



Synthese chiraler, einzähniger Phosphoramidit- Liganden und deren Anwendung in der homogenen, enantioselektiven Gold(I)-Katalyse

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

des Fachbereiches Chemie der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Henrik Teller

geboren am 02.01.1984

in Güstrow

Mülheim an der Ruhr, 2012

*Meiner Familie
und Jana*

„Schwierig ist es, von 0 auf 1% *ee* zu kommen, der Rest ist Optimierung.“

- Ryoji Noyori -

Hiermit versichere ich, dass ich die eingereichte Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, sowie Zitate kenntlich gemacht habe.

Datum: 28.02.2012

H. Felle

(Unterschrift)

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Alois Fürstner
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Norbert Krause

Tag der mündlichen Prüfung: 28.02.2012

Die vorliegende Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr in der Zeit vom November 2008 bis Dezember 2011. Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Beiträgen veröffentlicht:

H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner: Enantioselective Gold Catalysis: Opportunities Provided by Monodentate Phosphoramidite Ligands with an Acyclic TADDOL Backbone, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1993-1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949-1953.

H. Teller, A. Fürstner: Concise Synthesis of the Antidepressive Drug Candidate GSK1360707 by a Highly Enantioselective Gold-catalyzed Cycloisomerization Reaction, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7764-7767.

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Alois Fürstner für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die herausfordernde Themenstellung, das stetig entgegengebrachte Vertrauen und Interesse, sowie die gewährte wissenschaftliche Freiheit bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit.

Für die freundliche Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Norbert Krause, Technische Universität Dortmund.

Für die hervorragende Zusammenarbeit im „asymmetrische Gold(I)-Katalyse“-Projekt möchte ich Dr. Matthieu Corbet, Dr. Luca Mantilli und Dr. Xiaowei Miao recht herzlich danken.

Dr. Gopakumar Gopinadhanpillai aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Walter Thiel danke ich für die Durchführung der theoretischen Berechnungen und die außerordentlich gute Kommunikation.

Alexander Arlt, Johannes Heppekausen, Dr. Nina Kausch-Busies, Dr. Carsten Teller sowie meinen Eltern danke ich für die sorgfältige und zügige Korrektur dieser Arbeit.

Dem technischen Personal der Abteilung Fürstner, namentlich Helga Krause, Daniel Laurich, Roswitha Leichtweiß, Karin Radkowski, Saskia Schulthoff und Günter Seidel danke ich für die gute Zusammenarbeit und ständige Hilfsbereitschaft. Frau Monika Lickfeld danke ich für die große Hilfe bei organisatorischen Angelegenheiten.

Den Mitarbeitern aller analytischen Abteilungen danke ich für die zuverlässige Durchführung und Auswertung zahlreicher Analysen. Ich möchte mich besonders bei Herrn Deege, Frau Klütt, Frau Hinrichs und Herrn Breitenbruch aus der HPLC-Abteilung und bei Herrn Dr. Farès, Herrn Kochius und Frau Wirtz aus der NMR-Abteilung bedanken. Für die Durchführung von Kristallstrukturanalysen danke ich besonders Herrn Dr. Goddard, Herrn Prof. Dr. Lehmann, Herrn Rust, Frau Dreier und Frau Dreher.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Fürstner danke ich für das angenehme Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit und ihre große Hilfsbereitschaft, im speziellen meinen „Boxkollegen“ während dieser Zeit: Dr. Daniel P. O'Malley, Dr. Eloísa Jimenéz-Núñez, Dr. Alexandre Picot, Dr. Kevin Micione, Dr. Josep Llaveria Cros, Dr. Nina Kausch-Busies und Dr. Wojciech Chaładaj.

Der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbandes der Chemischen Industrie e.V. möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion durch ein Kekulé-Stipendium danken.

Ganz besonders danke ich meiner Familie und Jana für ihre Unterstützung und ihren Rückhalt während der Anfertigung dieser Arbeit. Ihnen möchte ich diese Arbeit widmen.

Inhaltsverzeichnis

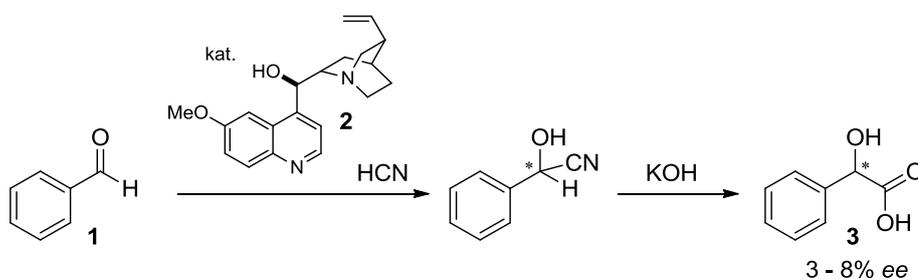
1	Einleitung	1
1.1	Einzählige Phosphoramidite in der enantioselektiven Katalyse	3
1.1.1	Allgemeine Einleitung	3
1.1.2	Synthese von Phosphoramiditen	4
1.1.3	Anwendungen BINOL-basierter Phosphoramidite	5
1.1.4	Anwendungen TADDOL-basierter Phosphoramidite.....	8
1.2	Homogene, enantioselektive Gold(I)-Katalyse	11
1.2.1	Allgemeine Aspekte	11
1.2.2	Bisphosphin-Liganden in der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse.....	13
1.2.3	Asymmetrische Gegenion-dirigierte Katalyse (ACDC)	16
1.2.4	Carben-Liganden in der enantioselektiven Gold(I)-Katalyse	16
1.2.5	Einzählige Phosphoramidit-Liganden in der asymmetrischen Gold(I)- Katalyse	18
2	Aufgabenstellung	21
3	Ergebnisse und Diskussion	22
3.1	Synthese der chiralen einzähligen Liganden	22
3.1.1	Darstellung BINOL-basierter Phosphite	22
3.1.2	Darstellung TADDOL-basierter Phosphite und Phosphoramidite.....	24
3.1.3	Darstellung acyclischer TADDOL-ähnlicher Liganden	28
3.2	Synthese der chiralen, einkernigen Gold(I)-Komplexe des Typs [(L*)AuCl] ...	30
3.3	Enantioselektive Gold(I)-katalysierte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition	33
3.3.1	Synthese der Startmaterialien zur [2+2]-Cycloaddition von Enallen.....	33
3.3.2	Enantioselektive [2+2]-Cycloaddition von Enallen	35
3.3.3	Synthese der Startmaterialien zur [4+2]-Cycloaddition von Allendienen	52
3.3.4	Enantioselektive [4+2]-Cycloaddition von Allendienen	53
3.4	Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen und Synthese von (-)-GSK1360707	58
3.4.1	Synthese der <i>O</i> -verbrückten 1,6-Enine	58
3.4.2	Enantioselektive Cycloisomerisierung von <i>O</i> -verbrückten 1,6-Eninen.....	60
3.4.3	Synthese von (-)-GSK1360707	69
3.4.4	Darstellung der <i>N</i> -verbrückten 1,6-Enine	75

3.4.5	Enantioselektive Cycloisomerisierung von <i>N</i> -verbrückten 1,6-Eninen	76
3.5	Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von γ-Allenen	84
4	Zusammenfassung	88
5	Experimenteller Teil	94
5.1	Arbeitstechniken	94
5.2	Analytische Messmethoden	95
5.3	Arbeitskreisinterne Chemikalien	96
5.4	Darstellung der TADDOL-Derivate	97
5.5	Darstellung der chiralen, einzähnigen Phosphorliganden	111
5.5.1	Darstellung BINOL-basierter Phosphite	111
5.5.2	Darstellung TADDOL-basierter Phosphit- und Phosphoramiditliganden	117
5.5.3	Darstellung acyclischer, TADDOL-ähnlicher Phosphit- und Phosphoramiditliganden	135
5.5.4	Übersicht über die ³¹ P NMR-Verschiebungen der einzähnigen Liganden	140
5.6	Darstellung der chiralen Gold(I)-Komplexe des Typs [(L*)AuCl]	142
5.6.1	Übersicht über die ³¹ P NMR-Verschiebungen der einkernigen Gold(I)- Komplexe	163
5.7	Darstellung der Enallene und Allendiene	165
5.8	Cycloadditionsprodukte	183
5.9	Darstellung der 1,6-Enine	192
5.9.1	<i>O</i> -verbrückte 1,6-Enine	192
5.9.2	<i>N</i> -verbrückte 1,6-Enine	205
5.10	Cycloisomerisierungsprodukte	217
5.11	Darstellung der Substrate für die enantioselektive, Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von Aminoallen	233
5.12	Hydroaminierungsprodukte	241
5.13	Theoretische Berechnungen	244
6	Anhang	245
6.1	Kristallographische Daten	245
6.2	Abkürzungsverzeichnis	273
7	Literaturverzeichnis	277

1 Einleitung

Der Begriff Katalyse (griech. *καταλύειν* – Auflösung, Loslösung) wurde 1835 von Jörn Jacob Berzelius geprägt: „Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass Körper durch ihre bloße Gegenwart, nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Reaktionseigenschaften zu erwecken vermögen...“.^[1] Berzelius nahm an, dass der Katalysator nicht an der Reaktion teilnimmt, er liefert lediglich die Energie („katalytische Kraft“) dafür, dass eine Reaktion ablaufen kann. Erst 70 Jahre später präzierte Wilhelm Ostwald den Ausdruck „Katalyse“ und führte die bis heute anerkannte Definition ein.^[2] Im Allgemeinen wird dabei in drei Gruppen unterschieden: heterogene, homogene und enzymatische Katalyse.

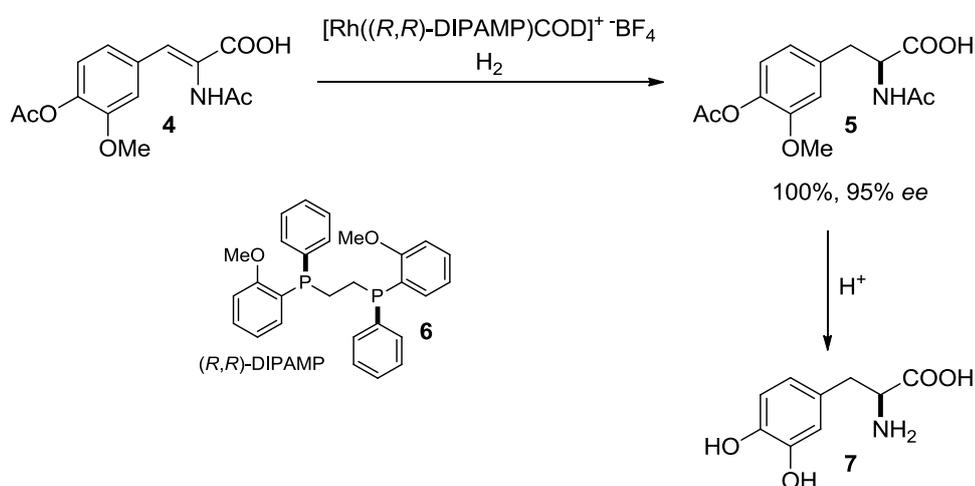
Die erste katalytische asymmetrische Reaktion wurde Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts von Bredig und Friske beschrieben und ist der homogenen Katalyse zuzuordnen.^[3] Dabei konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, aus einem achiralen Startmaterial unter Verwendung eines chiralen Katalysators ein enantiomerenangereichertes Produkt zu erhalten. Zwar waren die erzielten Enantioselektivitäten bei der von Chinin **2** katalysierten Hydrocyanierung von Benzaldehyd **1** zu Mandelonitril bescheiden, konzeptionell war diese Arbeit aber von großer Bedeutung (*Schema 1*).



Schema 1: Stereoselektive Synthese von Mandelsäure **3** nach Bredig *et al.*

Der eigentliche Durchbruch auf dem Gebiet der stereoselektiven Katalyse gelang in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts: angefangen mit der asymmetrischen Polymerisation von Benzofuran in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid und Phenylalanin^[4] über die Kupfervermittelte asymmetrische Cyclopropanierung von Styrol^[5] bis hin zur enantioselektiven Hydrierung von Doppelbindungen.^[6] Letztere war von besonderer Bedeutung, da aus ihr die erste industrielle Anwendung eines katalytischen asymmetrischen Prozesses hervorging. Knowles und weitere Mitarbeiter von Monsanto wollten einen Prozess entwickeln, der einen großtechnischen Zugang zur unnatürlichen Aminosäure L-DOPA eröffnen sollte, die als

Medikament gegen die Parkinsonsche Krankheit eingesetzt wurde. Dabei wollten sie nicht auf eine Racematspaltung zurückgreifen, bei der 50% des Ausgangsmaterials verloren geht. Stattdessen sollte ein katalytischer Prozess entwickelt werden, der die Isolierung des Produktes in sehr guter Ausbeute und hoher optischer Reinheit ermöglicht. Inspiriert durch die wegweisenden Arbeiten von Kagan, der über die Verwendung eines chelatisierenden Bisphosphin Liganden (DIOP) in der enantioselektiven Hydrierung berichtete,^[7] konnte die Rhodium-katalysierte Hydrierung des Enamids **4** in Gegenwart des chiralen Chelatliganden (*R,R*)-DIPAMP **6** zur Acetyl-geschützten Aminosäure **5** in quantitativer Ausbeute und 95% *ee* realisiert werden (Schema 2). Die abschließende saure Hydrolyse ergab L-DOPA **7**.^[8]

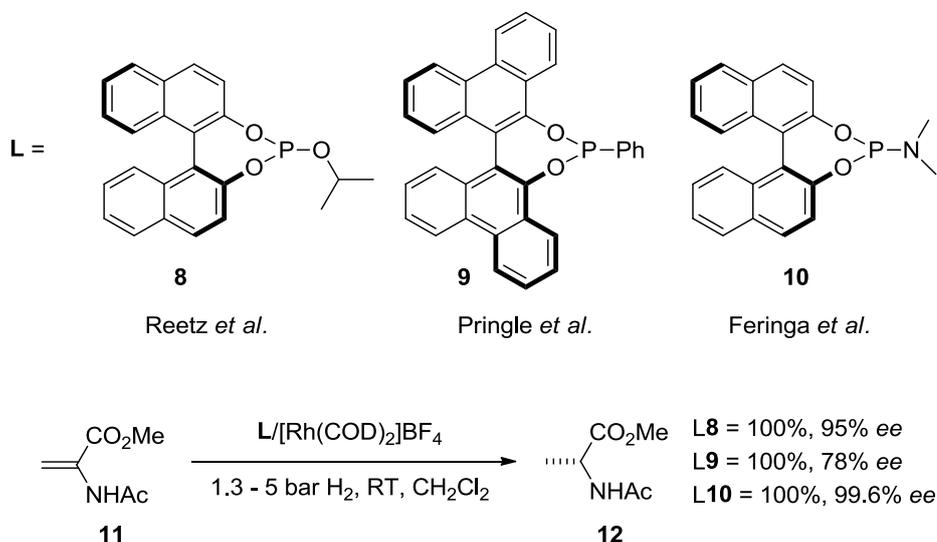


Schema 2: Monsanto L-DOPA Prozess.

Die Verwendung von Übergangsmetall-Komplexen in der asymmetrischen Katalyse ist die Grundlage für eine enorme Vielfalt an stereoselektiven Transformationen. Die Entwicklung von Medikamenten in enantiomerenreiner Form sowie biologisch aktiver Verbindungen, wie Pflanzenschutzmittel, Pheromone und Duftstoffe, wäre nicht realisierbar gewesen ohne die fundamentalen Erkenntnisse auf dem Gebiet der asymmetrischen Katalyse der letzten Jahrzehnte.^{[9][10]} Für die Stereodiskriminierung wurden überwiegend zwei- oder mehrzählige Liganden verwendet, wohingegen einzählige Liganden kaum Beachtung fanden.^[11]

Im Jahr 2000 nahm Kagan Stellung zur Zukunft von einzähligen chiralen Liganden und bemerkte folgendes: „*Chelatisierende chirale Bisphosphine werden oft als Liganden von metallorganischen Komplexen eingesetzt. Allerdings könnten auch Monophosphine oder im allgemeinen Liganden, bei denen ein Phosphoratom mit mehreren Heteroatomen verbunden ist, nützlich sein.*“^[12] Kurz darauf berichteten Reetz,^[13] Pringle,^[14] sowie Feringa und de Vries^[15] unabhängig voneinander die Rhodium-katalysierte, enantioselektive Hydrierung

von Methyl-2-acetylaminoacrylat **11** unter Verwendung von drei neuen Klassen an Phosphor(III)-basierten einzähnigen Liganden (*Schema 3*).



Schema 3: Enantioselective Hydrierung unter Verwendung von einzähnigen Phosphorliganden.

Der von Feringa und Mitarbeitern beschriebene Phosphoramidit-Ligand **10** führte zu höheren Enantioselectivitäten als das strukturell ähnliche Phosphit **8** bzw. Phosphonat **9**. Phosphoramidite, die lange Zeit nur als vielseitige Reagenzien in der Oligonukleotid-Synthese Beachtung fanden,^[16] gewannen so als Liganden in der enantioselectiven Katalyse an Bedeutung.

1.1 Einzähnige Phosphoramidite in der enantioselectiven Katalyse

1.1.1 Allgemeine Einleitung

Die Phosphoramidite **21** gehören zu den Amidinen (**19-21**) der Phosphonsäure (H_3PO_3) und zeichnen sich strukturell durch das Vorhandensein von einer P-N- und zweier P-O-Bindungen aus (*Abbildung 1*).

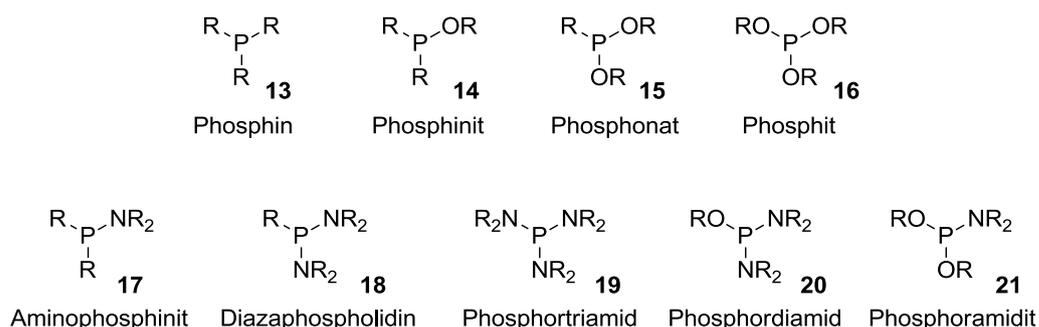
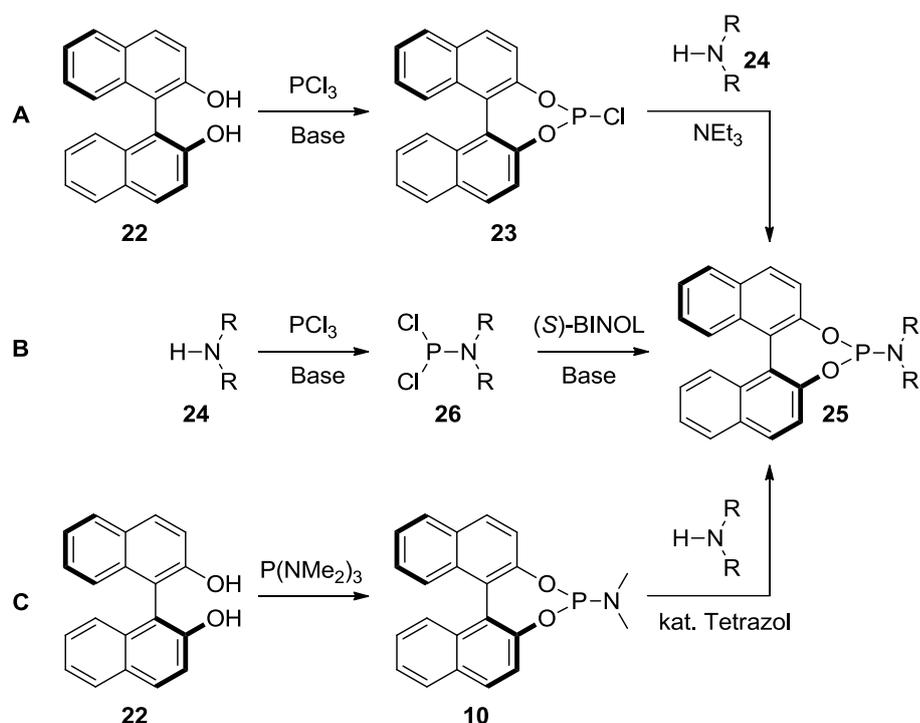


Abbildung 1: Dreiwertige Phosphorverbindungen.

Die elektronischen Eigenschaften von Phosphoramiditen **21** konnte durch Vergleich der CO-Streckschwingungen verschiedener Metall-Carbonyl-Komplexe ermittelt werden.^[17] Dabei wurde festgestellt, dass die π -Akzeptor-Fähigkeit mit der Elektronegativität der Substituenten am Phosphoratom zunimmt. Einzuordnen sind die Phosphoramidite **21** zwischen den Phosphinen **13** (schwache π -Akzeptoren) und den Phosphiten **16** (starke π -Akzeptoren). Durch geschickte Wahl der Substituenten am Sauerstoff bzw. Stickstoff können nicht nur die Donor-Fähigkeit moduliert, sondern auch die sterischen Eigenschaften variiert werden. Hilfreich dabei ist die modulare Architektur der Phosphoramidit-Liganden.

1.1.2 Synthese von Phosphoramiditen

Für die Synthese von Phosphoramiditen sind in der Literatur verschiedene Ansätze beschrieben. Der grundlegende Unterschied liegt in der Reihenfolge, in der die P-O bzw. P-N-Bindungen gebildet werden (Schema 4).^[18] Ausgehend von kommerziell erhältlichen (*S*)-BINOL **22** wird nach Umsetzung mit Phosphortrichlorid, in Gegenwart von zwei Äquivalenten einer Stickstoffbase, das Chlorphosphit **23** erhalten. Anschließende Substitution mit dem sekundären Amin **24** oder dessen Lithiumsalz liefert das Phosphoramidit **25** (Methode A).^[19]



Schema 4: Verschiedene Konzepte zur Darstellung von BINOL-basierten Phosphoramiditen.

Für sterisch anspruchsvolle Amine hat es sich hingegen bewährt, diese zuerst mit Phosphortrichlorid umzusetzen und abschließend das Dichloraminophosphin **26** mit (*S*)-BINOL **22** zur Reaktion zu bringen (Methode B).^[20] Eine Alternative bietet die direkte Umsetzung von (*S*)-BINOL **22** mit Hexamethylphosphortriamid zum Monophos-Liganden **10**. Er kann entweder direkt als chiraler Ligand eingesetzt oder sein Aminsubstituent unter basischen Bedingungen ausgetauscht werden (Methode C).^[21] Die beschriebenen komplementären und produktiven Synthesestrategien veranschaulichen die Modularität dieser Ligandenklasse, die den Zugang zu einer Vielzahl unterschiedlicher Phosphoramidite erlaubt (Abbildung 2). Dieser Vorteil wird auch in der automatisierten Ligandensynthese ausgenutzt.^[22]

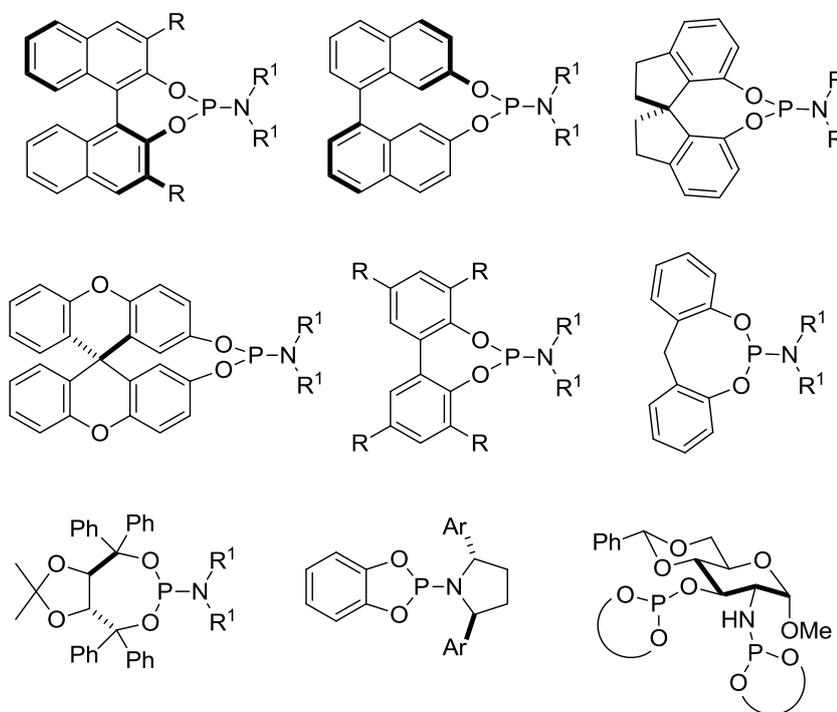
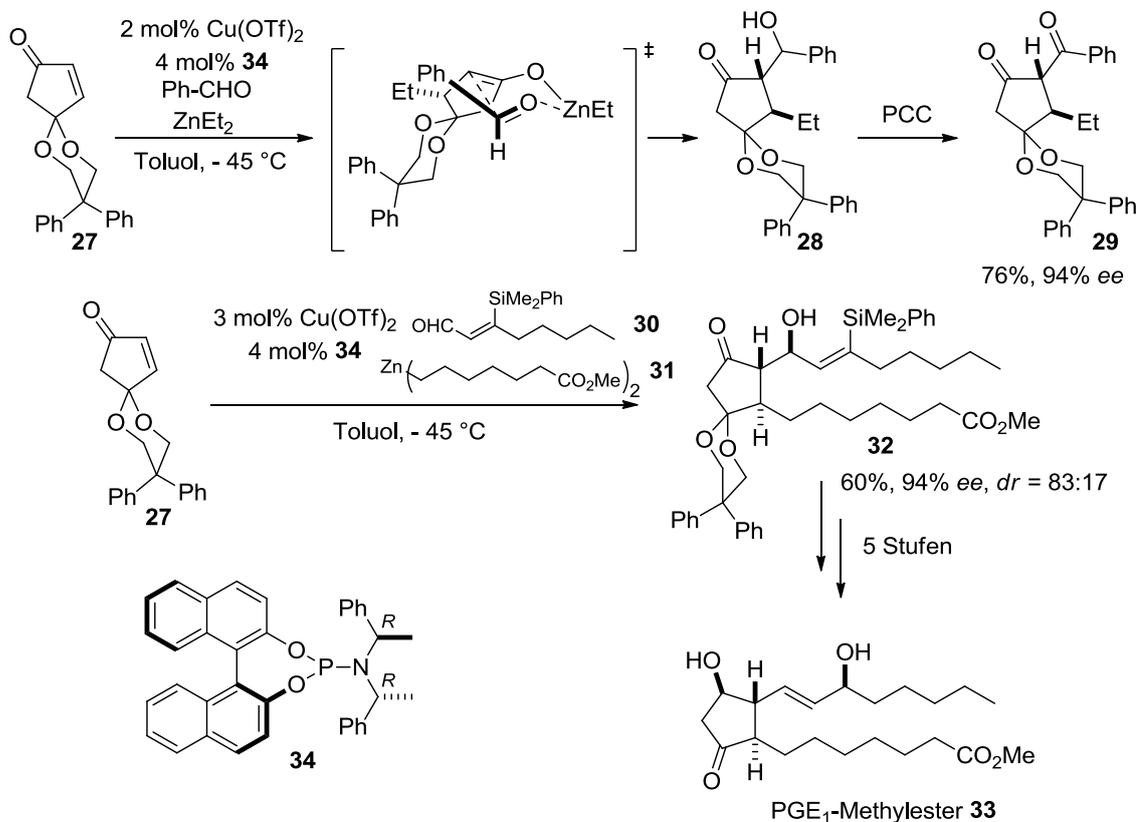


Abbildung 2: Repräsentative chirale Phosphoramidite.

1.1.3 Anwendungen BINOL-basierter Phosphoramidite

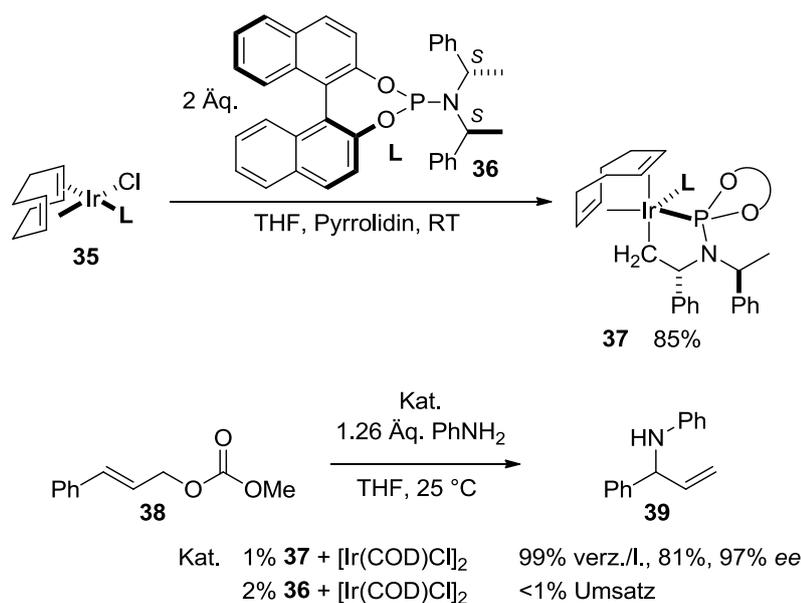
Eine besondere Rolle innerhalb der chiralen Phosphoramidite nehmen die von BINOL-abgeleiteten Verbindungen ein. Als privilegierte Liganden in einer Vielzahl erfolgreicher Anwendungen zeichnen sie sich besonders durch eine hervorragende chirale Induktion aus.^[23] Ein repräsentatives Beispiel ist die Kupfer-vermittelte 1,4-Addition an Enone. Feringa und Mitarbeiter demonstrierten eindrucksvoll die Verwendung von Phosphoramidit **34** in der Totalsynthese von Prostaglandin E₁-Methylester **33**.^[24] In Studien am Modellsubstrat **27**

erforschten sie eine Tandem-1,4-Addition-Aldol-Sequenz mit Diethylzink und Benzaldehyd. Das gewünschte *trans*-konfigurierte Cyclopentanon **29** wurde nach Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC)^[25] in sehr guter Diastereo- und Enantioselektivität erhalten. Die Autoren postulierten für die Aldolreaktion des Zinkenolats mit Benzaldehyd einen sechsgliedrigen Übergangszustand und erklärten so die erhaltenen Diastereoselektivitäten. Die Umsetzung von **27** mit dem komplexen Zinkreagenz **31** und dem funktionalisierten Aldehyd **30** unter identischen Bedingungen führte zur Bildung des β -Hydroxyketons **32**, das in fünf Schritten in Prostaglandin E₁-Methylester **33** überführt wurde.



