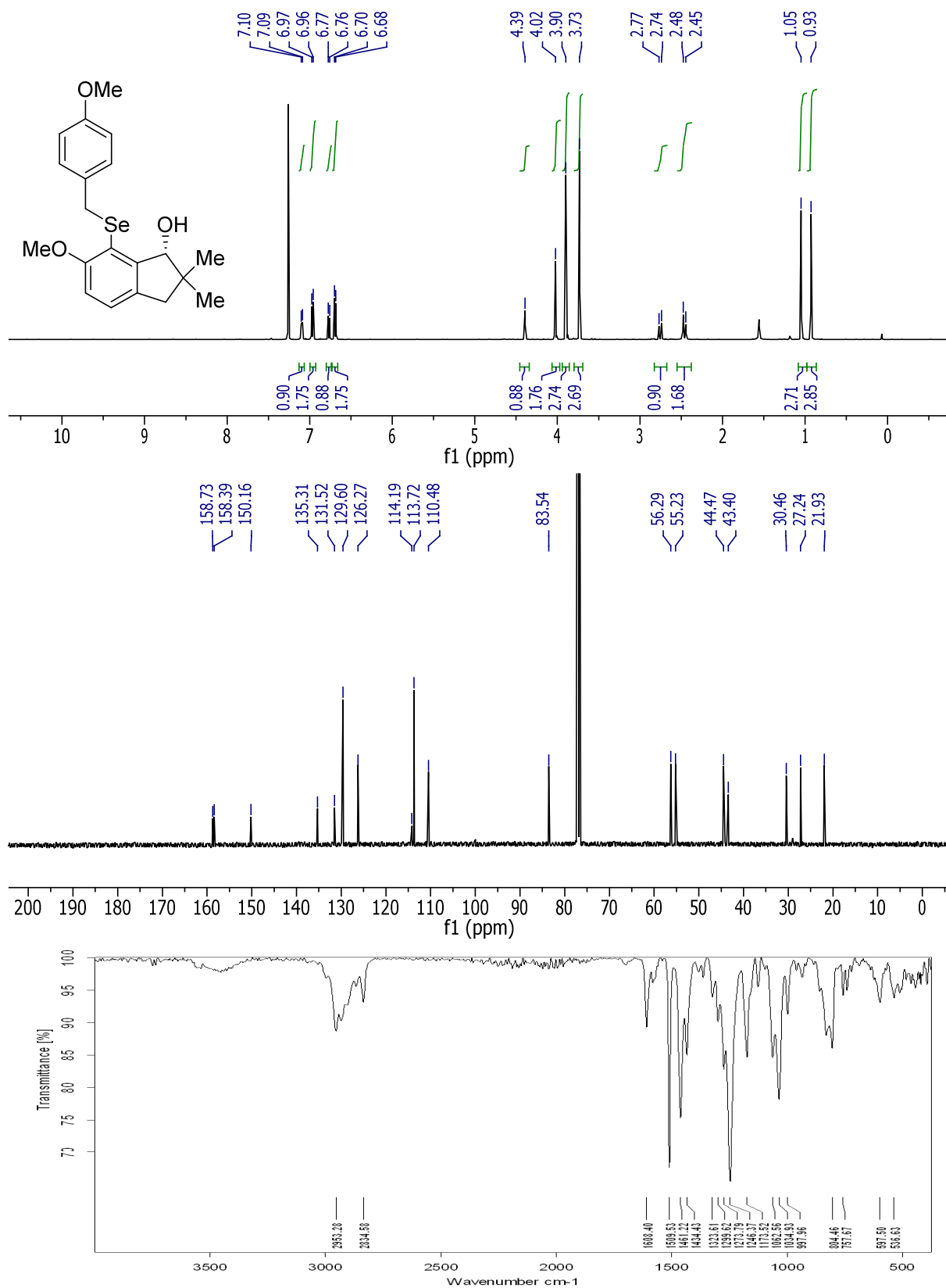
8.3.2.33 (R)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan-1-yl (tert-butoxycarbonyl)-D-phenylalaninat



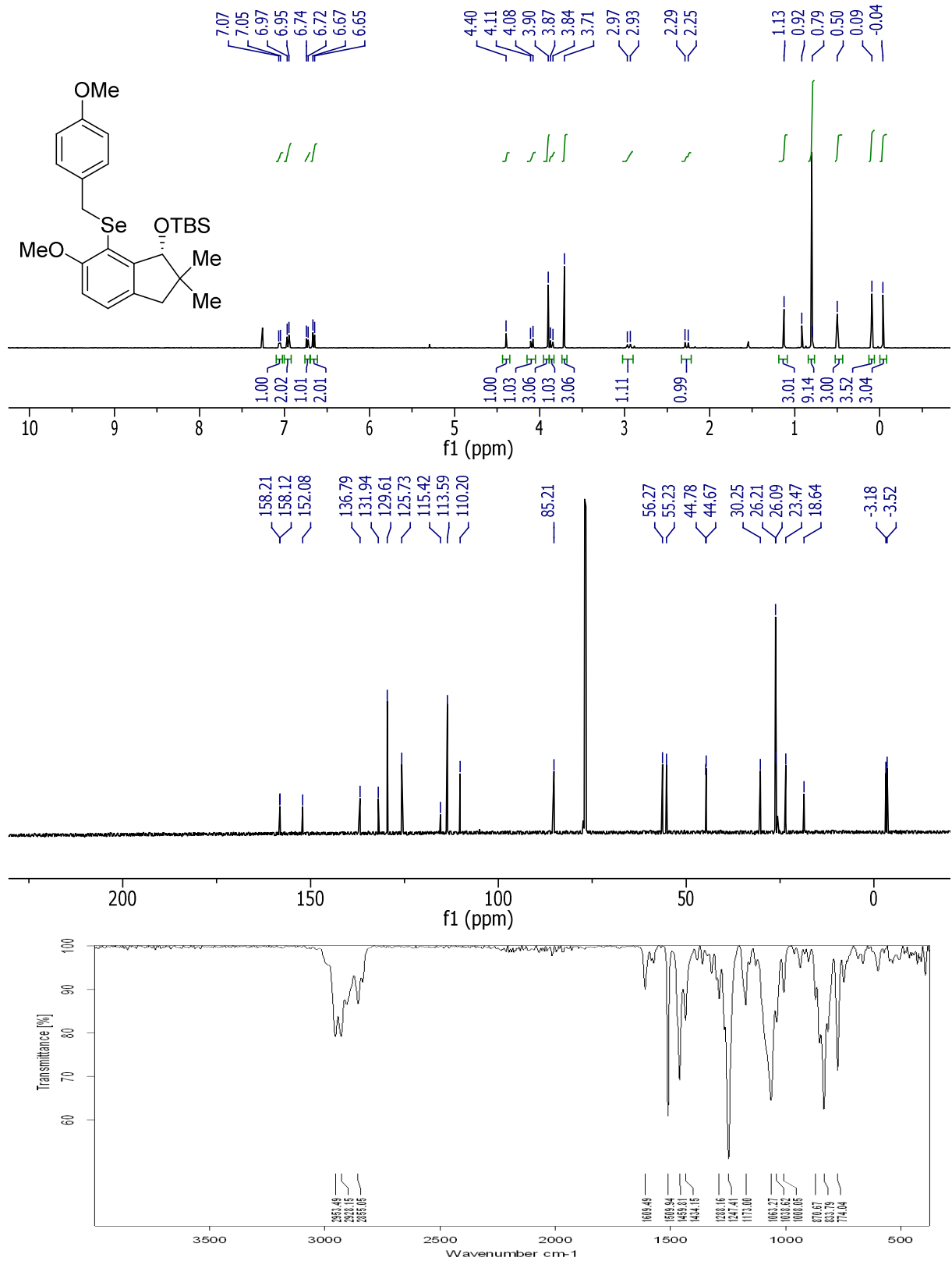
8.3.2.34 (R)-6-Methoxy-2,2-dimethylindan -1-ol ((-)-232)



**8.3.2.35 (R)-6-Methoxy-7-((4-methoxybenzyl)selanyl)-2,2-dimethyl-2,3-dihydro-1H-inden-1-ol (225g)**



**8.3.2.36 (R)-tert-Butyl((6-methoxy-7-((4-methoxybenzyl)selenanyl)-2,2-dimethylindan-1-yl)oxy)dimethylsilan ((+)-89)**



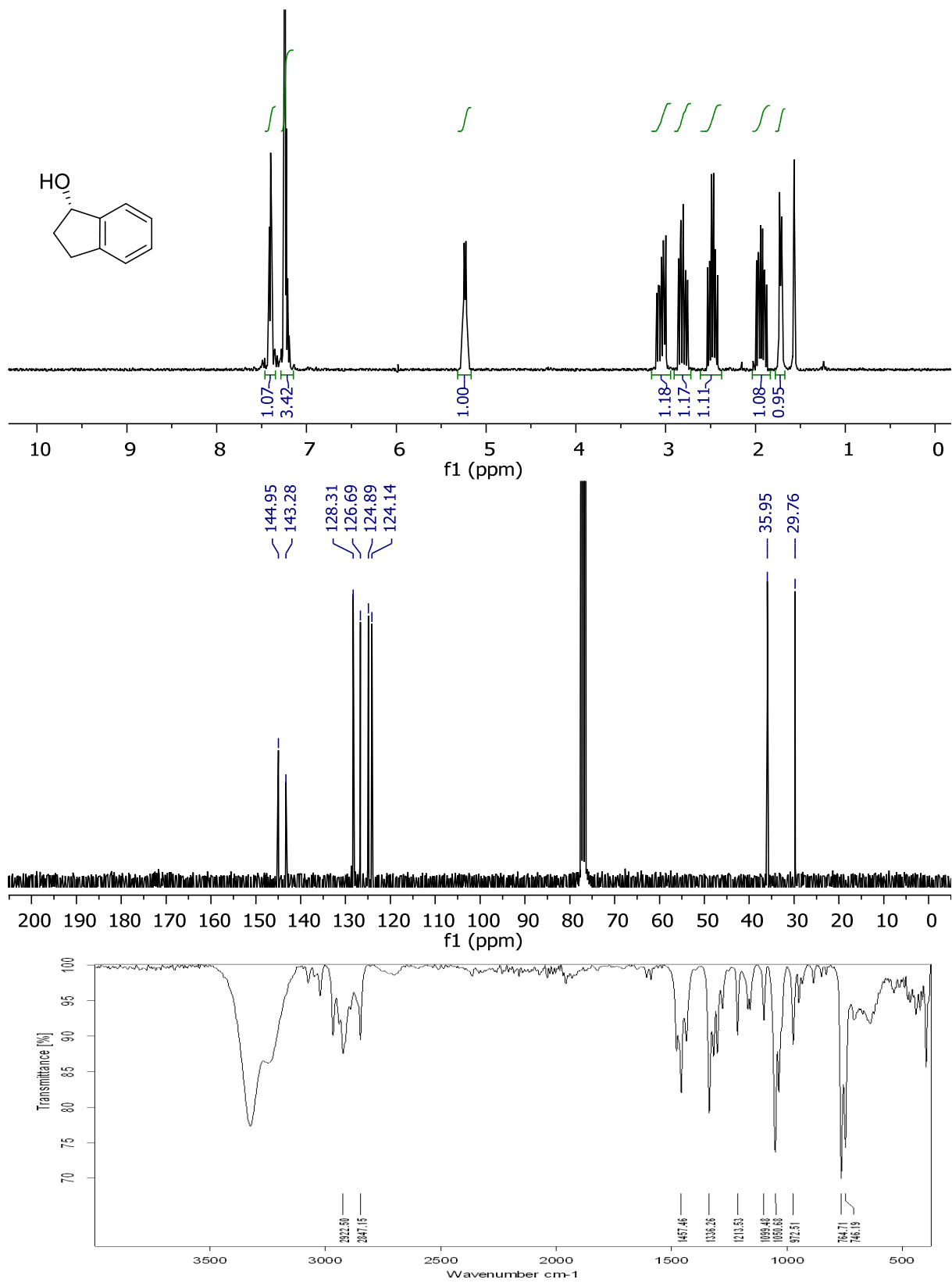
D:\Data\kraetzsc\FK268-01\_0

FK268-01

06/09/2016



8.3.2.37 (S)-2,3-Dihydro-1H-inden-1-ol (232)

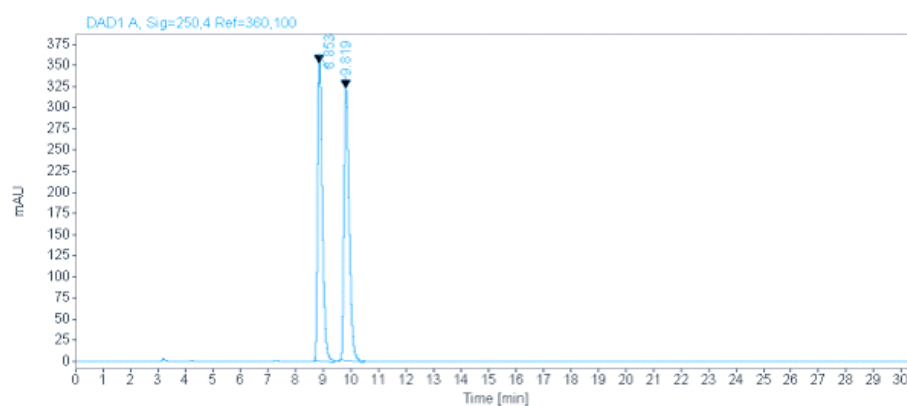


## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\1-Indanol\DEF\_LC2016-05-11 16-17-13\019-0101.D  
**Sample name:** 1-Indanol  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/11/2016 4:28:12 PM  
**Acq. method:** 20\_95\_1.0\_40\_ODM  
**Analysis method:** 20\_95\_1.0\_40\_OD.M  
**Last changed:** 5/11/2016 3:39:42 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444

**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



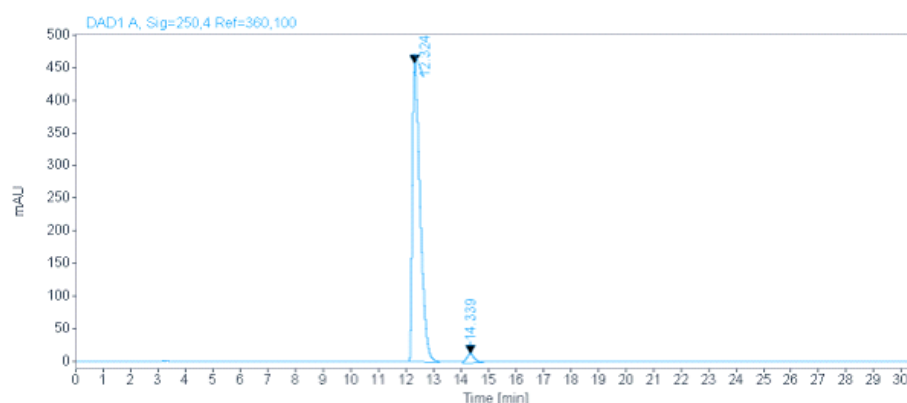
Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
8.853	MM	0.1998	4231.7256	353.0609	50.0750	
9.819	MM	0.2176	4219.0483	323.0986	49.9250	
		Sum	8450.7739			

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\FK-MM-9\FK-MM-9\_1-Indanol.D  
**Sample name:** FK-MM-9\_1-Indanol  
**Description:** 20\_97\_0.2\_40\_OD.M  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/12/2016 11:08:52 AM  
**Acq. method:** 20\_97\_1.0\_40\_ICM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
 D.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



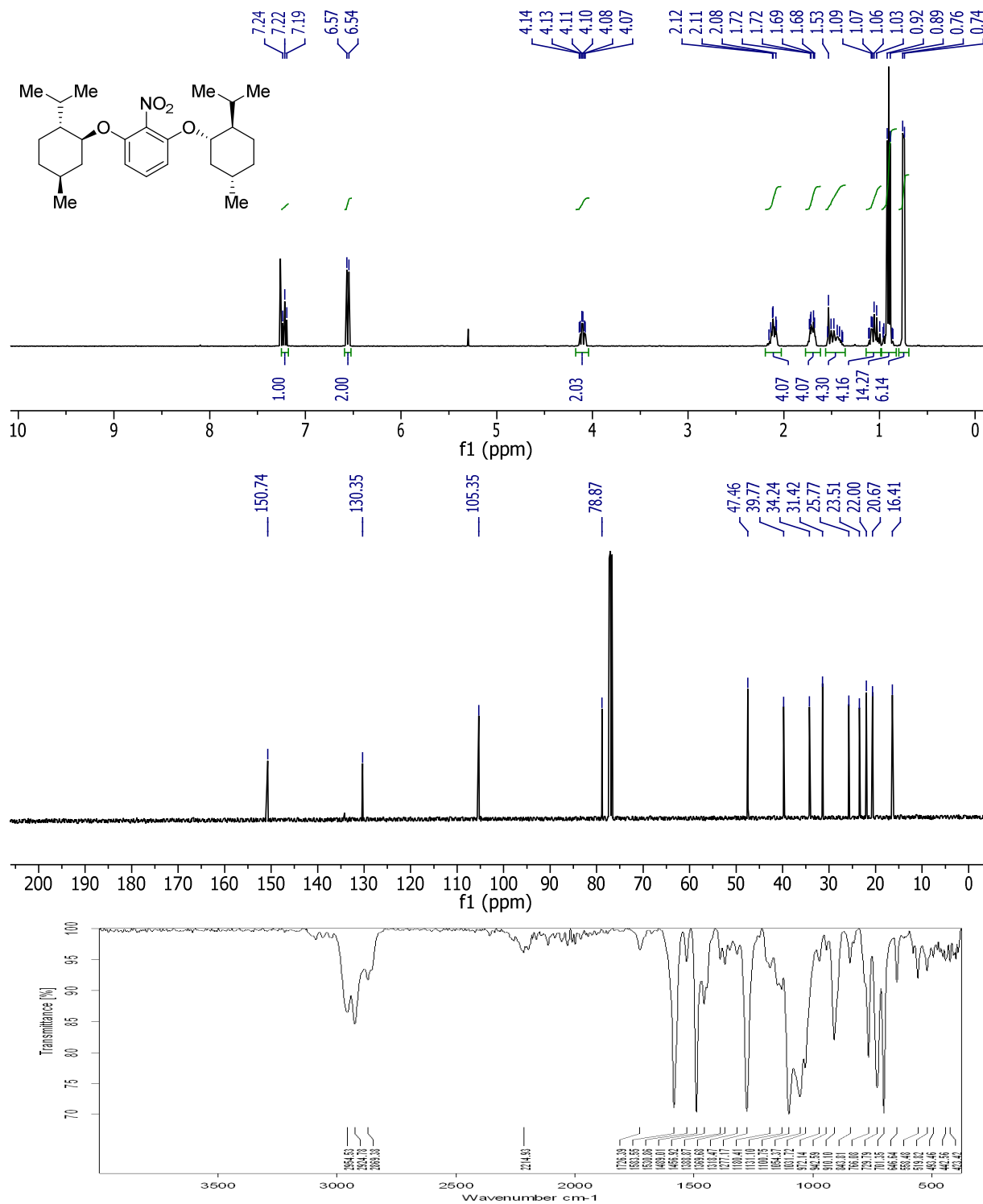
Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
12.324	MM	0.3262	8923.3105	455.8875	96.8934	
14.339	MM	0.3423	286.1007	13.9318	3.1066	
	Sum		9209.4113			

8.3.3 C<sub>2</sub>-symmetrische Katalysatoren

## 8.3.3.1 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)-1-nitrobenzol

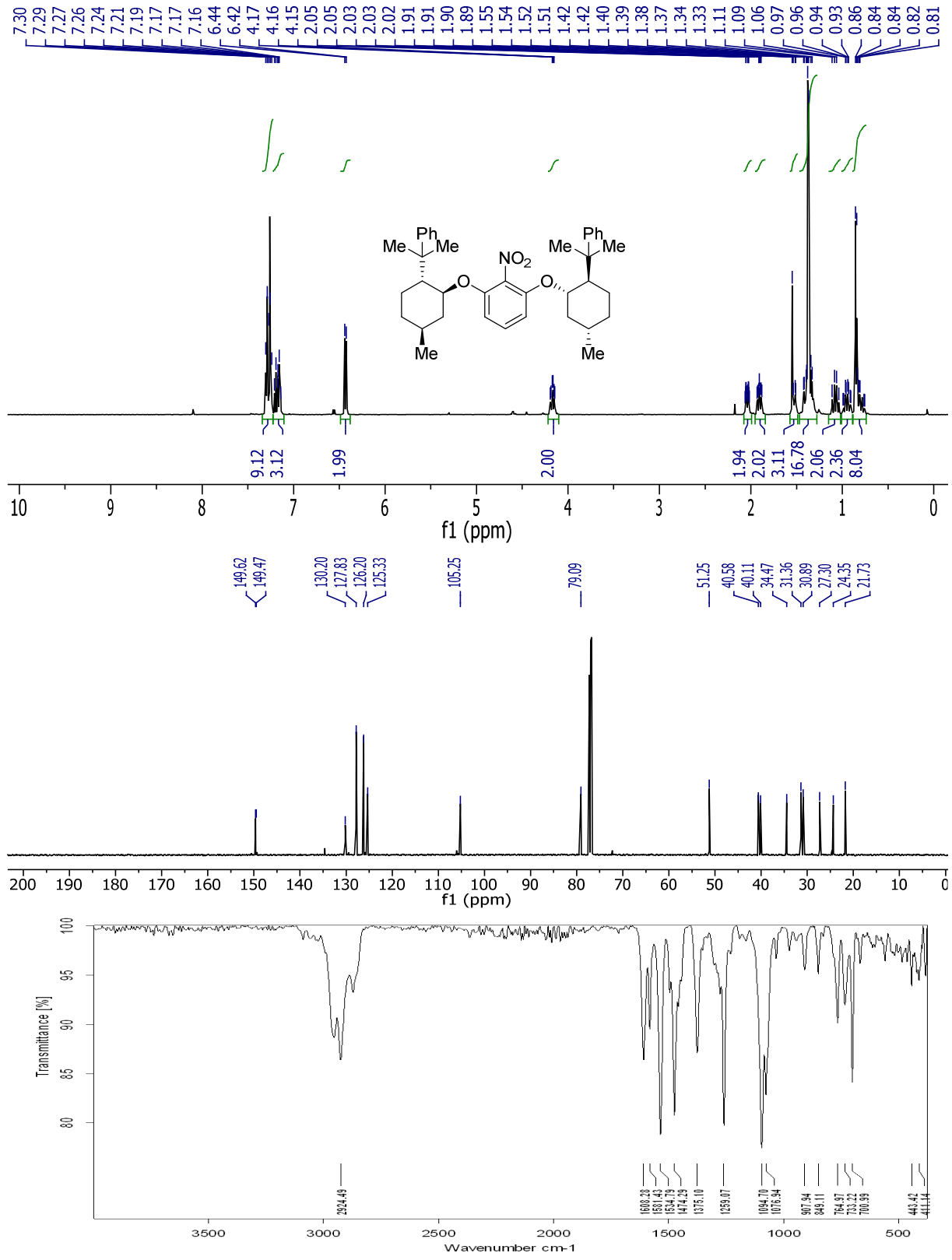
(215f)