Schema 5: Enantioselektive Synthese von Prostaglandin E₁-Methylester.

Die allylische Substitution unter Verwendung von katalytischen Mengen an Pd,^[26] Cu^[27] oder Ir^[28] ist ohne Zweifel eine der Schlüsseltransformationen in der synthetischen organischen Chemie. Mechanistische Untersuchungen zur Iridium-katalysierten allylischen Aminierung zeigten, dass das Phosphoramidit **36** auch als zweizähliger Ligand agieren kann.^[29] Die Umsetzung des quadratisch-planaren Iridium-Komplexes **35** mit zwei Äquivalenten **36** in Gegenwart von Pyrrolidin führt zur Bildung des Iridacyclus **37** durch CH-Aktivierung einer Methylgruppe (*Schema 6*).

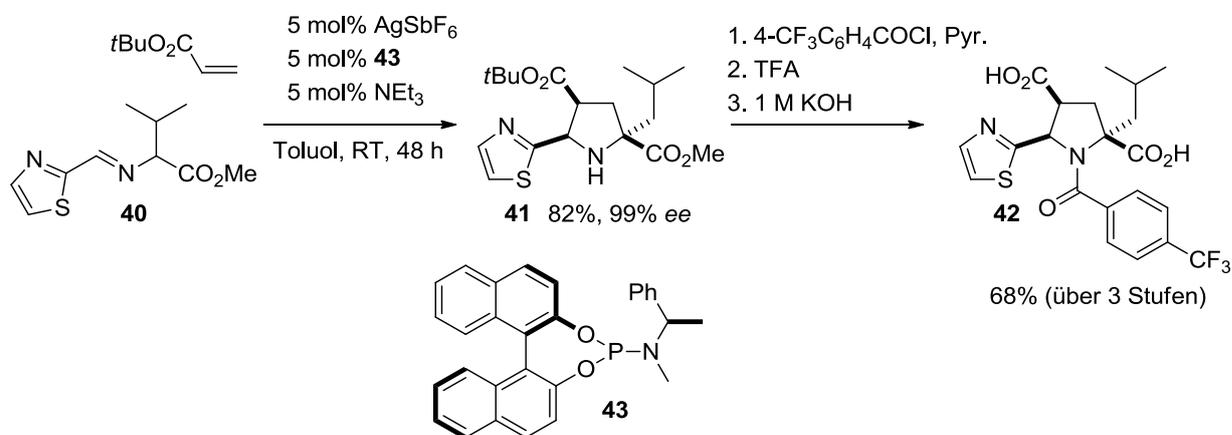


Schema 6: Ir-katalysierte enantioselektive allylische Aminierung.

Der trigonal bipyramidale Komplex **37** ist koordinativ gesättigt und muss durch Zugabe von [Ir(COD)Cl]₂ aktiviert werden, um die allylische Aminierung von Methylcarbonat **38** mit Anilin zu katalysieren. Erstaunlicherweise wurde unter diesen Bedingungen das gewünschte Produkt in exzellenter Enantioselektivität und Ausbeute erhalten. Im Gegensatz dazu führte die Verwendung des Phosphoramidit-Liganden **36** in Kombination mit [Ir(COD)Cl]₂ selbst nach 12 h zu keiner signifikanten Produktbildung. Weiterhin ist festzustellen, dass nur das Diastereomer (*S,S,S*)-**36** zur Bildung des Iridacyclus **37** beiträgt und somit zur Bildung des hoch reaktiven und enantioselektiven Katalysators führt. Diese Erkenntnisse stehen im Kontrast zu den Ergebnissen der konjugierten Addition an Enone, bei der sich (*S,R,R*)-**34** als bevorzugter Ligand herausstellte.

Ein weiteres Beispiel einer erfolgreichen Anwendung chiraler BINOL-abgeleiteter Phosphoramidite ist die Silber-katalysierte 1,3-dipolare-Cycloaddition des aus **40** gebildeten Azomethinylids mit *tert*-Butylacrylat, über die Sansano und Mitarbeiter kürzlich

berichtet.^[30] Das tetra-substituierte Pyrrolidin **41** wurde in ausgezeichneter optischer Reinheit erhalten und konnte in drei Schritten in den von GSK entwickelten Hepatitis-C-Virus-Inhibitor **42** überführt werden.



Schema 7: Ag-katalysierte enantioselektive 1,3-dipolare-Cycloaddition.

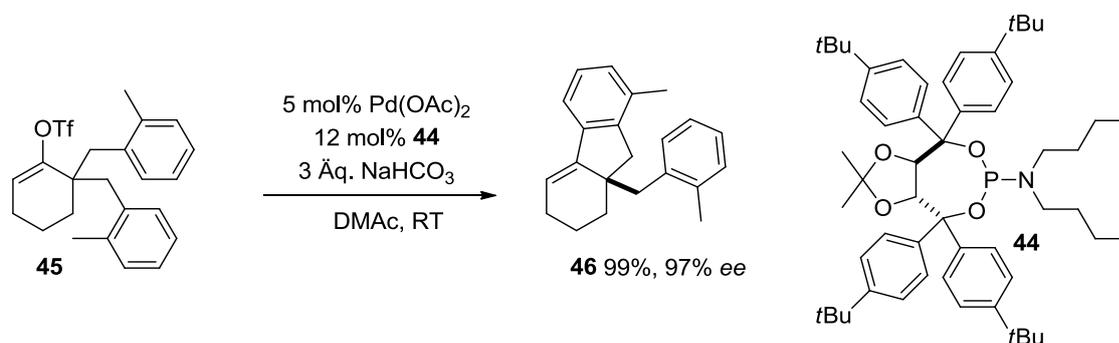
Die hohe asymmetrische Induktion bei der selektiven Bildung des *endo*-Aduktes **41** wurde auf Grundlage theoretischer Berechnungen aufgeklärt. In einem ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt reagiert **40** in Form einer Michael-Addition mit *tert*-Butylacrylat. Die anschließende intramolekulare Mannich-Reaktion führt zur Ringbildung.^[31]

1.1.4 Anwendungen TADDOL-basierter Phosphoramidite

1904 war es Frankland, der erstmals die Addition von Phenylmagnesiumbromid an Weinsäuredimethylester beschrieb. Nach Umkristallisation aus alkoholischen Lösungsmitteln wurde ein optisch aktives, feinkristallines Produkt erhalten, das als Tetraphenylerythritol charakterisiert wurde.^[32] Erst 79 Jahre später erkannte Seebach, dass die Umsetzung von 2,3-*O*-Isopropyliden-weinsäuredimethylester mit geeigneten Grignard- oder Aryllithiumreagenzien C_2 -symmetrische chirale Dirole liefert, die als Liganden in der enantioselektiven Titan-vermittelten Alkylierung von Aldehyden Anwendung fanden.^[33] Die Einsatzmöglichkeiten der erhaltenen TADDOLe^[34] reicht von der Trennung racemischer Wasserstoffbrückenakzeptoren^[35] über enantioselektive Photoreaktionen,^[36] Cycloadditionen^[37] und nukleophile Additionen^[38] bis hin zur Applikation als hoch modulare Synthesebausteine in der Darstellung von Phosphit-, Phosphonit- und Phosphoramidit-Liganden.^[39]

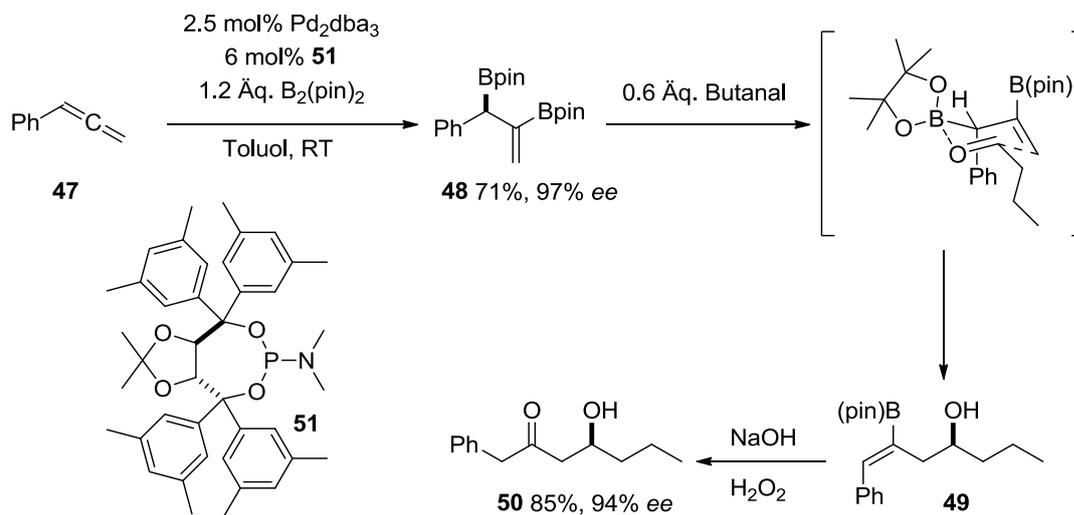
Vor kurzem zeigten Cramer und Albicker die Überlegenheit von TADDOL-basierten Phosphoramiditen in der Palladium-katalysierten Desymmetrisierung von Alkenyltriflaten

wie z.B. **45**. Das Indan **46** konnte unter Verwendung von Phosphoramidit **44** in 97% *ee* und fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.^[40] Variationen am Amin bzw. am Dioxolan des Liganden **44** hatten kaum Einfluss auf das Maß der asymmetrischen Induktion, wohingegen der *tert*-Butyl-Substituent in der *para*-Position am Aromaten zu einem signifikanten Anstieg der erzielten Enantioselektivität beitrug.



Schema 8: Enantioselective Desymmetrisierung des Alkenyltriflats **45**.

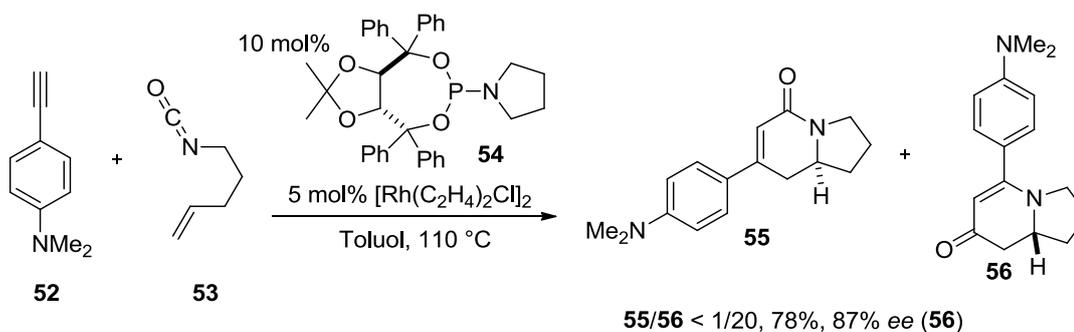
Die asymmetrische Diborierung prochiraler Allene erlaubt den Zugang zu synthetisch wertvollen Intermediaten, die zur Allylierung von Carbonylen genutzt werden können. 2004 berichteten Morken und Mitarbeiter über einen enantioselectiven Eintopf-Prozess, der die Darstellung von chiralen β -Hydroxyketonen **50** ausgehend von Phenylallenen **47** ermöglicht.^[41]



Schema 9: Enantioselective Diborierung des Allens **47**.

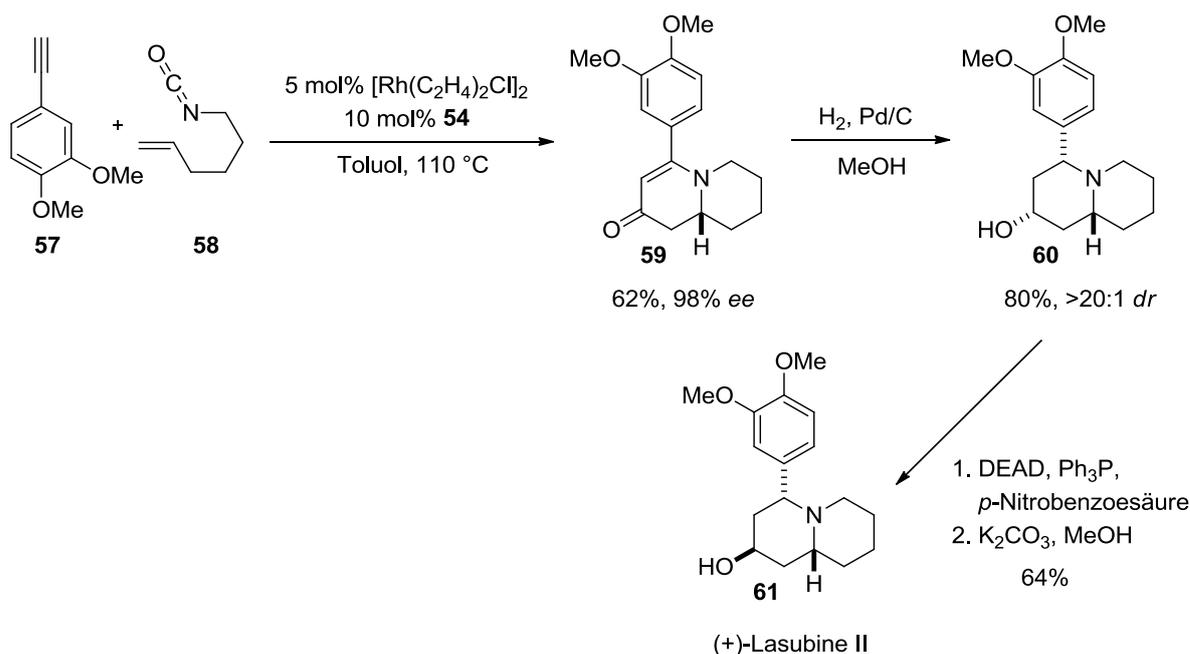
Die intermediär gebildete Diborverbindung **48** wurde mit Butanal zur Reaktion gebracht und nach oxidativer Aufarbeitung das β -Hydroxyketon **50** bei leichtem Verlust an optischer Reinheit isoliert.

Auch Rovis konnte die erfolgreiche Anwendung des TADDOL-basierten Phosphoramidites **54** in der [2+2+2]-Cycloaddition von Alkenylisocyanaten **53** mit terminalen Alkinen **52** demonstrieren.^[42] Die Arylacetylene **52** ergeben bei der Cycloaddition, die mit einer CO-Migration einhergeht, bevorzugt das vinyloge Amid **56** in 78% Ausbeute und 87% *ee*. Alkylsubstituierte Alkine führen zur alleinigen Bildung des Lactams **55**.



Schema 10: Rh-katalysierte enantioselektive [2+2+2]-Cycloaddition.

Die entwickelte Methodik wurde in der Totalsynthese von (+)-Lasubine II **61** angewandt. Eine Rh-katalysierte [2+2+2]-Cycloaddition lieferte das vinyloge Lactam in guter Ausbeute und exzellenter Enantioselektivität begleitet von variablen Mengen des entsprechenden Pyridons, was darauf hindeutet, dass das Alken als finale 2π -Komponente an der Cycloaddition teilnimmt.^[42] Diastereoselektive Hydrierung, Mitsunobu-Inversion und abschließende basische Hydrolyse vollenden die Totalsynthese.



Schema 11: Enantioselektive Totalsynthese von (+)-Lasubine II.

Übergangsmetallkomplexe von Pd, Ir, Cu, Ag, Rh, Ni und Pt mit monodentaten Phosphoramiditen wurden erfolgreich für eine Vielzahl enantioselektiver Transformationen eingesetzt. Nur ein sehr edles Übergangsmetall, dessen Bedeutung in den letzten Jahren stetig wuchs, kam noch kaum zur Anwendung: Gold. Dieses Metall sollte aufgrund der linearen Koordinationsgeometrie von Gold(I)-Komplexen, die Verwendung von monodentaten Liganden als Quelle der asymmetrischen Induktion bevorzugen.

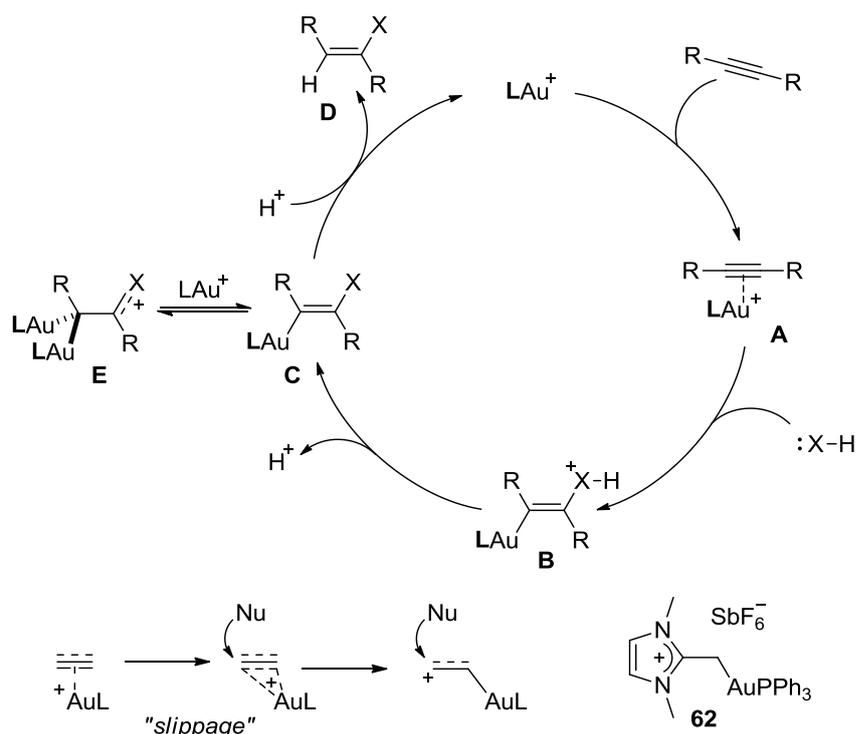
1.2 Homogene, enantioselektive Gold(I)-Katalyse

1.2.1 Allgemeine Aspekte

Die homogene Katalyse unter Verwendung von Gold ist derzeit ein viel bearbeitetes und hoch aktuelles Forschungsgebiet in der organischen Chemie. Gold-katalysierte Umsetzungen zeichnen sich oft durch milde Reaktionsbedingungen und kurze Reaktionszeiten bei geringen Katalysatorbeladungen aus. Die hohe Affinität zu π -Systemen und die daraus resultierenden Transformationen eröffnen den direkten Zugang zu komplexen, zum Teil polycyclischen Strukturen. Schutzgruppenmanipulationen werden fast überflüssig, da Goldsalze mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen kompatibel sind.^[43]

Die Aktivierung der in der Regel durch Phosphine oder *N*-heterocyclische Carbene stabilisierten neutralen Goldtemplate (LAuCl) erfolgt mit Hilfe von löslichen Silbersalzen (AgX). Dabei wird die katalytisch aktive Spezies (LAu⁺) generiert, die aufgrund ihrer Carbophilie geeignete π -Liganden (Substrat) koordiniert und für einen nukleophilen Angriff aktiviert (*Schema 12*). Ein protisches Nukleophil addiert *trans* an den π -Komplex **A** und führt zur Bildung des Alkenylgold-Intermediats **B**. Theoretische Rechnungen für verschiedene Modellkomplexe **A** zeigten, dass der Übergangszustand für den nukleophilen Angriff nicht einer η^2 -Struktur entspricht.^[44] Es wird angenommen, dass eine Verschiebung („*slippage*“) des Metall-Ligand-Fragments entlang der Achse des gebundenen Olefins bzw. Alkins zur Aktivierung beiträgt.^[45] Die Elektrophilie wird durch η^2 - η^1 -Deformierung erhöht, da die Verringerung der Symmetrie die Mischung der vormals orthogonalen Orbitale erlaubt und Ladungstransfer vom Nukleophil über den π -Liganden zum Metallzentrum ermöglicht.^[46] Ein experimenteller Nachweis gelang durch die Isolierung und Charakterisierung des Gold(I)-Komplexes **62**.^[47] Das Alkenylgoldintermediat **B** wird nach Eliminierung eines Protons gefolgt von Protodeaurierung in das Produkt **D** überführt und die katalytisch aktive Spezies regeneriert. Aufgrund der schnellen Protodeaurierung war die Isolierung von Verbindungen

des Typs **C** schwierig. Erst kürzlich gelang es den Arbeitsgruppen um Hashmi und Bertrand, Intermediate mit einem vicinalen Heteroatom-Substituenten (X) zu isolieren.^[48] In Anbetracht des gezeigten Mechanismus und der Isolobalität zwischen einem Proton und einem kationischen Goldfragment (LAu^+) kann spekuliert werden, ob der Katalysator selbst das Gold-Intermediat **C** abfängt und reversibel einen geminal diaurierten Komplex **E** formt. Die Stabilität und die relativ einfache Synthese von Komplexen des Typs **E** zeigen, dass der geminalen Diaurierung vielleicht eine größere Rolle zuteil wird, als bisher angenommen.^[49]

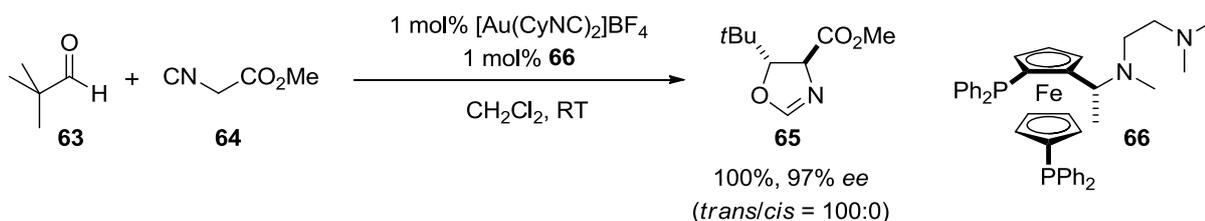


Schema 12: Aktivierung von Mehrfachbindungen.

Trotz der hervorragenden katalytischen Eigenschaften von Goldsalzen ist ihre Anwendung in enantioselektiven Transformationen auf wenige Beispiele beschränkt.^[50] Ein Grund dafür ist die Präferenz von Gold(I) zur Bildung von zweifach koordinierten, linearen Komplexen.^[51] In diesem Fall sind der chirale Ligand und das umzusetzende Substrat am weitesten von einander entfernt, was den Transfer der chiralen Information erschwert. Hinzu kommt die beeinträchtigte konformelle Präorganisation aufgrund der vielen Rotationsfreiheitsgrade um die Ligand-Gold-Achse. Erfolgreich angewendete Liganden in der enantioselektiven Gold(I)-Katalyse sind daher zumeist sterisch sehr anspruchsvoll, um die aus der Koordinationsgeometrie resultierenden Probleme zu adressieren.

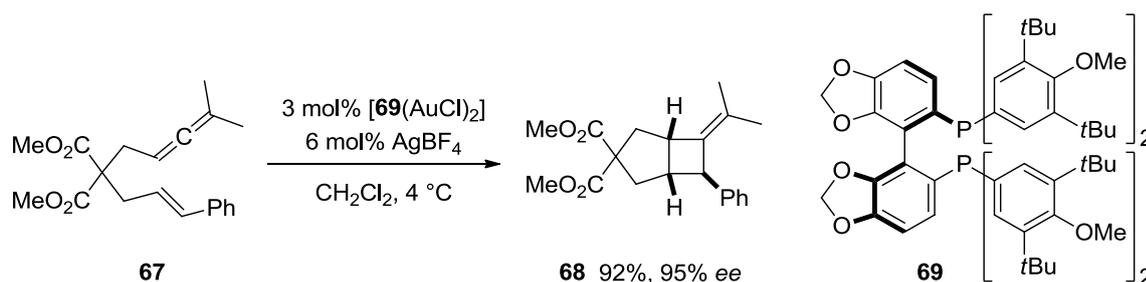
1.2.2 Bisphosphin-Liganden in der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse

Das erste Beispiel für eine enantio- und diastereoselektive homogene Gold(I)-Katalyse wurde bereits 1986 von Ito *et al.* veröffentlicht.^[52] Es wurde gezeigt, dass die Kombination aus $[\text{Au}(\text{cHexNC})_2]^+\text{BF}_4^-$ und dem chiralen Ferrocenylphosphinliganden **66** die enantioselective Aldolreaktion von Aldehyd **63** mit Isonitril **64** zum 4,5-disubstituierten Oxazolin **65** in Enantioselectivitäten bis zu 97% *ee* und mit einem hohem *trans/cis*-Verhältnis katalysiert.



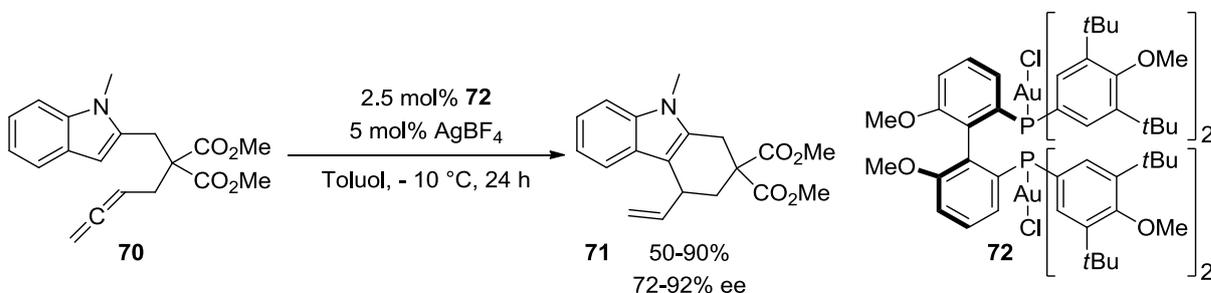
Schema 13: Gold(I)-katalysierte Aldolreaktion nach Ito *et al.*

Erstaunlicherweise folgten dieser wegweisenden Arbeit keine weiteren Anwendungen. Erst zu Beginn des 21. Jahrhunderts wurde das hohe Potenzial der homogenen Goldkatalyse für die organische Chemie zum stereoselektiven Aufbau von komplexen Strukturen wiederentdeckt. Im Jahr 2005 erweiterten Echavarren,^[53] Sánchez^[54] und Toste^[55] das Konzept der enantioselectiven Gold(I)-Katalyse durch Bis(Gold)-Komplexe. Die verwendeten klassischen Bisphosphine und im speziellen SEGPHOS **69** fanden vormals Anwendung als Chelatliganden in Ru^[56]- und Rh^[57]-katalysierten asymmetrischen Hydrierungen oder in Cu^[58]-katalysierten Hydrosilylierungen. Die lineare Koordinationgeometrie von Gold(I)-Komplexen resultierte in der Darstellung von zweikernigen Komplexen, die, wie am Beispiel der stereoselektiven [2+2]-Cycloaddition von Enallen **67** gezeigt,^[59] erfolgreich eingesetzt wurden. Unter Verwendung des zweikernigen Gold(I)-Komplexes von (*R*)-DTBM-SEGPHOS **69** wurde das entsprechende funktionalisierte Bicyclo[3.2.0]heptan **68** in sehr guter Enantioselectivität von 95% *ee* erhalten.



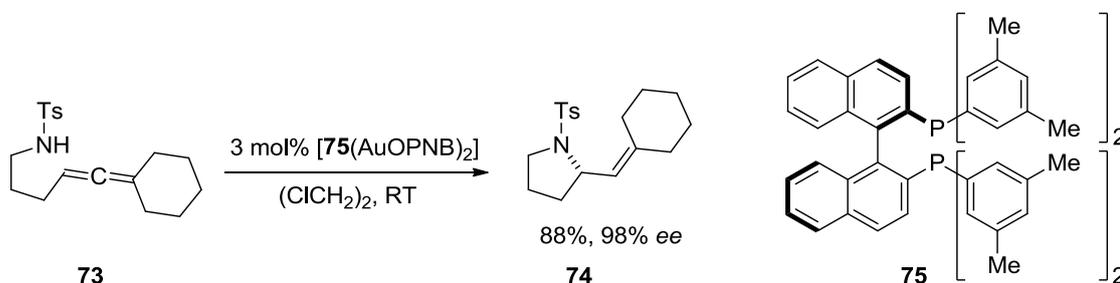
Schema 14: Enantioselective [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.

Die Gold-katalysierte intramolekulare Hydroarylierung von 2-(Allenyl)indolen wurde 2007 von Widenhoefer *et al.* berichtet. Die Reaktion von 2-(γ -Allenyl)indol **70** in Gegenwart von katalytischen Mengen an $[(\text{AuCl})_2((S)\text{-DTBM-MeOBIPHEP})]$ **72** und AgBF_4 führte zur Bildung des Tetrahydrocarbazols **71** in guter Ausbeute und guter Enantioselektivität.^[60]



Schema 15: Asymmetrische Gold(I)-katalysierte Hydroarylierung.

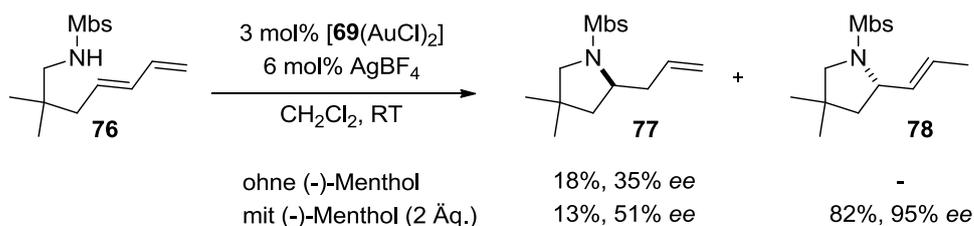
Die Hydroaminierung von γ -Allenylsulfonamiden erlaubt den schnellen Zugang zu α -chiralen Pyrrolidinen. Toste und Mitarbeiter berichteten die Verwendung von (*R*)-Xylyl-BINAP **75** in der Gold(I)-katalysierten Hydroaminierung von **73**.^[61] Das vinylsubstituierte Pyrrolidin konnte in guter Ausbeute und 98% Enantiomerenüberschuss isoliert werden. Genauere Untersuchungen zum Gold:Silber-Verhältnis und zur Natur des verwendeten Silbersalzes zeigten drastische Unterschiede. Die Verwendung von Silbertetrafluoroborat führte zu racemischem Produkt, wohingegen Silber-*para*-nitrobenzoat die Isolierung von **74** in hervorragender optischer Reinheit ermöglichte. Theoretische Rechnungen von Kang und Lee legen eine Gegenion dirigierte *syn*-Addition nahe, bei der das koordinierte Benzoat-Ion eines Goldzentrums eine Wasserstoffbrückenbindung zum *N*-H-Terminus des γ -Allenylsulfonamids ausbildet und das kationische Goldzentrum das Allen aktiviert.^[62]



Schema 16: Enantioselektive Hydroaminierung des Allens **73**.

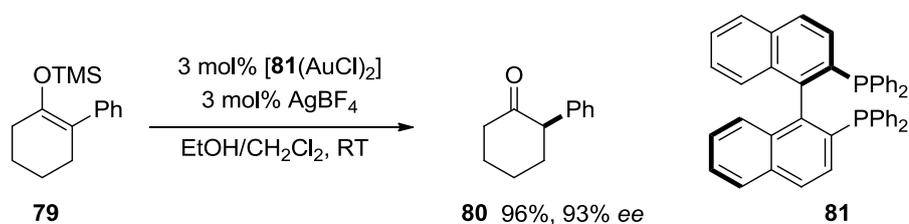
Dass auch Diene in der Hydroaminierung Anwendung finden können, demonstrierten Toste und Mitarbeiter eindrucksvoll.^[63] Durch Umsetzung von Diensulfonamid **76** unter

Bedingungen, die sich auch schon in der stereoselektiven [2+2]-Cycloaddition von Enallenen als effizient erwiesen hatten, konnte zuerst nur das allylsubstituierte Pyrrolidin **77** in 18% Ausbeute und 35% Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Es wurde postuliert, dass sich unter Anwendung von (-)-Menthol als Cokatalysator eine Brønstedt-saure Spezies bildet, die zur Protonierung des Diens beiträgt. Der Angriff des Nucleophils erfolgt stereoselektiv unter bevorzugter Bildung des regioisomeren Pyrrolderivats **78** in sehr guter Enantioselektivität.^[63]



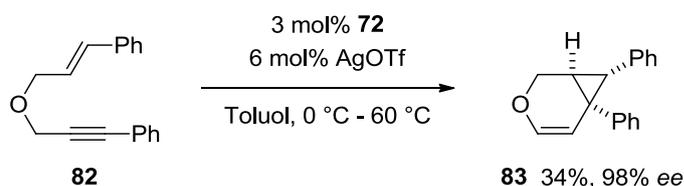
Schema 17: Enantioselective Hydroaminierung des Diens **76**.

Die erste enantioselective Gold(I)-katalysierte Protonierung von Silylenolethern **79** beruht konzeptionell auf der selben Methode.^[64] Die Isolierung der α -chiralen Carbonylverbindungen wie z.B. **80** gelang bei guter Substratbreite und konstant hohen Enantioselectivitäten. Diese Reaktion repräsentiert weiterhin die einzige erfolgreiche Anwendung eines Gold:Silber-Verhältnisses von 2:1 im Katalysatorsystem. Über die Struktur des mono-kationischen Katalysts kann deshalb nur spekuliert werden.^[64]



Schema 18: Enantioselective Gold(I)-katalysierte Protonierung des Silylenolethers **79**.

Michelet berichtete 2009 die enantioselective Cycloisomerisierung des *O*-verbrückten 1,6-Enins **82**. In Gegenwart des Gold(I)-Katalysators **72** wurden für die Bicyclo[4.1.0]heptene

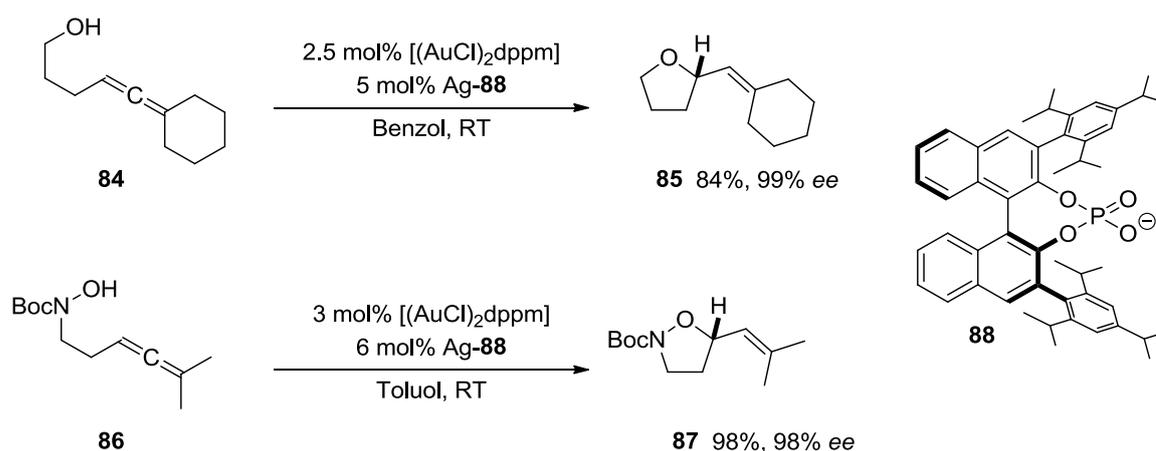


Schema 19: Enantioselective Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **82**.

des Typs **83** ausgezeichnete Enantioselektivitäten gemessen; die Ausbeuten blieben jedoch aufgrund der geringen Chemoselektivität des Katalysators in der Regel bescheiden.^[65] Die Autoren führen das auf eine Polymerisation bzw. Zersetzung des Startmaterials in Anwesenheit des carbophilen Katalysators zurück.^[66]

1.2.3 Asymmetrische Gegenion-dirigierte Katalyse (ACDC)

Die Induktion von Stereoselektivität durch ein chirales Kontaktionenpaar wurde 2007 erstmals von Toste *et al.* publiziert.^[67] Sie beschrieben die intramolekulare Hydroalkoxylierung von γ - und δ -Hydroxyallenlen des Typs **84** in Gegenwart von $[(\text{AuCl})_2(\text{dppm})]$ und dem enantiomerenreinen Silbersalz von **88**.^[67] Ein äquivalentes katalytisches System wurde auch in der Synthese von Boc-geschützten Isoxazolidinen wie z.B. **87** eingesetzt.^[68] Die erreichten Enantioselektivitäten waren in beiden Fällen exzellent.



Schema 20: Enantioselektive Hydroalkoxylierung mittels chiraler Gegenion-Strategie.

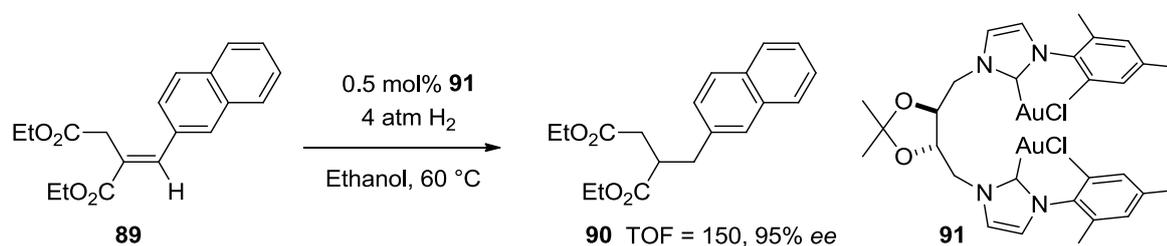
Die asymmetrische Gegenion-dirigierte Katalyse (ACDC), die ihren Ursprung in der Organokatalyse hat, wird in letzter Zeit immer populärer.^[69] So präsentierten kürzlich List und Mitarbeiter die Kombination eines achiralen Palladium-Katalysators mit der Säure des chiralen Trip-Anions **88**. In diesem Zusammenhang wurde sowohl die enantioselektive α -Allylierung von Aldehyden^[70] als auch eine asymmetrische Variante der Overman-Umlagerung beschrieben.^[71]

1.2.4 Carben-Liganden in der enantioselektiven Gold(I)-Katalyse

Im Vergleich zu den etablierten Phosphorliganden bieten die *N*-heterocyclischen Carbene (NHCs) einige Vorteile. Dabei spielt nicht nur die erhöhte Stabilität der Metall-Carben-Templates gegenüber Oxidation, Hydrolyse und thermischer Belastung eine Rolle, sondern

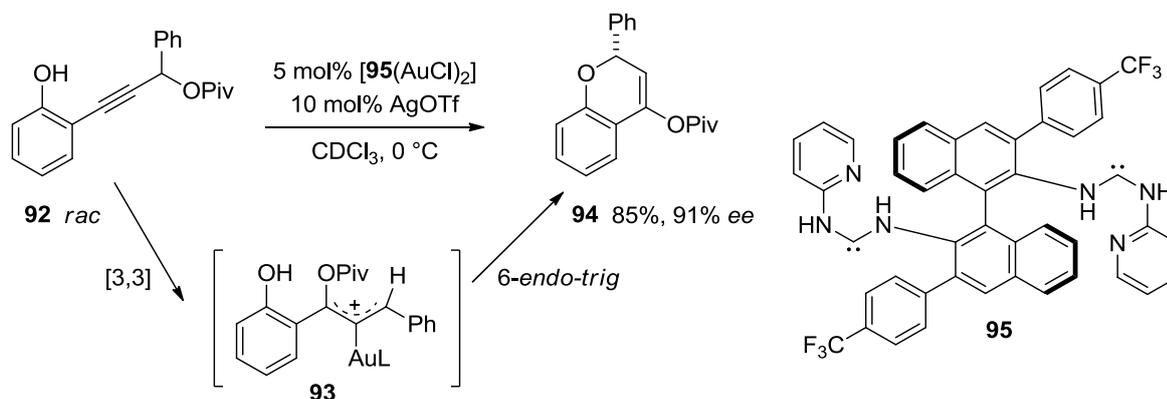
auch, dass das Liganden-Dissoziationsgleichgewicht infolge der starken σ -Donor-Fähigkeit von NHCs fast vollständig auf der Seite der Metall-Carben-Komplexe liegt.^[72]

Eine der ersten erfolgreichen, enantioselektiven, durch einen Gold(I)-Carben-Komplex katalysierten Reaktionen ist die von Corma, Iglesias und Sánchez vorgestellte Reduktion prochiraler Olefine des Typs **89**.^[73] Ihre Arbeiten beruhten auf dem Einsatz des von Weinsäure abgeleiteten Bisgold(I)carbens **91**. Die erreichten Enantioselektivitäten von bis zu 95% waren vergleichbar mit vorhergehenden Ergebnissen, die unter Verwendung von $[(\text{AuCl})_2((R,R)\text{-Duphos})]$ erhalten wurden.^[54] Als entscheidene Vorteile verweisen die Autoren auf die Stabilität des Biscarben-Komplexes **91** und den schnellen Zugang zu Strukturanaloga.



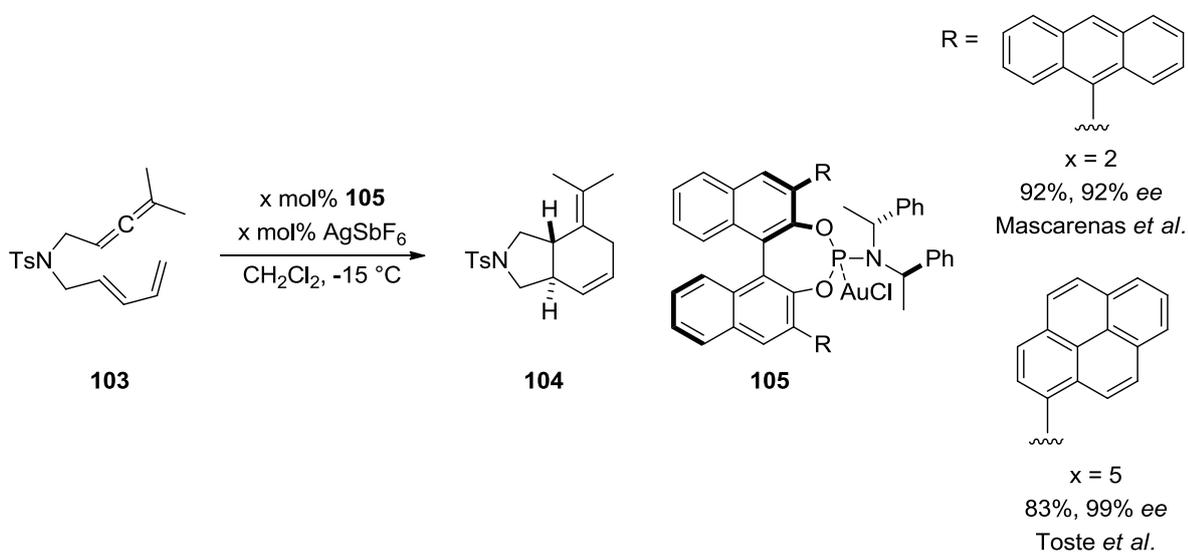
Schema 21: Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Hydrierung.

Während der erste Bericht über acyclische Diaminocarbone als Liganden durch Espinet noch durch geringe Enantioselektivitäten gekennzeichnet war,^[74] konnten Toste und Mitarbeiter deren erste erfolgreiche Anwendung demonstrieren.^[75] Der zweikernige Gold(I)-Komplex des von BINAM abgeleiteten Biscarbens **95** wies in Gegenwart von Silbertriflat eine sehr gute Stereoinduktion auf. In einem dynamisch-kinetischen Prozess wurden racemische, arylsubstituierte Propargylester wie z.B. **92** zur Reaktion gebracht. Formale [3,3]-sigmatrope Umlagerung des Ausgangsmaterial in Anwesenheit des aktiven Katalysators führte zur Bildung des Allylkations **93**, das durch abschließende 6-*endo-trig*-Cyclisierung in das Chromenderivat **94** in 91% *ee* und 85% isolierter Ausbeute überführt werden konnte.



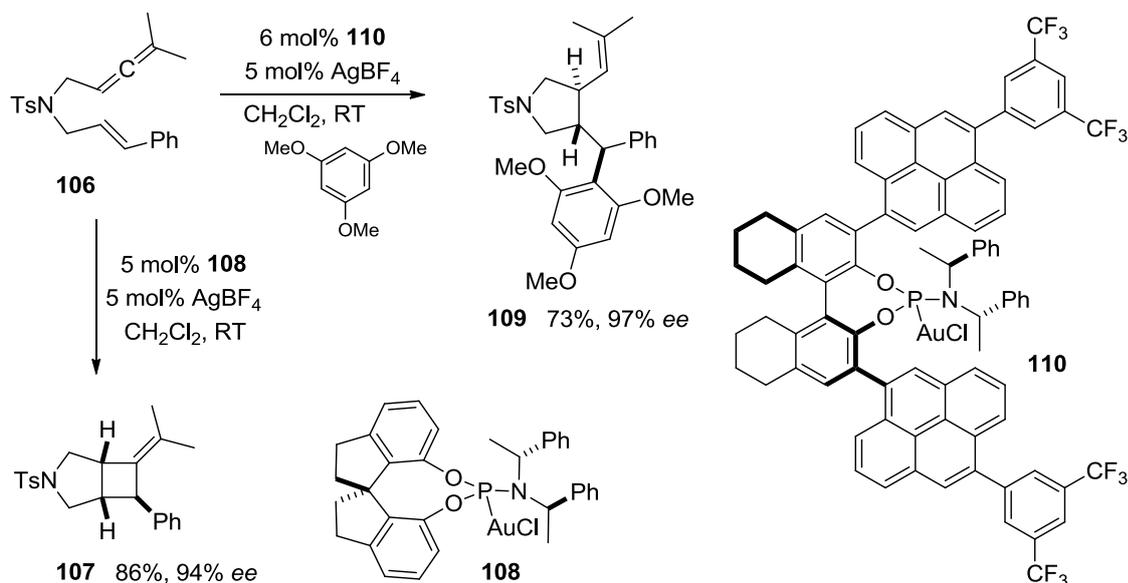
Schema 22: Dynamische, kinetische asymmetrische Umlagerung des Propargylesters **92**.

weiterhin, dass nur 2 mol% des Katalysators notwendig waren, um vollen Umsatz bei gleichbleibender asymmetrischer Induktion zu erhalten.



Schema 25: Asymmetrische [4+2]-Cycloaddition des Allendiens **103**.

Aufgrund der bescheidenen Ergebnisse, die 2007 in der [2+2]-Cycloaddition des *N*-Tosyl-enallens **106** erhalten wurden,^[59] und inspiriert durch die Ergebnisse von Fürstner *et al.*^[79] führten Toste und Mitarbeiter 2011 ein weiteres Ligandenscreening durch.^[80]



Schema 26: Enantioselektive Cyclisierungen des Enallens **106**.

Unter Verwendung von katalytischen Mengen an Silbertetrafluoroborat und Spirobiindan **108** war die Isolierung des Bicyclo[3.2.0]heptans **107** mit bis zu 94% *ee* möglich. Weitere

Untersuchungen führten zur Synthese des Komplexes **110**, der sich als Katalysator der Wahl zur Darstellung von 3,4-*trans*-disubstituierten Pyrrolidinen **109** ausgehend von Enallen **106** erwies.^[80]

Abschließend bleibt festzustellen, dass trotz der rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der enantioselektiven Gold(I)-Katalyse noch immer erhebliches Potenzial für die Entwicklung neuer leistungsfähiger Katalysatoren vorhanden ist, da die etablierten Katalysatorsysteme generell über ein zu kleines Substratspektrum bei gleichzeitig hohen Katalysatorbeladungen verfügen. Die verwendeten chiralen Liganden weisen darüber hinaus ein zum Teil sehr hohes Molekulargewicht auf und sind häufig nur durch eine komplizierte Synthese, die eine Racematspaltung beinhaltet, zugänglich.

2 Aufgabenstellung

Die lineare Koordinationsgeometrie von Gold(I)-Komplexen stellt besonders die Entwicklung von einzähnigen Liganden für die enantioselektive Gold(I)-Katalyse vor die Herausforderung der effektiven Übertragung der Stereoinformation vom Liganden zum Substrat.

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation sollten neue Phosphit- und Phosphoramidit-Liganden und deren einkernige Gold(I)-Komplexe synthetisiert werden, die sich sowohl durch eine konvergente Synthese, hohe Modularität als auch Stabilität auszeichnen (*Abbildung 3*).

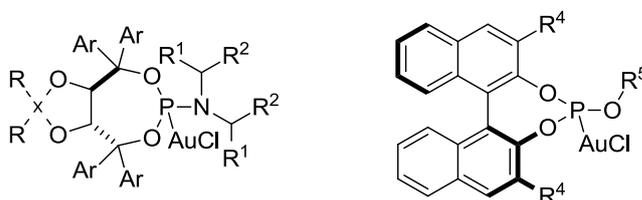


Abbildung 3: Geplante Katalysatorsysteme für die homogene, enantioselektive Gold(I)-Katalyse.

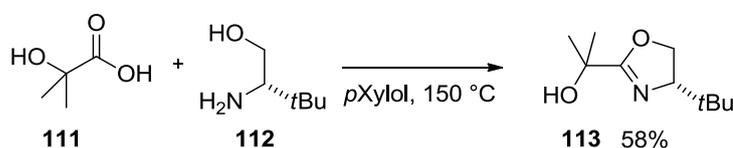
Desweiteren sollten sowohl ihre katalytischen Eigenschaften in bekannten Transformation wie Hydroaminierung, [2+2]-Cycloaddition, Hydroarylierung und Cycloisomerisierung von 1,5- und 1,6-Eninen evaluiert als auch strukturelle und mechanistische Erkenntnisse generiert werden. Eine weitere Aufgabe bestand in dem Design neuer Substrate und der Erweiterung des Substratspektrums hinsichtlich praktischer Anwendungen in der Natur- und Wirkstoff-synthese.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der chiralen einzähnigen Liganden

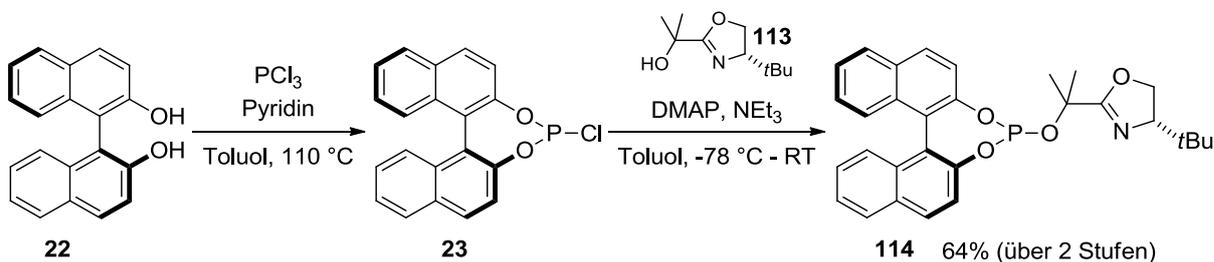
3.1.1 Darstellung BINOL-basierter Phosphite

Ausgangspunkt der Untersuchungen war die Synthese von Phosphitliganden, die sich sowohl in der Pd-katalysierten allylischen Alkylierung^[81] als auch in der Cu-katalysierten 1,4-Addition^[82] bereits als effektiv erwiesen hatten. Das chirale Oxazolidin **113** wurde durch Kondensation von Säure **111** mit *tert*-Leucinol **112** in akzeptabler Ausbeute erhalten.^[83]



Schema 27: Darstellung des chiralen Oxazolidins **113**.

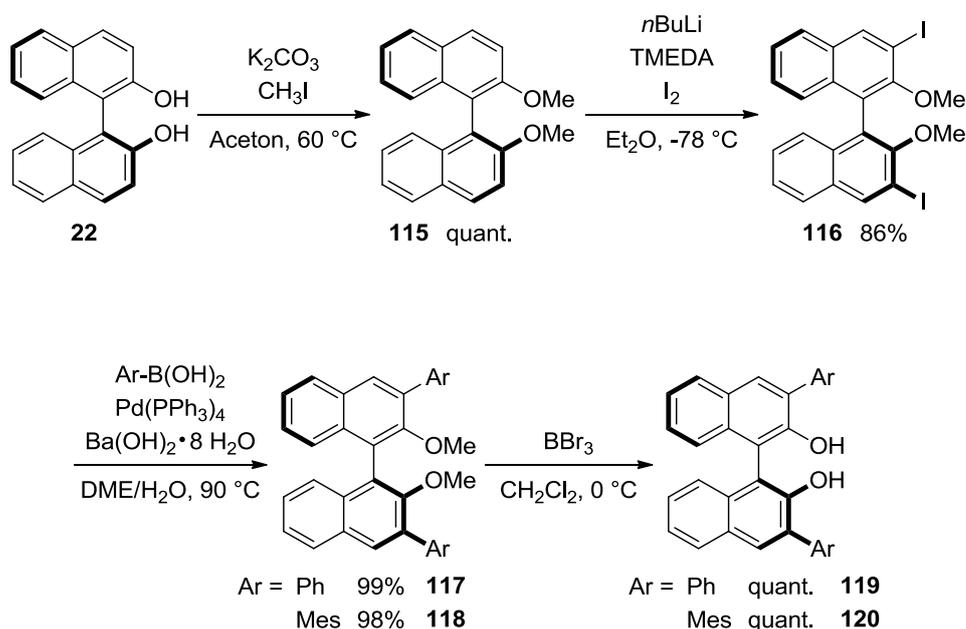
Die Umsetzung von (*S*)-BINOL **22** in Gegenwart von Pyridin und Phosphortrichlorid nach einem Protokoll von Pfaltz erlaubte nach Filtration unter Argon Atmosphäre die Isolierung des Chlorphosphits **23**.^[82b] Aufgrund der Empfindlichkeit des Chlorphosphits gegen Luft und Feuchtigkeit wurde dieses direkt mit dem Oxazolidin **113** umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes unter Verwendung von basischem Aluminiumoxid als stationäre Phase lieferte das Phosphit **114** in 64% Ausbeute über zwei Stufen (*Schema 28*).



Schema 28: Synthese des Phosphitliganden **114**.

Weiterführend sollten auch sterisch anspruchsvollere, in 3,3'-disubstituierte BINOL-abgeleitete Phosphit-Liganden synthetisiert werden. Dazu wurde (*S*)-BINOL **22** mit Methyljodid und Kaliumcarbonat zur Reaktion gebracht und der Dimethylether **115** in quantitativer Ausbeute erhalten.^[84] Die Metallierung in 3,3'-Position wurde nach einer modifizierten Prozedur von Schrock mit *n*-Butyllithium und Tetramethylethyldiamin

(TMEDA) realisiert.^[85] TMEDA dient dabei der Aktivierung von *n*BuLi durch Aufbrechen der *n*Butyllithium-Aggregate, sowie der Stabilisierung des dimetallierten Intermediats. Anschließend wurde das Lithiumorganyl bei -78 °C mit elementarem Iod abgefangen und das Diiodid **116** in 86% Ausbeute erhalten. Suzuki-Kreuzkupplung von **116** mit Phenyl- bzw. Mesitylboronsäure unter Standardbedingungen ergab die 3,3'-disubstituierten Dimethylether **117** und **118** in 99% bzw. 98% Ausbeute.^[86] Abschließende Entschützung mit Bortribromid lieferte die sterisch anspruchsvollen BINOL-Derivate **119** und **120** in quantitativer Form (Schema 29).



Schema 29: Darstellung der 3,3'-disubstituierten BINOL-Derivate.

Analog zur Darstellung von Phosphit **114** sollten auch die Liganden **121** und **122** synthetisiert werden.^[82b] Aufgrund ihrer Säure-Labilität stellte sich jedoch die Isolierung als problematisch heraus. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das Mesityl-substituierte

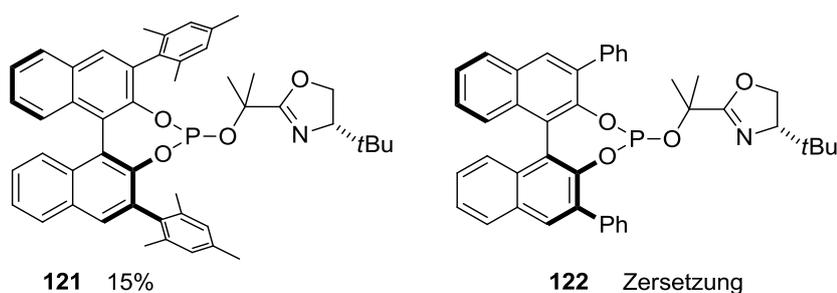


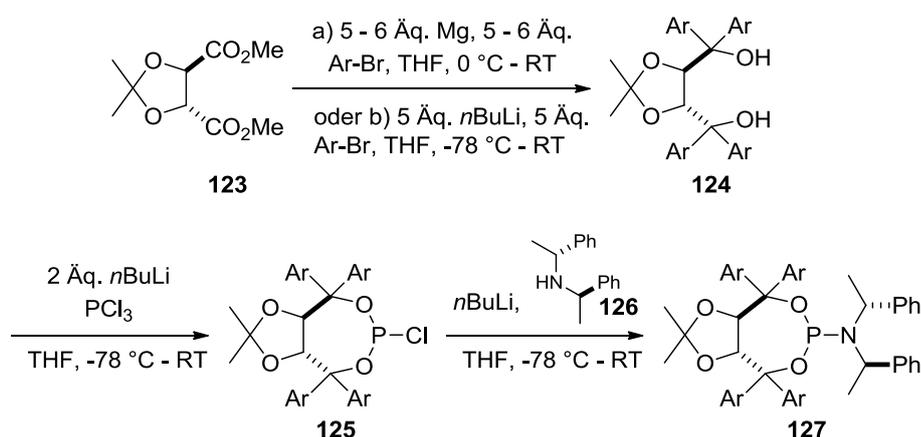
Abbildung 4: Phosphit-Liganden **121** und **122**.