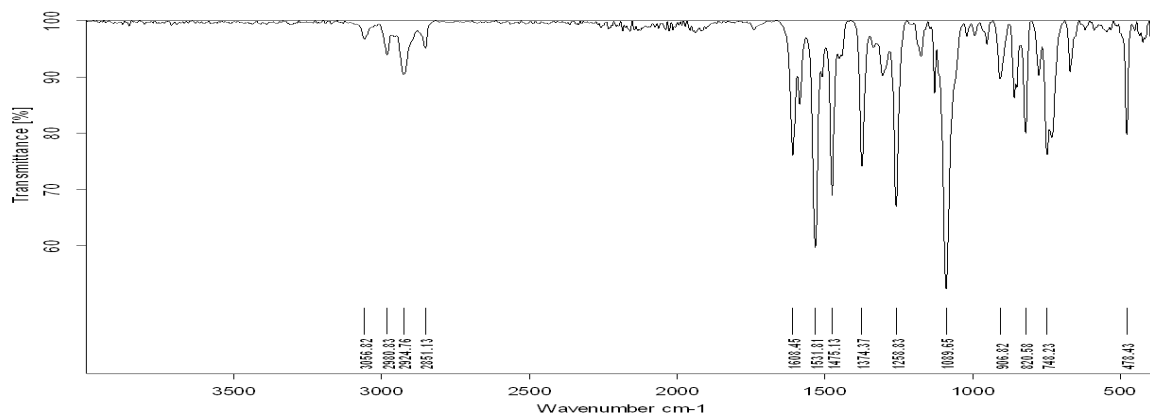
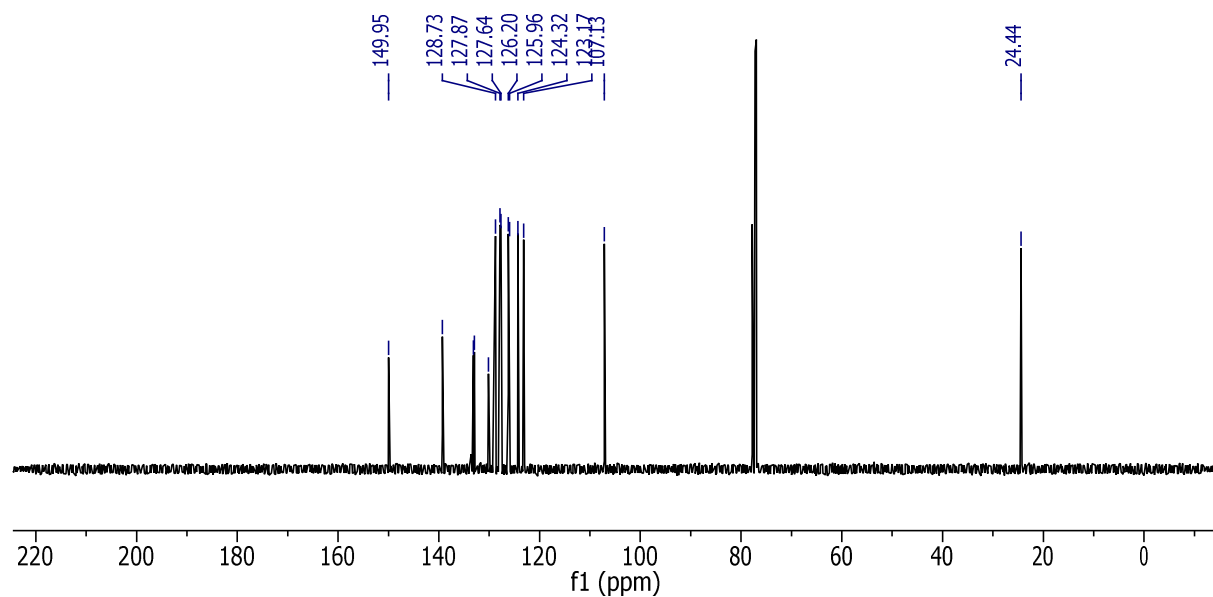
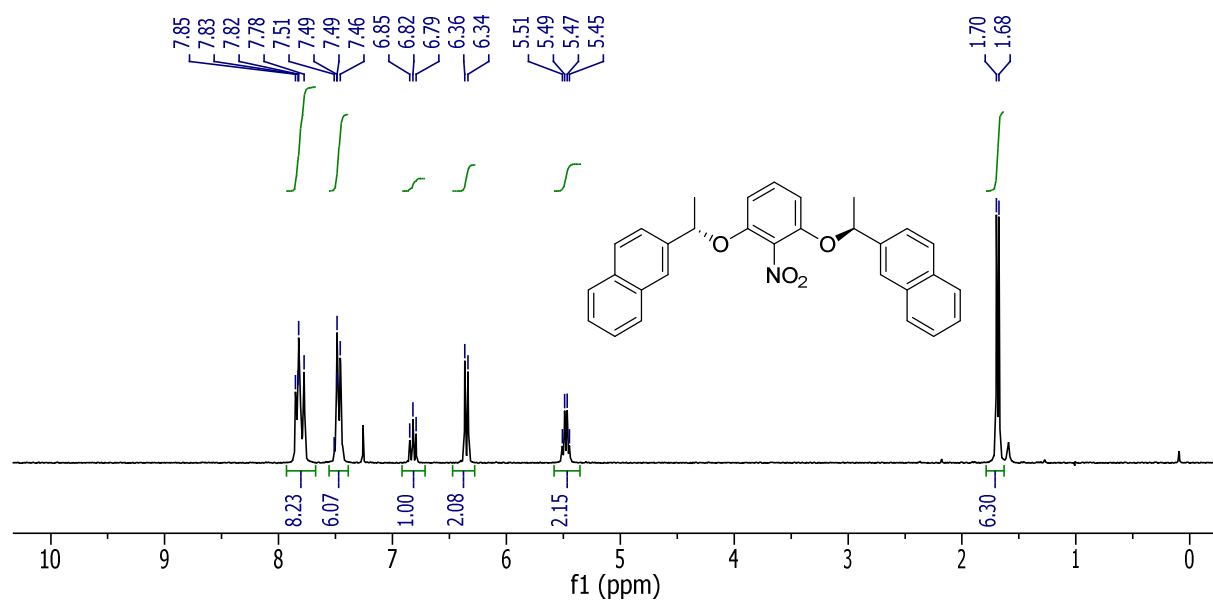
D:\Data\kraetzsc\FK224-01cr\_1 FK224-01cr

13/04/2016

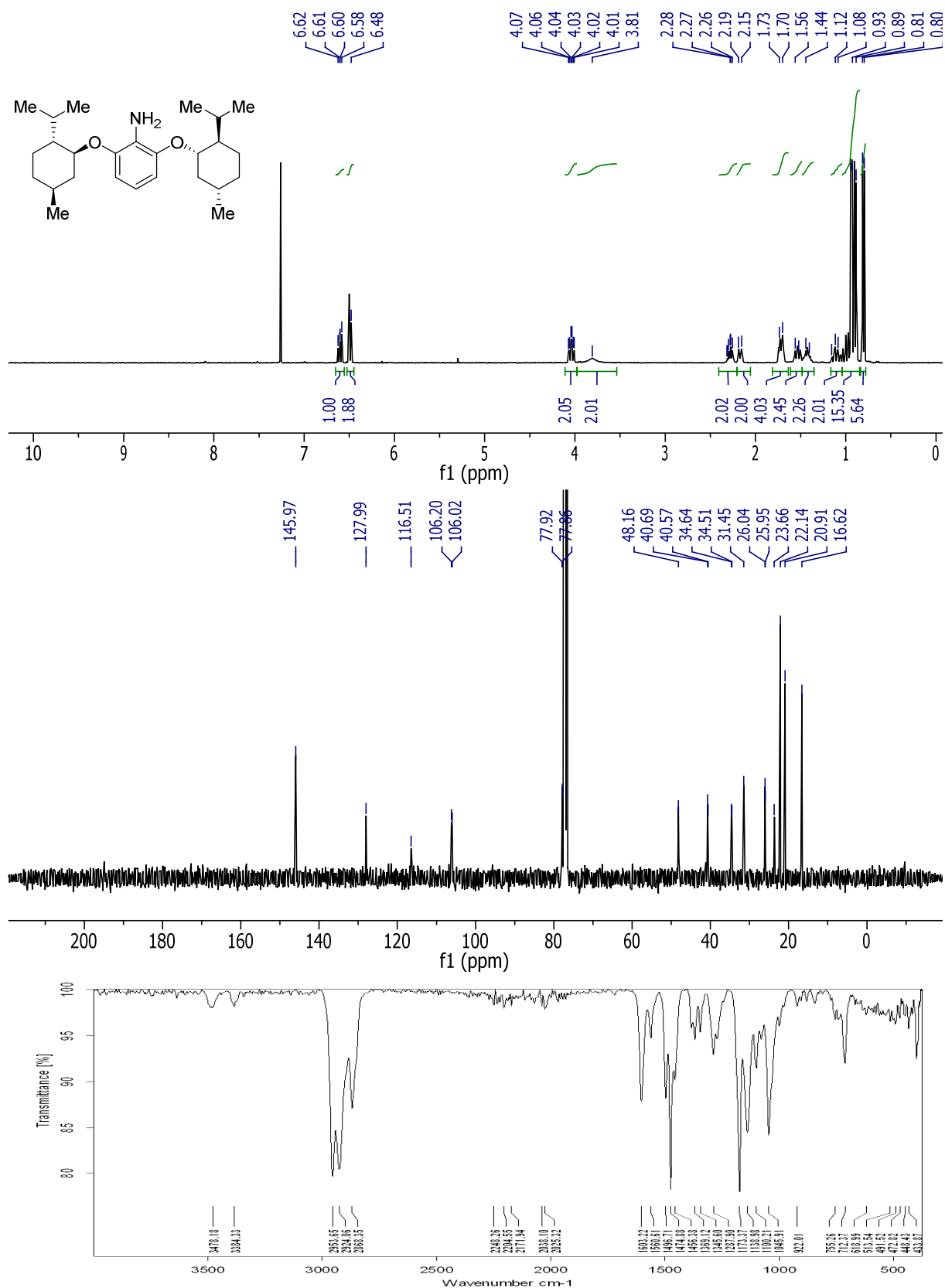
**8.3.3.2 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-nitrobenzol (215g)**



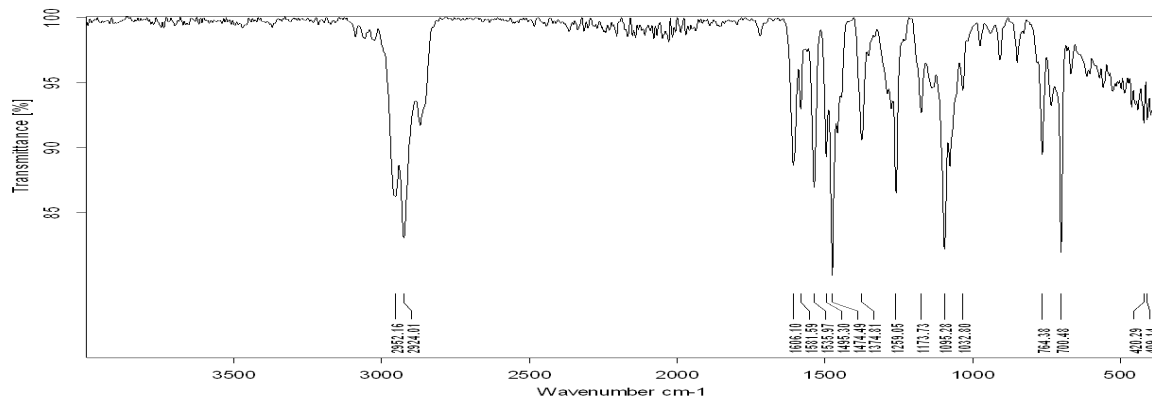
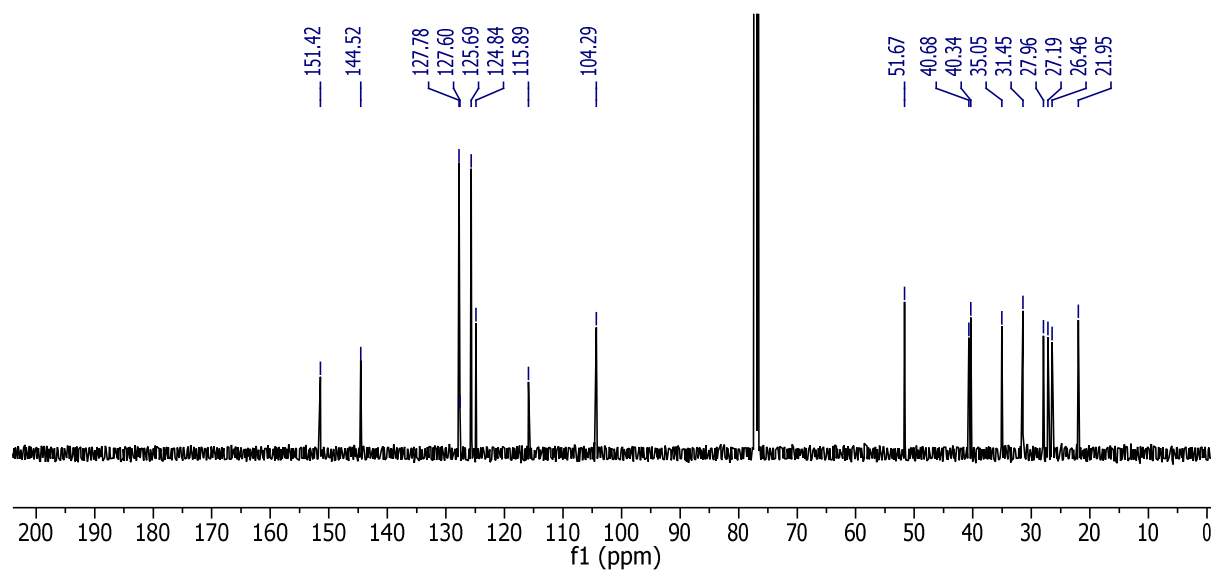
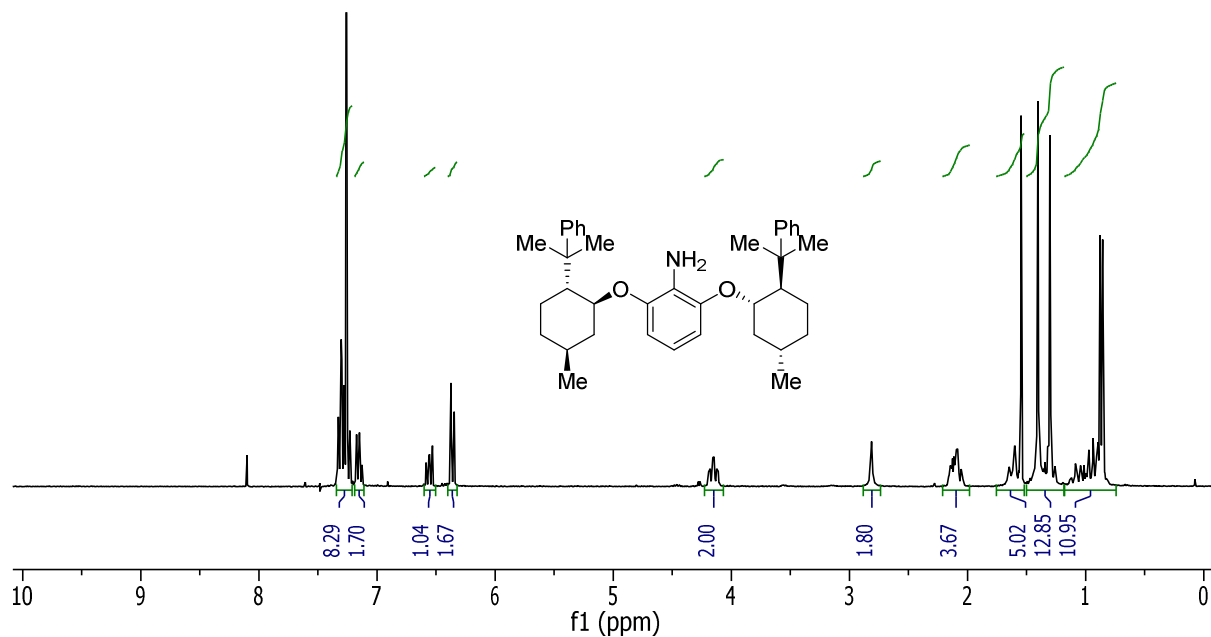
8.3.3.3 1,3-Bis((S)-1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-2-nitrobenzol (215h)



8.3.3.4 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)anilin (217f)



### 8.3.3.5 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-anilin (217g)



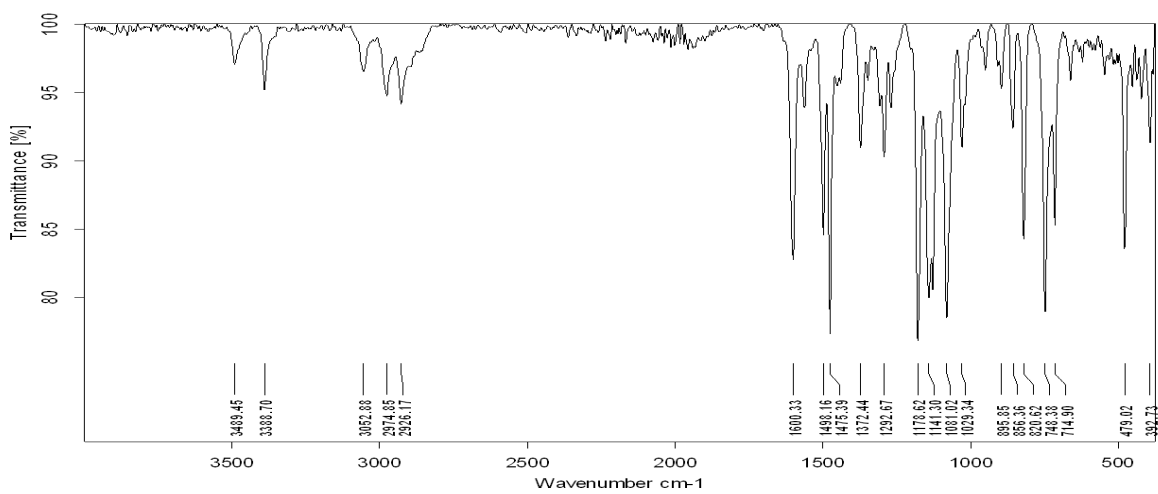
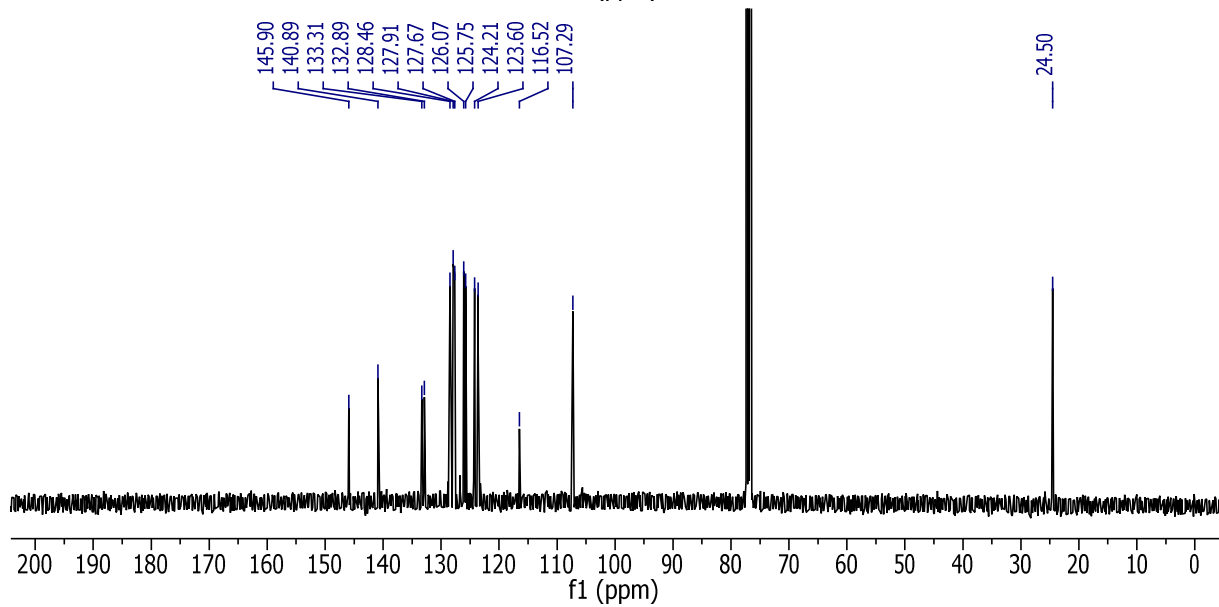
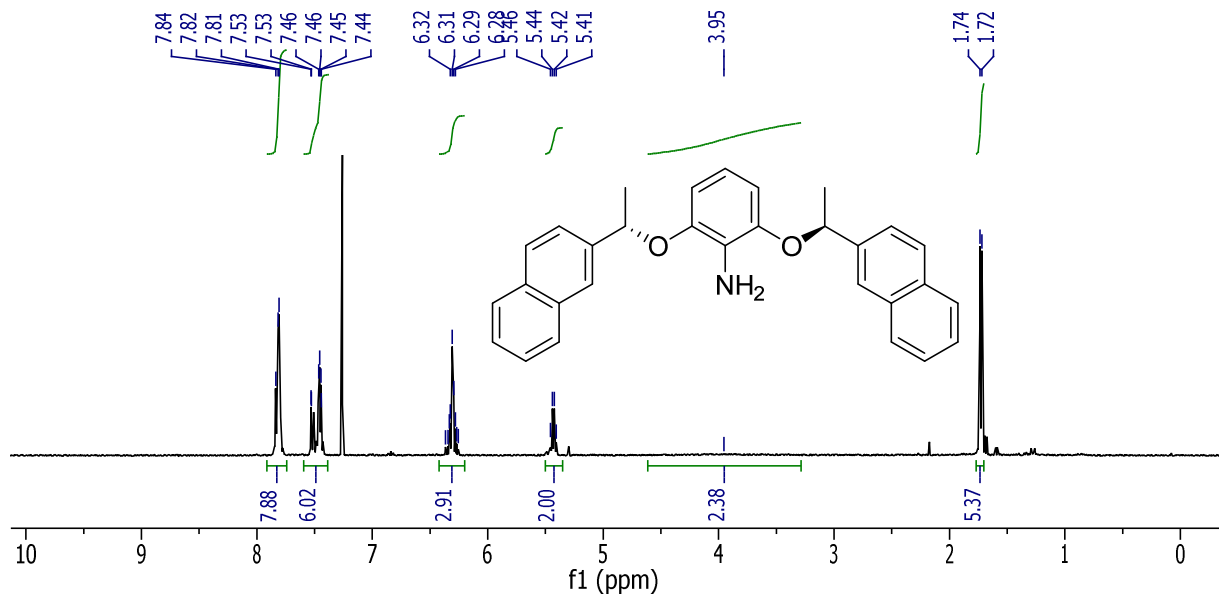
D:\Data\kraetzsc\FK223-09cr\_0