BINOL-Derivat **120** quantitativ in das Chlorphosphit überführt wurde (^{31}P -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 173.2$ ppm). Die anschließende Umsetzung mit dem chiralen Oxazolidin **113** führte zur Bildung des gewünschten Liganden **121** als Gemisch mit zwei Nebenkomponenten. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes unter Verwendung verschiedenster stationärer Phasen (Silica, Al_2O_3 (neutral/basisch), Fluorisil) erlaubte die Abtrennung der Verunreinigungen unter erheblicher Reduzierung der Ausbeute. So konnte der Ligand **121** in nur 15% Ausbeute isoliert werden, wohingegen der Ligand **122** nicht von der Säule eluiert werden konnte.

3.1.2 Darstellung TADDOL-basierter Phosphite und Phosphoramidite

Parallel zu den BINOL-abgeleiteten Phosphiten sollten auch TADDOL-basierte Phosphite und Phosphoramidite synthetisiert werden. Der modulare Aufbau dieser Liganden ermöglicht den schnellen Zugang zu einer Bibliothek mit Variationen am Dioxolan, am Amin bzw. an den aromatischen Substituenten des TADDOL-Grundgerüsts (*Schema 30*).

Das Konzept zur Darstellung von Phosphoramidit-Liganden des Typs **127** ist in *Schema 30* illustriert. 2,3-*O*-Isopropyliden-weinsäuredimethylester **123** wurde entweder mit Aryllithium- oder mit Aryl-Grignard-Reagenzien zur Reaktion gebracht und die entsprechenden TADDOLe **124** in meist guten Ausbeuten isoliert.^{[34a][87]}



Schema 30: Repräsentative Synthese von TADDOL-abgeleiteten Phosphoramiditen.

Einer Vorschrift von Alexakis folgend, wurde das TADDOL **124** bei tiefer Temperatur dilithiiert und durch Zugabe von Phosphortrichlorid das Chlorphosphit **125** *in situ* generiert. Die Reaktion dieser Luft- und Feuchtigkeits-empfindlichen Verbindung mit dem Lithiumsalz des Simpkins-Amins **126** lieferte den gewünschten Phosphoramidit-Liganden des Typs **127**.^[88]

Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluss der Aryl-Substituenten am TADDOL-Grundgerüst untersucht werden sollte, wurden sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften variiert. Die TADDOLe mit elektronenreichen bzw. -armen Aryl-Substituenten wurden in moderaten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt (**128-133**). Ein Vergleich zwischen den beiden Methoden zur Synthese der C_2 -symmetrischen TADDOLe kann anhand von **130** und **131** gezogen werden. Der Einsatz von *in situ* hergestellten *para*-Ethoxyphenylmagnesiumbromid führte zur selektiven Produktbildung und zur Isolierung des bisher unbekanntes TADDOLs **131** in 97% Ausbeute. Die Verwendung von lithiiertem *para*-Bromanisol hingegen lieferte das gewünschte TADDOL **130** in nur 51%, da aufgrund der erhöhten Basizität des Lithiumorganyls Eliminierungsprodukte beobachtet wurden. Die entsprechenden Liganden des Typs **127** konnten durch Umsetzung der TADDOLe in 18-98% Ausbeute erhalten werden. Lediglich das vom Dimethylanilin-Derivat **132** abgeleitete Phosphoramidit konnte nicht synthetisiert werden, da bei Zugabe von Phosphortrichlorid zur dilithiierten Spezies spontane Eliminierung zum Dien auftrat.

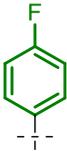
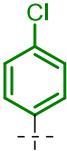
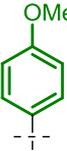
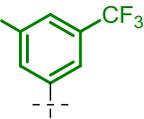
Ar =						
TADDOL (124)	92% 128	67% 129	51% 130	97% 131	87% 132	95% 133
Ligand (127)	18% 134	60% 135	39% 136	77% 137	-	98% 138

Abbildung 5: Variation der elektronischen Eigenschaften der Arylsubstituenten.

Die Variation des sterischen Einflusses wurde in der Synthese der TADDOLe **140-144** verwirklicht, die in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten wurden. Das TADDOL-

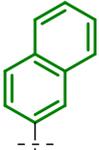
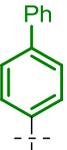
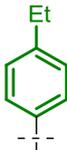
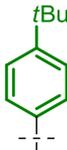
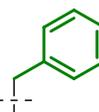
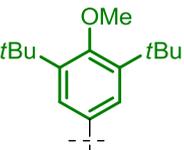
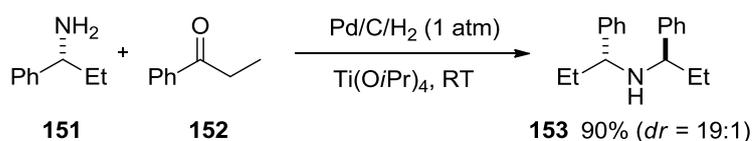
Ar =						
TADDOL (124)	kommerziell 139	99% 140	95% 141	96% 142	94% 143	80% 144
Ligand (127)	57% 145	68% 146	84% 147	73% 148	89% 149	76% 150

Abbildung 6: Variation der sterischen Eigenschaften der Arylsubstituenten.

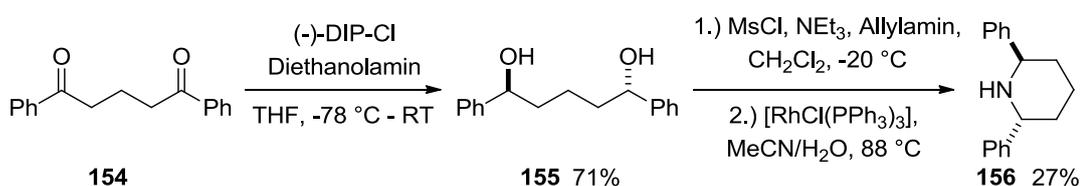
Derivat **143** mit Benzyl-Substituenten konnte mit einer signifikanten Steigerung der Ausbeute von 13%^[89] auf 94% isoliert werden. Der Unterschied zur Literaturvorschrift von Seebach *et al.*^[89] lag lediglich in der Verwendung von Benzylmagnesiumchlorid anstatt des entsprechenden Bromids. Das 2-Naphthyl-substituierte Derivat musste nicht synthetisiert werden, da es kommerziell unter dem Handelsnamen DINOL erhältlich ist. Die Phosphoramidit-Liganden **145-150** wurden analog zur in *Schema 30* gezeigten Synthesestrategie in 57-89% Ausbeute dargestellt.

Eine weitere Möglichkeit zur Diversifizierung ist die Modifikation des verwendeten chiralen C₂-symmetrischen Amins. (*R,R*)-Bis-(1-phenylpropyl)amin **153** wurde durch reduktive Aminierung ausgehend vom primären Amin **151** und Phenylethylketon **152** in sehr guter Ausbeute und einem Diastereomerenverhältnis von 19:1 erhalten.^[90] Da die Diastereomerenreinheit für die spätere Ligandensynthese zwingend notwendig ist und die Umkristallisation des Hydrochloridsalzes von **153** versagte, wurden die Diastereomere mittels präparativer Gaschromatographie getrennt.



Schema 31: Synthese des chiralen Amins **153**.

Das chirale 2,6-disubstituierte Piperidin **156** war durch eine dreistufige Synthesesequenz zugänglich.^[91] Enantioselektive Reduktion von 1,3-Dibenzoylpropan **154** mit (-)-DIP-Cl bei tiefer Temperatur ergab das (*S,S*)-konfigurierte Diol **155** in enantio- und diastereomerenreiner Form in 71% Ausbeute. Das Diol **155** wurde *in situ* in das Dimesylat überführt, welches mit Allylamin unter Inversion der Konfiguration an beiden Stereozentren zur Reaktion gebracht wurde. Abschließende Rh-katalysierte Isomerisierung/Hydrolyse unter Verwendung von Wilkinson-Katalysator setzte das chirale sekundäre Amin **156** frei (27% über zwei Stufen). Die geringe Ausbeute, die ebenfalls bei der Synthese von *ent*-**156** erhalten wurde, kann durch unvollständige Mesylierung bzw. Cyclisierung erklärt werden.



Schema 32: Darstellung des chiralen Piperidins **156**.

Die Umsetzung der chiralen C_2 -symmetrischen Amine in der etablierten Ligandensynthese führte zu den Phosphoramiditen **157-161**. Im Vergleich zu Alexakis, der die Synthese von **157** mit 14% Ausbeute beschrieb,^[88] wurde diese reproduzierbar auf 71% verbessert, indem nur stöchiometrische Mengen an $n\text{BuLi}$, Phosphortrichlorid bzw. des chiralen Amins verwendet wurden. Um den Einfluss der Chiralitätszentren am Amin zu eruieren, wurde desweiteren Pyrrolidin zum Liganden **162** umgesetzt. Das schon bei den BINOL-abgeleiteten Phosphiten eingesetzte Oxazolidin **113** schloss die Modifikationen des Restes (R) im Ligandensystem ab (Abbildung 7) und lieferte den Phosphit-Liganden **163**. Das TADDOL-basierte Phosphit **163** zeichnet sich im Vergleich zu den Phosphiten **121** und **122** durch erheblich gesteigerte Stabilität aus und konnte, wie alle anderen Phosphoramidite, nach Chromatographie an mit Triethylamin desaktivierten Kieselgel in 69% Ausbeute erhalten werden.

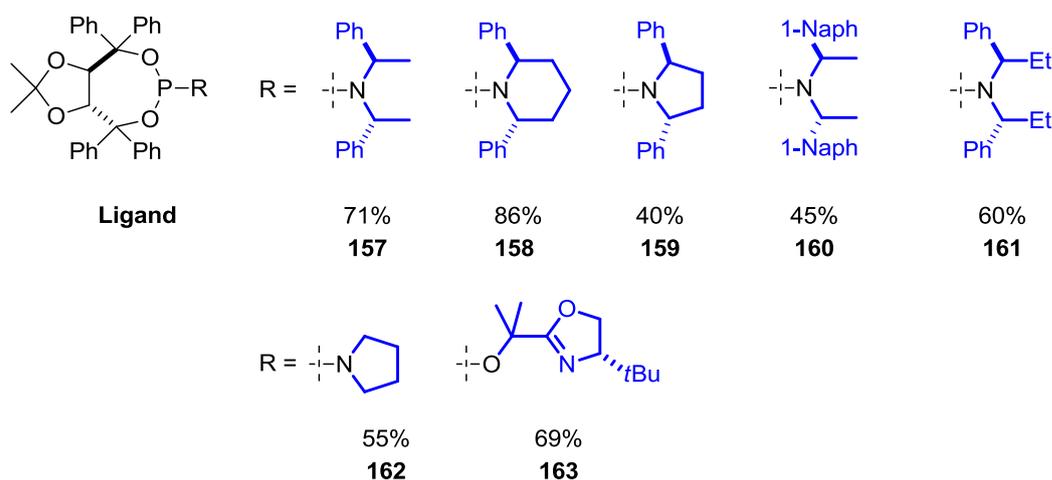
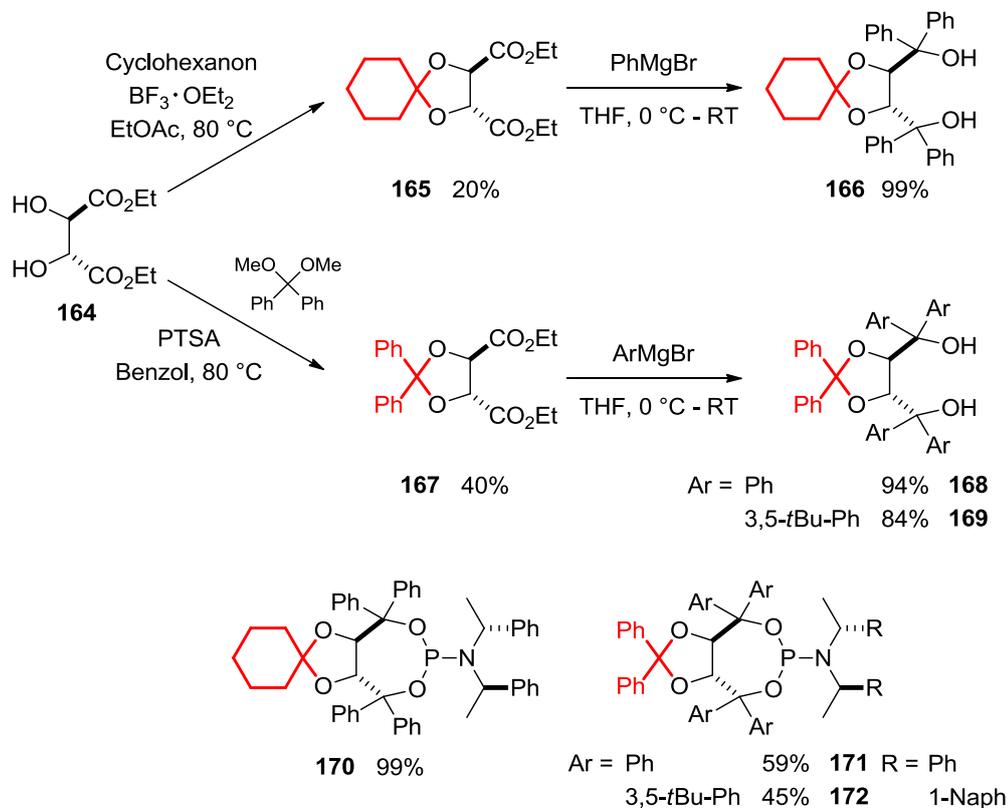


Abbildung 7: Darstellung von Phosphoramidit- und Phosphit-Liganden.

Abschließend wurden die Substituenten am Dioxolan variiert. Ausgehend von Weinsäure-diethylester **164** wurde nach einem Protokoll von Porco das Spiro[4.5]decan **165** isoliert.^[92] Die schlechte Ausbeute von 20% wurde nicht optimiert, da die anschließende Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid das TADDOL **166** in 99% Ausbeute und ausreichender Menge lieferte. Die Ketalisierung von **164** mit Benzophenondimethylacetal in Gegenwart von katalytischen Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure ergab nach Umkristallisation das Diphenyldioxolan **167** in 40% Ausbeute.^[93] Die entsprechenden TADDOLe **168** und **169** wurden nach Grignard-Addition in 94% bzw. 84% Ausbeute erhalten. Die Ligandensynthese gemäß *Schema 30* erlaubte den Zugang zum Dioxaspiro[4.5]decan **170** in exzellenter Ausbeute. Die TADDOLe **168** und **169** wurden unter identischen Reaktionsbedingungen

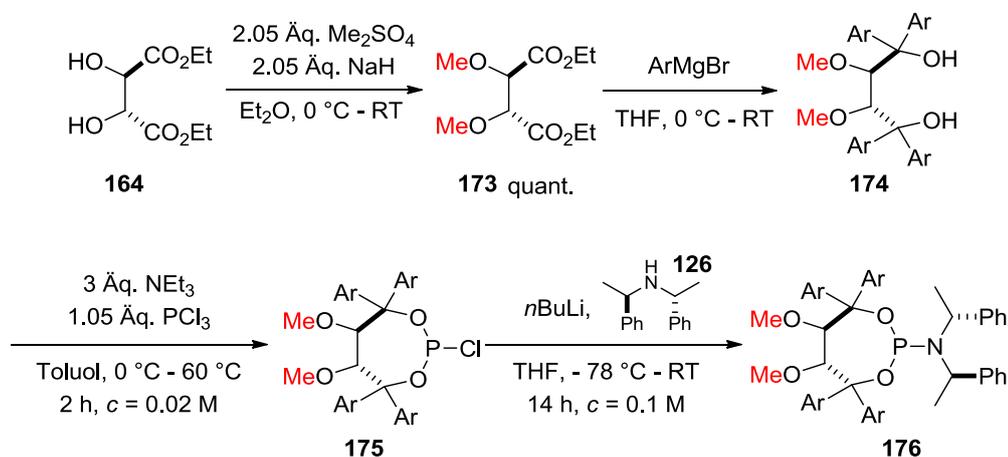
umgesetzt und die Phosphoramidite **171** und **172** in moderaten Ausbeuten gewonnen (Schema 33).



Schema 33: Variation des Dioxolans.

3.1.3 Darstellung acyclischer TADDOL-ähnlicher Liganden

Eine weitere Modifikation des Ligandensystems ist durch formalen Austausch des Dioxolans durch ein Dimethylether-Motiv möglich. Dazu wurde Weinsäurediethylester **164** mit



Schema 34: Repräsentative Synthese acyclischer Liganden des Typs **176**.

Natriumhydrid und Dimethylsulfat zur Reaktion gebracht. Der Dimethylether **173** konnte nach basischer Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute isoliert werden. Die Überführung in die Diole des Typs **174** war unproblematisch, sodass die TADDOL-ähnlichen Derivate **177-180** in 54-90% Ausbeute synthetisiert wurden (*Abbildung 8*). Die Darstellung der Phosphoramidit-Liganden gemäß der etablierten Synthesestrategie (*Schema 30*) führte anfangs zu keiner Produktbildung. Die kristallographischen Daten des Diols **177** zeigen zwei starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methylethern und den freien tertiären Hydroxygruppen.^[94] Unter der Annahme, dass diese Wechselwirkungen auch in Lösung bestehen, müßte bei der Umsetzung mit Phosphortrichlorid nach erfolgter Monosubstitution die zweite Hydroxyfunktion erst durch Rotation in räumliche Nähe gebracht werden. Daher wurden die Diole des Typs **174** bei 0 °C in Toluol mit Triethylamin und Phosphortrichlorid in Gegenwart von 4 Å Molsieb zur Reaktion gebracht und anschließend die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt. Im Anschluss wurde unter Argon Atmosphäre filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Um intermolekulare Reaktionen zwischen den monosubstituierten Dichlorophosphiten zu vermeiden, wurde die Umsetzung bei hoher Verdünnung durchgeführt. Das feuchtigkeitsempfindliche Chlorophosphit **175** wurde anschließend in THF aufgenommen und mit dem Lithiumsalz des Simpkins-Amin **126** zur Reaktion gebracht. Dieser Reaktionsführung folgend konnten die Phosphoramidit-Liganden **181-183** in sehr guten Ausbeuten (63-89%) gewonnen werden (*Abbildung 8*). Lediglich die Synthese des von **179** abgeleiteten Phosphoramidits misslang, da bei Erhöhung der Temperatur Eliminierungsprozesse zu beobachten waren.

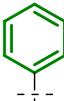
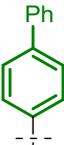
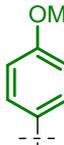
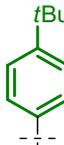
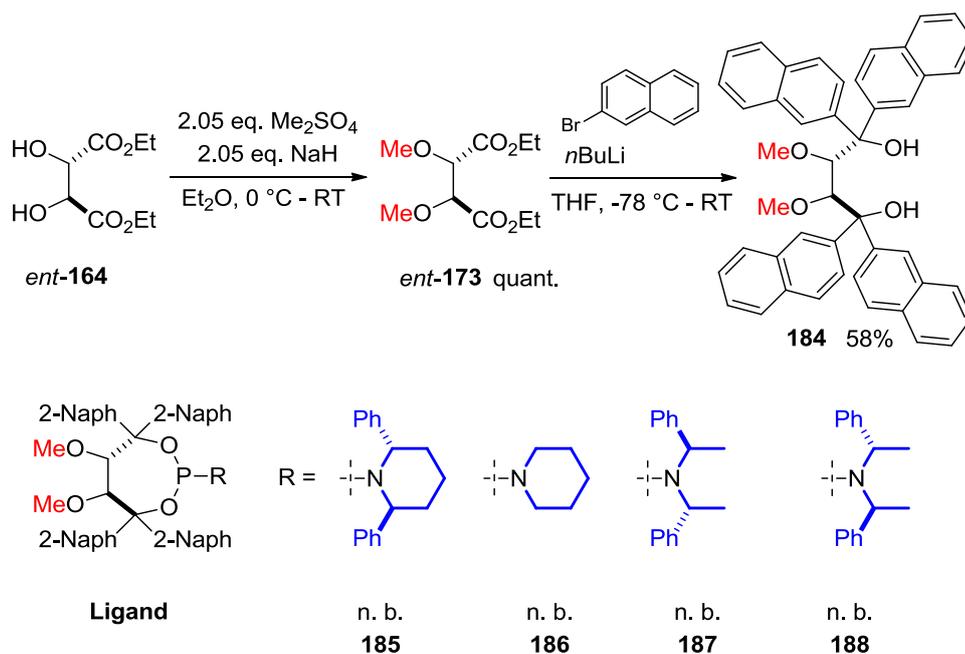
Ar =				
Diol	57%	54%	90%	67%
(174)	177	178	179	180
Ligand	89%	63%	-	67%
(176)	181	182		183

Abbildung 8: Ergebnisse der Synthese TADDOL-ähnlicher Diole und deren Phosphoramidite.

Die Synthese des enantiomeren 2-Naphthyl-substituierten Diols **184** erfolgte ausgehend von Dimethylether *ent-173* (*Schema 35*). Führt die Umsetzung von 2-Naphthylmagnesiumbromid mit 2,3-*O*-Isopropyliden-weinsäuredimethylester **123** noch zur Isolierung des gewünschten TADDOLs (DINOL),^[87a] versagte die Methode im Fall des Dimethylethers

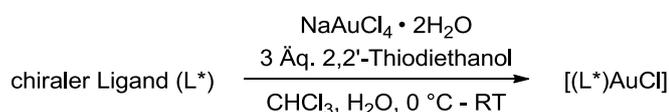
ent-**173** vollständig. Die Lithiierung von 2-Bromnaphthalin bei tiefer Temperatur und anschließende langsame Zugabe des Diesters lieferte hingegen das Diol **184** in 58% Ausbeute. Die entsprechenden Phosphoramidit-Liganden **185-188** konnten analog zur Synthese von **176** gewonnen werden, erwiesen sich aber als extrem instabil unter den chromatographischen Bedingungen. Aus diesem Grund wurden die Rohprodukte für die Darstellung der einkernigen Gold(I)-Komplexe eingesetzt (siehe Kapitel 3.2).



Schema 35: Synthese von 2-Naphthyl-substituierten Phosphoramidit-Liganden.

3.2 Synthese der chiralen, einkernigen Gold(I)-Komplexe des Typs $[(L^*)\text{AuCl}]$

Die Darstellung der einkernigen Gold(I)-Komplexe des Typs $[(L^*)\text{AuCl}]$ erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von Sandeank.^[95] Dazu wurde eine Lösung von Natriumtetrachlorauratdihydrat in Wasser mit drei Äquivalenten 2,2'-Thiodiethanol versetzt und auf diese Weise *in situ* AuCl generiert. Anschließende Zugabe des chiralen Liganden als Lösung in Chloroform führte zur Bildung der einkernigen Gold(I)-Komplexe in zumeist exzellenten Ausbeuten (Schema 36).



Schema 36: Synthese der einkernigen Gold(I)-Komplexe.

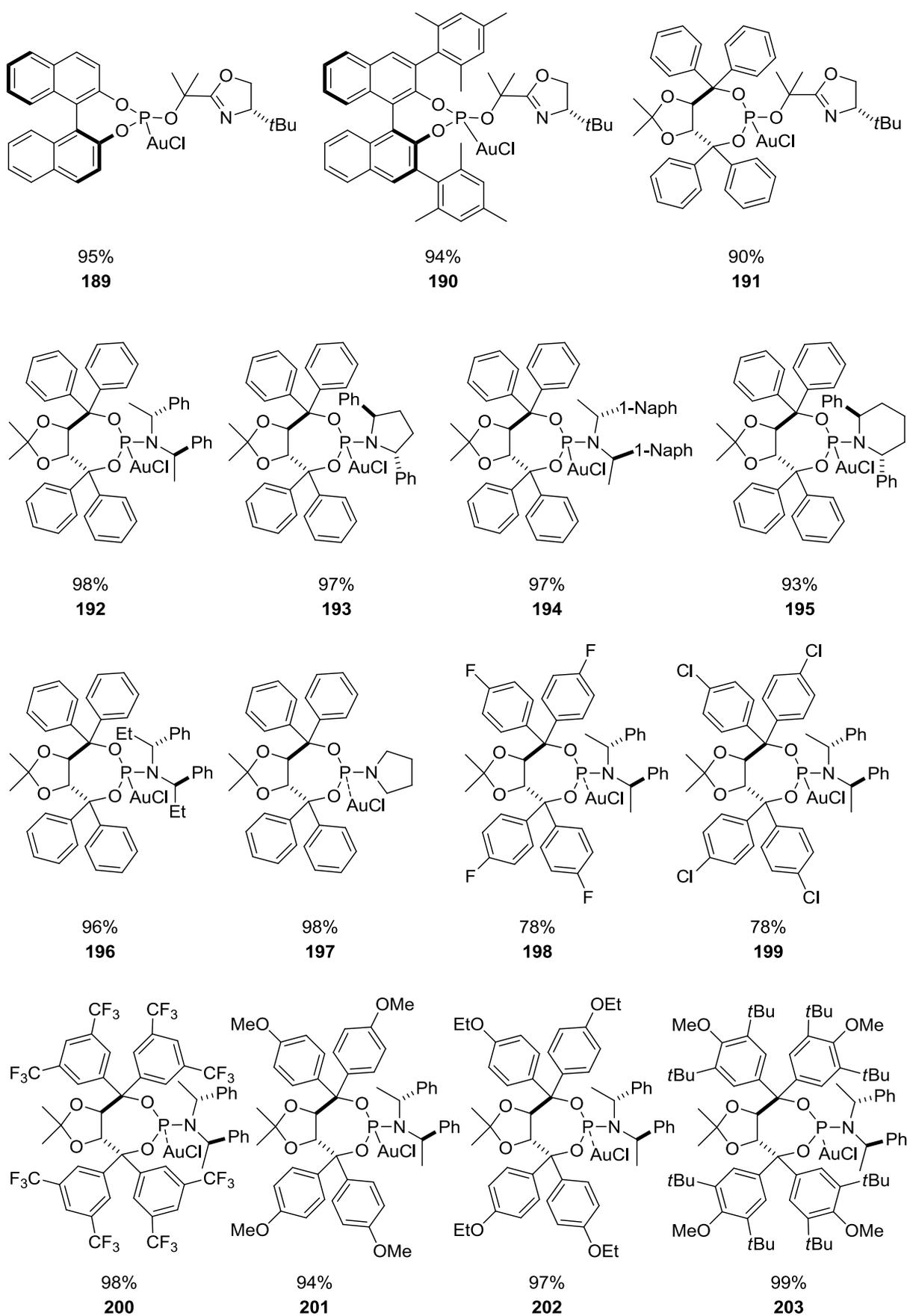


Abbildung 9: Chirale einkernige Gold(I)-Komplexe.

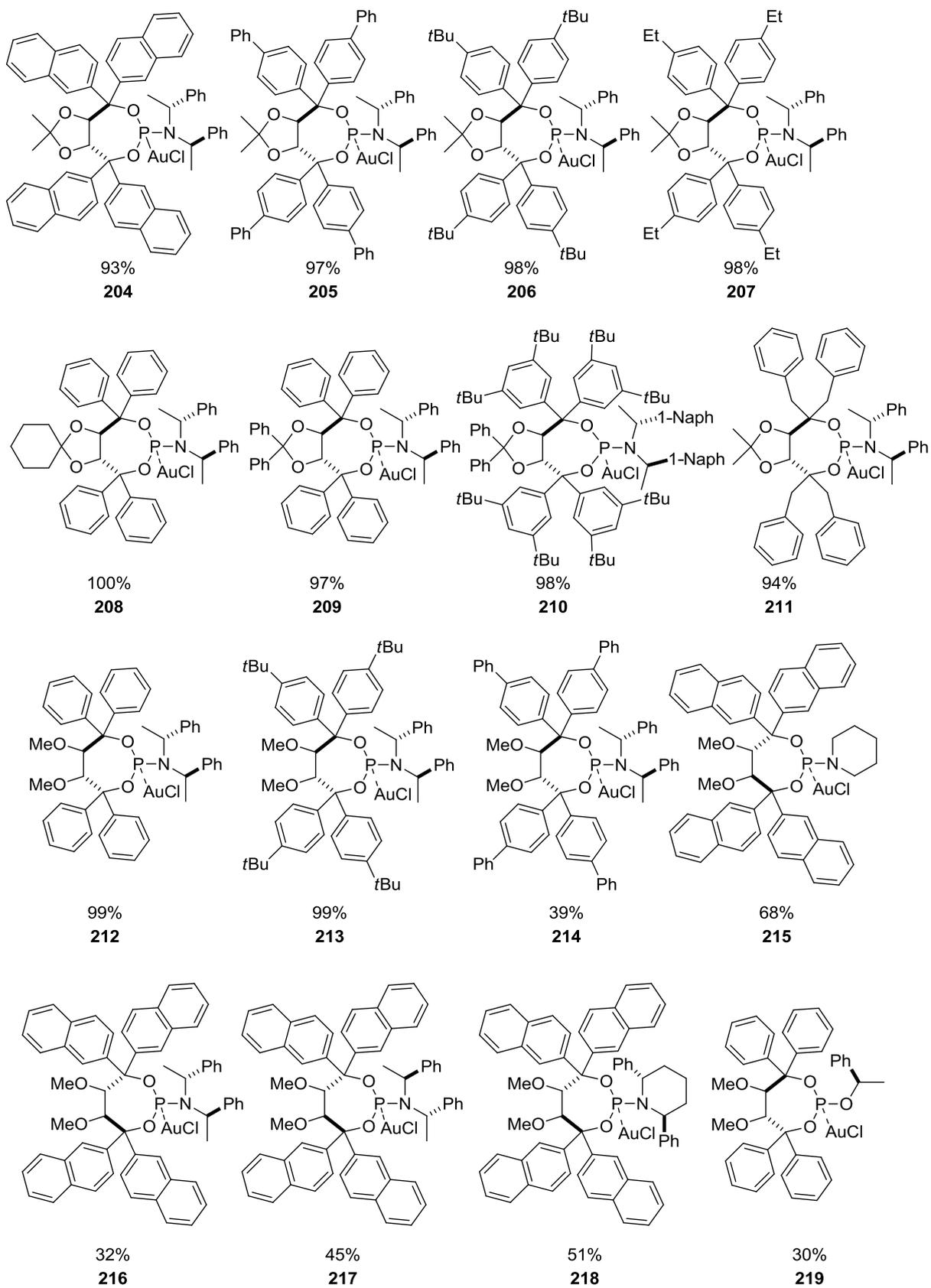


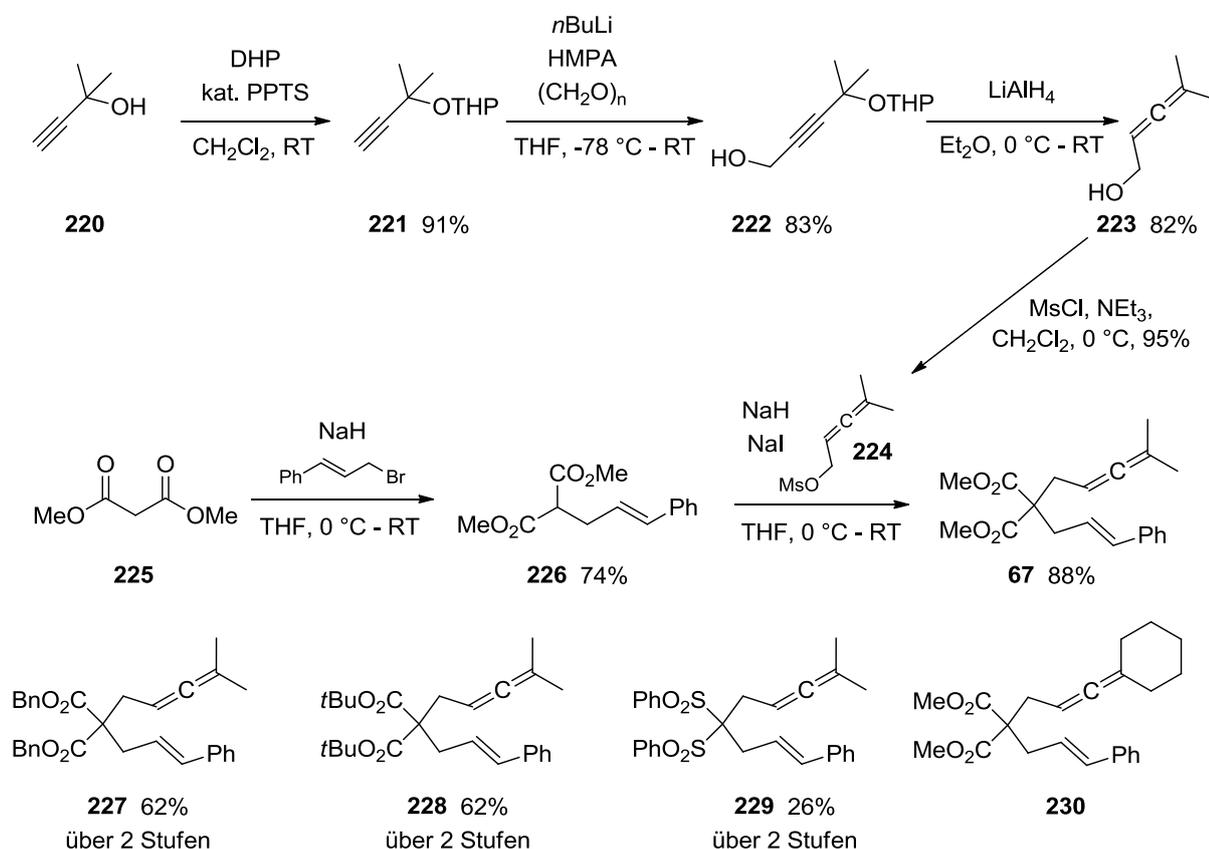
Abbildung 10: Chirale einkernige Gold(I)-Komplexe.

Die erhaltenen Gold(I)-Komplexe zeichnen sich durch eine hohe Stabilität gegenüber Luft und thermischen Einflüssen aus und wurden bei ungenügender Reinheit des Rohproduktes durch Chromatographie an Kieselgel in analytisch reiner Form erhalten. Dieser Vorteil wurde bei der Synthese der Gold(I)-Komplexe **215-219** ausgenutzt, da die entsprechenden Liganden nicht in Substanz isoliert werden konnten (*siehe Kapitel 3.1.3*). Die vielfältige Anwendbarkeit in Kombination mit der einfachen Handhabung der chiralen Gold(I)-Komplexe wurde im Folgenden in repräsentativen Gold(I)-katalysierten Transformationen demonstriert.

3.3 Enantioselektive Gold(I)-katalysierte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition

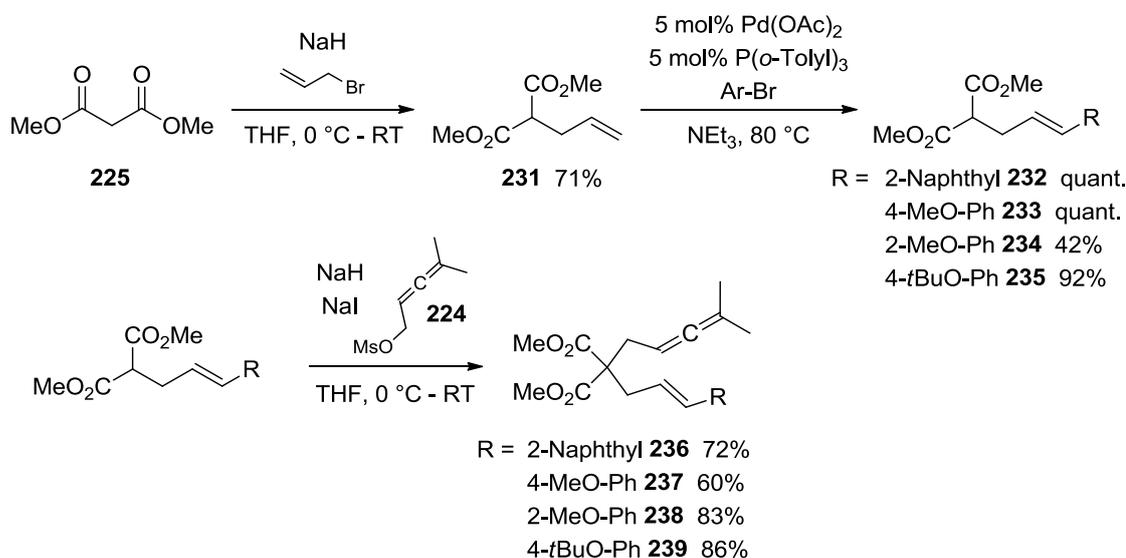
3.3.1 Synthese der Startmaterialien zur [2+2]-Cycloaddition von Enallenen

Zur Evaluierung der katalytischen Eigenschaften der neuen einkernigen chiralen Gold(I)-Komplexe wurde zunächst der Fokus auf die intramolekulare [2+2]-Cycloaddition von Enallenen gelegt.^[59] Enallene des Typs **67** wurden ausgehend von einer methylenaktivierten Verbindung wie Malonsäuredimethylester **225** dargestellt. Für den Aufbau der Allensubstruktur wurde in einem ersten Schritt Propinol **220** mit Dihydropyran zum



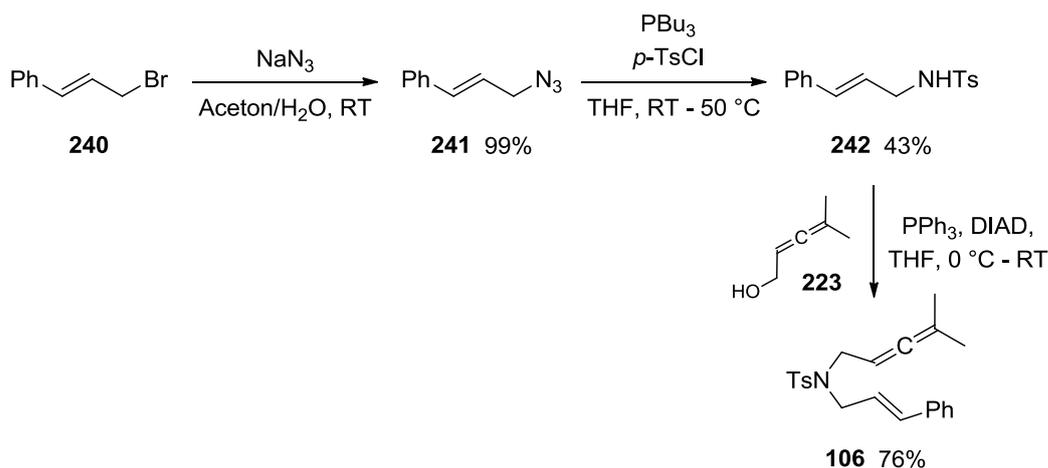
Schema 37: Darstellung von Enallenen durch doppelte Alkylierung.

Acetal **221** umgesetzt und dieses anschließend mit *n*-Butyllithium und Formaldehyd in das Inol **222** überführt.^{[96][97]} S_N2'-Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergab den α -Allenylalkohol **223**,^[98] der unter Verwendung von Methansulfonsäurechlorid das entsprechende Mesylat **224** in einer Gesamtausbeute von 59% über 4 Stufen lieferte.^[99] Nach Deprotonierung von Malonat **225** mit Natriumhydrid und Zugabe von Cinnamylbromid wurde das monoalkylierte Malonat **226** gewonnen. Dessen abschließende Umsetzung mit Mesylat **224** in Gegenwart von Natriumhydrid und Natriumiodid führte zur Isolierung des Enallens **67** in 65% Ausbeute über zwei Stufen.^[59] In analoger Weise wurden weiterhin Enallene **227-229** dargestellt. Die Synthese von **230** war nicht notwendig, da die Verbindung im Arbeitskreis in ausreichender Menge vorhanden war. Eine zweite Strategie zur Darstellung von Enallenen, die sich durch die Substitution am Olefin von den Verbindungen **67** und **227-230** unterscheiden, beginnt mit der Allylierung von Dimethylmalonat **225**. Palladium-katalysierte Heck-Reaktion unter Verwendung unterschiedlicher Arylbromide ergab die Styrol-Derivate **232-235** in moderaten bis exzellenten Ausbeuten.^[100] Abschließend wurde mit Mesylat **224** alkyliert und die Enallene **236-239** in guten Ausbeuten erhalten (Schema 38).



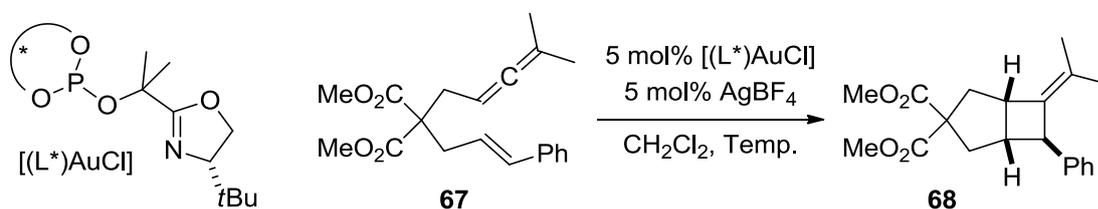
Schema 38: Darstellung von elektronreichen Enallenen.

Das *N*-Tosyl-verbrückte Enallen **106** wurde ausgehend von Cinnamylbromid **240** hergestellt. Substitution mit Natriumazid ergab die Verbindung **241**.^[101] Die weitere Umsetzung mit Tributylphosphan führte *in situ* zur Bildung eines nukleophilen Iminiumylids, das mit Tosylchlorid abgefangen wurde.^[102] Abschließende Alkylierung des geschützten Amins **242** mit Allenol **223** unter Mitsunobu-Bedingungen lieferte das Enallen **106** in einer Gesamtausbeute von 32% über drei Stufen (Schema 39).^[103]

Schema 39: Darstellung des *N*-Tosyl-verbrückten Enallens **106**.

3.3.2 Enantioselektive [2+2]-Cycloaddition von Enallenen

Die Untersuchungen zur enantioselektiven Gold(I)-katalysierten [2+2]-Cycloaddition begannen mit der Umsetzung des Enallens **67** zum Bicyclo[3.2.0]heptan **68** unter Verwendung der einzähligen Phosphit-Liganden. Dazu wurden zu Beginn Bedingungen gewählt, die sich schon bei Toste und Mitarbeitern als erfolgreich erwiesen hatten.^[59] Der BINOL-abgeleitete Gold(I)-Komplex **189** lieferte nach Ionisierung mit Silbertetrafluoroborat das gewünschte Cycloaddukt **68** in einem Enantiomerenüberschuss von 48%. Die ausgezeichnete Reaktivität des kationischen Komplexes und die selektive Produktbildung erlaubten weiterhin die Durchführung der Reaktion bei 0 °C, wodurch die erzielte Enantioselektivität auf 71% ge-

Tabelle 1: Enantioselektive Gold(I)-katalysierte [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67** unter Verwendung der Phosphit-Liganden **189-191**.

Eintrag	[(L*)AuCl]	Temp. (°C)	Umsatz (%)	ee (%) ^[a]
1	189	23	>99	-48
2	189	0	>99 (95) ^[b]	-71
3	190	0	>95	-51
4	191	23	>99	43

^[a] (-) impliziert, dass das Enantiomer von **68** angereichert wurde. ^[b] Isolierte Ausbeute

steigert werden konnte. Die Kristallstruktur des Gold(I)-Komplexes **189** zeigt, dass durch das axial-chirale BINOL-Rückgrat ein Halbraum effektiv abgeschirmt wird. Das chirale Oxazolidin trägt hingegen kaum zur Abschirmung des Gold-Zentrums bei. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass nach Ionisierung das freie Elektronenpaar am Stickstoff zur Stabilisierung der positiven Ladung am Gold beiträgt und so das *tert*-Butyl-substituierte Oxazolidin in räumliche Nähe zum reaktiven Zentrum gebracht wird.^[104]

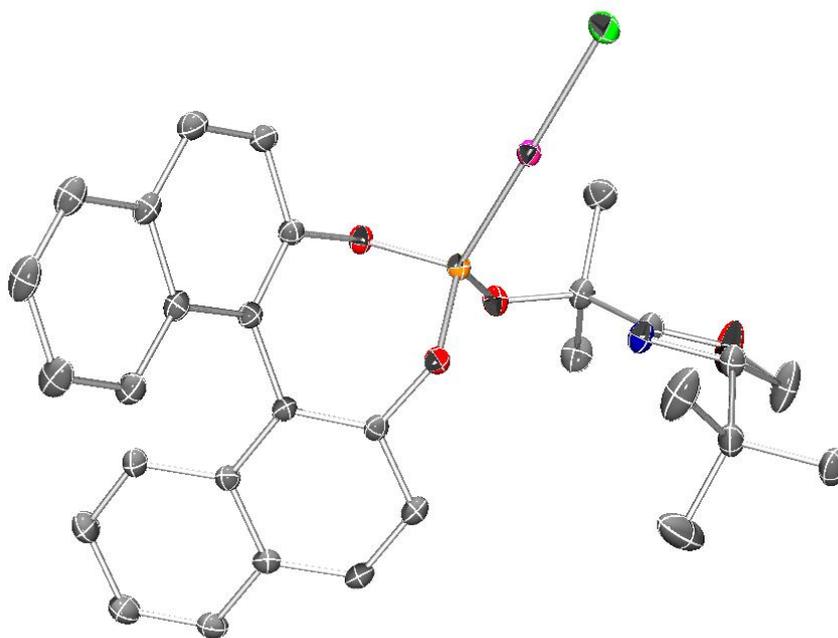


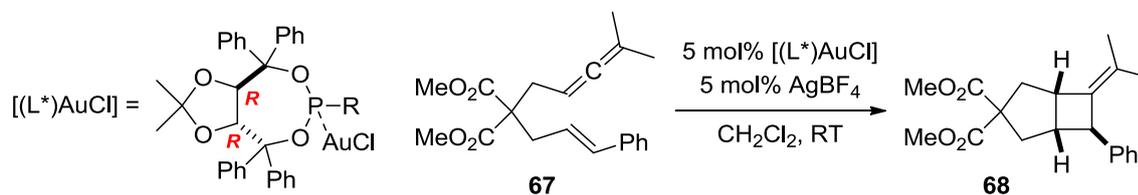
Abbildung 11: ORTEP-Diagramm des Komplexes **189**.

Um den Einfluss von Substituenten in der 3,3'-Position am BINOL-Grundgerüst zu evaluieren, wurde der sterisch anspruchsvolle Gold(I)-Komplex **190** unter identischen Bedingungen angewendet. Die erwartete Verbesserung der asymmetrischen Induktion blieb allerdings aus, und das Produkt wurde mit einer Enantioselektivität von lediglich 51% erhalten. Weiterführend wurde auch der TADDOL-abgeleitete Gold(I)-Komplex **191** getestet und das Bicyclo[3.2.0]heptan **68** in 43% Enantiomerenüberschuss gewonnen (*Tabelle 1, Eintrag 4*). Dieser Wert ist direkt mit dem von BINOL-Phosphit **189** erzielten Ergebnis vergleichbar (*Tabelle 1, Eintrag 1*).

Obwohl die erreichte Enantioselektivität zwar leicht reduziert war, wurde dennoch in den folgenden Untersuchungen der Fokus auf TADDOL-abgeleitete Gold(I)-Komplexe gelegt, da sie aufgrund ihres modularen Aufbaus den schnellen Zugang zu Strukturanaloga gewährleisten. Zunächst wurde das chirale Oxazolidin durch C_2 -symmetrische chirale Amine

ersetzt und die daraus resultierenden Phosphoramidit-Gold(I)-Komplexe in der [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67** getestet (Tabelle 2).

Tabelle 2: Einfluss desamins am TADDOL-abgeleiteten Phosphoramidit auf die enantioselective [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.



Eintrag	R	Umsatz (%)	ee (%)
1		>99(93) ^[a]	84
2		>99	0
3		>99	73
4		>99	37
5		>99	45
6		>99	8
7		>99	40

^[a] Isolierte Ausbeute.

Erste Ergebnisse veranschaulichten, dass das chirale Amin im Phosphoramidit-Liganden entscheidend zur erzielten Enantioselectivität beiträgt. So konnte das gewünschte Cycloaddukt **68** unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **192** in 93% Ausbeute und 84% Enantiomerenüberschuss isoliert werden. (*R,R*)-TADDOL und (+)-Bis[(*R*)-1-phenylethyl]-amin **126** (Simpkins Amin) bilden dabei einen *matched*-Fall. Im Vergleich dazu ergab der Katalysator *dia*-**192** nahezu racemisches Produkt (vgl. Tabelle 2, Einträge 1-2). Die kristallographischen Daten von **192** spiegeln eine effektive Abschirmung des Gold(I)-Zentrums wider,

die in Einklang mit den experimentellen Daten steht (Abbildung 12). Zwei Phenylringe des TADDOLs und ein Phenylring des Amins bilden eine annähernd C_3 -symmetrische, konische Bindungstasche (Abstände des Gold(I)-Zentrums zu den C_{ipso} -Atomen: 3.230(1), 3.284(1) und 3.971(1) Å). Ein Phenylrest am Phosphacyclus ist lediglich „pseudoaxial“ positioniert, wodurch die Symmetrie verringert und die Bindung des Substrats am kationischen Gold(I)-Zentrum vermutlich gestört wird.

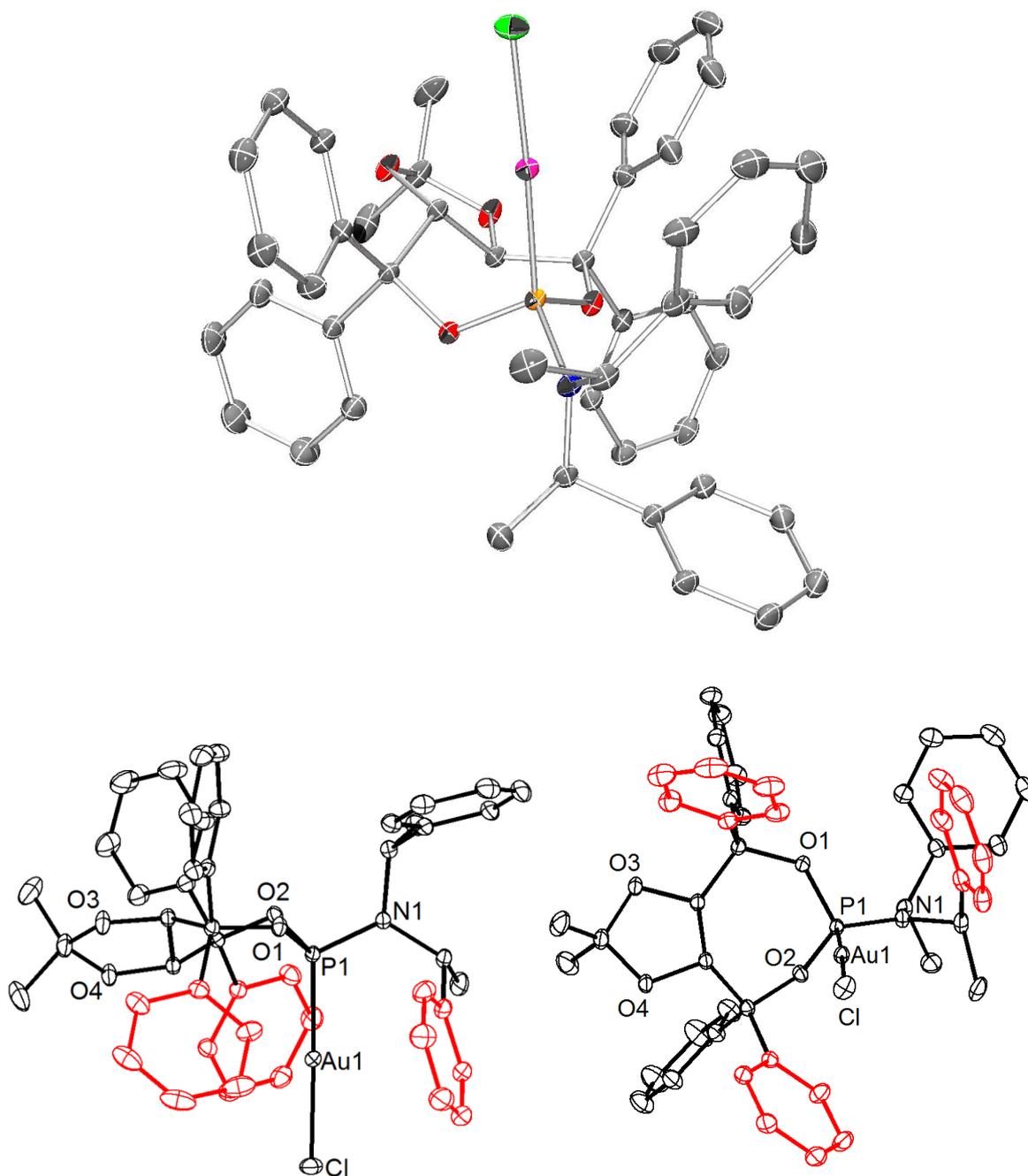


Abbildung 12: ORTEP-Diagramme des Komplexes **192**.

Sowohl die Vergrößerung des sterischen Anspruchs desamins im 1-Naphthyl-Derivat **194** als auch die Homologisierung zum Propylamin **196** trugen nicht zur Verbesserung der asymmetrischen Induktion bei (*Tabelle 2, Einträge 3-4*). Die chiralen Piperidin- bzw. Pyrrolidin-Strukturen **195** und **193** führen nicht zum Aufbau einer annähernd C_3 -symmetrischen Bindungstasche, da die Phenyl-Substituenten am Amin in einer Ebene mit dem basalen 7-gliedrigen Ring liegen (*Abbildungen 13, 14*). Dementsprechend wurde das Cycloaddukt **68** in nur 45% bzw. 8% Enantiomerenüberschuss erhalten (*Tabelle 2, Einträge 5-6*). Dieser Trend setzte sich auch bei der Verwendung des Pyrrolidin-substituierten Katalysators **197** fort und ermöglichte die Isolierung von **68** in 40% *ee*.

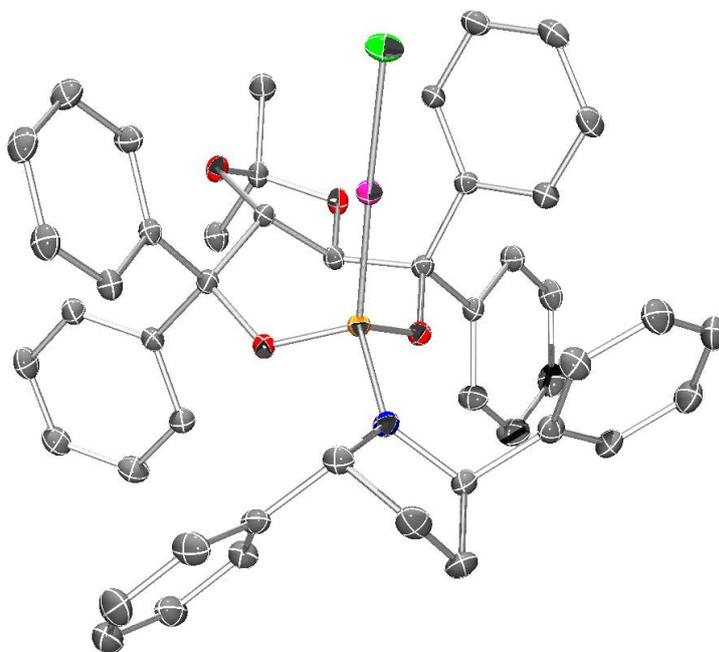
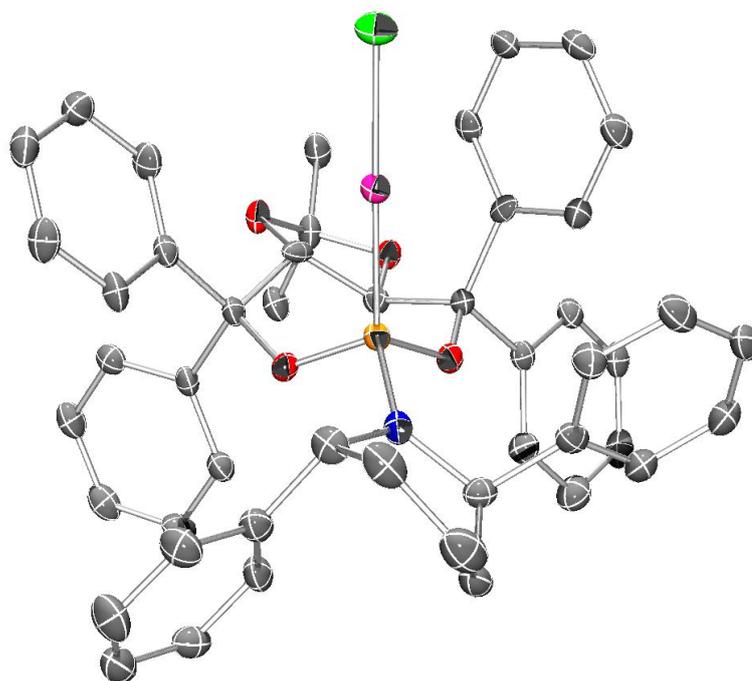


Abbildung 13: ORTEP-Diagramm des Komplexes **193**.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse wurde für weitere Optimierungen der Katalysator **192** als Referenz verwendet. Um den Einfluss des Lösungsmittels auf die erzielte Enantioselectivität zu klären, wurde eine Vielzahl von aprotischen Lösungsmitteln getestet. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 3* zusammengefasst und zeigen, dass chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan bzw. -ethan gut geeignet sind, um ausreichende Reaktivität in Kombination mit hoher asymmetrischer Induktion zu gewährleisten (*Tabelle 3, Einträge 1, 3*). Toluol führt zum Verlust an Reaktivität bei fast gleichbleibend guter asymmetrischer Induktion. Die Vermin-

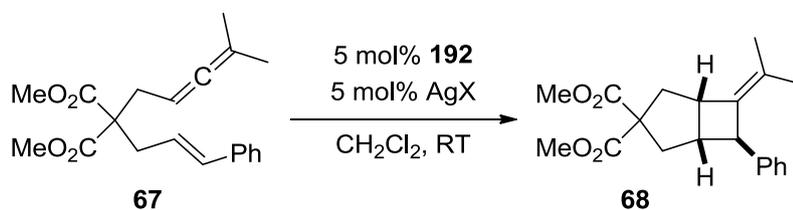
Abbildung 14: ORTEP-Diagramm des Komplexes **195**.Tabelle 3: Einfluss des Lösungsmittels auf die enantioselektive [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67** unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **192**.

Eintrag	LM	Umsatz (%)	ee (%)
1	CH ₂ Cl ₂	>99	84
2	CHCl ₃	5	73
3	(CICH ₂) ₂	>99	84
4	Toluol	5	78
5	Et ₂ O	<5	0
6	THF	<5	84
7	CH ₃ NO ₂	-	-
8	CH ₃ CN	-	-
9	Pentan	-	-

derung der Reaktivität hat wahrscheinlich ihren Ursprung in der Konkurrenz zwischen Substratbindung und Lösungsmittel-Koordination (*Tabelle 3, Eintrag 4*); ein Effekt, der bei Diethylether und THF noch stärker zum Tragen kommt, führt allerdings zu völlig unterschiedlichen Ergebnissen in Bezug auf die induzierte Stereoselektivität (*Tabelle 3, Einträge, 5-6*). Sehr polare Lösungsmittel wie Nitromethan und Acetonitril, die selbst als Liganden zur Stabilisierung von kationischen Gold(I)-Fragmenten genutzt werden,^[105] führen ebenso wie Pentan zu keinem Umsatz innerhalb von 24 h (*Tabelle 3, Einträge, 7-9*).