FK223-09cr

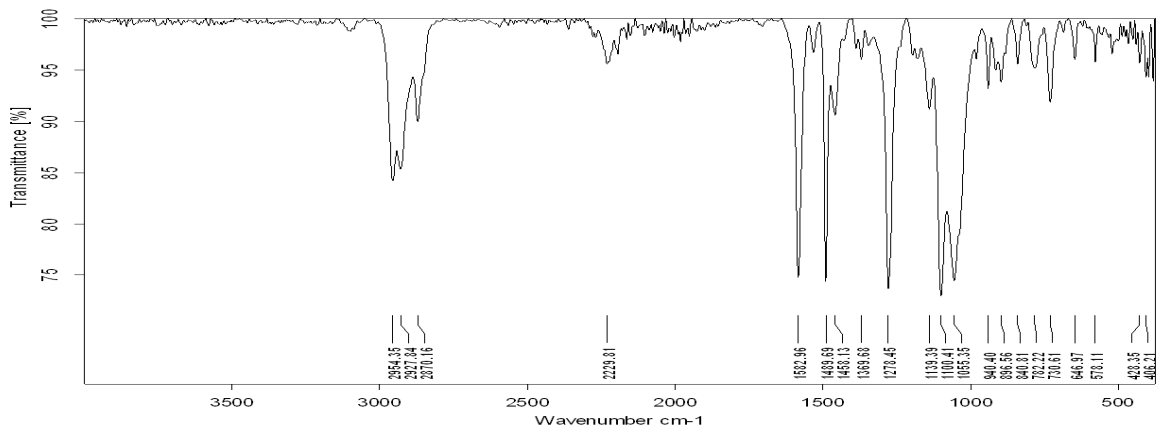
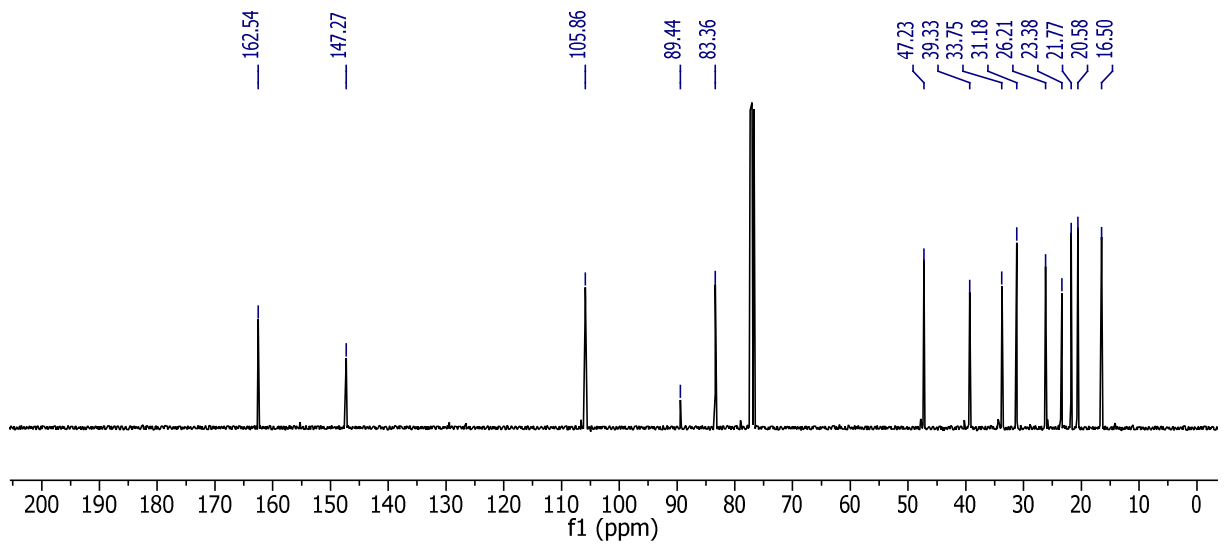
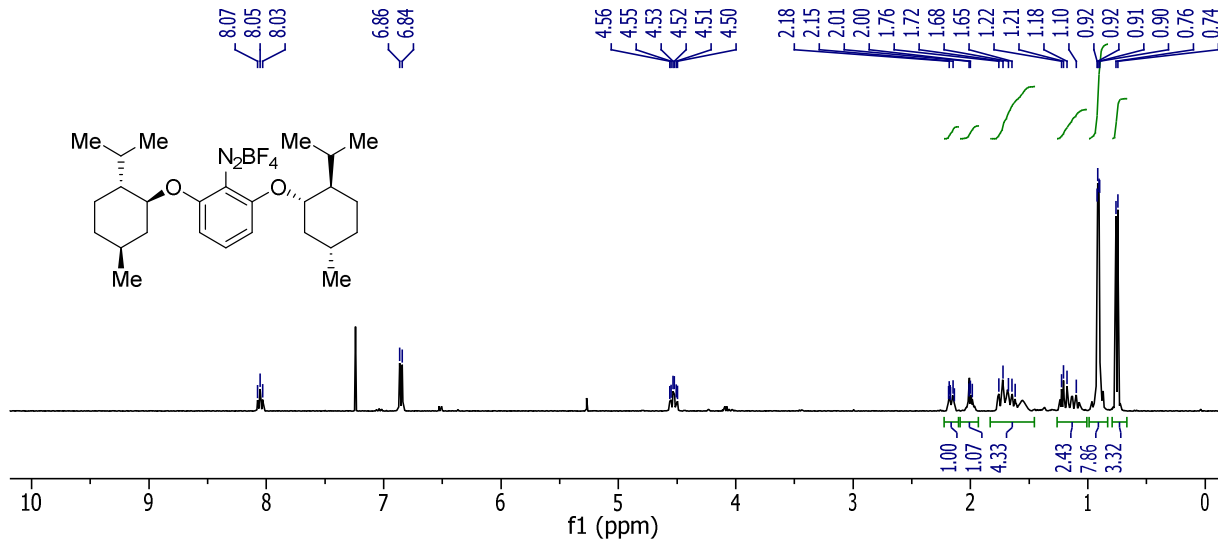
06/04/2016



8.3.3.6 2,6-Bis((S)-1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)anilin (217h)

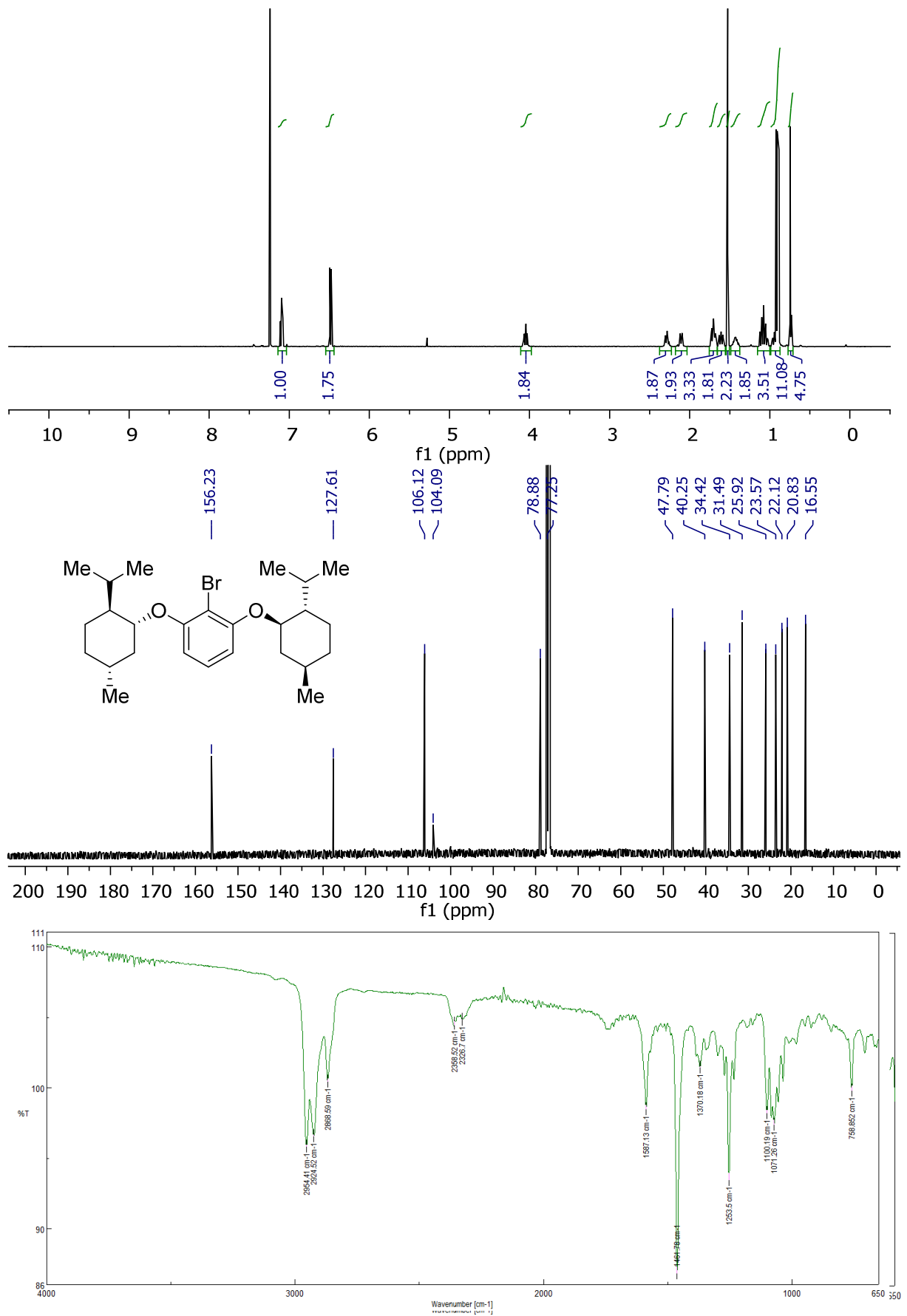


**8.3.3.7 2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)benzol-diazonium tetrafluorborat**  
**2,6-Bis(((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)oxy)benzol-diazonium tetrafluorborat (221f)**

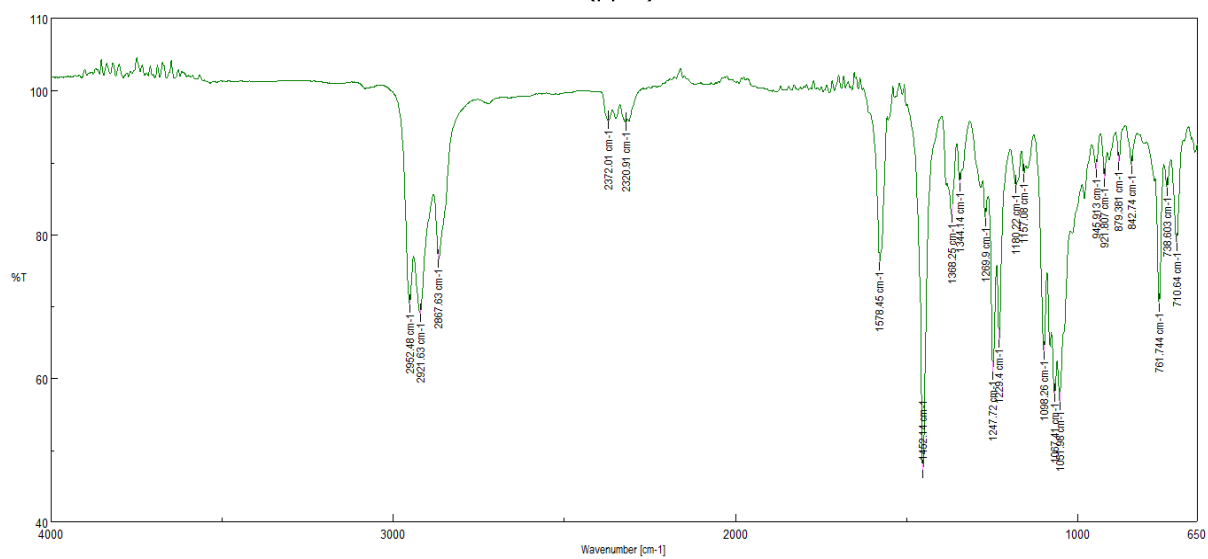
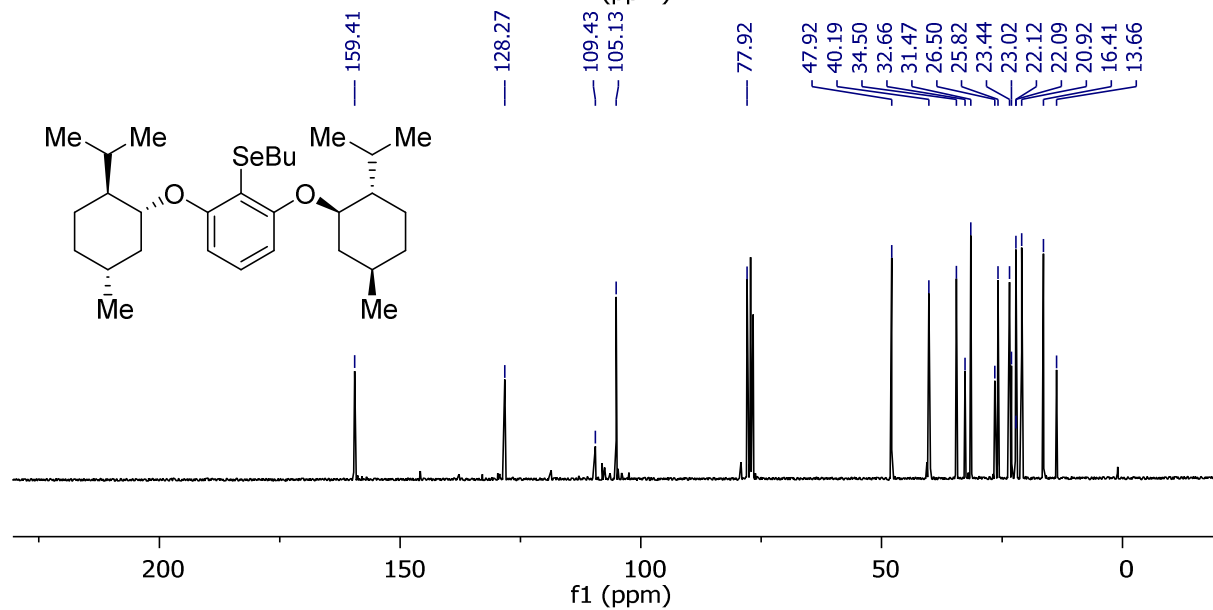
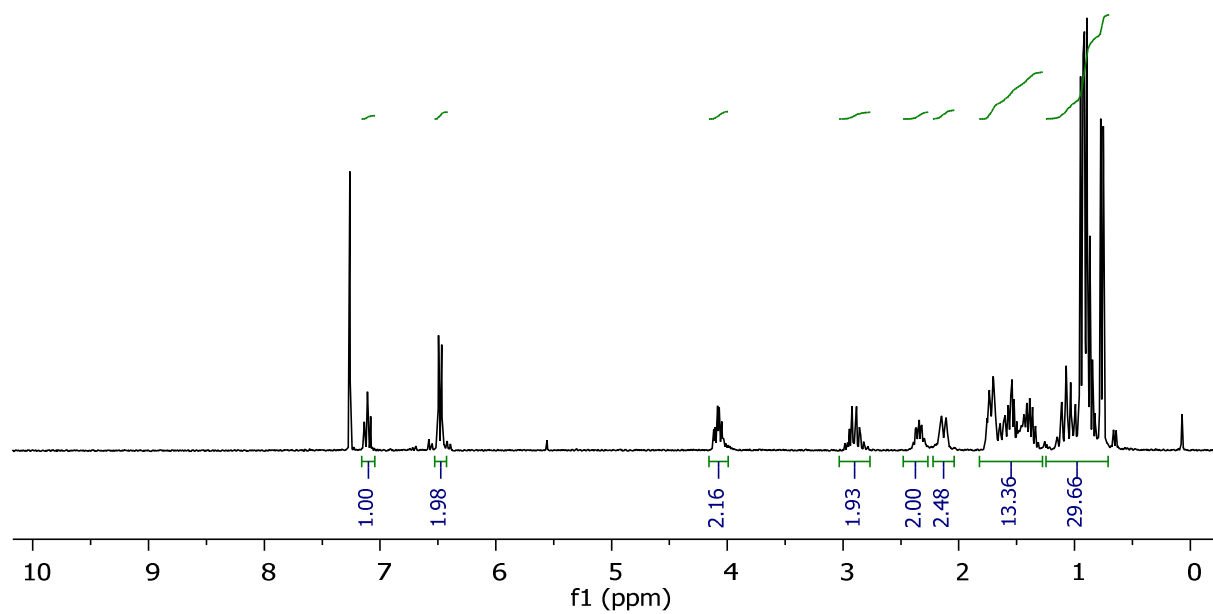


D:\Data\kraetzsc\FK-MM-4-1cr\_0 FK-MM-4-1cr 26/04/2016

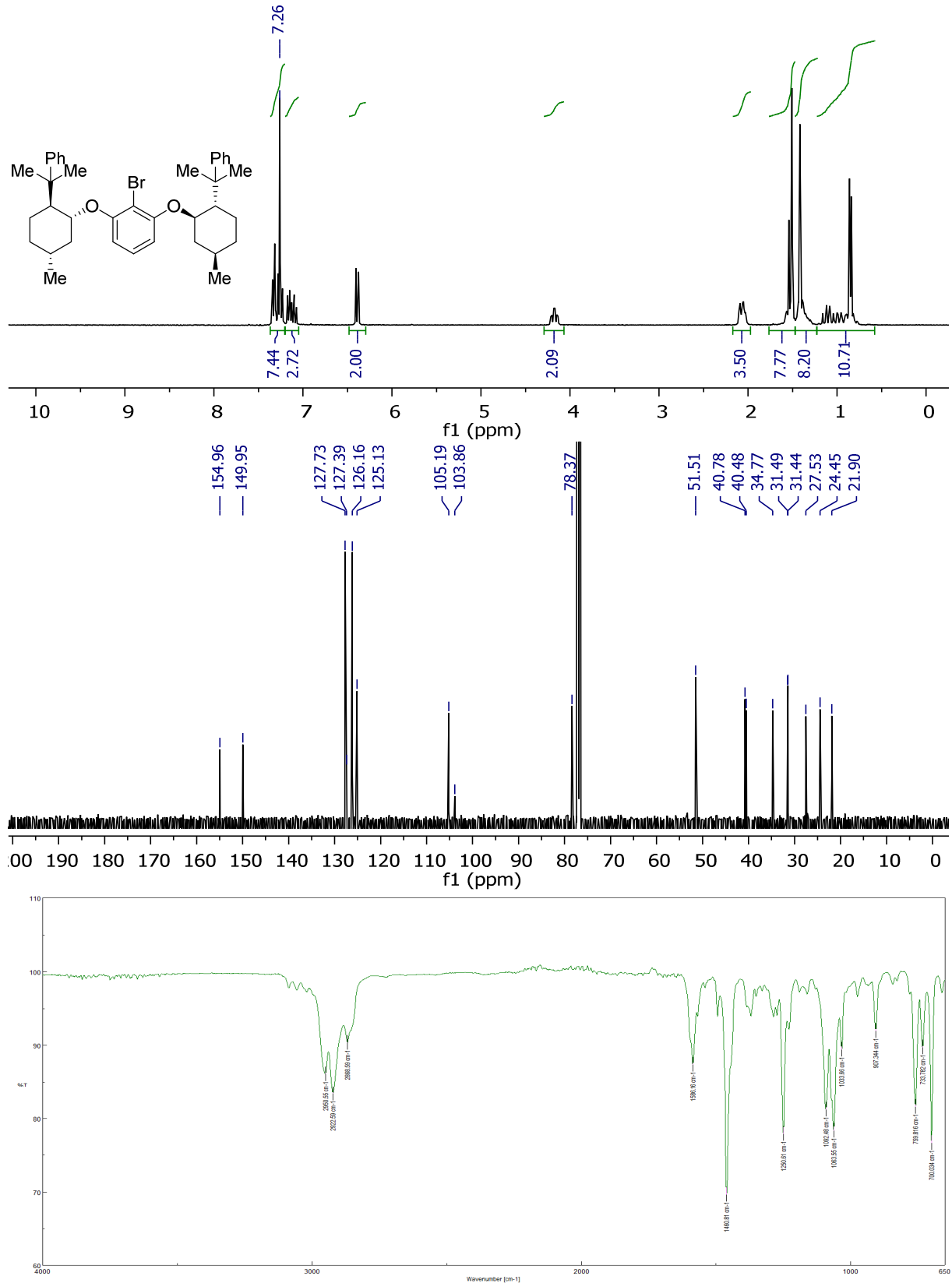
8.3.3.8 2,6-Bis-(–)-menthyl-1-brombenzol (213b)