Weiterführend wurde der Einfluss des Gegenions ermittelt. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 4* festgehalten. Nicht koordinierende Gegenionen wie BF_4^- , SbF_6^- und $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_4]^-$ geben gute Enantioselektivitäten bei vollständigem Umsatz (*Tabelle 4, Einträge 1-2, 8*). Stärker koordinierende Ionen wie PF_6^- , OTf^- oder ClO_4^- führen zu einer Verringerung der Reaktivität und der induzierten Stereoselektivität (*Tabelle 4, Einträge 4-5, 7*). Die Ursache für den Verlust an Enantioselektivität im Produkt könnte zum einen in einer Gegenion-induzierten veränderten Koordinationssphäre um das kationische Gold(I)-Zentrum liegen, zum anderen seinen Ursprung in einer langsamen Zersetzung des kationischen Komplexes und einer daraus resultierenden racemischen Hintergrundreaktion haben.

Tabelle 4: Einfluss des Gegenions auf die enantioselektive [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67** unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **192**.



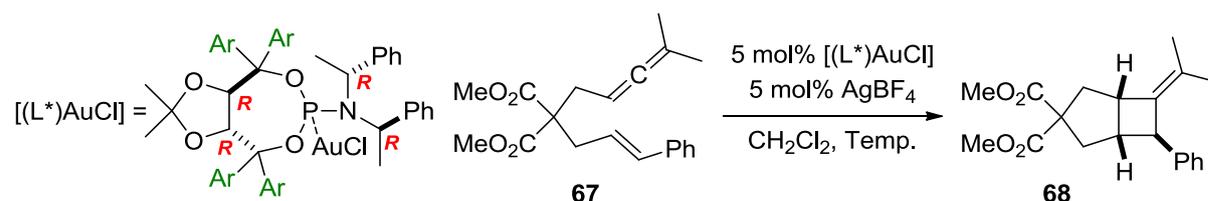
Eintrag	X	Umsatz (%)	ee (%)
1	BF_4	>99	84
2	SbF_6	>99	86
3	NTf_2	-	-
4	PF_6	85	79
5	OTf	30	62
6	$\text{BArF}^{[\text{a}]}$	-	-
7	ClO_4	15	51
8	$\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4$	>99	80

^[a] NaBArF wurde verwendet zur Aktivierung des Präkatalysators.

Die nach Umsetzung von Präkatalysator **192** mit Silbertriflimid^[106] gewonnene Spezies zeigte keine katalytische Aktivität, sodass das Startmaterial ohne Anzeichen von Zersetzung unter den Reaktionsbedingungen zurückgewonnen wurde. Das Natriumsalz von Tetrakis(3,5-bis-trifluormethylphenyl)borat (BARF) lieferte ebenfalls keinen Umsatz. Bei diesem Ergebnis sollte man berücksichtigen, dass die Ionisierung des Gold(I)-Komplexes wahrscheinlich unvollständig war und folglich nur Spuren des aktiven Katalysators generiert wurden (Tabelle 4, Eintrag 6).

Mit den optimierten Parametern in Bezug auf Lösungsmittel, Silbersalz und Amins substituent wurden im Folgenden die sterischen Eigenschaften der aromatischen Substituenten am TADDOL-Rückgrat variiert. Die *para*-Position am Aromaten war dabei von besonderem Interesse, da durch die Einführung einer zusätzlichen Gruppe die katalytische Tasche verlängert und so ein optimaler Transfer der Stereoinformation gewährleistet werden sollte.

Tabelle 5: Variation der sterischen Eigenschaften der aromatischen Substituenten am TADDOL-Rückgrat und ihr Einfluss auf die enantioselektive [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.



Eintrag	Ar =	Temp. (°C)	Umsatz (%)	ee (%)
1	192	23	>99 (93) ^[a]	84
2	204	23	>99 (99) ^[a]	76
3	204	0	70	81
4	205	23	>99	70
5	205	0	>99	75
6	207	23	>99	60
7	206	23	>99	70
8	211	23	>99	-5

^[a] Isolierte Ausbeute.

Entgegen der Erwartung wurden für die *para*-substituierten Gold(I)-Komplexe **205-207** nur Enantioselektivitäten zwischen 60-70% erzielt (Tabelle 5, Einträge 4, 6-7). Hervorzuheben ist aber, dass im Fall des *para*-Phenyl-Katalysators **205** auch bei 0 °C vollständiger Umsatz erreicht und der Enantiomerenüberschuss auf 75% leicht gesteigert wurde. Das Benzyl-Derivat **211** führte zu einer unselektiven Reaktion und der Isolierung des gewünschten Cycloaddukts **68** in 5% *ee* (Tabelle 5, Eintrag 8). Einzig das 2-Naphthyl-substituierte TADDOL **204** lieferte das Bicyclo[3.2.0]heptan **68** in zum Referenzsystem **192** vergleichbarer, aber leicht verringerter Enantioselektivität von 76% bzw. 81% (Tabelle 5, Einträge 2-3). Die Struktur des Gold(I)-Komplexes **204** im Festkörper weist im Vergleich zu **192** identische Merkmale auf. Die C_{ipso} -Abstände zum Gold(I)-Zentrum sind mit 3.432(1), 3.359(1) und 3.407(1) Å sogar noch ein wenig kürzer und einheitlicher als im Fall von **192**. Durch die Anellierung eines zweiten Phenylrings werden die Halbräume zum Phenylring am Amin aber kleiner, sodass die im Fall einer C_3 -Symmetrie äquivalenten drei Bindungsmodi sich nun energetisch unterscheiden sollten.

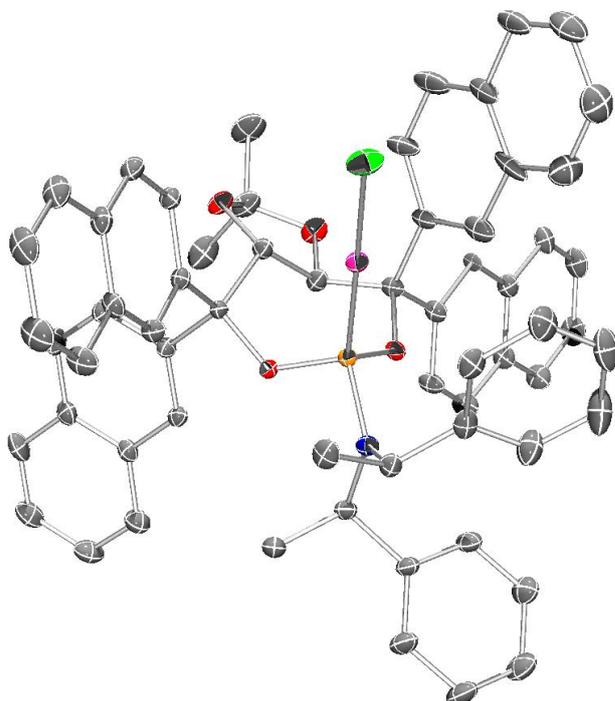
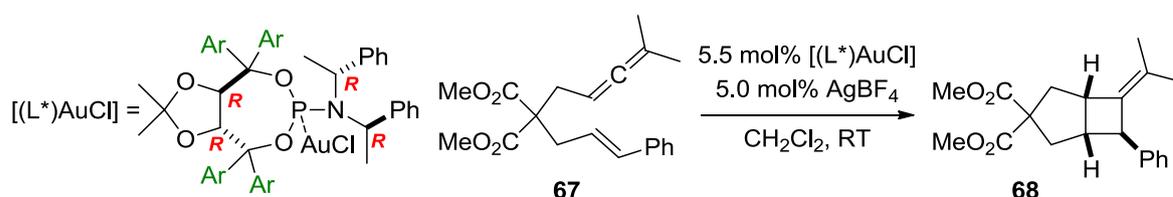


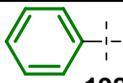
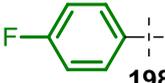
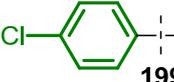
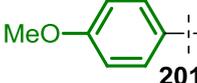
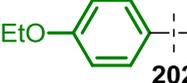
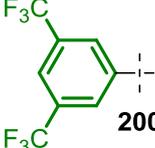
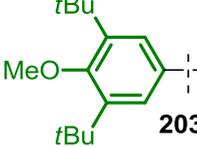
Abbildung 15: ORTEP-Diagramm des Komplexes **204**.

Die Variation der elektronischen Eigenschaften der Arylsubstituenten führte zu keiner signifikanten Verbesserung der asymmetrischen Induktion, doch trugen die Resultate zum besseren Verständnis der Reaktion bei. Lieferten die Katalysatoren **192**, **201** und **202** noch

ähnliche gute Ergebnisse (Tabelle 6, Einträge 1, 4-5), führten elektronenziehende Substituenten in *para*- bzw. *meta*-Position der geminalen Arylreste zu deutlich erhöhten Umsatzraten aber bei erheblich reduzierten Enantioselektivitäten (Tabelle 6, Einträge 2-3, 6). Unter Verwendung der elektronenreichen Gold(I)-Komplexe musste zwingend darauf geachtet werden, dass die Stöchiometrie exakt eingehalten und kein Überschuss an Silber-tetrafluorborat verwendet wurde, da ansonsten eine Zersetzung des chiralen kationischen Komplexes beobachtet wurde. Um mögliche racemische Hintergrundreaktionen, die durch achirale Zersetzungsprodukte katalysiert werden, auszuschließen, wurde für alle folgenden Experimente ein geringer Überschuss des chiralen Gold(I)-Präkatalysators eingesetzt. Am Beispiel von Katalysator **203** kann anschaulich demonstriert werden, dass Substituenten

Tabelle 6: Variation der elektronischen Eigenschaften der aromatischen Substituenten am TADDOL-Rückgrat und ihr Einfluss auf die enantioselective [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.



Eintrag	Ar =	Zeit (h)	Umsatz (%)	ee (%)
1	 192	2	>99(93) ^[a]	84
2	 198	1	>99(84) ^[a]	39
3	 199	1	>99(95) ^[a]	75
4	 201	16	>99(90) ^[a]	86
5	 202	16	>99	82
6	 200	1	>99(88) ^[a]	20
7	 203	>16	>99(71) ^[a]	63

^[a] Isolierte Ausbeute.

in der entsprechenden *meta*-Position entscheidenden Einfluss auf die asymmetrische Induktion haben (vgl. Tabelle 6, Einträge 4 und 7).

Eine „*through-bond*“-Wechselwirkung zur Erklärung der dramatischen Unterschiede in Reaktivität und Selektivität ist angesichts der großen Abstände eher unwahrscheinlich,^[107] zumal sich die ³¹P-NMR-Verschiebungen (siehe 5.6.1) der Gold(I)-Komplexe kaum unterscheiden.^[108] Stattdessen ist eine Wechselwirkung durch den Raum („*through-space*“) zwischen den Aromaten und dem elektronenarmen Gold(I)-Zentrum denkbar.^[109] In diesem Fall sollte eine höhere Elektronendichte in der aromatischen Peripherie zur Verkleinerung der chiralen Tasche und, damit einhergehend, einer verringerten Elektrophilie des kationischen Gold(I)-Zentrums führen, die folglich die Aktivität des Katalysators senkt (vgl. Tabelle 6, Einträge 2 und 4). Neben den experimentellen Resultaten bestätigen auch die kristallographischen Daten des Gold(I)-Komplexes **201** diese Vermutung. Eine genaue Betrachtung der *C_{ipso}*-Abstände zum Gold(I)-Zentrum (3.196(1), 3.292(1) und 3.766(1) Å) unterstützt die Annahme, dass elektronenreiche, aromatische Substituenten am TADDOL-Rückgrat zur Verengung der katalytischen Tasche beitragen (Abbildung 16).

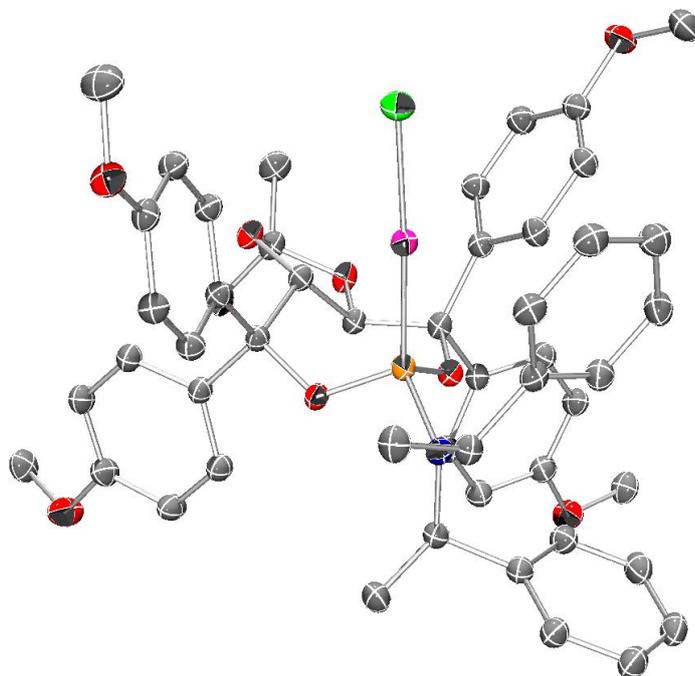
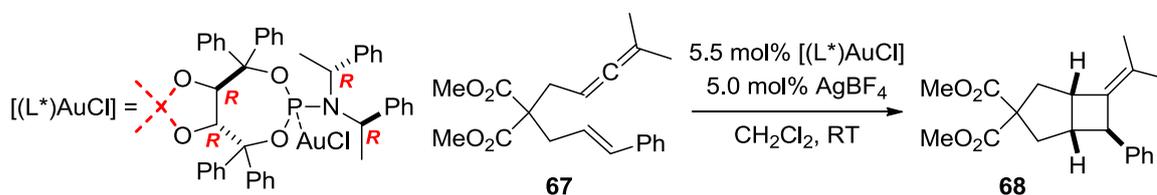
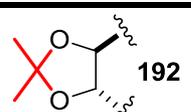
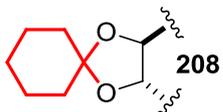
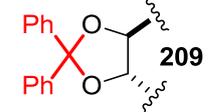
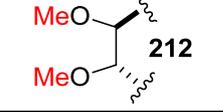


Abbildung 16: ORTEP-Diagramm des Komplexes **201**.

Zwecks Verstärkung der anscheinend wichtigen sekundären Wechselwirkungen zwischen den Arylsubstituenten und dem kationischen Gold(I)-Zentrum sollte die Konformation des zugrunde liegenden 7-gliedrigen Rings im Gold(I)-Komplex **192** verändert werden. Dafür wurde das Dioxolan in **192** unterschiedlich substituiert bzw. durch ein Dimethylether-Motiv ersetzt. Das Dioxaspiro[4.5]decan **208** und das Diphenyldioxolan **209** führten zu einer drastischen Verringerung der erzielten Enantioselektivität. Erst der Ersatz des Isopropylidenacetals in **192** durch ein Dimethylether-Motiv in **212** erlaubte die Isolierung des gewünschten Bicyclo[3.2.0]heptans **68** in 91% *ee* und entspricht der ersten erfolgreichen Anwendung eines acyclischen TADDOL-ähnlichen Derivats.^{[35b][110]}

Tabelle 7: Variation der Substituenten am Dioxolan im TADDOL-Rückgrat und ihr Einfluss auf die enantioselektive [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.



Eintrag	$[(L^*)AuCl]$	Umsatz (%)	<i>ee</i> (%)
1	 192	>99	84
2	 208	>99	40
3	 209	>99	36
4	 212	>99	91

Um einen strukturellen Unterschied im Vergleich zu Gold(I)-Komplex **192** auszumachen, reicht eine separate Betrachtung der kristallographischen Daten von Gold(I)-Komplex **212** nicht aus (Abbildung 17). Erst aus der Überlagerung der Kristallstrukturen von **192** und **212** wird ersichtlich, dass durch die Entfernung des Isopropylidenacetals die Ringspannung im basalen Phosphacyclus abgebaut wird (Torsionswinkel zwischen den vier Kohlenstoffatomen im TADDOL-Rückgrat: **192**: 98.55° und **212**: 97.76°). Die erhöhte Flexibilität hat zur Folge, dass der „pseudoaxial“-ständige Phenylring in **192** in eine axiale Position gebracht wird (der

entsprechende C_{ipso} -Abstand zum Gold(I)-Zentrum ist deutlich verkürzt von 3.971(1) Å (**192**) auf 3.505(1) Å (**212**). Folglich erscheint die resultierende Bindungstasche in **212** sowohl enger als auch regelmäßiger aufgebaut (C_{ipso} -Abstände zum Gold(I)-Zentrum 3.270(1), 3.220(1) und 3.505(1) Å), so dass eine effektive chirale C_3 -symmetrische Umgebung entsteht (Abbildung 18).

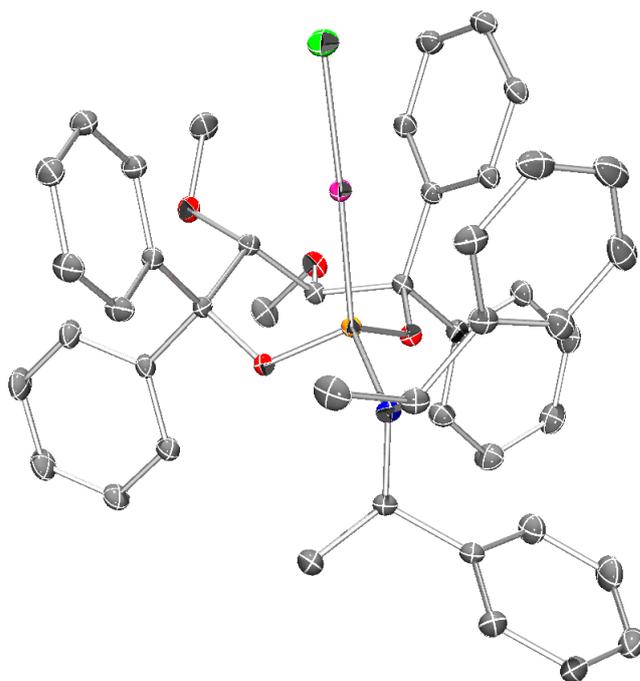


Abbildung 17: ORTEP-Diagramm des Komplexes **212**.

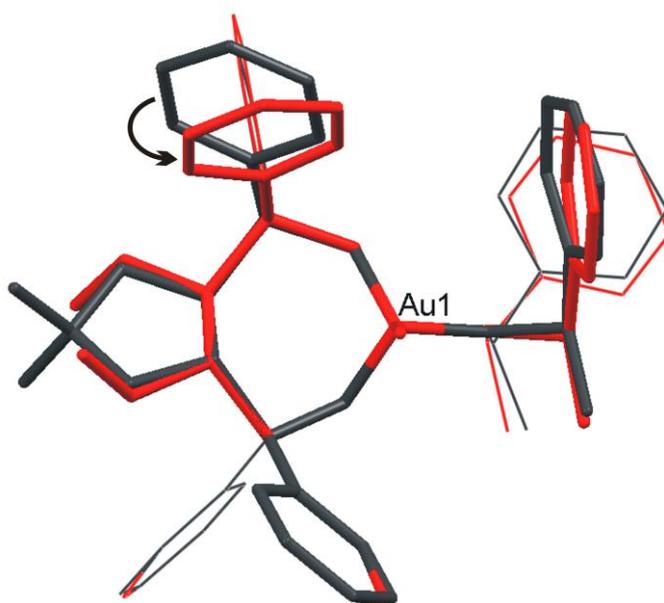
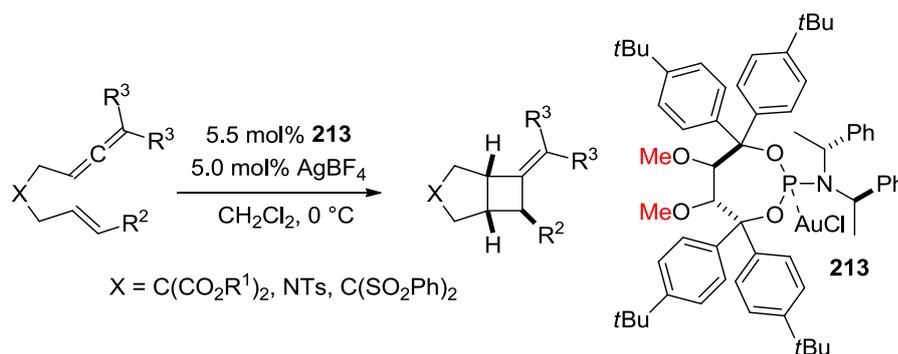


Abbildung 18: Kristallstrukturüberlagerung des Komplexes **192** (grau) und des Komplexes **212** (rot) entlang der Cl-Au-P-Achse.

Die mit dem Gold(I)-Komplex **212** erzielten sehr guten Enantioselektivitäten initiierten ein weiteres Screening, das sich auf Substituenten in der *para*-Position der Aromaten am acyclischen TADDOL-Rückgrat konzentrierte. Schnell zeigte sich, dass *tert*-Butyl-Gruppen die asymmetrische Induktion in der [2+2]-Cycloaddition von Enallenen auf ein bisher unerreichtes Niveau erhöhten. Nach Optimierung aller relevanten Parametern (Lösungsmittel, Silbersalz, Temperatur und Katalysatorstruktur) sollte der Anwendungsbereich der Methodik durch Umsetzung strukturell unterschiedlicher Enallene **67**, **106**, **227-230** und **236-239** eruiert werden (Schema 40).



Schema 40: Optimierte Bedingungen für die Gold(I)-katalysierte enantioselektive [2+2]-Cycloaddition.

Die Ergebnisse sind in *Abbildung 19* zusammengefasst und wurden unter Verwendung von 5.5 mol% Gold(I)-Komplex **213**, 5.0 mol% AgBF₄ in Dichlormethan bei 0 °C erhalten. Die Variation der Esterfunktionalität in den Malonat-verbrückten Enallenen hatte keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Benzyl- (**243**), *tert*-Butyl- (**244**) oder Methylester-Cycloaddukte (**68**), die in ausgezeichneter optischer Reinheit (>99% *ee*) und exzellenten Ausbeuten isoliert wurden. Diese Ergebnisse übertreffen die Literatur-Resultate, die mit dem teuren, zweikernigen Gold(I)-Komplex von SEGPHOS **69** (95% *ee*)^[59] erhalten wurden. Weiterhin zeigte sich, dass unterschiedliche Substituenten sowohl am Allen-Terminus (**245**) als auch am Olefin (**247-250**) toleriert wurden unter Beibehaltung sehr guter Ausbeuten und ohne signifikanten Verlust an Enantioselektivität. Die hohe asymmetrische Induktion wurde für die gesamte untersuchte Enallen-Serie aufrechterhalten: selbst das *N*-Tosyl-Derivat **107** wurde in 95% Enantiomerenüberschuss gewonnen. Diese Verbindung stellte sich in einer vorangegangenen Arbeit von Toste als problematisch heraus und wurde lediglich in 54% *ee* isoliert.^[59] Einzig das Bissulfon **246** zeigt die Grenzen der vorliegenden Methode auf, da die erreichte Enantioselektivität selbst nach Optimierung einen Wert von 81% nicht überstieg.^[111]

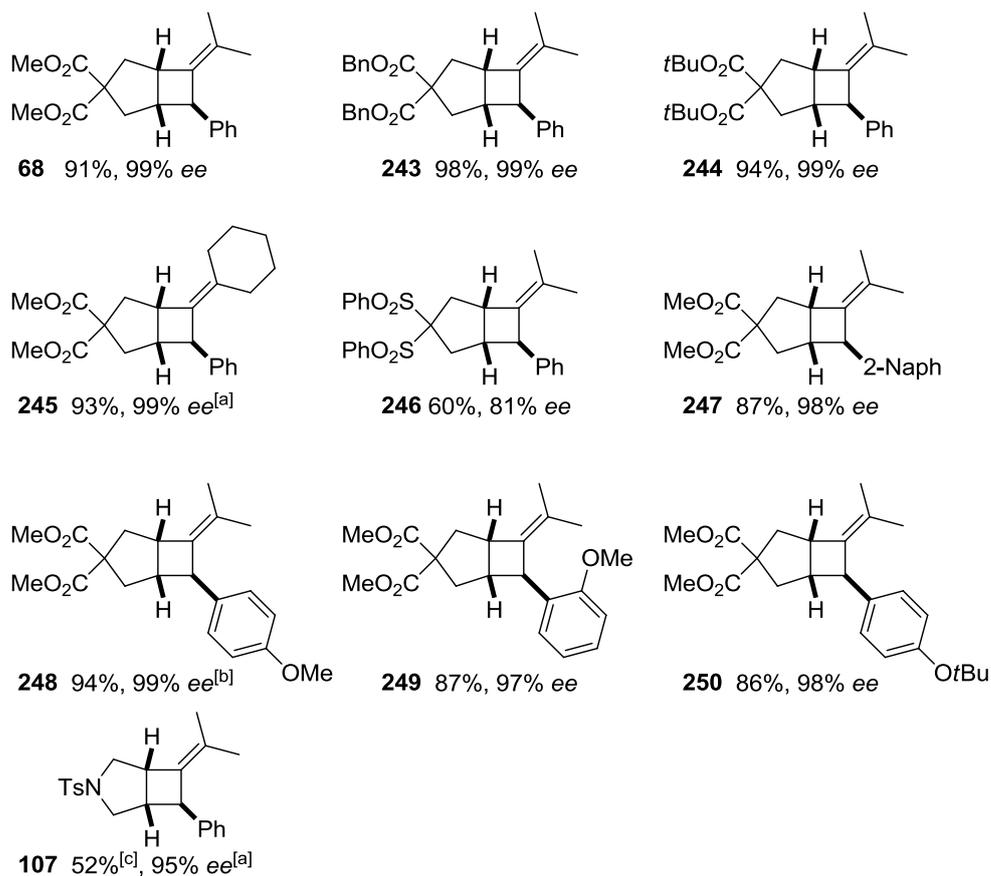
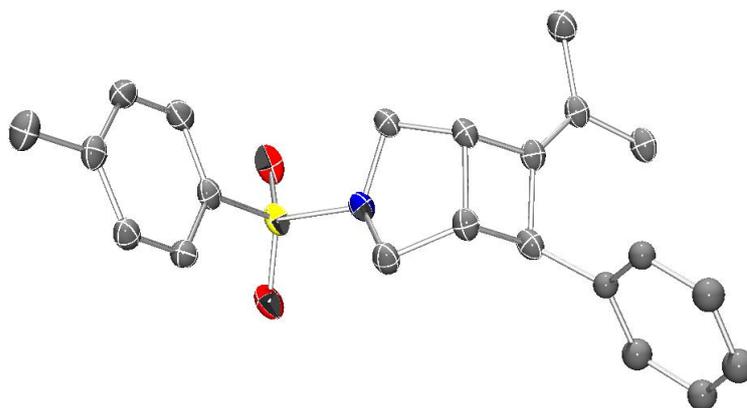
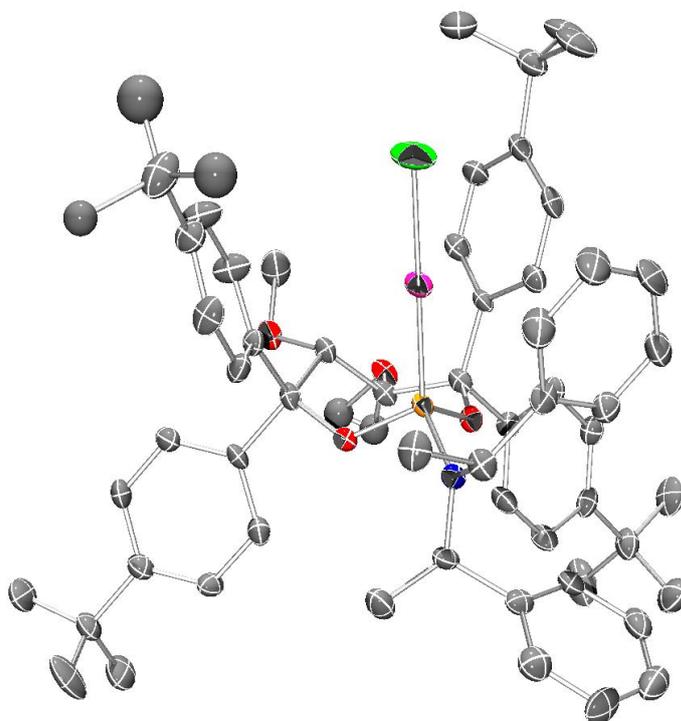


Abbildung 19: Ergebnisse der enantioselektiven Gold(I)-katalysierten [2+2]-Cycloaddition von Enallenen. ^[a] Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt. ^[b] Das Produkt enthält laut HPLC 6,7% eines unbekanntes Isomers. ^[c] 65% (brsm).

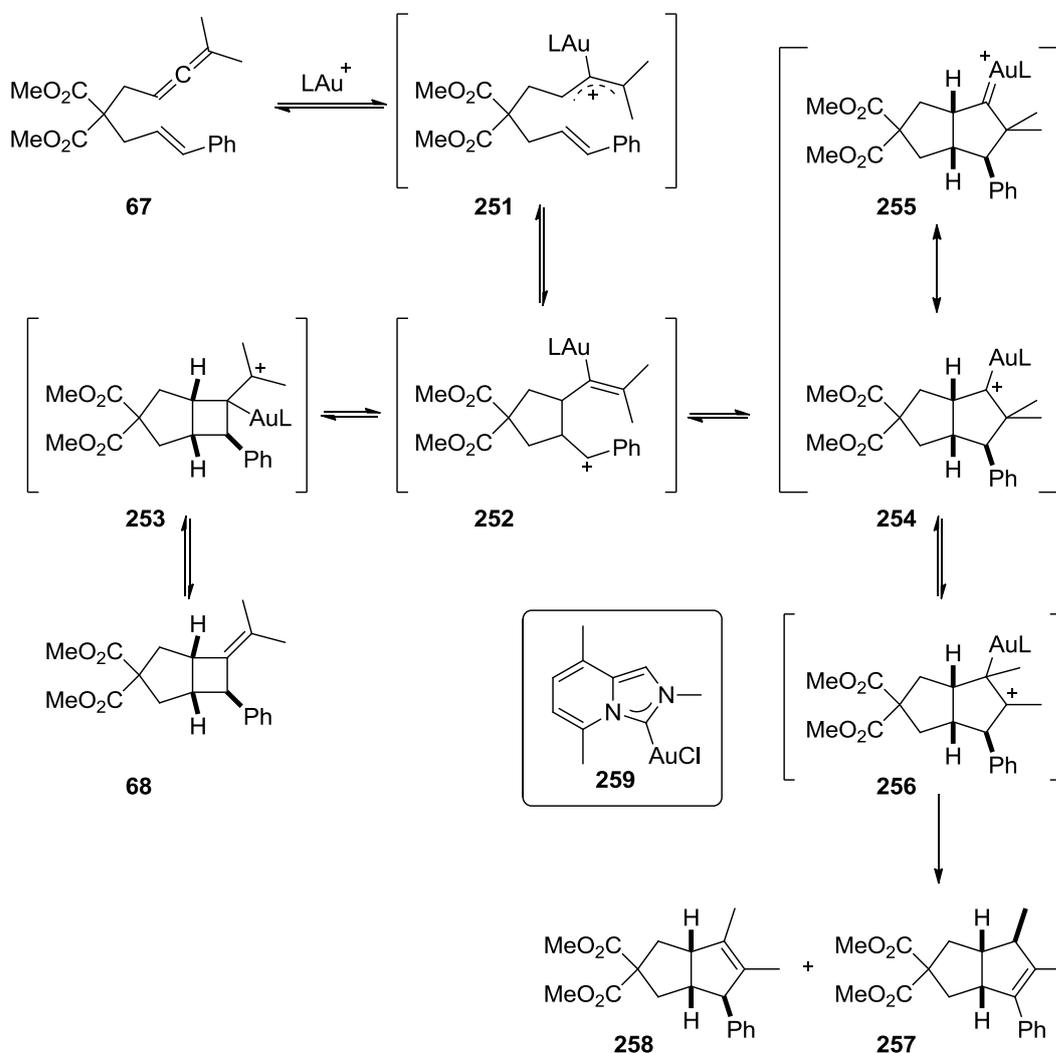
Die absolute Konfiguration des *N*-Tosyl-Derivats **107** wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Kristalle bestimmt. Die Struktur im Festkörper veranschaulicht die *all-cis*-Anordnung der Substituenten in der Cyclobutan-Untereinheit und die daraus resultierende gewinkelte Struktur des 3-Aza-bicyclo[3.2.0]heptans **107** (Abbildung 20).

Auch die Struktur des Gold(I)-Katalysators **213** im Festkörper wurde ermittelt (Abbildung 21). Die kristallographischen Daten von **213** zeigen im Vergleich zu Gold(I)-Komplex **212** kaum Unterschiede (C_{ispo} -Abstände zum Gold(I)-Zentrum 3.292(1), 3.311(1) und 3.500(1)). Die *tert*-Butyl-Gruppen verlängern die konusförmige katalytische Tasche, wodurch ein optimaler Transfer der stereochemischen Information vom Liganden über das Gold(I)-Zentrum zum achiralen Substrat gewährleistet wird.

Abbildung 20: ORTEP-Diagramm von Verbindung **107**.Abbildung 21: ORTEP-Diagramm des Komplexes **213**.

Studien zum Mechanismus der Gold(I)-katalysierten [2+2]-Cycloaddition von Enallen wurden bereits 2007 von Toste publiziert.^[59] Die Komplexierung des Substrats durch ein kationisches Gold(I)-Fragment (LAu^+) geht mit der Entstehung des delokalisierten Kations **251** einher (*Schema 41*). Die Bildung des zentralen Intermediats **252** erfolgt durch nukleophilen Angriff des Olefins unter Ausbildung eines Benzylkations.^[112] Entscheidend für den weiteren Verlauf der Reaktion ist nun die σ -Donor- bzw. π -Akzeptor-Stärke der eingesetzten Liganden. Phosphoramidite oder Phosphite als relativ starke π -Akzeptor-

Liganden führen zur selektiven Bildung des Kations in der β -Position (**253**); anschließende Eliminierung des kationischen Gold(I)-Fragments setzt das kinetische Produkt **68** frei. Elektronenreiche *N*-heterocyclische Carbene können, solange sie nicht in ein Cyclophan-Motiv eingebunden sind,^[113] als starke σ -Donoren benachbarte Kationen stabilisieren und führen hingegen in einer formalen [3+2]-Cycloaddition zur Bildung der mesomeren Bicyclo[3.3.0]heptane **254** und **255**, die nach 1,2-Methyl-Shift das tertiäre Carbokation **256** ergeben. Abschließende Eliminierung des kationischen Gold(I)-Fragments bzw. Eliminierung eines Protons gefolgt von schneller Protodeaurierung erlaubt die Isolierung der isomeren Cycloaddukte **257** und **258**. Dass es sich hierbei um die thermodynamischen Produkte handelt, konnten Fürstner und Mitarbeiter beweisen.^[113]



Schema 41: Mögliche Reaktionspfade des Enallens **67**.

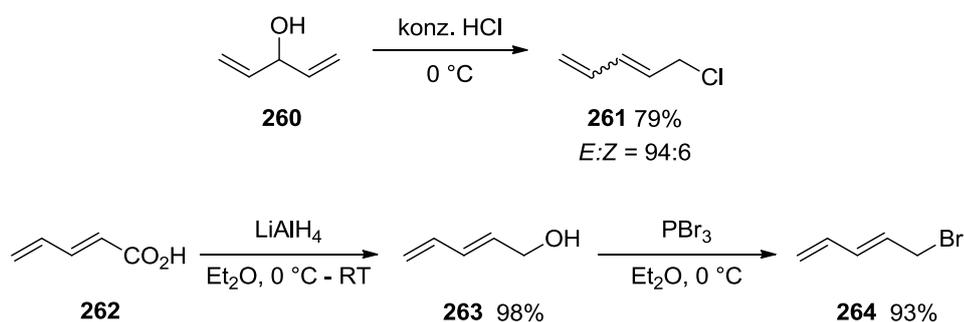
Die Umsetzung von enantiomerenreinem Cycloaddukt **68** in Gegenwart des Katalysators **259** führte zur Bildung der thermodynamisch bevorzugten, ringerweiterten Isomere **257** und **258**

in 52% bzw. 56% *ee*. Eine Wagner-Meerwein-Umlagerung kann nicht die Ursache für den beobachteten Verlust an Enantiomerenreinheit sein, vielmehr muss nach Koordination des Gold(I)-Carben-Komplexes **259** an das Olefin des Cycloaddukts **68** die positive Ladung delokalisiert über das Kohlenstoffgerüst vorliegen. Die erneute Umsetzung von **68** in Gegenwart des aktivierten Gold(I)-Komplexes **213** führte hingegen zu keiner Verschiebung des Gleichgewichts bzw. Verlust an Enantiomerenreinheit.

3.3.3 Synthese der Startmaterialien zur [4+2]-Cycloaddition von Allendienen

Nach der Entwicklung einer erfolgreichen [2+2]-Cycloaddition von Enallen sollte der Anwendungsbereich der neuen chiralen Phosphoramidit-Gold(I)-Komplexe auf die [4+2]-Cycloaddition von Allendienen erweitert werden.^[78]

Die Synthese der Dien-Substruktur beginnt mit Divinylcarbinol **260**, das nach einer Vorschrift von Tamaru mit konzentrierter Salzsäure umgesetzt wurde (*Schema 42*).^[114] ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass das Chlordien **261** als ein *E/Z*-Gemisch im Verhältnis von 94:6 erhalten wurde, was Implikationen für die spätere Umsetzung der Allendiene in der Gold(I)-katalysierten [4+2]-Cycloaddition hat (*siehe Kapitel 3.3.4*). Eine Methode zur Darstellung isomerenreiner Diene ist die Reduktion von 2,4-Pentadiensäure **262** mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **263**.^[115] Die abschließende Substitution unter Verwendung von Phosphortribromid liefert das relativ instabile Bromid **264** in einer Gesamtausbeute von 91% über zwei Stufen (*Schema 42*).^[116]



Schema 42: Synthese halogener Diene.

Zur Synthese der Allendiene **269** und **270** folgte der Deprotonierung der Malonsäurediester **265** bzw. **266** mit Natriumhydrid die Alkylierung mittels Chlordien **261** zu den monoalkylierten Diestern **267** und **268** in guten Ausbeuten (65-75%). Nach abschließender

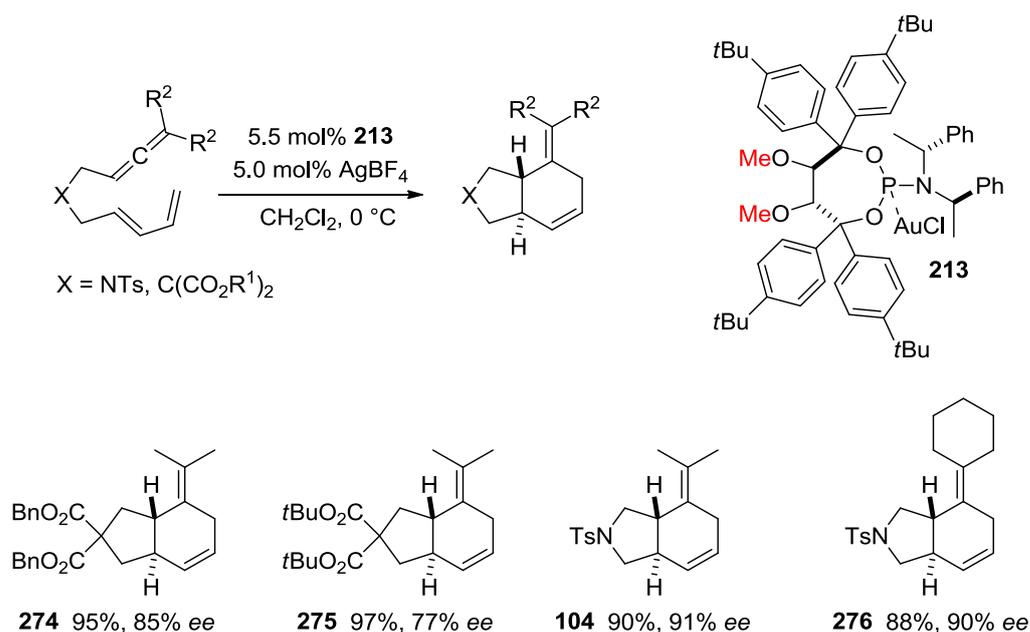
Enantioselektivitäten (Tabelle 8, Einträge 1, 3-4); 2) die Ersetzung des Isopropylidenacetals in **192** durch das Dimethylether-Motiv in **212** verbessert die asymmetrische Induktion signifikant (Tabelle 8, Einträge 1, 8). Die Kombination dieser Erkenntnisse resultiert in der Anwendung des Gold(I)-Katalysator **213**, der sich schon in der [2+2]-Cycloaddition von Enallenen als äußerst erfolgreich erwiesen hatte. Unter optimierten Bedingungen wurde das gewünschte Cycloaddukt **274** in 85% Enantiomerenüberschuss und 95% Ausbeute isoliert (Tabelle 8, Eintrag 9).

Tabelle 8: Einfluss der Ligandenstruktur auf die enantioselective [4+2]-Cycloaddition des Allendiens **269**.

Eintrag	[(L*)AuCl]	Temp. (°C)	Umsatz (%)	ee (%)
1		23	>99	56
2		23	>99	67
3		23	>99	59
4		23	>99	81
5		23	>99	56
6		23	>99	45
7		23	>99	73
8		0	>99	78
9		0	>99 (95) ^[a]	85

^[a] Isolierte Ausbeute.

Die Ergebnisse der [4+2]-Cycloaddition sind in *Schema 45* zusammengefasst und wurden unter Verwendung von 5.5 mol% Gold(I)-Komplex **213** und 5.0 mol% AgBF_4 als Cokatalysator in Dichlormethan bei 0 °C erhalten. Schon die Variation der Esterfunktionalität in den Malonat-verbrückten Allendienen hatte deutlichen Einfluss auf die Stereoselektivität. Lieferte das Benzyl-Derivat **269** das gewünschte Bicyclo[4.3.0]nonan **274** noch in 85% *ee*, wurde im Fall von *tert*-Butyl-substituiertem Allendien **270** das Cycloaddukt **275** nur in reduzierter Enantioselektivität von 77% bei gleichbleibend sehr guter Ausbeute isoliert. Die Verwendung von *N*-Tosyl-verbrückten Allendienen führte zu einer deutlichen Steigerung der erzielten Enantioselektivität. Die Cycloaddukte **104** bzw. **276** wurden in sehr guten Ausbeuten und Enantiomerenüberschüssen von $\geq 90\%$ gewonnen. Diese Ergebnisse sind direkt mit den Resultaten von Mascareñas und Mitarbeitern vergleichbar, die unter Verwendung des sterisch anspruchsvollen Gold(I)-Katalysators **105** 92% *ee* für das Cycloaddukt **104** berichteten.^[78a] Die absolute Konfiguration der Produkte wurde durch einen Vergleich der Drehwerte zu bereits publizierten Daten ermittelt.^[78a]



Schema 45: Ergebnisse zur enantioselektiven [4+2]-Cycloaddition von Allendienen.

¹H NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Umsetzung von Allendien **273** zeigten, dass lediglich das *E*-Isomer an der Cycloaddition teilnimmt, wohingegen das *Z*-Isomer unverbraucht zurückbleibt (*Abbildung 22*, *Z*-Isomer (rot) und *E/Z*-Isomere im Startmaterial (blau)). Das charakteristische Proton H_A resoniert im Fall des *E*-Isomers (blau) bei $\delta = 6.09$ ppm als Dublett vom Dublett mit den Kopplungskonstanten $J = 15.2$ und 10.4 Hz. Das nach der Reaktion reisolierte *Z*-Isomer zeigt eine Resonanz bei $\delta = 6.08$ ppm in Form eines

verbreiterten Triplets mit einer gemittelten Kopplungskonstante von $J = 11.1$ Hz. Im Fall von Cycloaddukt **104** und **276** waren die gewünschten Produkte vom *Z*-Isomer durch Säulenchromatographie trennbar. Die Bicyclo[4.3.0]nonane **274** und **275** wurde als Gemische in entsprechend höherer Ausbeute erhalten.

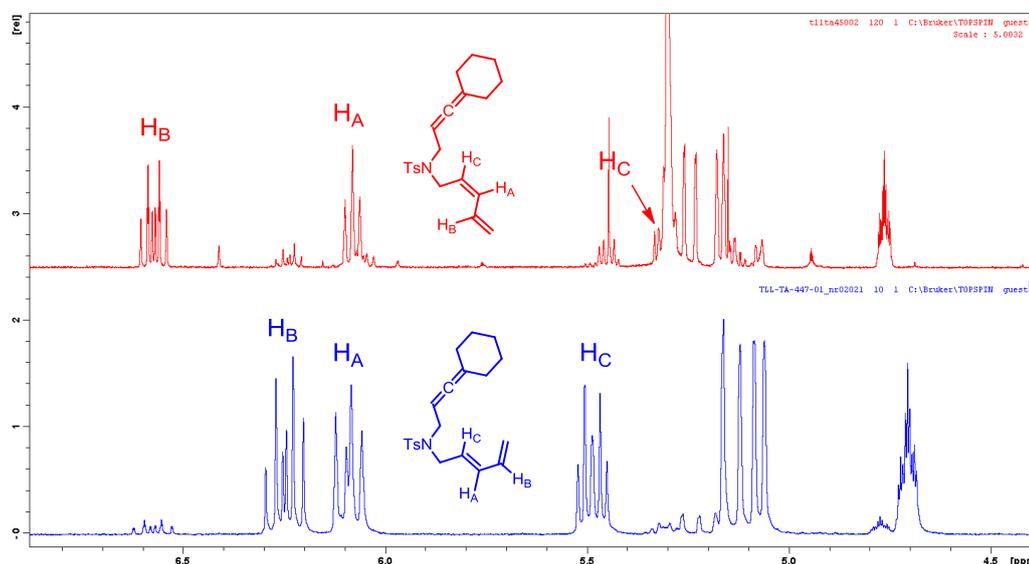
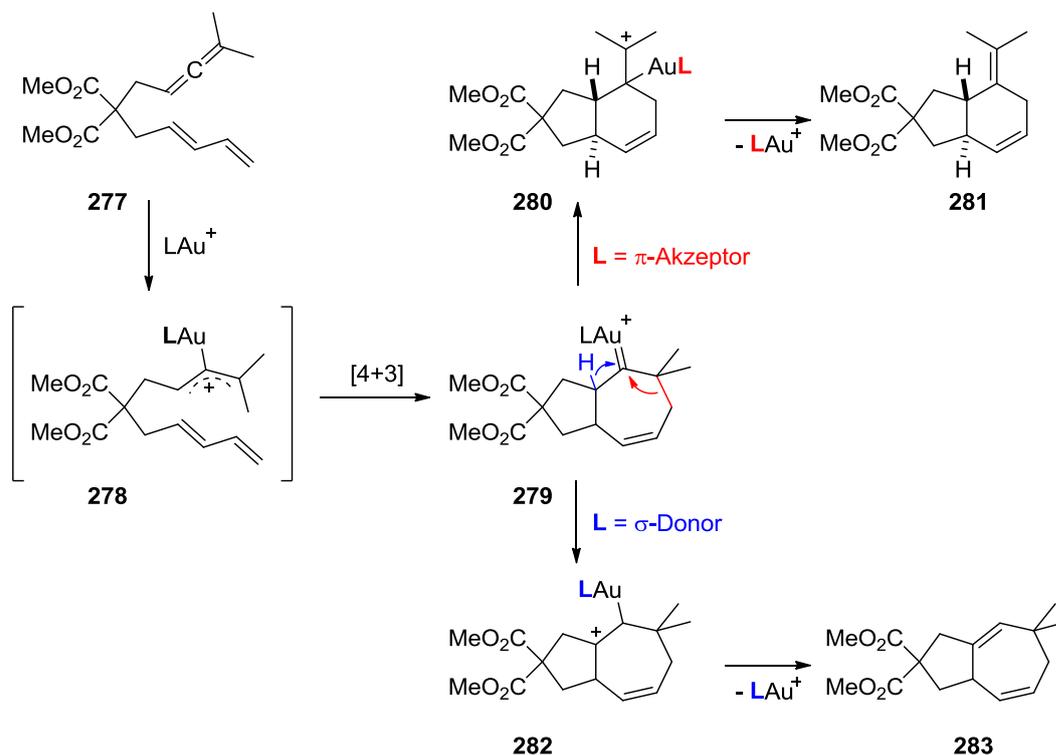


Abbildung 22: Vergleich der ^1H NMR-Spektren des *E*- bzw. *Z*-Allendiens **273**.

Auch Mascareñas beschrieb ähnliche Beobachtungen im Bezug auf die Partizipation des *Z*-Isomers **273** in der [4+2]-Cycloaddition.^[78a] Die Umsetzung des *Z*-Isomers bei Raumtemperatur führte nur in Spuren zur Bildung des Cycloaddukts **276**, statt dessen wurde das entsprechende [2+2]-Cycloaddukt in moderater Ausbeute gewonnen. Damit kann ausgeschlossen werden, dass die [4+2]-Cycloaddition wie die [2+2]-Cycloaddition über einen stufenweisen kationischen Mechanismus verläuft, der unabhängig von der Doppelbindungsgeometrie ist. Theoretische Berechnungen von Toste bestätigten diese Schlussfolgerung (Schema 46).^[117] Die Koordination des Substrats **277** durch ein kationisches Gold(I)-Fragment (LAu^+) geht mit der Bildung des delokalisierten Kations **278** einher.^[118] Eine konzertierte [4+3]-Cycloaddition ergibt das zentrale kationische Cycloadditionsprodukt **279**, das je nach Natur des verwendeten Liganden entweder unter Ringkontraktion im Fall von π -Akzeptoren zum Cycloaddukt **280** oder nach 1,2-Hydrid-Shift im Fall von σ -Donoren zum bicyclischen Intermediat **282** abreagiert.^[119] Die abschließende Eliminierung des kationischen Gold(I)-Fragments setzt die isomeren bicyclischen Produkte **281** und **283** frei.



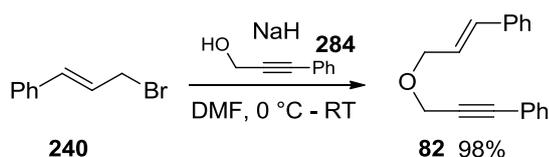
Schema 46: Liganden-gesteuerte [4+3]- bzw. [4+2]-Cycloaddition des Allendiens **277**.

Abschließend bleibt festzustellen, dass sich der chirale Gold(I)-Komplex **213** nach Aktivierung mit Silbertetrafluoroborat als effizienter Katalysator in den mechanistisch unterschiedlich verlaufenden Cycloadditionsreaktionen von Enallenen und Allendienen erwiesen hat. In beiden Fällen wurde nach umfassender Optimierung der Reaktionsparameter ein Synergieeffekt festgestellt: sowohl die Ersetzung des Isopropylidenacetals als auch die Verlängerung der konusförmigen Bindungstasche durch *tert*-Butyl-Substituenten in der *para*-Position der Aromaten im TADDOL-Rückgrat hatten, einzeln betrachtet, einen positiven Einfluss auf die erzielte Enantioselektivität. Die Kombination beider Merkmale in Form der Synthese des Gold(I)-Komplexes **213** führte zu einer bis dato unerreichten asymmetrischen Induktion, die im Folgenden auch auf 1,6-Enine übertragen werden sollte.

3.4 Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen und Synthese von (-)-GSK1360707

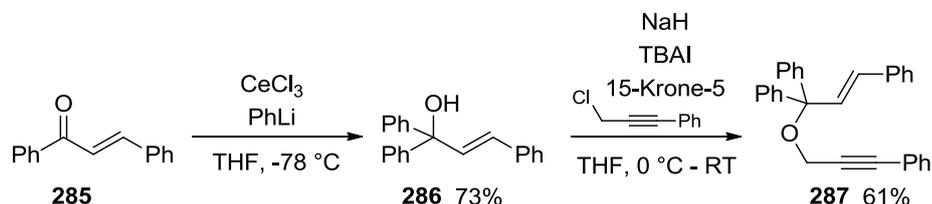
3.4.1 Synthese der *O*-verbrückten 1,6-Enine

Die Synthese der Ausgangsverbindungen begann mit der Darstellung des 1,6-Enins **82**, das durch Williamson-Ethersynthese in 98% Ausbeute gewonnen wurde (Schema 47).^[120]



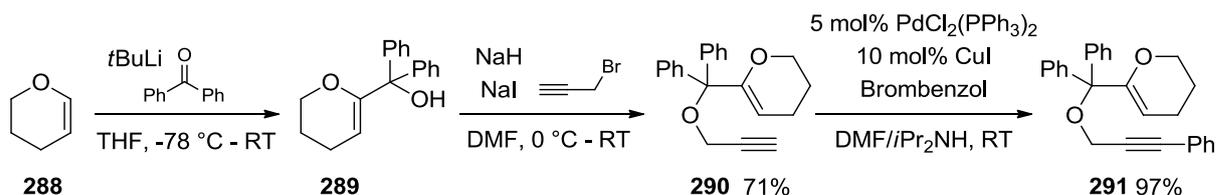
Schema 47: Darstellung des Enins **82**.

Auch geminal disubstituierte 1,6-Enine sollten in den folgenden Untersuchungen Anwendung finden. Das entsprechende Enin **287** wurde nach Certrichlorid-vermittelter 1,2-Addition von Phenyllithium an Chalcon **285** und abschließender Veretherung erhalten (Schema 48).^[121]



Schema 48: Synthese des geminal disubstituierten 1,6-Enins **287**.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von geminal disubstituierten Eninen ist in Schema 49 gezeigt. Dihydropyran **288** wird nach Lithierung mit Benzophenon umgesetzt und der tertiäre Alkohol **289** erhalten. Dieser wird, einem Protokoll von Hayashi folgend, mit Natriumhydrid und Propargylbromid in das terminale Alkin **290** überführt.^[122] Abschließende



Schema 49: Darstellung des Enins **291**.

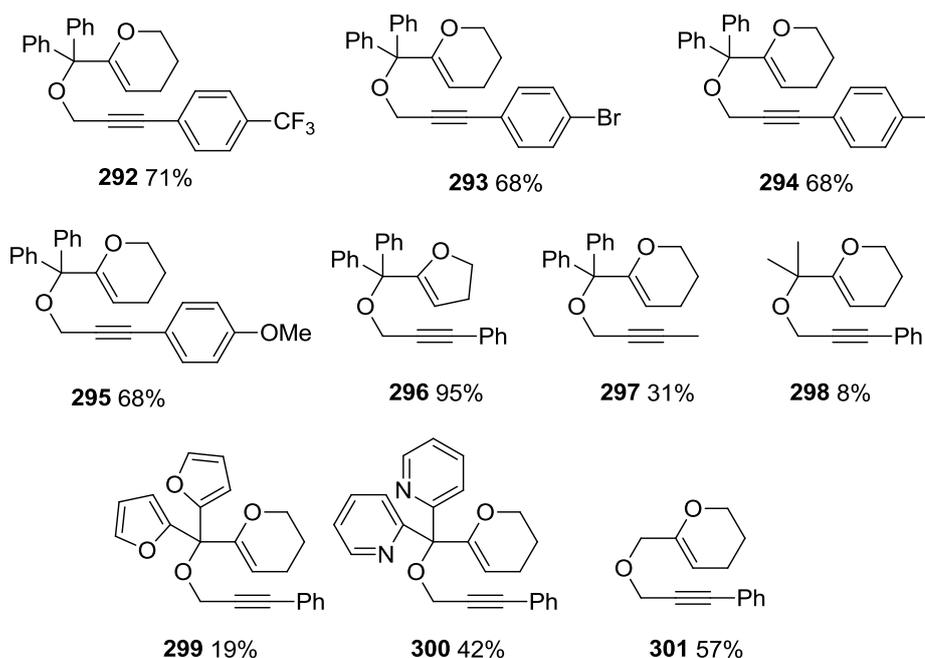
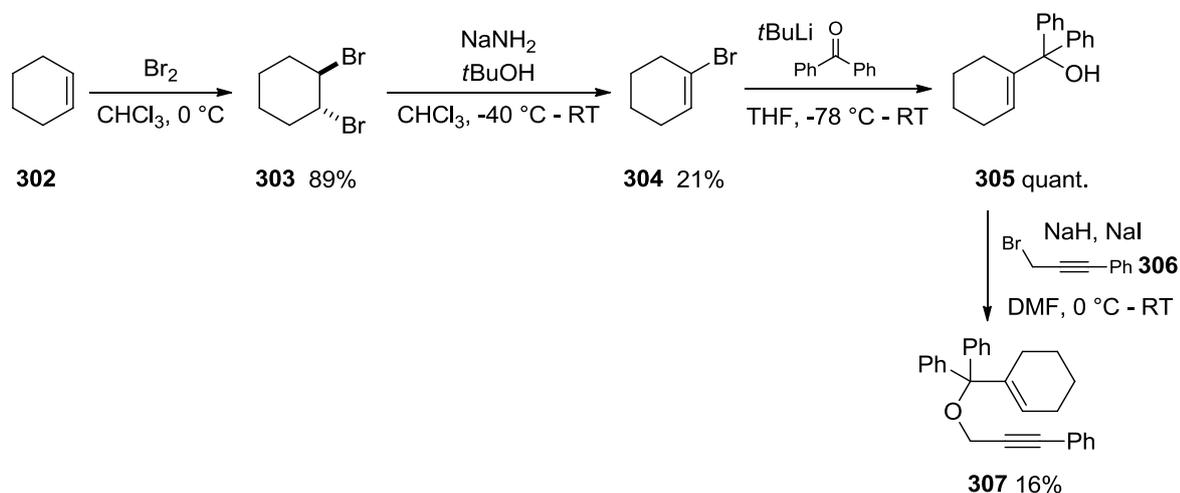


Abbildung 23: Übersicht der synthetisierten 1,6-Enine.

Sonogashira-Kreuzkupplung unter Verwendung von katalytischen Mengen Palladium und Kupferiodid ergab das Enin **291** in 69% Gesamtausbeute über drei Stufen. Ausgehend von Intermediat **290** konnten durch die Wahl verschiedener Arylbromide die Enine **292-295** synthetisiert werden. Die 1,6-Enine **296-301** wurden in Analogie zur in *Schema 48* illustrierten Synthesesequenz durch Variation des Ketons, Arylbromids oder Enolethers erhalten. Im Hinblick auf mechanistische Untersuchungen sollte auch das 1,6-Enin **307** synthetisiert werden. Dazu wurde Cyclohexen **302** zum Dibromid **303** umgesetzt, welches nach Eliminierung von Bromwasserstoff zur Isolierung des Alkenylbromids **304** in geringer Ausbeute führte.^[123] Nach Brom-Lithium-Austausch wurde die *in situ* generierte Alkenyl-

Schema 50: Synthese des 1,6-Enins **307**.