## 8.3.3.9 (2,6-Bis-(-)-menthyl)phenyl(4-butyl)selan (225b)

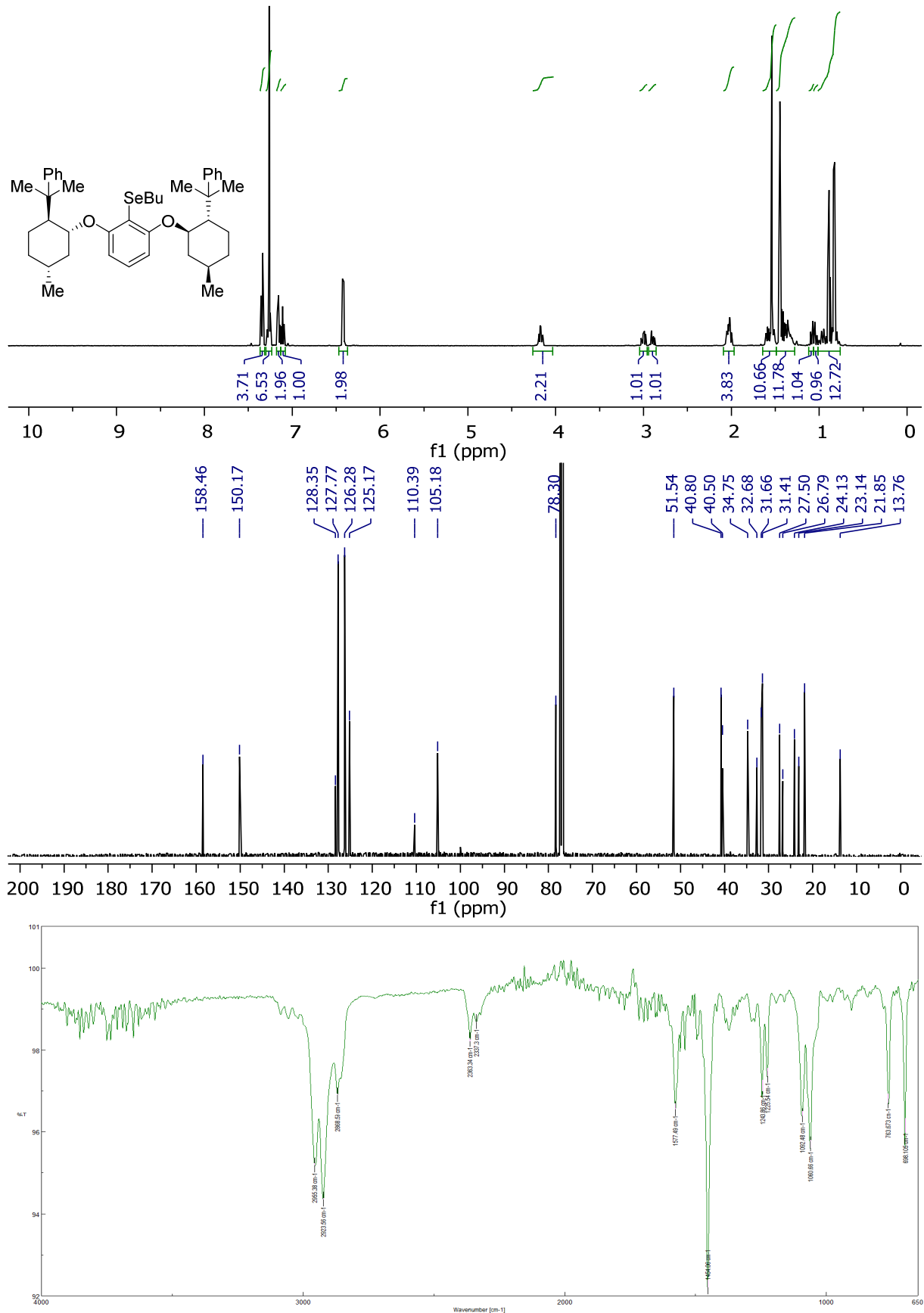


**8.3.3.10 2,6-Bis(((1*S*,2*R*,5*S*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-1-brombenzol (213c)**

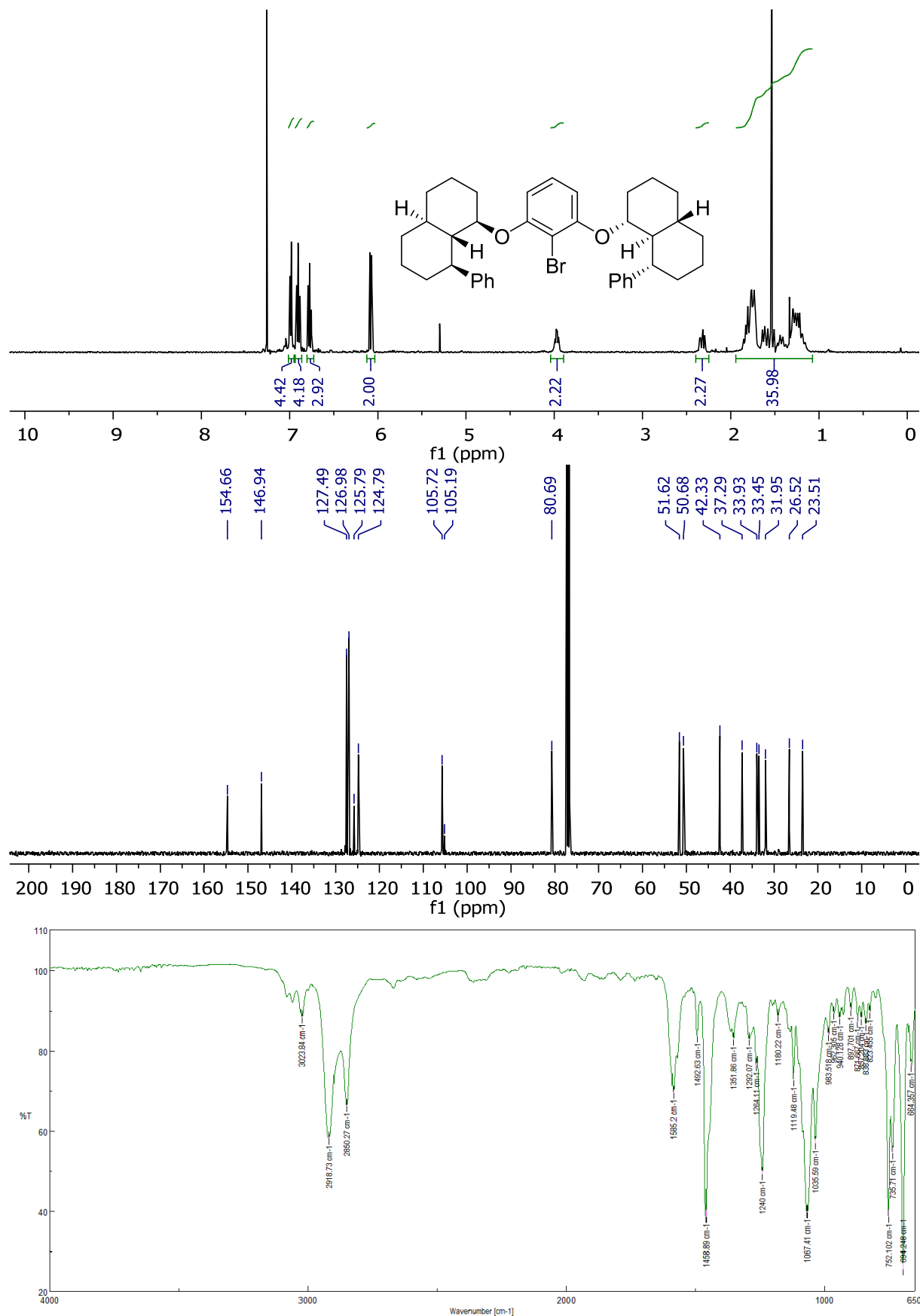




8.3.3.12 (2,6-Bis(((1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(2-phenylpropan-2-yl)cyclohexyl)oxy)-phenyl)(butyl)-selan (225c)

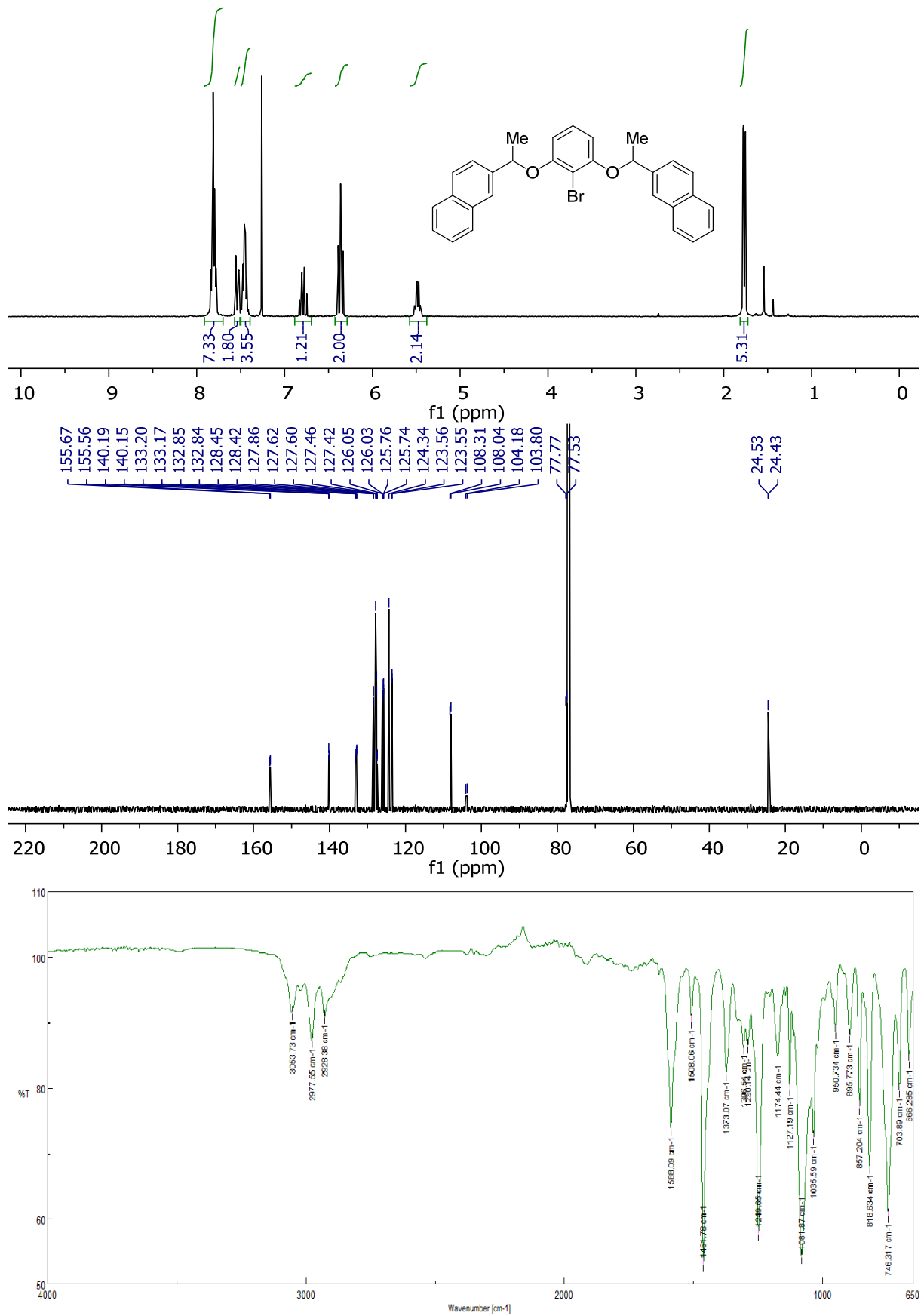


8.3.3.13 2,6-Bis-((1'R,4'aS,8'S,8'aS)-8'-Phenyldecalin-1'-oxy)-1-brombenzol  
(213d)





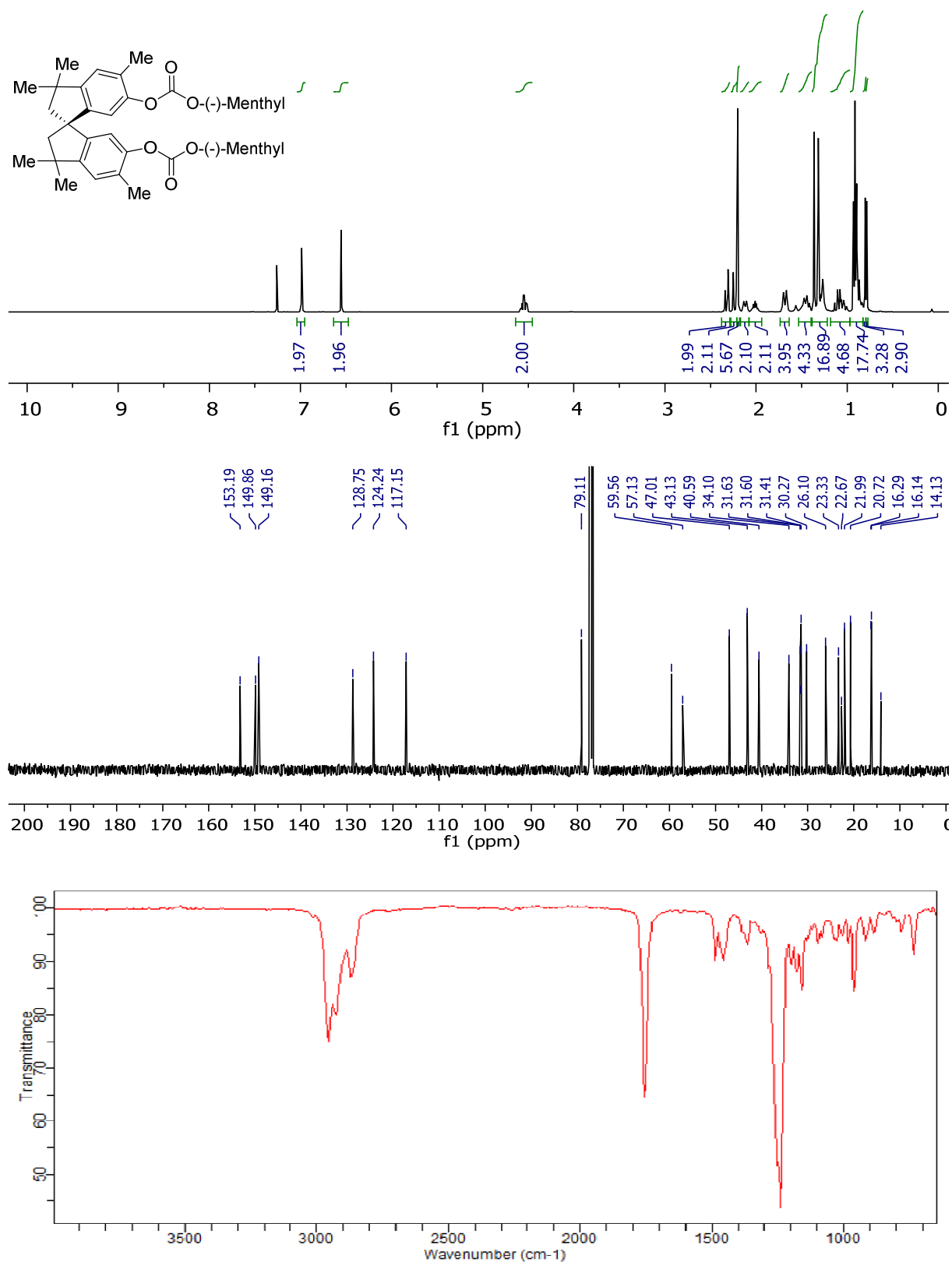
8.3.3.14 2,6-Bis(1-(naphthalin-2-yl)ethoxy)-1-brombenzol (213f)





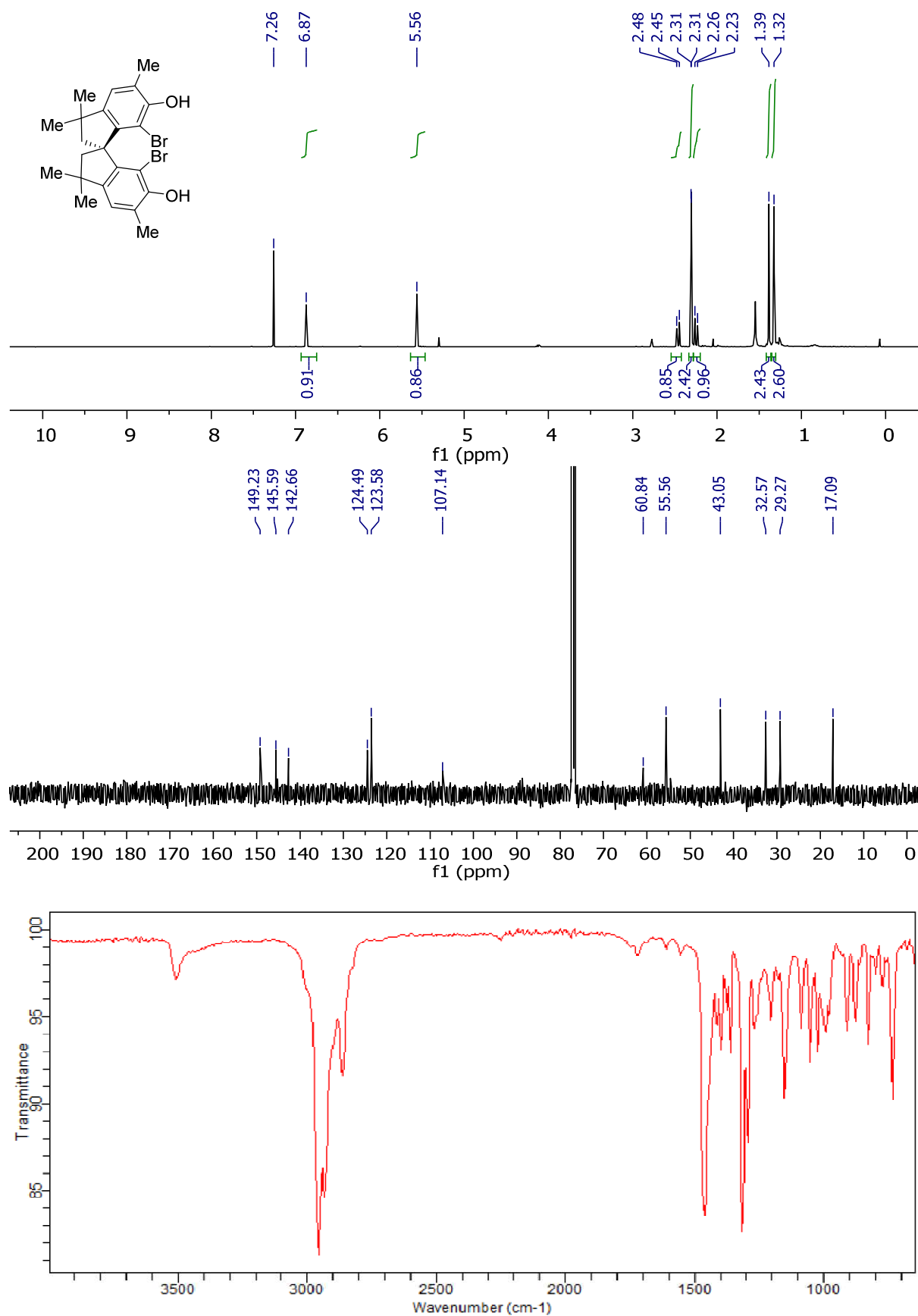


**8.3.4.2 (S)-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-2,2',3,3'-tetrahydro-1,1'-spirobi[indene]-6,6'-diyl ((1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) ((1S,2R,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl) bis(carbonate) (264)**

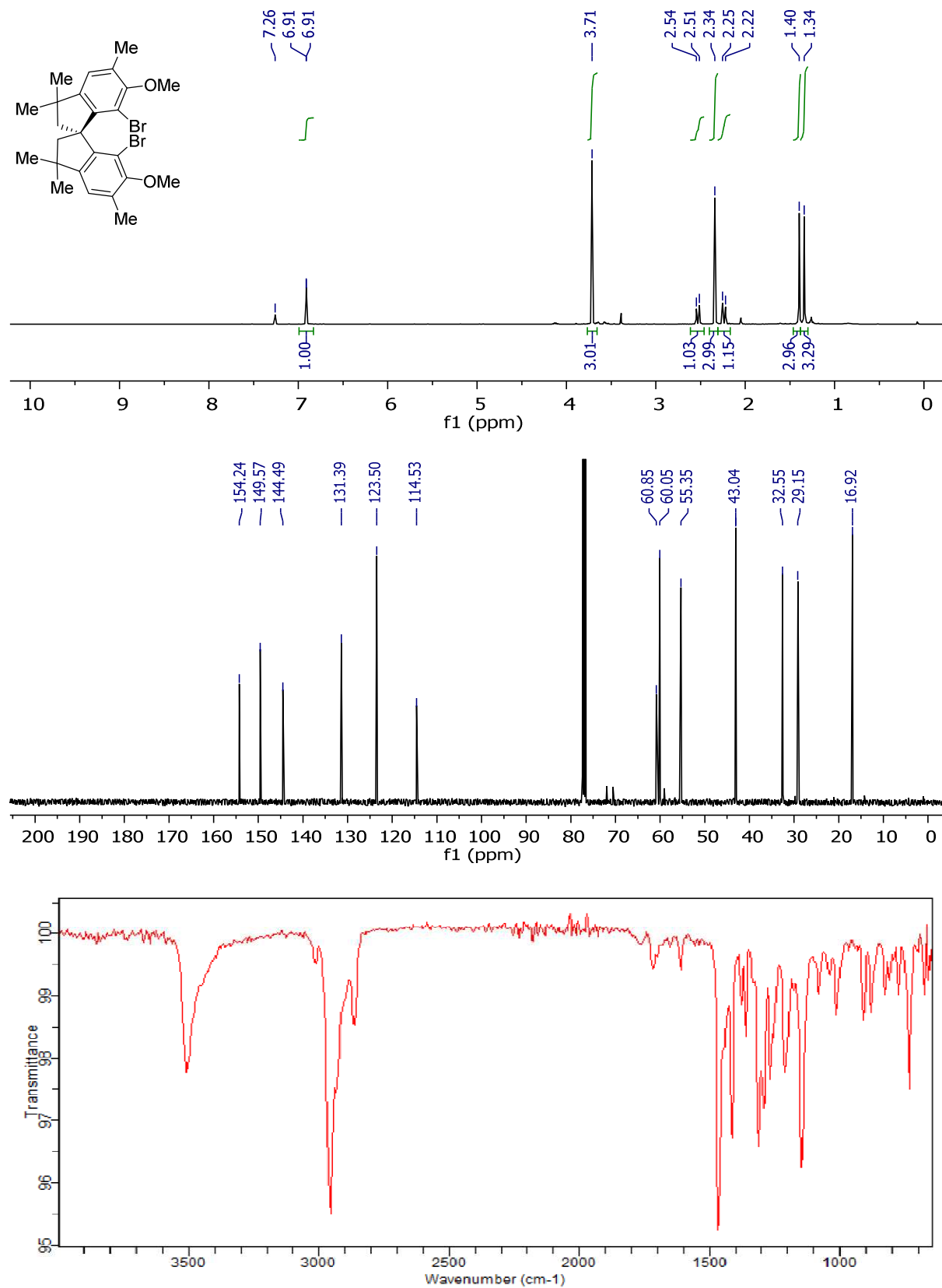


## 8.3.4.3 (S)-7,7'-Dibromo-3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-6,6'-diol

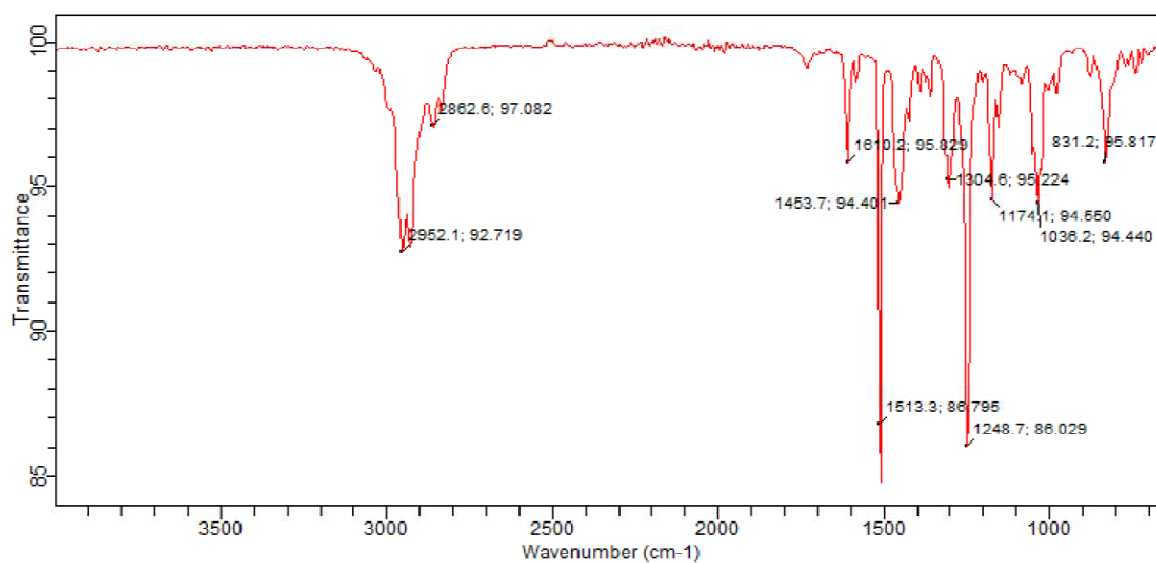
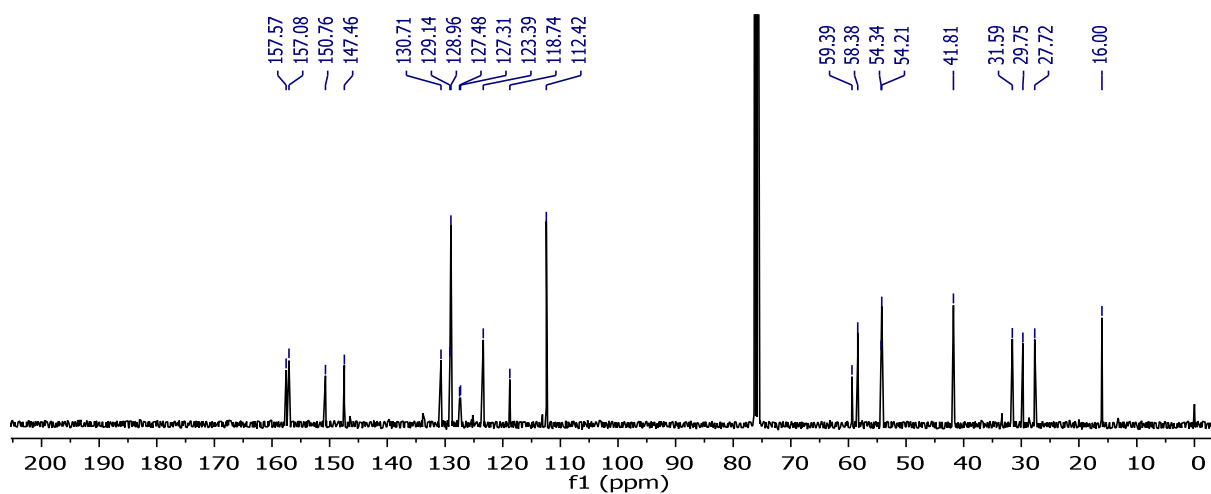
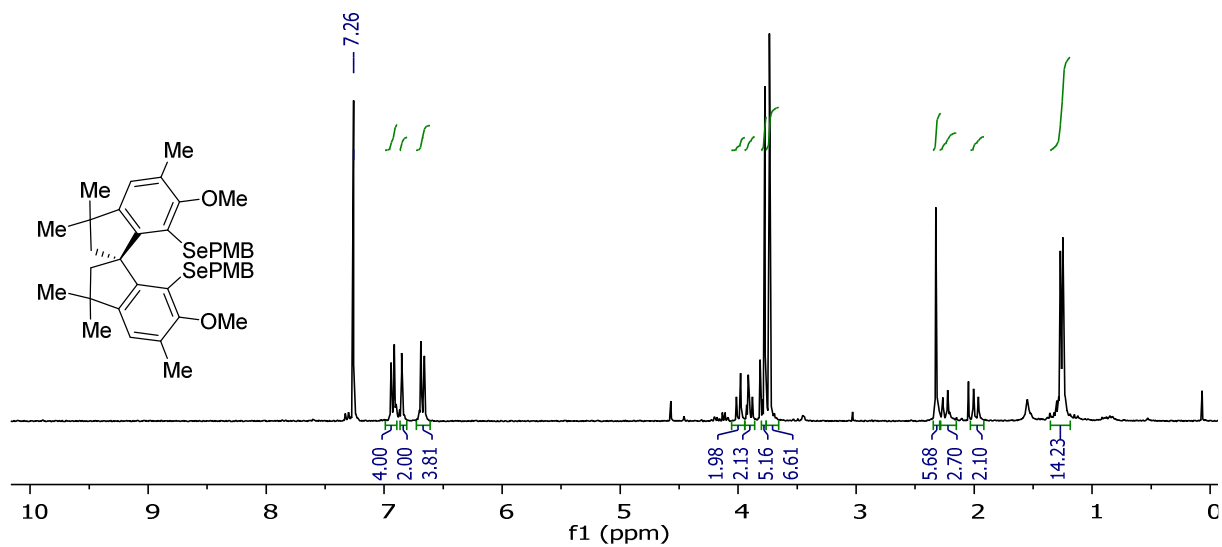
(265)



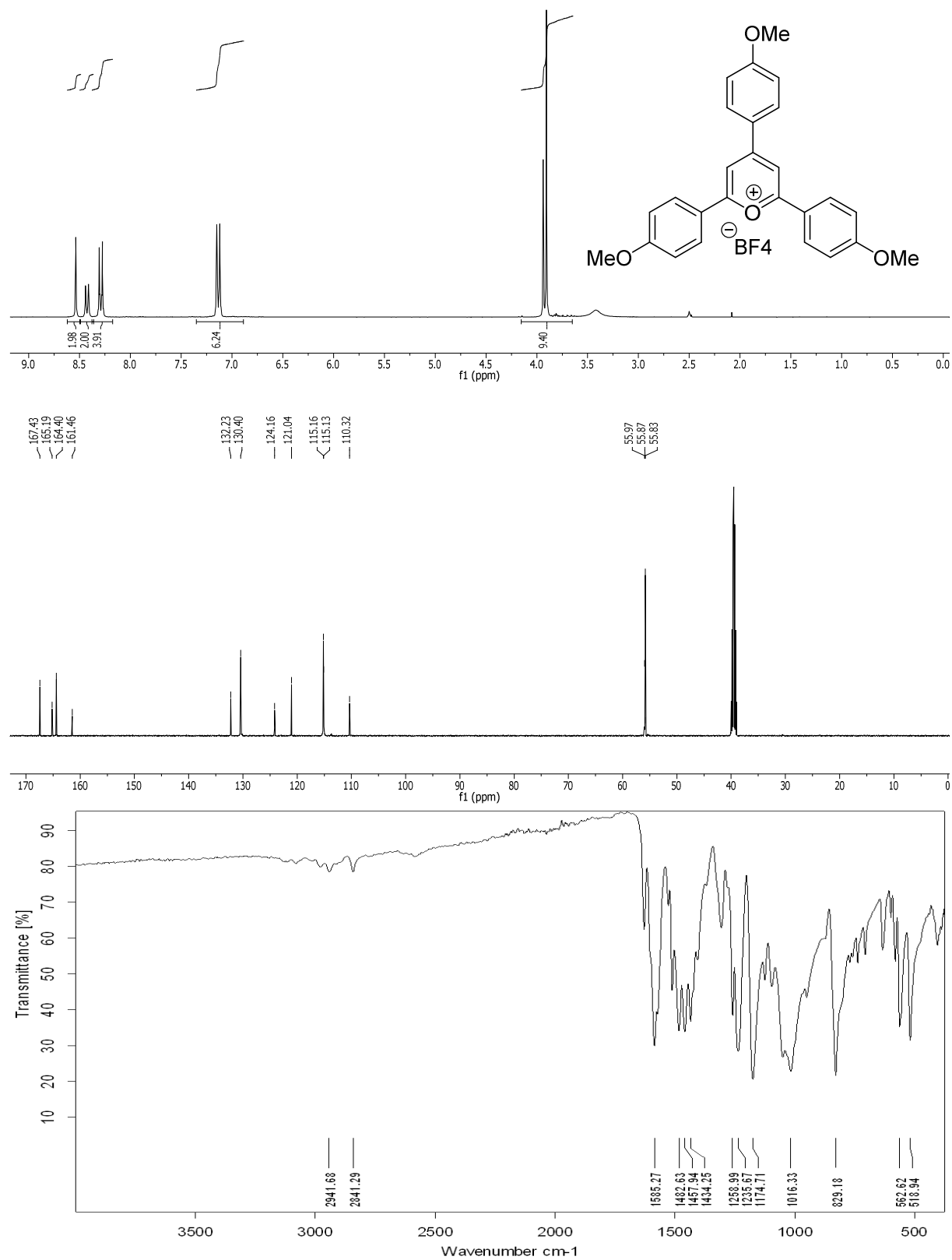
### 8.3.4.4 (S)-7,7'-Dibromo-6,6'-dimethoxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan] (266)



**8.3.4.5 (S)-(6,6'-Dimethoxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi[indan]-7,7'-diyl)bis((4-methoxybenzyl)selan) (267)**

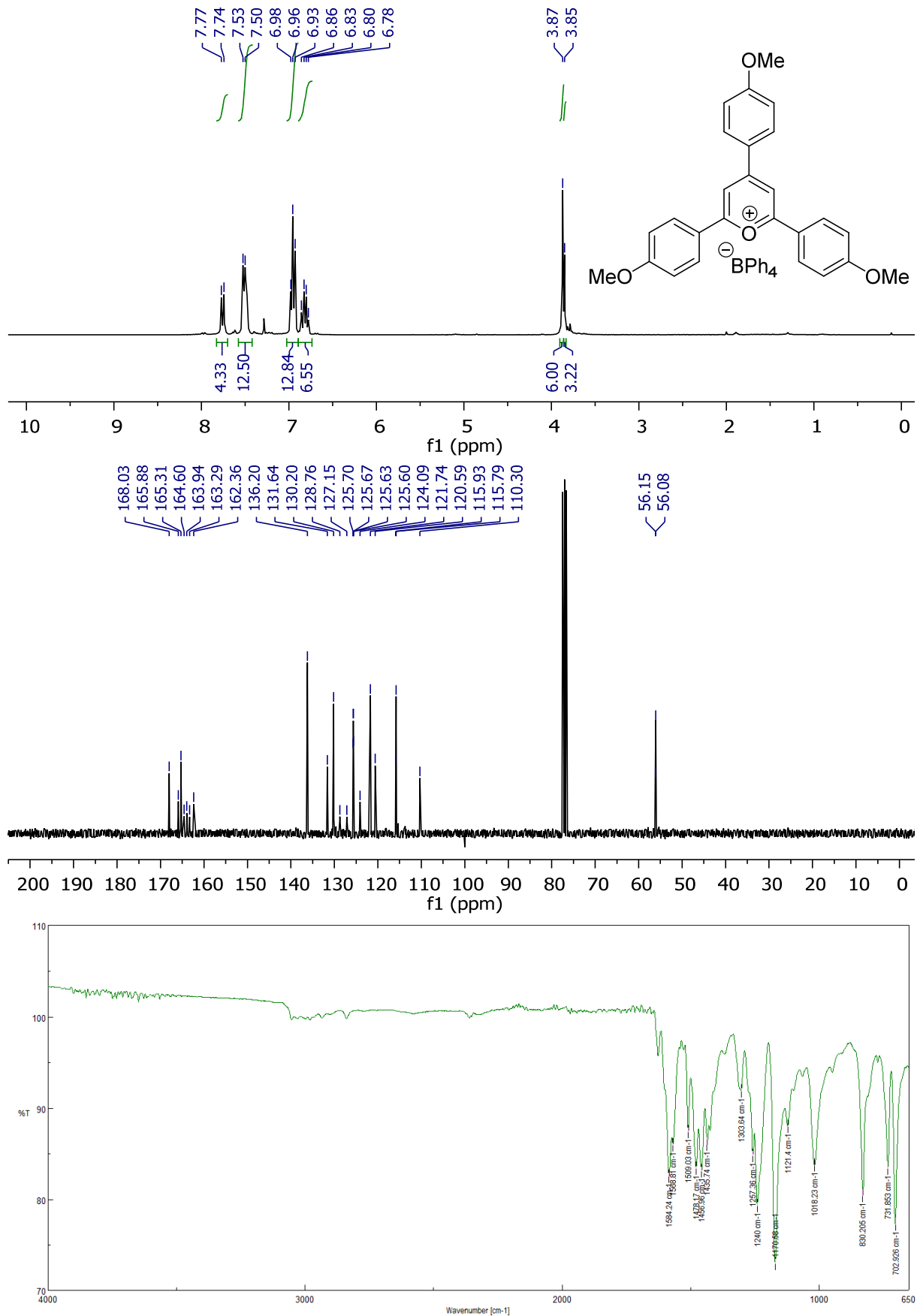


## 8.3.5 Photokatalysatoren

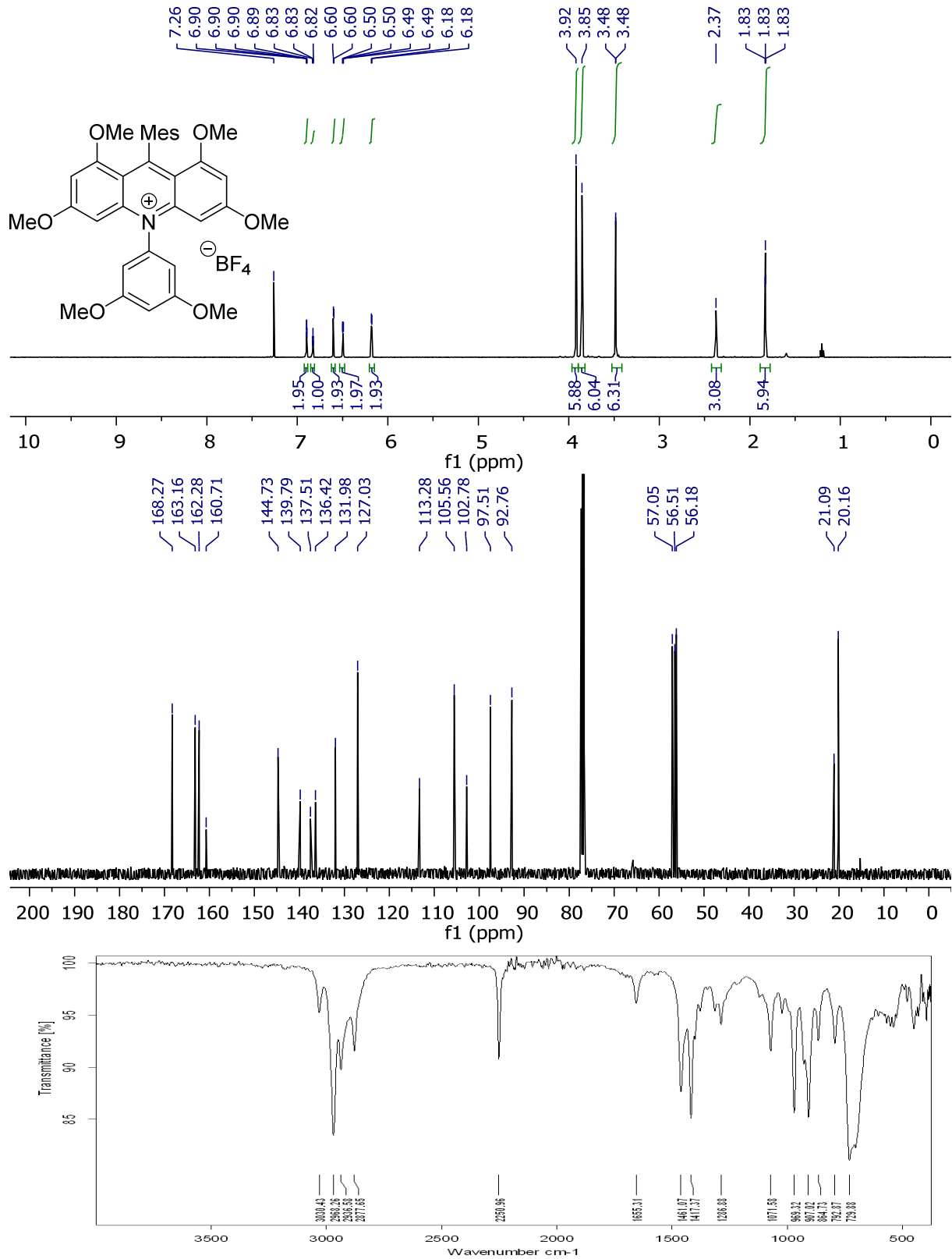
8.3.5.1 2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyryliumtetrafluorborat (TAPT, 101)<sup>[180]</sup>



8.3.5.2 2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyrylium tetraphenylborate (TAPTP, 252)



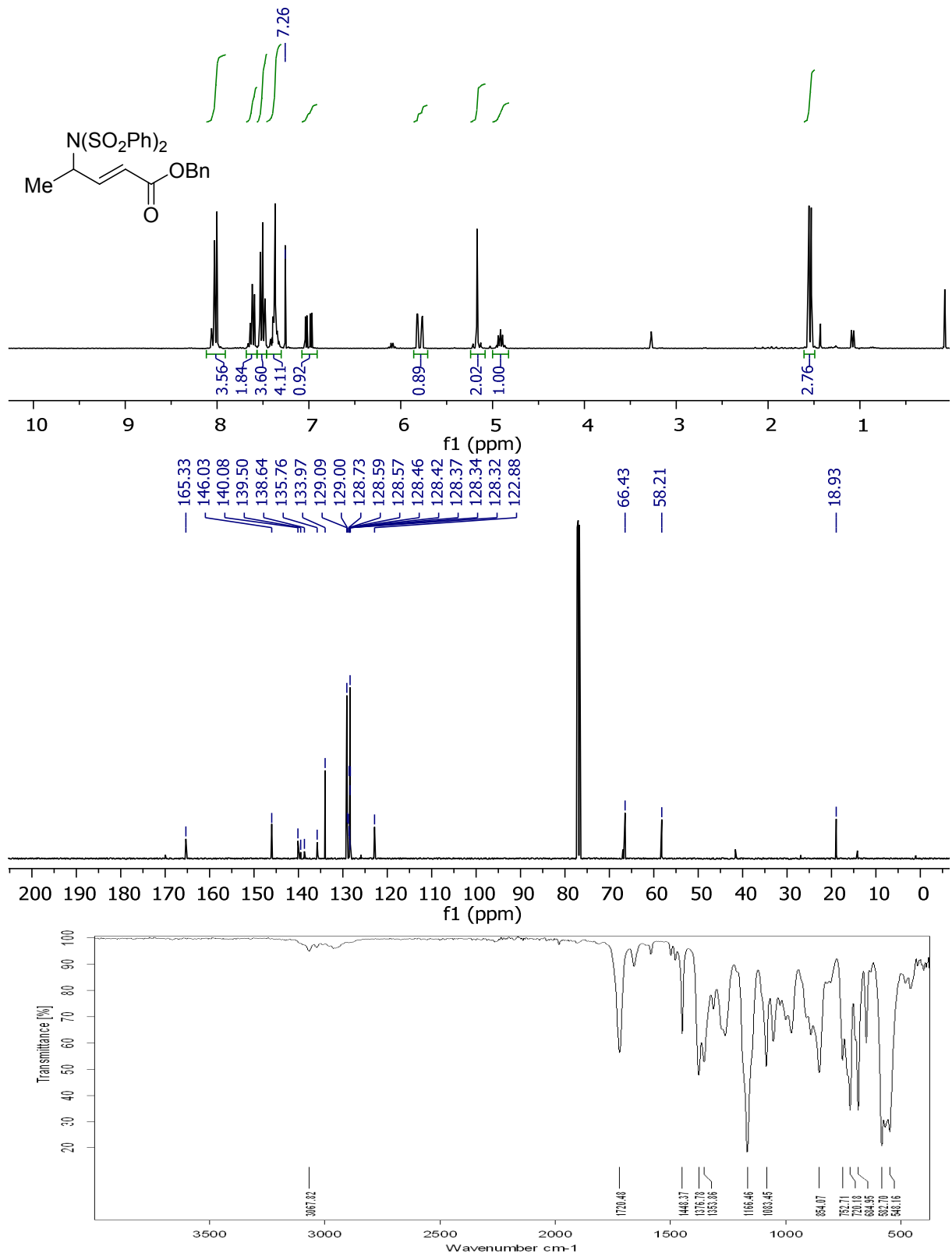
8.3.5.3 10-(3,5-dimethoxyphenyl)-9-mesityl-1,3,6,8-tetramethoxy-acridin-10-iumtetrafluorborat (DMTA, 254)



D:\Data\stefan.orgles\so-674-1\_ATR platinum Diamond 1 Ref.0      so-674-1      ATR platinum Diamond 1 Ref      13/01/2017

### 8.3.6 Imidierung

#### 8.3.6.1 (E)-Benzyl-4-(N-(phenylsulfonyl)phenylsulfonamid)pent-2-enoat (196)

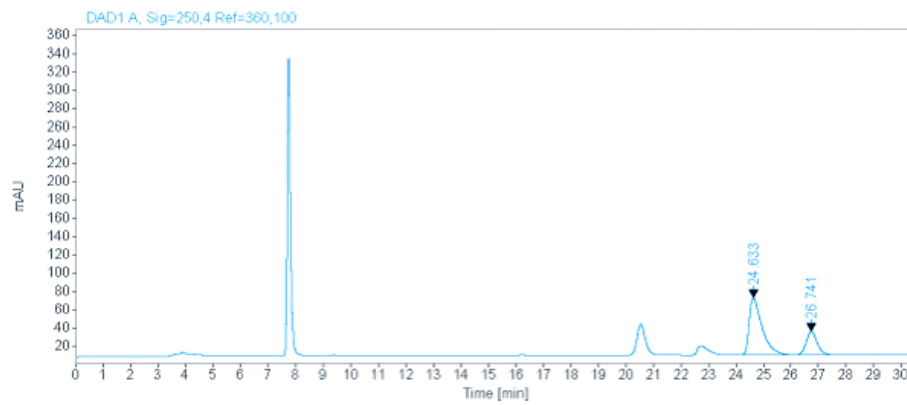


D:\Data\stefan.orgles\so-017-1\_ATR platinum Diamond 1 Refl.0    so-017-1    ATR platinum Diamond 1 Refl    23/04/2013

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\FK130\_Fluor-Phenyl-Kat\FK-134-01.D  
**Sample name:** FK-134-01  
**Description:** FK134-IA-90:10-0.8  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 4/1/2015 10:24:33 AM  
**Acq. method:** 20\_90\_0.8\_35\_IAM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
 D.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK IA-3  
**Serial #:** 111  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1

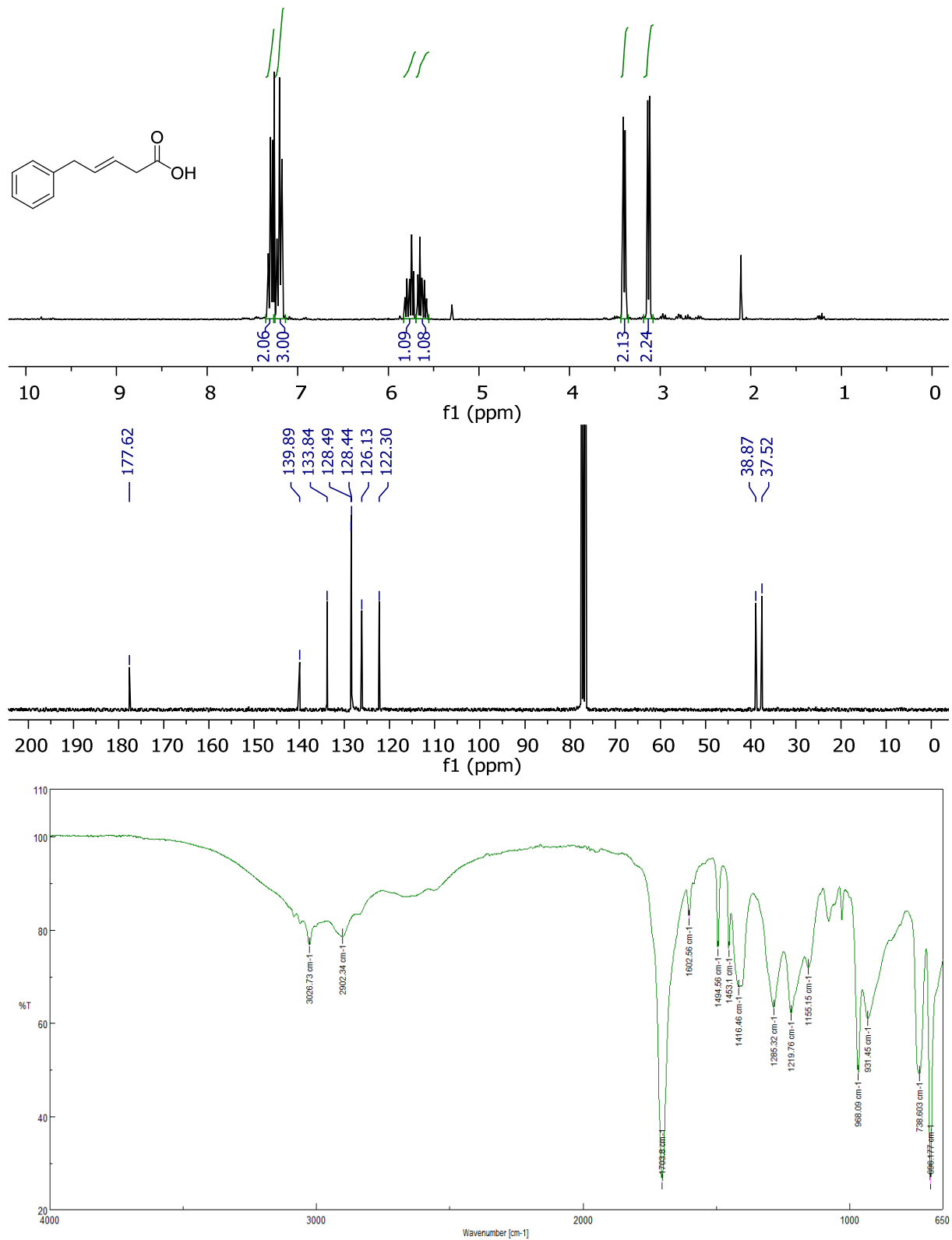


Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

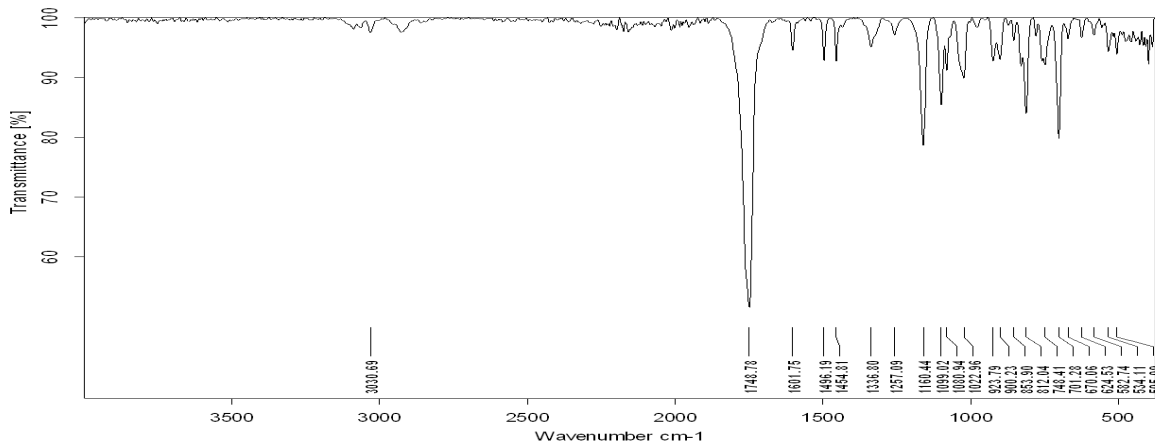
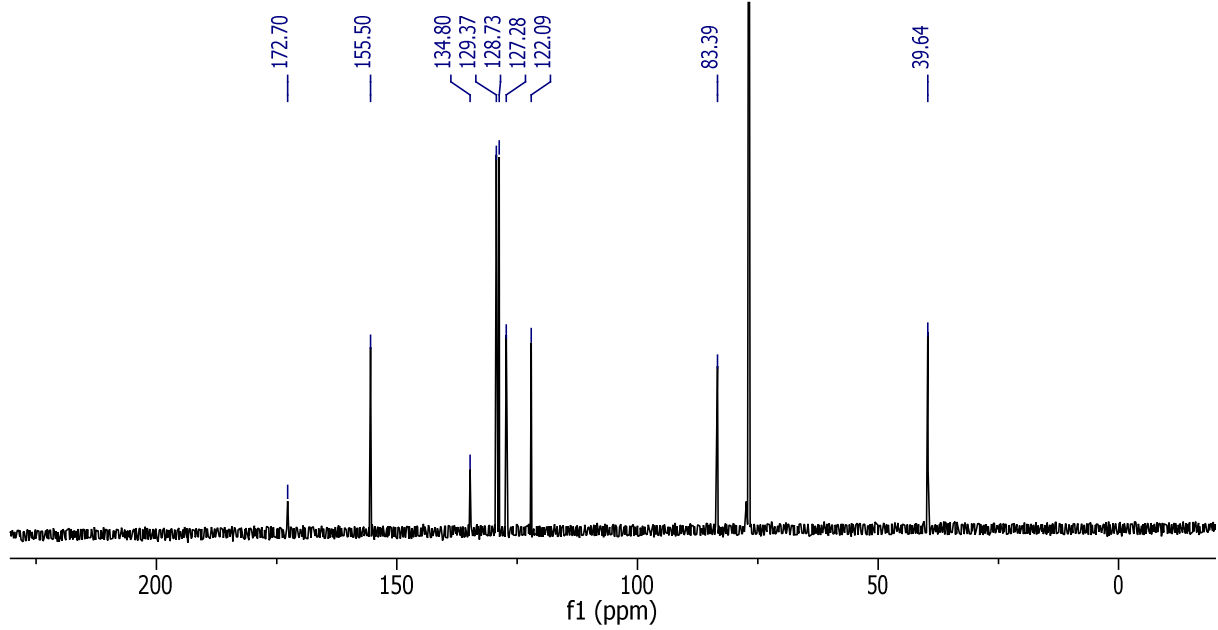
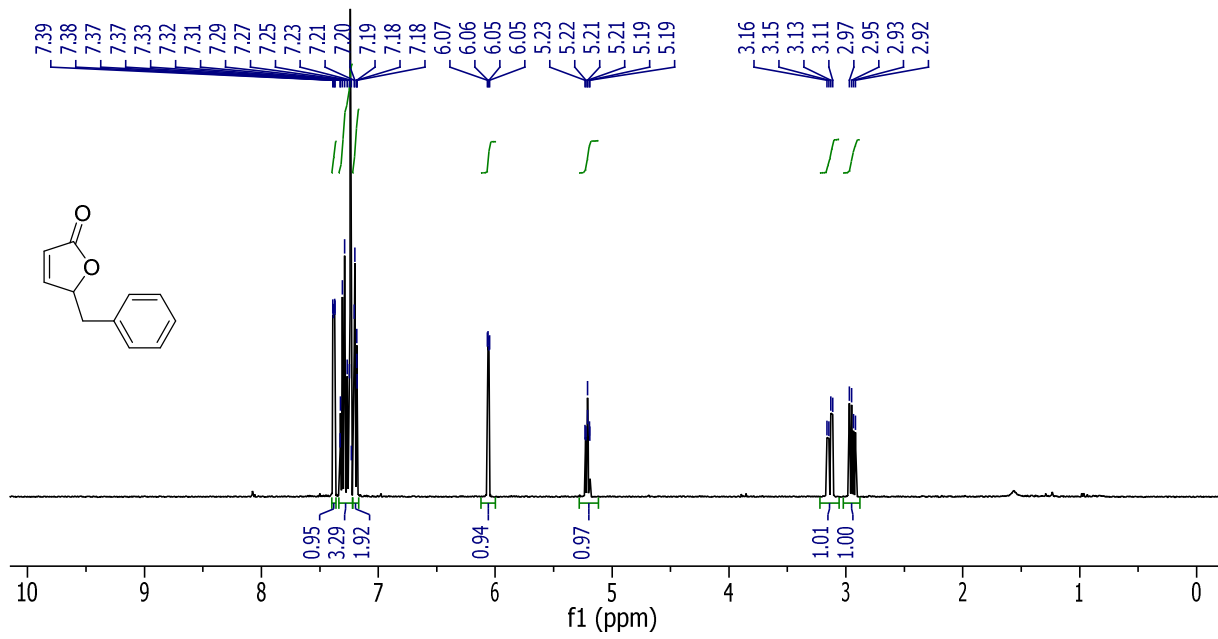
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
24.633	BB	0.4838	2027.4374	62.2710	74.1768	
26.741	BB	0.4211	705.8109	25.6473	25.8232	
		Sum	2733.2483			

### 8.3.7 Laconisierung

#### 8.3.7.1 (E)-5-Phenylpent-3-ensäure (248)



8.3.7.2 5-Benzylfuran-2(5H)-on (249)

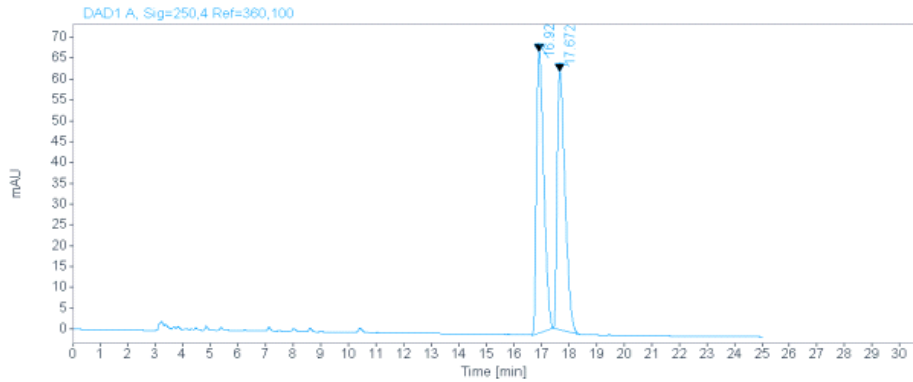


8.3.7.3 Racemate

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Praktikum\FK-Bre04.D  
**Sample name:** FK-Bre04  
**Description:** FK-Bre04\_Racemat  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 11/2/2017 2:40:54 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_IDM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
 D.M  
**Last changed:** 9/16/2016 3:57:01 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

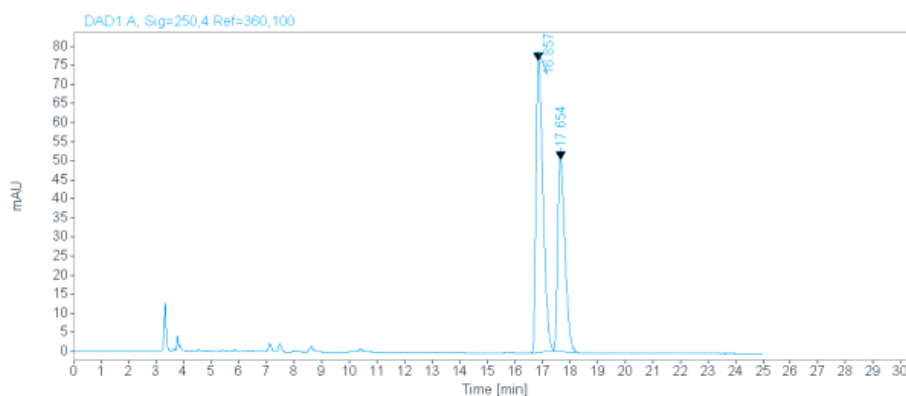
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
16.920	MM	0.3071	1242.6899	67.4498	50.2540	
17.672	MM	0.3316	1230.1281	61.8351	49.7460	
		Sum	2472.8180			

## 8.3.7.4 Eintrag 1

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Praktikum\FK-Bre04\_Gruppe12.D  
**Sample name:** FK-Bre04\_Gruppe12  
**Description:** FK-Bre04\_Menthol-Kat  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 11/17/2017 3:15:14 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 9/16/2016 3:57:01 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
16.857	MM	0.2969	1362.2036	76.4608	59.6493	
17.654	MM	0.3042	921.4839	50.4820	40.3507	
		Sum	2283.6875			

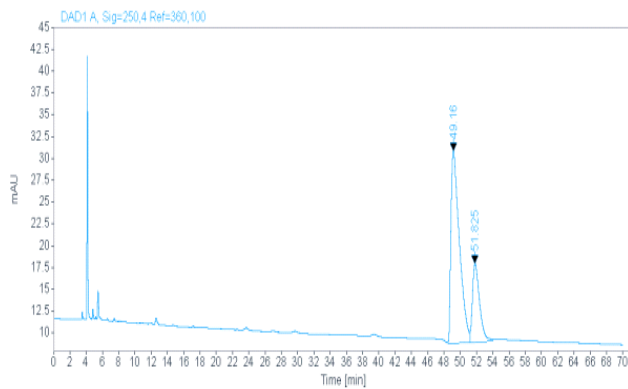


### 8.3.7.5 Eintrag 2

#### Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\Induktion\_neuerKat\_221 2016-03-01 18:13-37\FK221-01.D  
**Sample name:** FK221-01  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 3/1/2016 6:14:37 PM  
**Acq. method:** 20\_99\_0\_9\_70\_ODM  
**Analysis method:** 20\_99\_0\_9\_70\_OD.M  
**Last changed:** 3/1/2016 5:50:23 PM  
**Column name:** CHIRALCELOD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

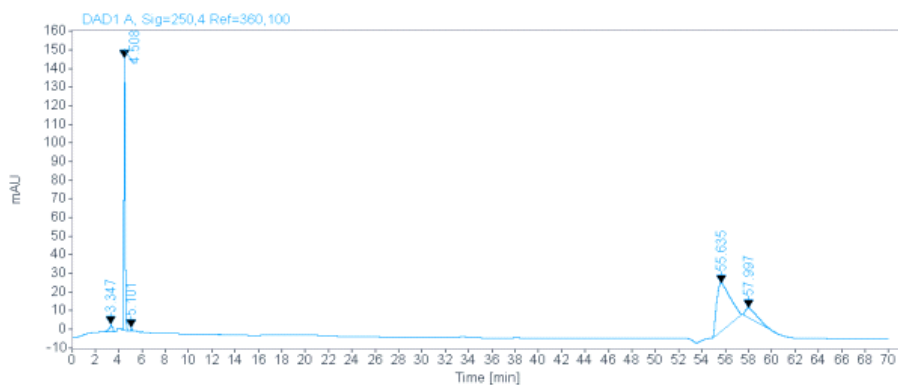
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
49.160	MF	1.2046	1590.5411	22.0060	74.2714	
51.825	FM	1.0229	550.9844	8.9779	25.7286	
Sum			2141.5256			

## 8.3.7.6 Eintrag 3

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-02\_XD  
**Sample name:** FK221-02  
**Description:** FK221-02-10\_99\_1.0\_70\_OD 30°C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 3/4/2016 8:13:44 AM  
**Acq. method:** 10\_99\_0.9\_70\_OD.M  
**Analysis method:** 10\_99\_0.9\_70\_OD.M  
**Last changed:** 3/3/2016 5:50:22 PM  
**Column name:** CHIRALCEL OD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

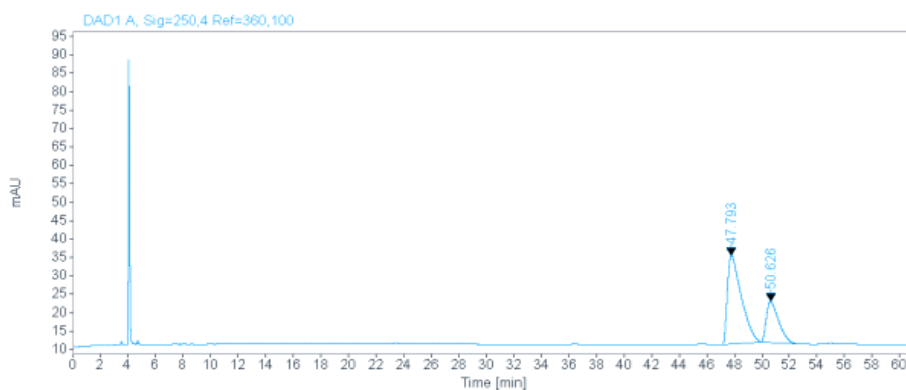
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
3.347	BB	0.2648	78.1898	3.8524	2.1492	
4.508	BB	0.1125	1059.2867	146.3201	29.1165	
5.101	BB	0.1144	13.2233	1.6689	0.3635	
55.635	BB	1.1161	2064.5610	26.1772	56.7483	
57.997	BB	1.0394	422.8399	5.4010	11.6225	
	Sum		3638.1007			

### 8.3.7.7 Eintrag 4

#### Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\Induktion\_neuerKat\_221 2016-03-01 18-13  
 -37\FK221-03.D  
**Sample name:** FK221-03  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 3/1/2016 8:36:43 PM  
**Acq. method:** 20\_99\_0.9\_70\_ODM  
**Analysis method:** 20\_99\_0.9\_70\_OD.M  
**Last changed:** 3/1/2016 5:50:23 PM  
**Column name:** CHIRALCELOD-3  
**Serial #:** 444  
**Injection volume:** 20.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

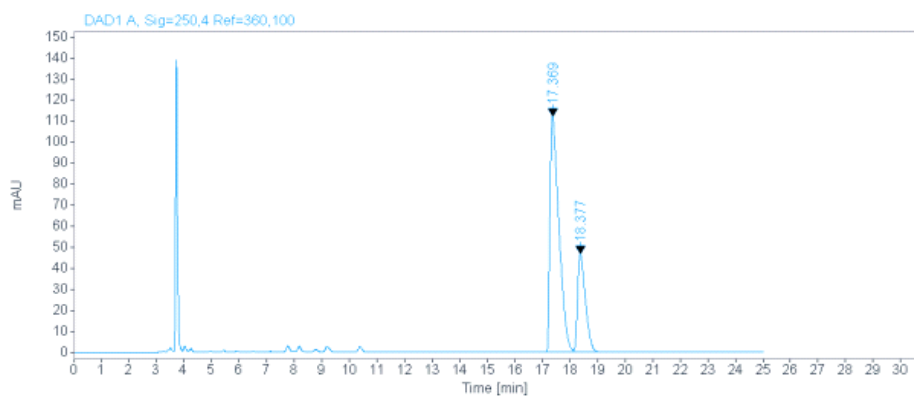
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
47.793	BB	1.0049	1689.7697	24.1333	71.0134	
50.626	BB	0.8932	689.7393	11.0654	28.9866	
	Sum		2379.5090			

## 8.3.7.8 Eintrag 5

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-15\_Ph-Menth\_0°C.D  
**Sample name:** FK221-15\_Ph-Menth\_0°C  
**Description:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID FK221-15\_Ph-Menth\_0°C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 9/16/2016 6:03:34 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

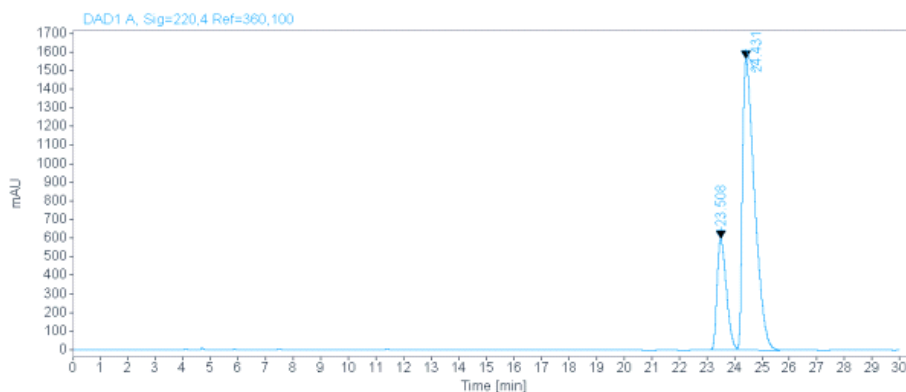
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.369	BV	0.3374	2534.8894	112.2577	73.2480	
18.377	VB	0.3059	925.8031	46.5747	26.7520	
	Sum		3460.6925			

### 8.3.7.9 Eintrag 6

#### Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-41.D  
**Sample name:** FK221-41  
**Description:** FK221-40 Decalinol Kat  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 11/2/2018 4:29:30 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

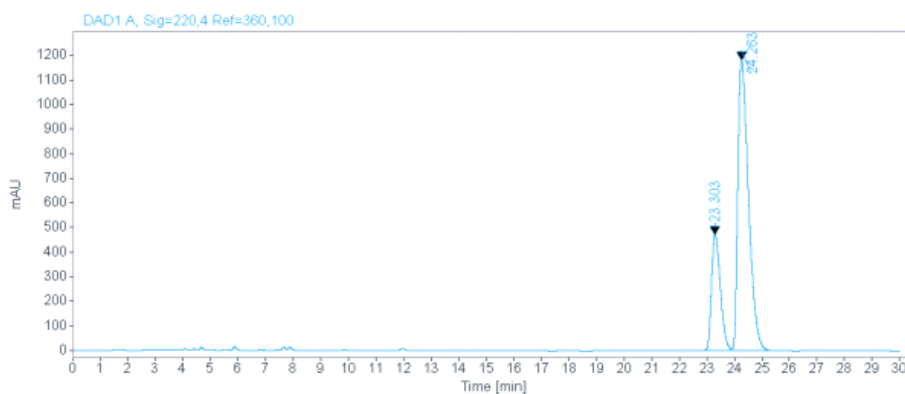
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.508	MM	0.3921	14020.5664	595.9428	22.7235	
24.431	MM	0.5080	47680.1875	1564.3646	77.2765	
		Sum	61700.7539			

## 8.3.7.10 Eintrag 7

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-42.D  
**Sample name:** FK221-42  
**Description:** FK221-42 Decalinol KatDCE  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 11/8/2018 10:59:48 AM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.303	BV	0.3480	10534.7627	472.6717	25.0152	
24.263	VB	0.4141	31578.7324	1180.6094	74.9848	
	Sum		42113.4951			

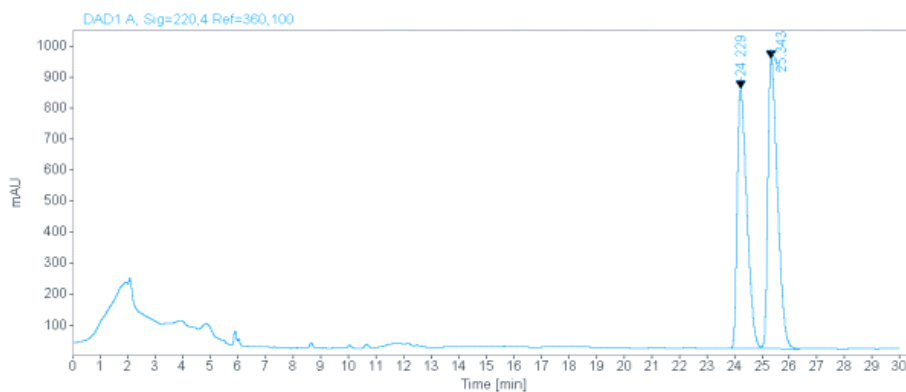
8.3.7.11 Eintrag 8

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-46.D  
**Sample name:** FK221-46  
**Description:** FK221-46 Borneol Kat. entspricht FK221-02  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 12/17/2018 5:03:16 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:**  
**Serial #:**

**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
24.229	MM	0.4034	20262.0078	837.0413	47.2880	
25.343	MM	0.4032	22586.0664	933.6463	52.7120	
		Sum	42848.0742			

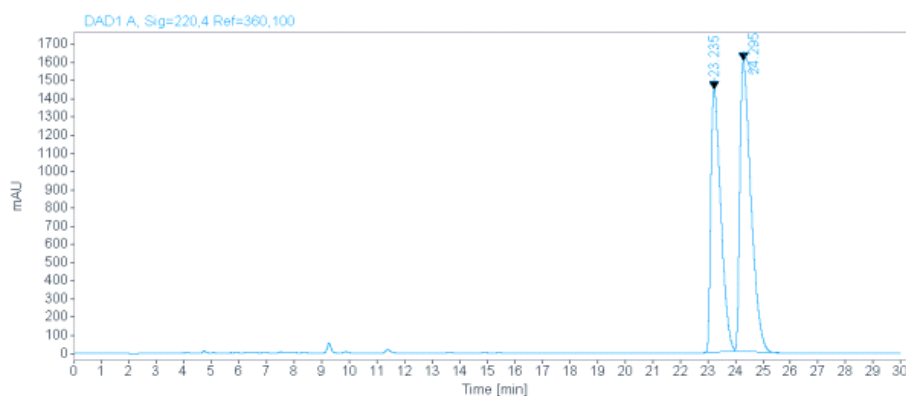
## 8.3.7.12 Eintrag 9

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-45.D  
**Sample name:** FK221-45  
**Description:** FK221-46 BINOL-Kat.  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 12/17/2018 6:15:56 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:**  
**Serial #:**

**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.235	MM	0.4202	36434.2930	1445.1360	44.9293	
24.295	MM	0.4658	44658.2227	1597.7968	55.0707	
	Sum		81092.5156			

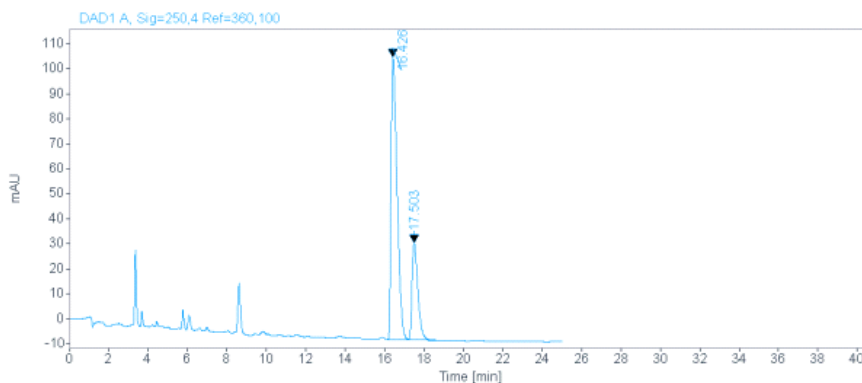


8.3.7.13 Eintrag 10

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\so-918 2018-05-16 17-36-03\FK221-23.D  
**Sample name:** FK221-23  
**Description:**  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/16/2018 5:38:12 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J.D.M  
**Last changed:** 9/16/2016 3:57:01 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

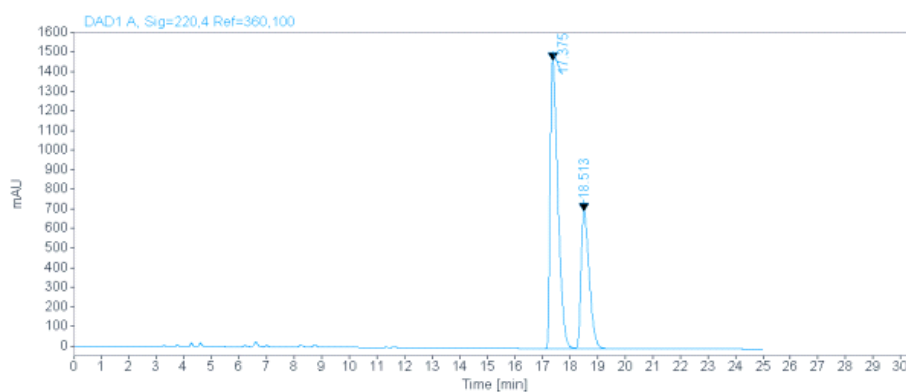
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
16.426	BV	0.3317	2397.2534	112.9012	74.7810	
17.503	VB	0.3170	808.4459	38.8092	25.2190	
	Sum		3205.6993			

## 8.3.7.14 Eintrag 11

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-24.D  
**Sample name:** FK221-24  
**Description:** FK221-24\_DiPhenylmethyl  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/24/2018 3:12:35 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

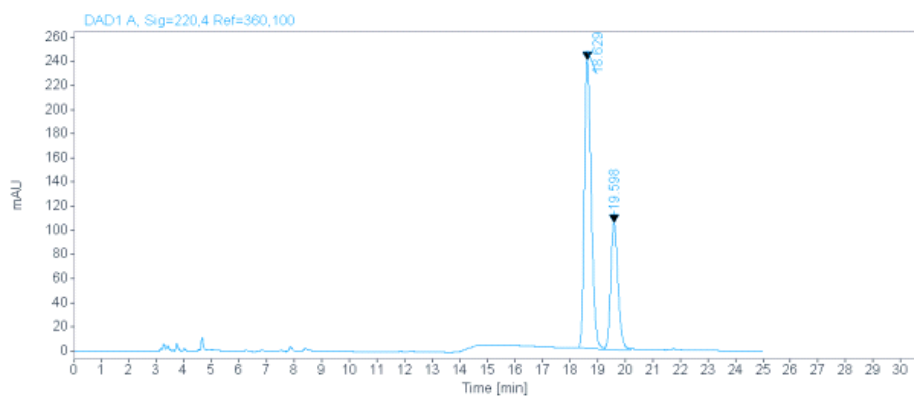
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.375	BV	0.2983	28718.0859	1467.6029	66.4654	
18.513	VB	0.3197	14489.4551	699.3735	33.5346	
	Sum		43207.5410			

## 8.3.7.15 Eintrag 12

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-25.D  
**Sample name:** FK221-25  
**Description:** FK221-25\_DiPhenylmethyl\_Maruoka Cond  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/25/2018 5:02:13 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

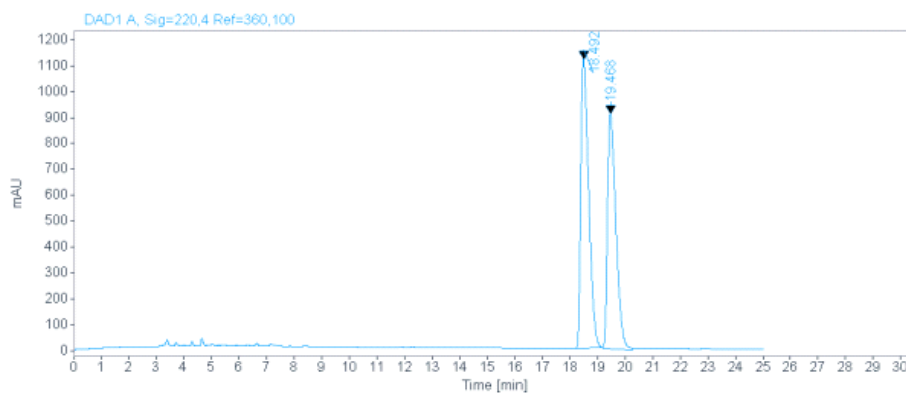
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.629	MM	0.2907	4160.9102	238.5581	68.2703	
19.598	MM	0.3081	1933.8499	104.6171	31.7297	
		Sum	6094.7600			

## 8.3.7.16 Eintrag 13

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-26.D  
**Sample name:** FK221-24  
**Description:** FK221-26\_DiPhenylmethyl\_PhMe  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/25/2018 3:21:05 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

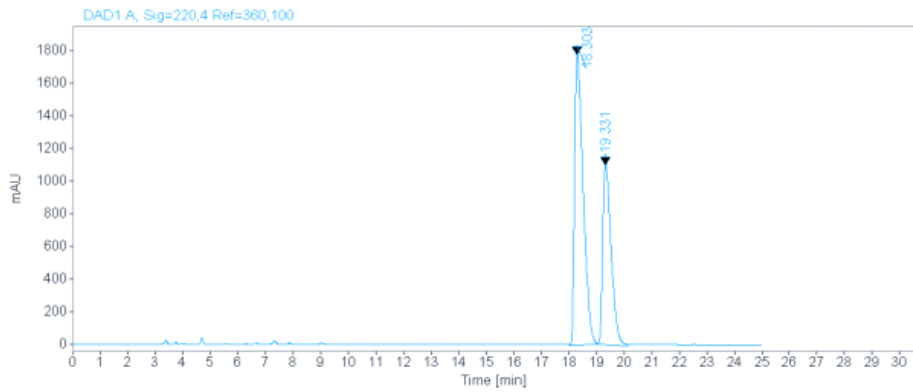
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.492	MM	0.3337	22314.7383	1114.5094	53.7668	
19.468	MM	0.3526	19188.0918	906.8666	46.2332	
		Sum	41502.8301			

8.3.7.17 Eintrag 14

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-27.D  
**Sample name:** FK221-27  
**Description:** FK221-27\_DiPhenylmethyl\_Lange\_Bestrahlung  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/28/2018 4:49:10 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

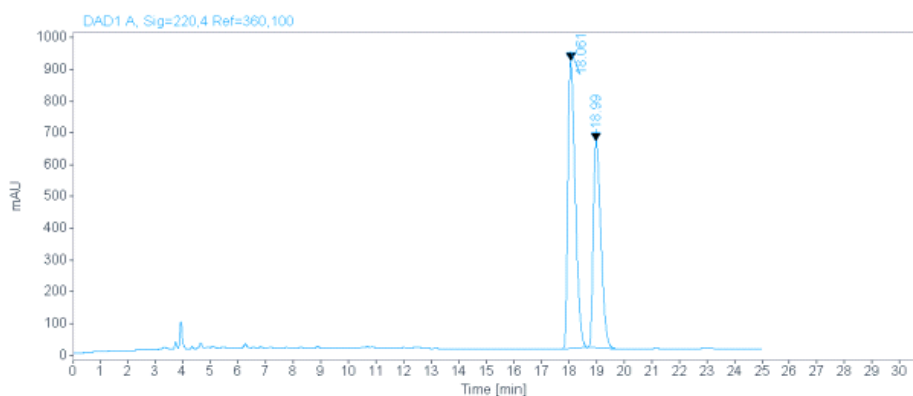
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.303	MM	0.3625	38601.9414	1774.8201	62.1891	
19.331	MM	0.3560	23469.9395	1098.8024	37.8109	
		Sum	62071.8809			

## 8.3.7.18 Eintrag 15

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-29.D  
**Sample name:** FK221-27  
**Description:** FK221-27\_DiPhenylmethyl\_MeCN\_6h  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 5/31/2018 1:41:51 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

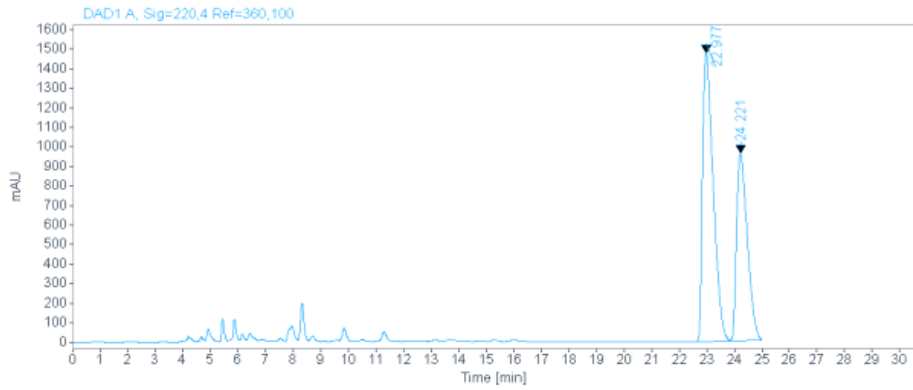
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.061	MM	0.3098	16799.9395	903.8807	57.3758	
18.990	MM	0.3194	12480.6104	651.3352	42.6242	
		Sum	29280.5498			

8.3.7.19 Eintrag 16

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-30.D  
**Sample name:** FK221-30  
**Description:** FK221-30\_Tiefe Temperatur  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/5/2018 2:52:27 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

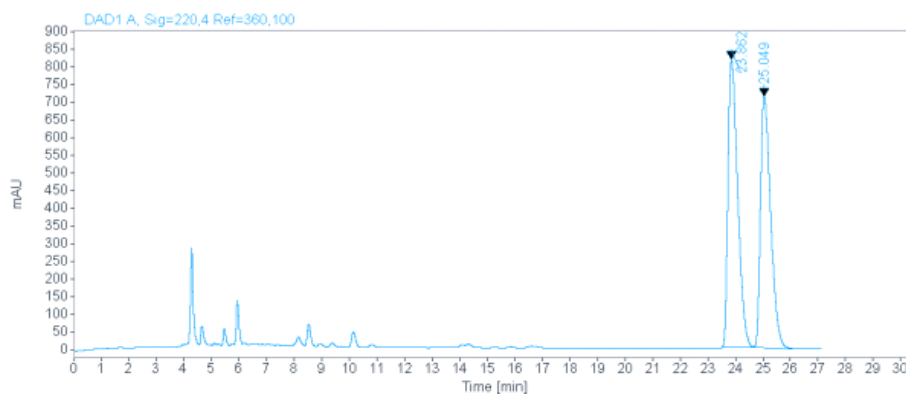
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
22.977	BV	0.4129	39589.2891	1475.9030	60.4868	
24.221	VBA	0.4172	25861.8711	957.3465	39.5132	
		Sum	65451.1602			

## 8.3.7.20 Eintrag 19

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-34.D  
**Sample name:** FK221-34  
**Description:** FK221-34\_FK431-Ru  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/8/2018 3:41:57 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.862	MM	0.4080	19926.8262	813.9940	52.1906	
25.049	MM	0.4278	18254.0508	711.2316	47.8094	
		Sum	38180.8770			

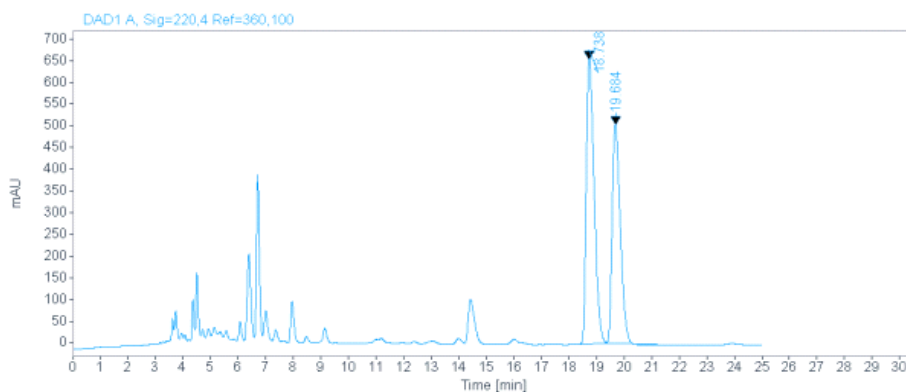


8.3.7.21 Eintrag 20

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-34\_BPh4.D  
**Sample name:** FK221-34  
**Description:** FK221-34\_FK431-PyrrOMeBPh4  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/13/2018 4:42:17 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

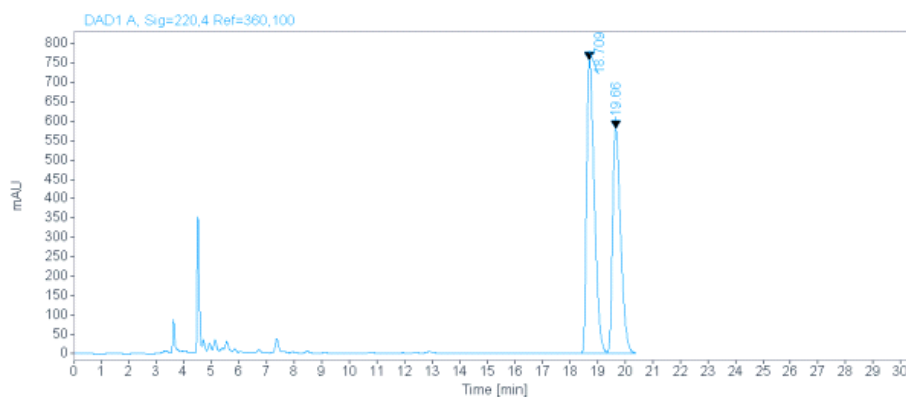
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.738	MM	0.3314	13023.4590	654.9884	55.8723	
19.684	MM	0.3406	10285.8906	503.2816	44.1277	
		Sum	23309.3496			

## 8.3.7.22 Eintrag 21

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-35\_BPh4\_dry.D  
**Sample name:** FK221-35  
**Description:** FK221-35\_FK431-PyrrOMeBPh4\_dry  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/13/2018 5:28:30 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

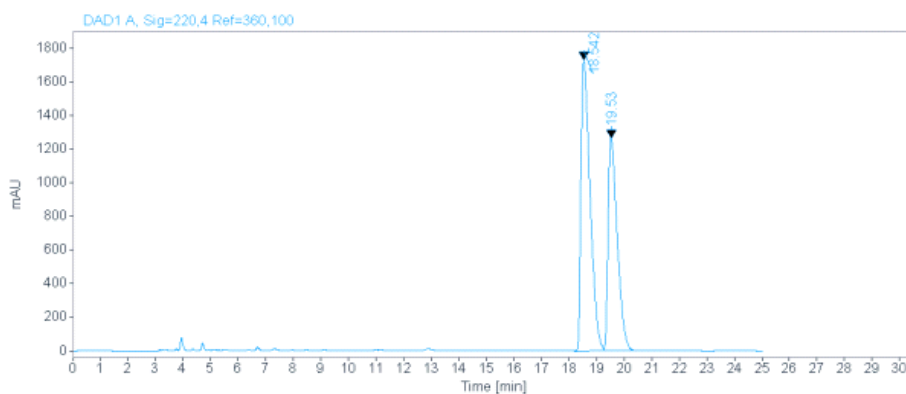
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.709	BV	0.3018	14767.6328	756.3871	55.7442	
19.660	VBA	0.3119	11724.1719	579.9187	44.2558	
	Sum		26491.8047			

8.3.7.23 Eintrag 22

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-36.D  
**Sample name:** FK221-36  
**Description:** FK221-36\_FK431\_dry\_conditions  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/14/2018 3:13:10 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
18.542	MM	0.3844	39879.4492	1729.0916	57.8361	
19.530	MM	0.3840	29073.1152	1261.9829	42.1639	
Sum			68952.5645			

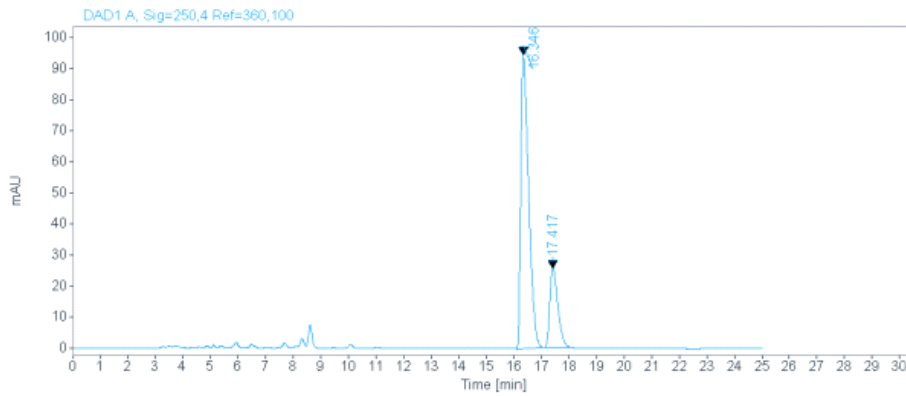
## 8.3.7.24 Eintrag 24

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Katha\RW-6-FR7-8.D  
**Sample name:** RW-6-FR7-8  
**Description:** RW-6-FR7-8  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 3/15/2018 3:20:59 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_99.5\_0.8\_20\_OD.M  
**Last changed:** 2/28/2018 2:20:13 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555

**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

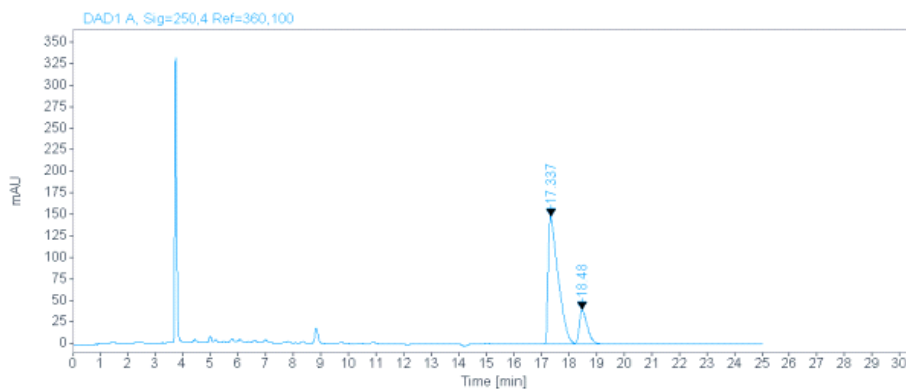
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
16.346	MM	0.3293	1865.0796	94.3985	77.9581	
17.417	MM	0.3435	527.3024	25.5813	22.0409	
		Sum	2392.3820			

8.3.7.25 Eintrag 26

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-13\_Maruoka\_0°C.D  
**Sample name:** CD-3290J-III  
**Description:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID FK221-13\_Maruoka\_0°C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 9/16/2016 3:59:29 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

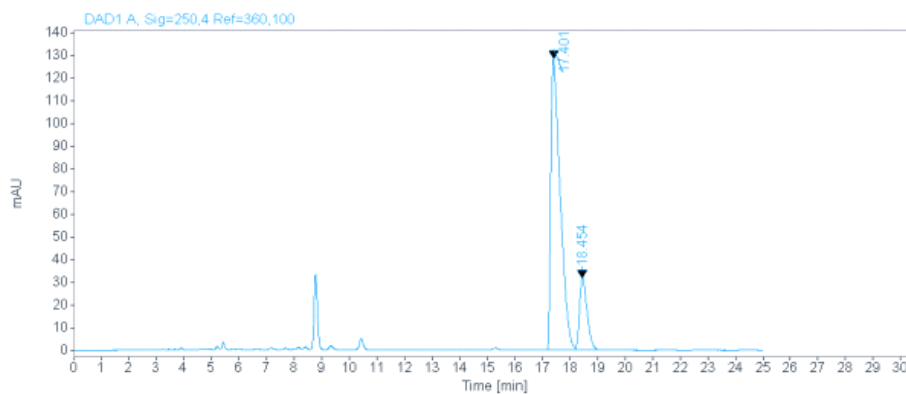
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.337	MM	0.4216	3744.0320	148.0126	82.5616	
18.480	MM	0.3366	790.8032	39.1546	17.4384	
		Sum	4534.8352			

## 8.3.7.26 Eintrag 27

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-14\_Maruoka\_0°C.D  
**Sample name:** FK221-14\_Maruoka\_0°C  
**Description:** 10\_90.1\_1.0\_25\_IDFK221-14\_Maruoka\_0°C  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 9/19/2016 4:00:16 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

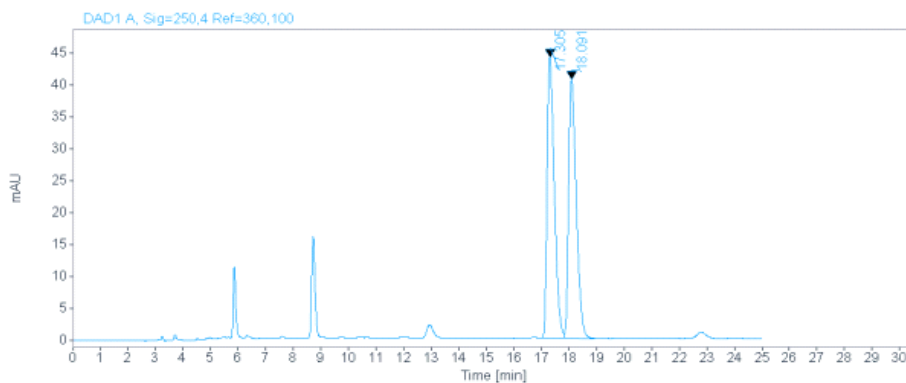
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.401	BV	0.3529	3043.9487	128.2518	83.1920	
18.454	VB	0.3006	614.9948	31.6648	16.8080	
	Sum		3658.9435			

8.3.7.27 Eintrag 31

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-19\_NOBF4\_Maruoka.D  
**Sample name:** FK221-19  
**Description:** FK221-19\_NOBF4\_Maruoka  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 6/12/2017 3:47:25 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_IDM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_J  
 D.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=250,4 Ref=360,100

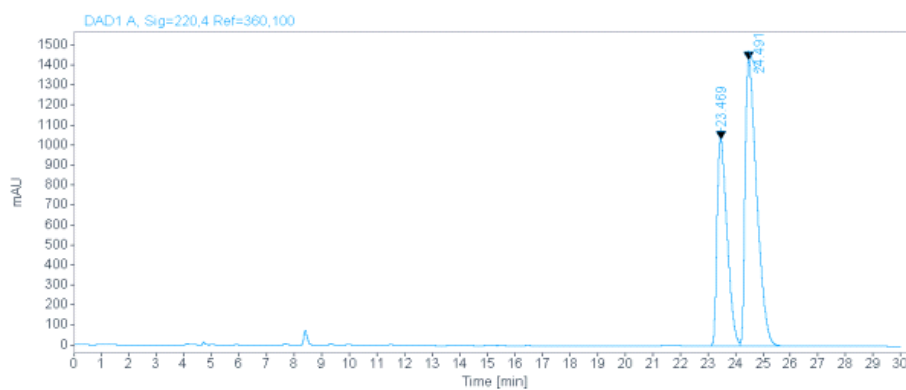
RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
17.305	MM	0.3036	800.9833	43.9698	50.3888	
18.091	MM	0.3241	788.6212	40.5596	49.6112	
	Sum		1589.6045			

## 8.3.7.28 Eintrag 32

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-43.D  
**Sample name:** FK221-43  
**Description:** FK221-43 Diselenocin Acetal  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 12/14/2018 4:28:34 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_IDM  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_IDM  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.469	MM	0.4227	26266.6113	1035.7816	38.5517	
24.491	MM	0.4878	41866.8594	1430.5667	61.4483	
		Sum	68133.4707			

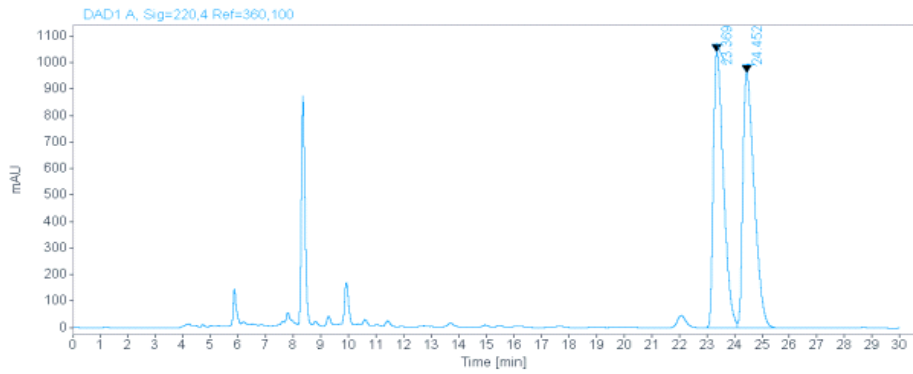


8.3.7.29 Eintrag 33

Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-44.D  
**Sample name:** FK221-44  
**Description:** FK221-44 Diselenocin Carbonat  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 12/14/2018 5:12:58 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Last changed:** 6/5/2018 5:13:20 PM  
**Column name:** CHIRALPAK ID-3  
**Serial #:** 555  
**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220,4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
23.369	BV	0.3969	26648.8867	1040.2244	49.2414	
24.452	VB	0.4365	27470.0293	963.8536	50.7586	
	Sum		54118.9160			

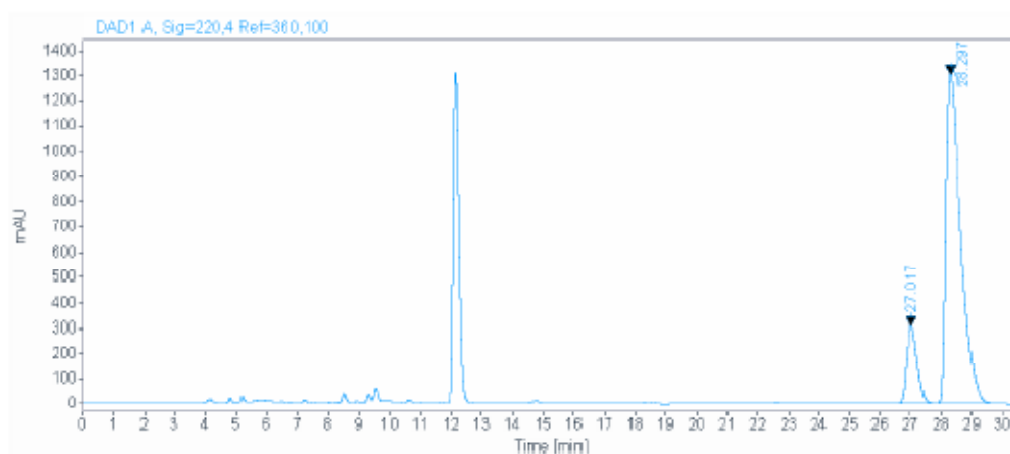
## 8.3.7.30 Eintrag 34

## Single Injection Report



**Data file:** C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-47.D  
**Sample name:** FK488-01  
**Description:** FK221-47 Spinokat 1.Versuch  
**Instrument:** LC1260  
**Injection date:** 10/23/2019 4:16:17 PM  
**Acq. method:** 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
**Analysis method:** 10\_90\_0.8\_40\_IA.M  
**Last changed:** 10/18/2018 2:14:40 PM  
**Column name:** ChiralPak-IA3  
**Serial #:** 111

**Injection volume:** 10.000  
**Acq. operator:** SYSTEM  
**Sample type:** Sample  
**Dilution:** 1



Signal: DAD1 A, Sig=220.4 Ref=360,100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
27.017	MM	0.3999	7403.9810	308.5840	14.4280	
28.297	MM	0.5608	43912.6055	1304.9635	85.5720	
Sum			51316.5864			

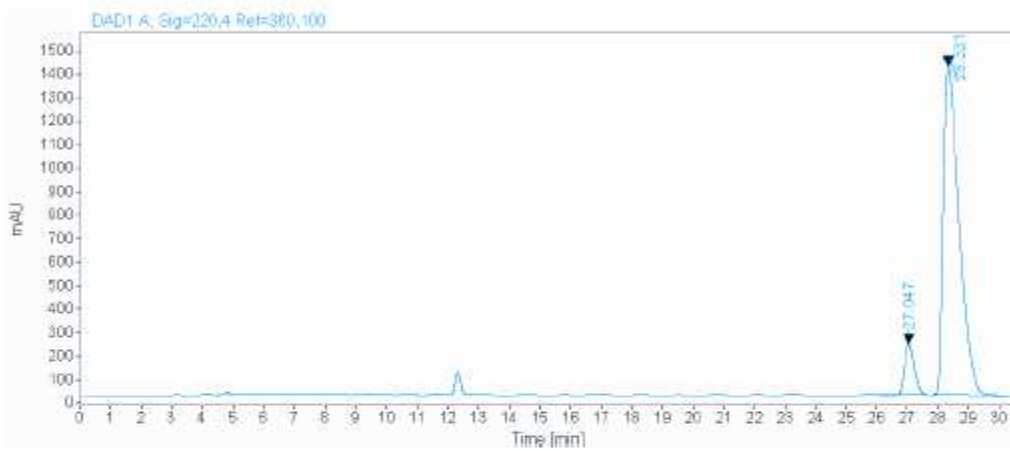
8.3.7.31 Eintrag 35

Single Injection Report



Data file: C:\Data\Felix\Induktion\_neuerKat\_221\FK221-48.D  
 Sample name: FK221-48ac  
 Description: FK221-48ac  
 Instrument: LC1260  
 Injection date: 10/28/2019 10:48:53 AM  
 Acq. method: 10\_90.1\_1.0\_25\_ID.M  
 Analysis method: 10\_90\_0.8\_40\_IA.M  
 Last changed: 10/18/2018 2:14:40 PM  
 Column name: ChiralPak-IA3  
 Serial #: 111

Injection volume: 10.000  
 Acq. operator: SYSTEM  
 Sample type: Sample  
 Dilution: 1



Signal: DAD1 A, Sig=220.4 Ref=360.100

RT [min]	Type	Width [min]	Area	Height	Area%	Name
27.047	MM	0.3756	4930.5723	218.7635	8.9544	
28.331	MM	0.5981	50132.3828	1396.9283	91.0456	
Sum			55062.9551			

# Lebenslauf

**Felix Krätzschar**

geboren am 30. Mai 1989 in Dresden; Staatsangehörigkeit: deutsch

## Ausbildung

### Universität

07.2019-dato	Universität Regensburg, Post-Doc	Arbeitskreis Prof. A. Breder;
02.2015-06.2019	Georg-August-Universität Göttingen, Promotion	Thema: Entwicklung von regio- und enantioselektiven Transformationen an Alkenen mittels $\lambda^3$ -Iodan-Reagenzien bzw. chiraler Selen- $\pi$ -Säure-Katalysatoren; <ul style="list-style-type: none"><li>· Asymmetrische Synthese</li><li>· Organische Methodik</li><li>·</li></ul>
04.2014 – 12.2014	Georg-August-Universität Göttingen, Masterarbeit	Arbeitskreis Prof. A. Breder; Thema: Synthese von 1,3-Diarylpropenen für die Seleno-katalysierte Azoxacylierung Abschlussnote: 1.0
09.2013 – 03.2014	Nanjing Universität, VR China, Auslandssemester	<ul style="list-style-type: none"><li>· Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Leyong Wang</li><li>· CSC-Stipendium</li></ul>
10.2012 – 09.2013	Georg-August-Universität Göttingen, Chemie (M.Sc.)	Schwerpunkt Organische Chemie
10.2008 – 09.2012	Georg-August-Universität Göttingen, Chemie (B.Sc.)	Bachelorarbeit im Arbeitskreis von Prof. F.Meyer; Thema: Heteroleptische Pyrazolyl Liganden mit Indenyl/Fluoryl und NHC-Seitenarmen: Synthese, Charakterisierung und Reaktivitätsstudien mit Ag(I)

### Gymnasium

10.2004 – 06.2008	Gregor-Mendel-Gymnasium Amberg
09.1999 – 08.2004	Clara-Schumann-Gymnasium Bonn

---