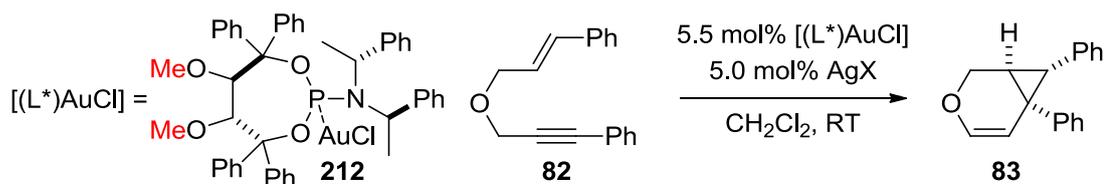
lithium-Verbindung mit Benzophenon zum tertiären Alkohol **305** abgefangen (*Schema 50*). Veretherung mit Propargylbromid und abschließende Sonogashira-Kreuzkupplung führten nicht zur Bildung des gewünschten Produkts. Stattdessen wurde der Alkohol **305** direkt mit dem Bromid **306** zur Reaktion gebracht. Auch diese Reaktion verlief unvollständig unter Bildung einer Vielzahl von Produkten. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das gewünschte 1,6-Enin **307** in 16% Ausbeute erhalten.

3.4.2 Enantioselektive Cycloisomerisierung von *O*-verbrückten 1,6-Eninen

Die Übergangsmetall-katalysierte Cycloisomerisierung von 1,*n*-Eninen hat aufgrund ihrer mannigfaltigen Anwendbarkeit zum Aufbau von carbo- und heterocyclischen Strukturen in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen.^{[43q][124]} Sie zeichnet sich, wie die intramolekularen Cycloadditionen (*siehe Kapitel 3.3*), durch eine hohe Atomökonomie aus, was den vollständigen Massentransfer vom Substrat zum Produkt unter milden Reaktionsbedingungen beinhaltet.^[125]

Die Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **82** zum Oxabicyclo[4.1.0]hepten **83** wurde erstmals 1995 von Blum und Mitarbeitern unter Verwendung von Platintetrachlorid beschrieben und sollte als Ausgangspunkt für die folgenden Untersuchungen dienen (*Tabelle 9*).^[126] Die erste

Tabelle 9: Einfluss des Gegenions auf die enantioselektive Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **82** unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **212**.

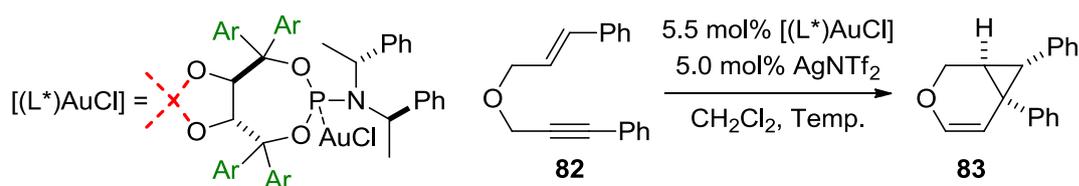


Eintrag	X	Zeit (min)	Umsatz (%)	ee (%)
1	BF ₄	<10	>99	33
2	SbF ₆	<10	>99	32
3	OTf	<10	>99	31
4	NTf ₂	<10	>99	33
5	PF ₆	<10	>99	32
6	ClO ₄	<15	>99	31
7	Al[OC(CF ₃) ₃] ₄	<10	>99	33

Umsetzung unter Verwendung von 5.5 mol% des Gold(I)-Komplexes **212**, 5.0 mol% Silber-tetrafluoroborat als Cokatalysator in Dichlormethan bei Raumtemperatur zeigte, dass die Reaktion sehr schnell ($t \leq 5$ min) aber mit geringer Enantioselektivität (33% *ee*) verlief. Der Versuch, die Reaktionsgeschwindigkeit durch andere stärker koordinierende Gegenionen herabzusetzen, misslang (*Tabelle 9*). Alle untersuchten Gegenionen führten zur vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials in weniger als 15 min bei nur marginaler Schwankung in der erzielten Stereoselektivität. Als Konsequenz wurde für alle weiteren Testreaktionen Silbertriflimid verwendet, da es kaum hygroskopisch und folglich sehr gut handhabbar ist.

Im nächsten Schritt wurden ausgewählte Gold(I)-Katalysatoren getestet. Erstaunlicherweise hatte die Ligandenstruktur kaum Einfluss auf die asymmetrische Induktion. Katalysatoren, die sich in der [2+2]-Cycloaddition noch signifikant im Maß der erhaltenen Enantioselektivität unterschieden hatten, führten nun zu fast identischen Ergebnissen. Lediglich das *para*-

Tabelle 10: Einfluss der Ligandenstruktur auf die enantioselective Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **82**.



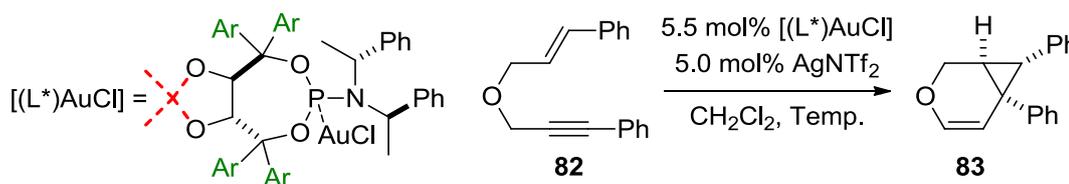
Eintrag	$[(L^*)AuCl]$	Temp. (°C)	Umsatz (%)	<i>ee</i> (%)
1	204	23	>99	28
2	202	23	>99	30
3	203	23	>99	35
4 ^[a]	200	23	_ ^[a]	n.b.
5	205	23	>99	40
6	205	-40	>99	65
7	205	-60	>99	76

^[a] Vollständige Zersetzung des Startmaterials. n.b.: nicht bestimmt.

Phenyl-Derivat **205** ermöglichte eine Steigerung auf 40% *ee* (vgl. Tabelle 10, Einträge 1-3, 5). Nach Senkung der Temperatur auf -60 °C wurde nach 24 h das Bicyclo[4.1.0]hepten **83** in einem Enantiomerenüberschuss von 76% gewonnen (Tabelle 10, Eintrag 7). Die Verwendung des elektrophilsten Katalysators **200** hatte die vollständige Zersetzung des Startmaterials zur Folge (Tabelle 10, Eintrag 4).

Im Anschluss daran sollten die acyclischen TADDOL-Derivate evaluiert werden. Der Vergleich zum Referenzsystem **212** (Tabelle 11, Eintrag 1) zeigte, dass der bislang effektivste Gold(I)-Katalysator **213** auch bei tiefen Temperaturen nicht zu einer signifikanten Steigerung der Enantioselektivität beitrug. Auch das acyclische *para*-Phenyl-Derivat **214** ergab den identischen Enantiomerenüberschuss wie sein cyclisches Pendant **205** (vgl. Tabelle 10, Eintrag 7 und Tabelle 11, Eintrag 3), sodass eine Verstärkung der induzierten Stereoselektivität durch die Ersetzung des Isopropylidenacetals durch das Dimethylether-Motif zumindest für die Transformation des Enins **82** ausgeschlossen werden kann.

Tabelle 11: Einfluss der Ligandenstruktur auf die enantioselective Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **82**.

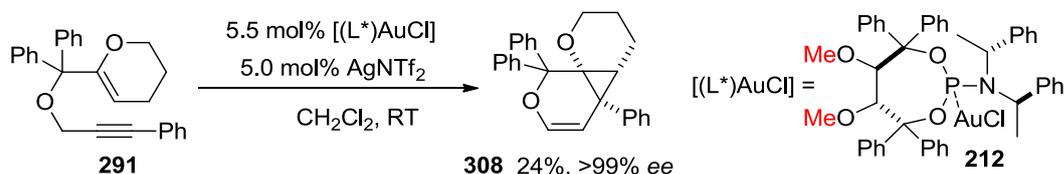


Eintrag	[(L*)AuCl]	Temp. (°C)	Umsatz (%)	<i>ee</i> (%)
1		23	>99	33
2		-60	>99	35
3		-60	>99	76

Der für das Bicyclo[4.1.0]hepten **83** erzielte *ee*-Wert konnte in späteren Untersuchungen unter Verwendung des 2-Naphthyl-substituierten Gold(I)-Komplexes **217** auf 83% gesteigert werden (vgl. Schema 60).

Die nicht zufriedenstellenden Ergebnisse aus der Cycloisomerisierung des Enins **82** lenkten die Aufmerksamkeit auf geminal disubstituierte Enine des Typs **291**, die schon in der Rhodium-katalysierten Cycloisomerisierung erfolgreich Anwendung fanden.^[122] Das Enin **291** wurde in Gegenwart von Gold(I)-Komplex **212** und Silbertriflimid als Cokatalysator zur

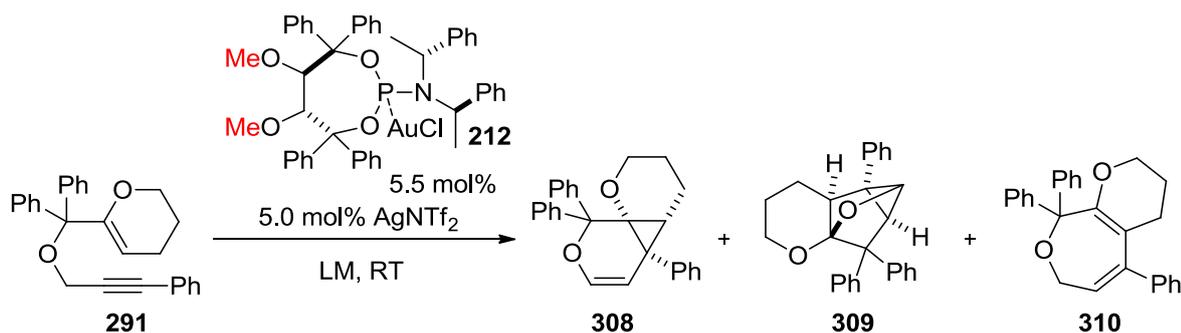
Reaktion gebracht und lieferte die tricyclische Verbindung **308** in geringer Ausbeute von 24% aber einem exzellenten enantiomeren Überschuss von >99% (Schema 51).



Schema 51: Enantioselektive Cycloisomerisierung des Enins **291**.

Die Aufgabe bestand nun darin, die Nebenprodukte zu identifizieren und deren Bildung zu unterdrücken. Der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels, das maßgeblich zur Destabilisierung bzw. Stabilisierung von kationischen Intermediaten beiträgt, sollte untersucht

Tabelle 12: Einfluss des Lösungsmittels auf die Produktverteilung der enantioselektiven Cycloisomerisierung des Enins **291** unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **212**.

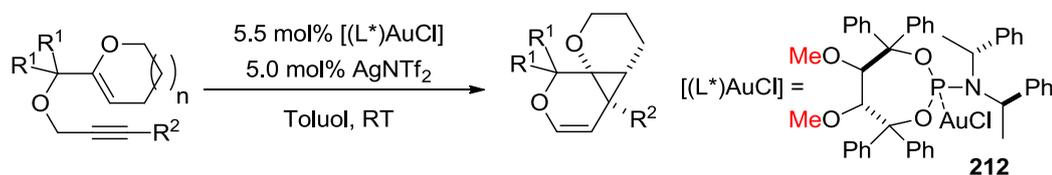


Eintrag	LM	308 (ee %)	309 (ee %)	310 (ee %)
1	CH ₂ Cl ₂	74 (99)	26 (48)	-
2	CHCl ₃	54 (99)	46 (34)	-
3	MeOH	-	-	100
4	THF	66 (99)	24 (4)	10
5	Et ₂ O	96 (99)	4 (n. b.)	-
6	Toluol	100 (99)	-	-
7	Aceton	52 (99)	48 (46)	-
8	CH ₃ NO ₂	67 (99)	33 (52)	-
9	Pentan	-	-	-
10	CH ₃ CN	-	-	-
11	DMF	-	-	-

Verhältnisse ermittelt durch ¹H NMR-Spektroskopie. n. b.: nicht bestimmt.

werden. Pentan, Acetonitril und Dimethylformamid führten, wie in vorangegangenen Untersuchungen, zu keinem Umsatz, und das Ausgangsmaterial konnte quantitativ reisoliert werden (*Tabelle 12, Einträge 9-11*). Umsetzungen in chlorierten Lösungsmitteln ergaben die isomeren Cyclopropane **308** und **309**, deren Struktur durch NMR-Spektroskopie und Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt wurde (*Tabelle 12, Einträge 1-2*). Das polarprotische Lösungsmittel Methanol lieferte den achiralen bicyclischen Enolether **310**. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran wurden alle drei Konstitutionsisomere **308-310** erhalten, wohingegen Diethylether die Produktverteilung hin zum Cyclopropan **308** verschob (*vgl. Tabelle 12, Einträge 4-5*). Diese Selektivität wurde nur bei der Wahl von Toluol als Lösungsmittel übertroffen, womit die gewünschte tricyclische Verbindung **308** in 77% Ausbeute nach Säulenchromatographie an desaktivierten Kieselgel erhalten wurde. Interessant ist die Abhängigkeit der Enantioselektivität vom Lösungsmittel im Fall von **309**. Sie ist ein Indiz für die Existenz und die unterschiedliche Stabilität der Intermediate. Im Gegensatz dazu wurde das Cyclopropan **308** mit konstant exzellentem Enantiomerenüberschuss (>99%) generiert.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen wurde im Folgenden der Anwendungsbereich der katalytisch-enantioselektiven Methode, gemäß des in *Schema 52* illustrierten allgemeinen Beispiels, überprüft.



Schema 52: Optimierte Reaktionsbedingung zur enantioselektiven Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen.

Die Variation der aromatischen Substituenten am Alkin hatte kaum Einfluss auf die Ausbeute und Enantioselektivität. Die tricyclischen Verbindungen **308** und **311-313** wurden nach vollständigem Umsatz des Ausgangsmaterials in guten Ausbeuten (69-77%) in enantiomerenreiner Form (>99% *ee*) gewonnen (*Abbildung 24*). Lediglich das *para*-Trifluormethyl-Derivat **292** zersetzte sich unter den Reaktionsbedingungen und nur Spuren des gewünschten Produktes **314** wurden erhalten, das aber ebenfalls einen Enantiomerenüberschuss von >99% aufwies. Die Ersetzung der geminalen Diphenyl-Gruppe durch Methyl-Substituenten führte zur Bildung des Tricyclus **316** in 64% Ausbeute und 94% *ee* bei deutlich verlängerter Reaktionszeit (*vgl.* 3 h für **308** und 9 h für **316** unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen). Dass das Vorhandensein eines Enolethers als internes Nucleophil

zum Erreichen hoher Enantioselektivitäten nicht zwingend notwendig ist, wurde anhand von Bicyclo[4.1.0]hepten **317** gezeigt, das bei leicht reduzierter Temperatur in 93% *ee* und 64% isolierter Ausbeute erhalten wurde. Der Austausch des aromatischen Substituenten am Alkin-Terminus gegen eine Methylgruppe hatte hingegen einen signifikanten Verlust an Stereoselektivität zur Folge. Anscheinend trägt der aromatische Substituent entscheidend zur Präorganisation des Substrats, der Erkennung durch den chiralen kationischen Gold(I)-Katalysator und folglich zur Differenzierung der beiden orthogonalen π -Systeme des Alkins bei. Terminale Alkine des Typs **290** reagieren zum achiralen *exo*-Olefin **319**, und 5-gliedrige Enoether **296** präferieren die Bildung des ebenfalls achiralen Bicyclus **320** in sehr guter Ausbeute.

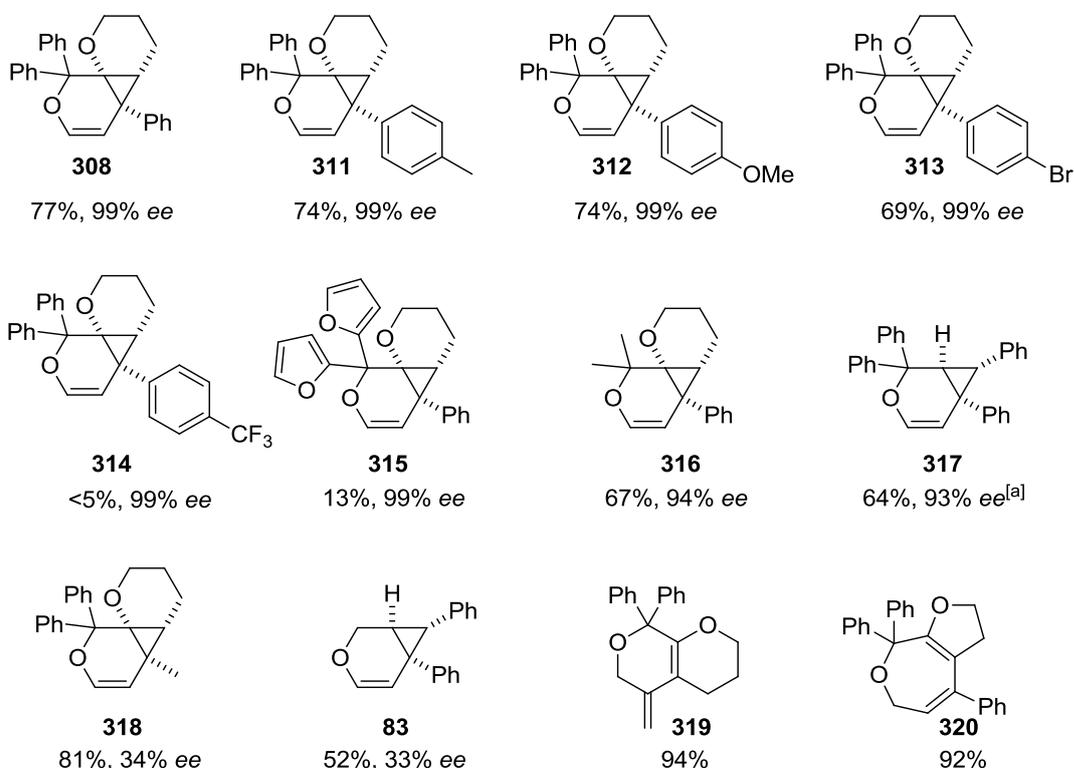
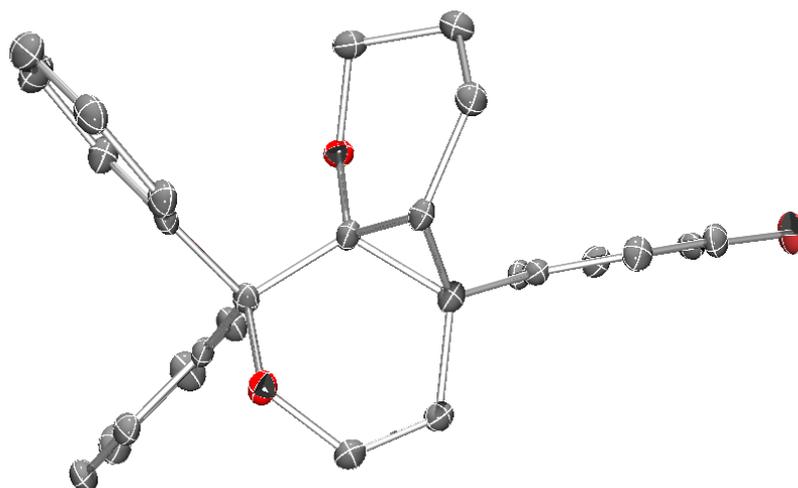
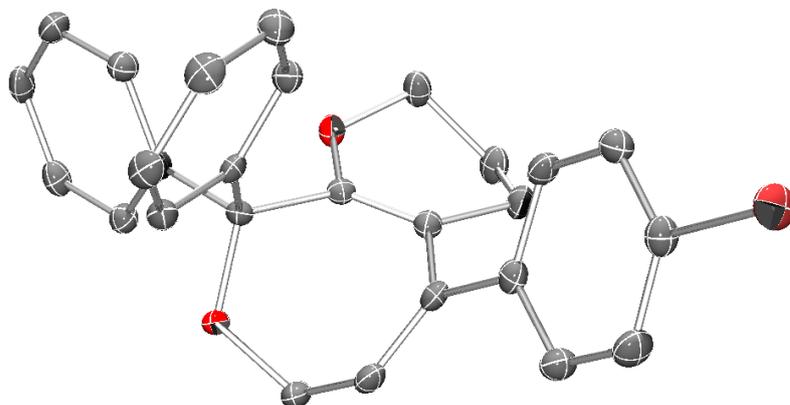
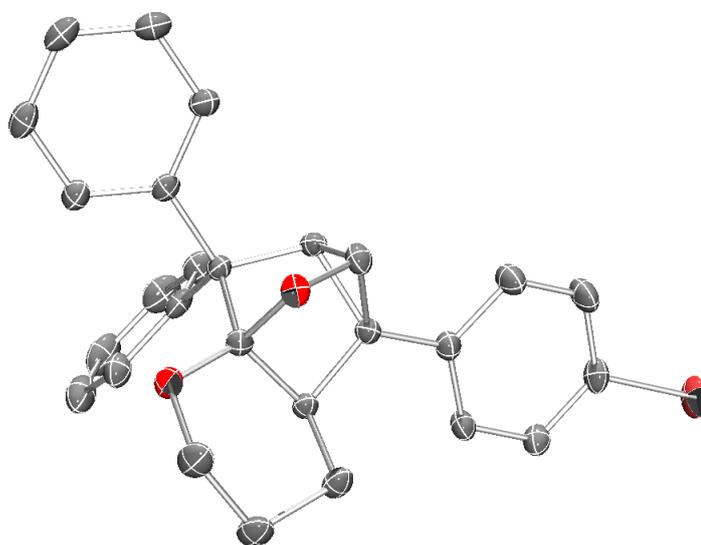
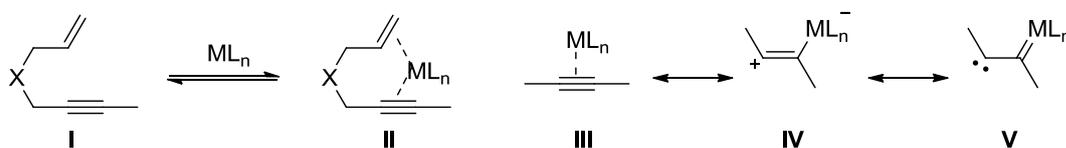


Abbildung 24: Ergebnisse zur enantioselektiven Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von *O*-verbrückten 1,6-Eninen. ^[a] Reaktion bei 0 °C durchgeführt.

Für mechanistische Betrachtungen und zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Produkte wurde das *para*-Brom-phenyl-1,6-Enin **293** in Methanol, Toluol und Aceton zur Reaktion gebracht und die gewünschten Produkte selektiv erhalten. Einkristalle wurden durch Kristallisation aus einer Mischung von Hexan und Dichlormethan gezüchtet (Abbildungen 25-27).

Abbildung 25: ORTEP-Diagramm der Verbindung **313**.Abbildung 26: ORTEP-Diagramm der Verbindung **321**.Abbildung 27: ORTEP-Diagramm der Verbindung **322**.

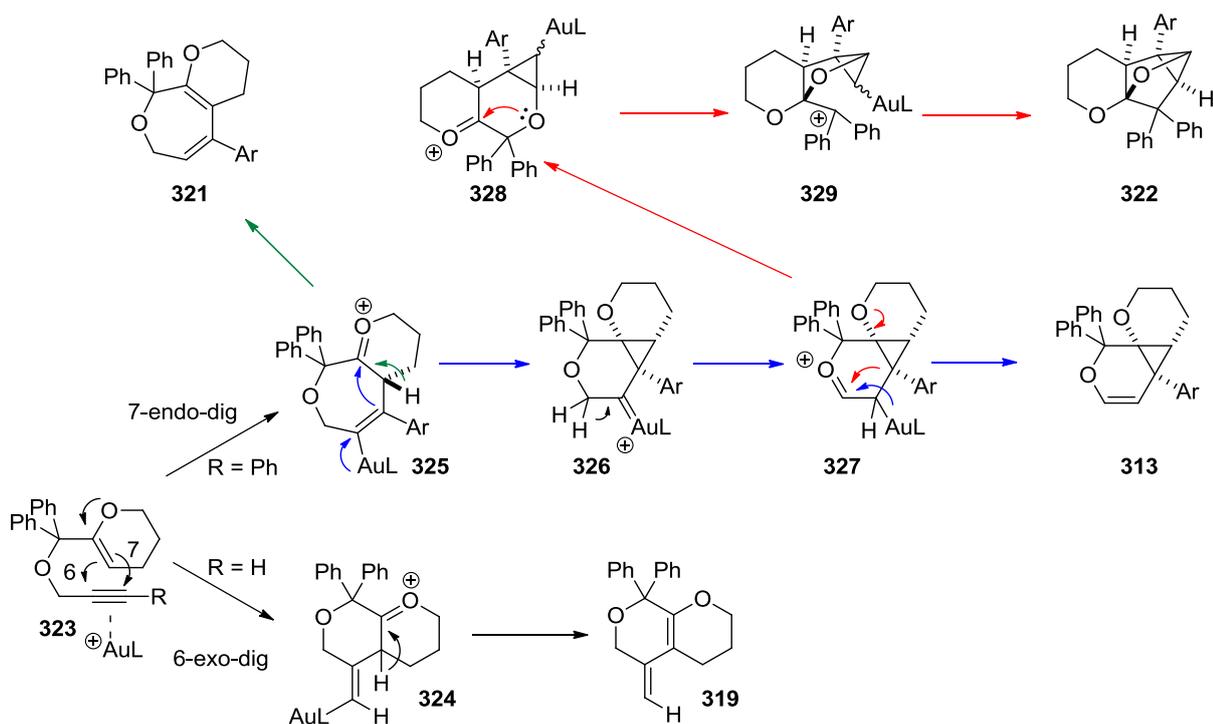
Im Allgemeinen erfolgt die Koordination von elektrophilen Übergangsmetallen an Enine **I** entweder in Form des Chelatkomplexes **II** oder durch Bildung des η^2 -Metallkomplexes **III**.



Schema 53: Koordinationsmöglichkeiten eines Übergangsmetalls an ein 1,6-Enin bzw. Alkin.

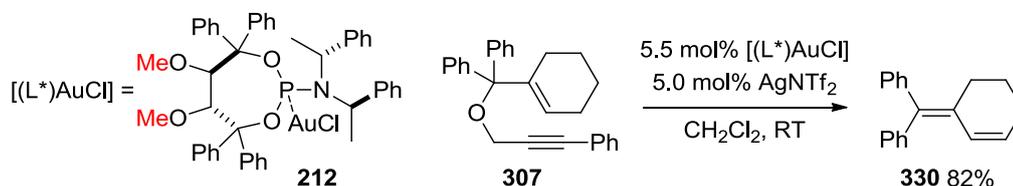
Ein kationisches Gold(I)-Fragment (LAu^+) kann nicht gleichzeitig an ein Alkin und ein Olefin koordinieren und preferiert folglich Komplexe des Typs **III** bzw. **IV**, die ein 1,2-Dicarbonyl **V** darstellen (Schema 53).^[127]

Die derartige Aktivierung der terminalen Dreifachbindung in **323** ($\text{R} = \text{H}$) führt nach 6-*exo-dig*-Cyclisierung zur Ausbildung des Oxoniumkations **324**, das nach Eliminierung eines Protons gefolgt von schneller Protodeaurierung das konjugierte Dien **319** ergibt (Schema 54). Für den Fall, dass der Rest (R) kein Proton ist, verläuft der nukleophile Angriff einer 7-*endo-dig*-Trajektorie entsprechend zum zentralen, chiralen und kovalent gebundenen Intermediat **325**. Die bevorzugte Bildung der bicyclischen Verbindung **321** ausgehend von **325** in Methanol kann durch Protodeaurierung und Eliminierung eines Protons oder durch nukleophilen Angriff von Methanol an das Oxoniumkation mit einhergehender



Schema 54: Reaktionspfade zur Erklärung der Bildung der beobachteten Produkte.

Protodeaurierung und abschließender Eliminierung von Methanol erklärt werden (*grüner Reaktionsverlauf*). Eine zweite Möglichkeit besteht in der Ringkontraktion zum tricyclischen Kation **326**, das nach 1,2-Hydrid-Shift und Eliminierung des kationischen Gold(I)-Fragments (LAu^+) das Cyclopropan **313** in >99% *ee* liefert (*blauer Reaktionsverlauf*).^[124] In polaren Lösungsmitteln wie Aceton gibt es wahrscheinlich eine zur Eliminierung des Gold(I)-Fragments konkurrierende Reaktion, die zur Bildung des aurierten Cyclopropans **328** unter teilweiser Epimerisierung der vorhandenen stereogenen Zentren führt (*roter Reaktionsverlauf*). Ein intramolekularer Angriff des Ethersauerstoffs an das Oxoniumkation **328** generiert das zweifach stabilisierte Benzylkation **329**, sodass nach Rekombination mit der in räumlicher Nähe befindlichen Alkylgold(I)-Spezies die Struktur **322** gewonnen wird. Zur Überprüfung des postulierten Mechanismus wurde das 1,6-Enin **307** unter identischen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Es sollte aufgrund der Abwesenheit des Enolethers die Bildung des Cyclopropans des Typs **313** bevorzugen. Anstelle der geplanten Cycloisomerisierung kam es offensichtlich zur Aktivierung der allylischen Position im Cyclohexenring und zur Eliminierung der Propargylether-Seitenkette, sodass das konjugierte Dien **330** in 82% Ausbeute isoliert wurde (*Schema 55*).

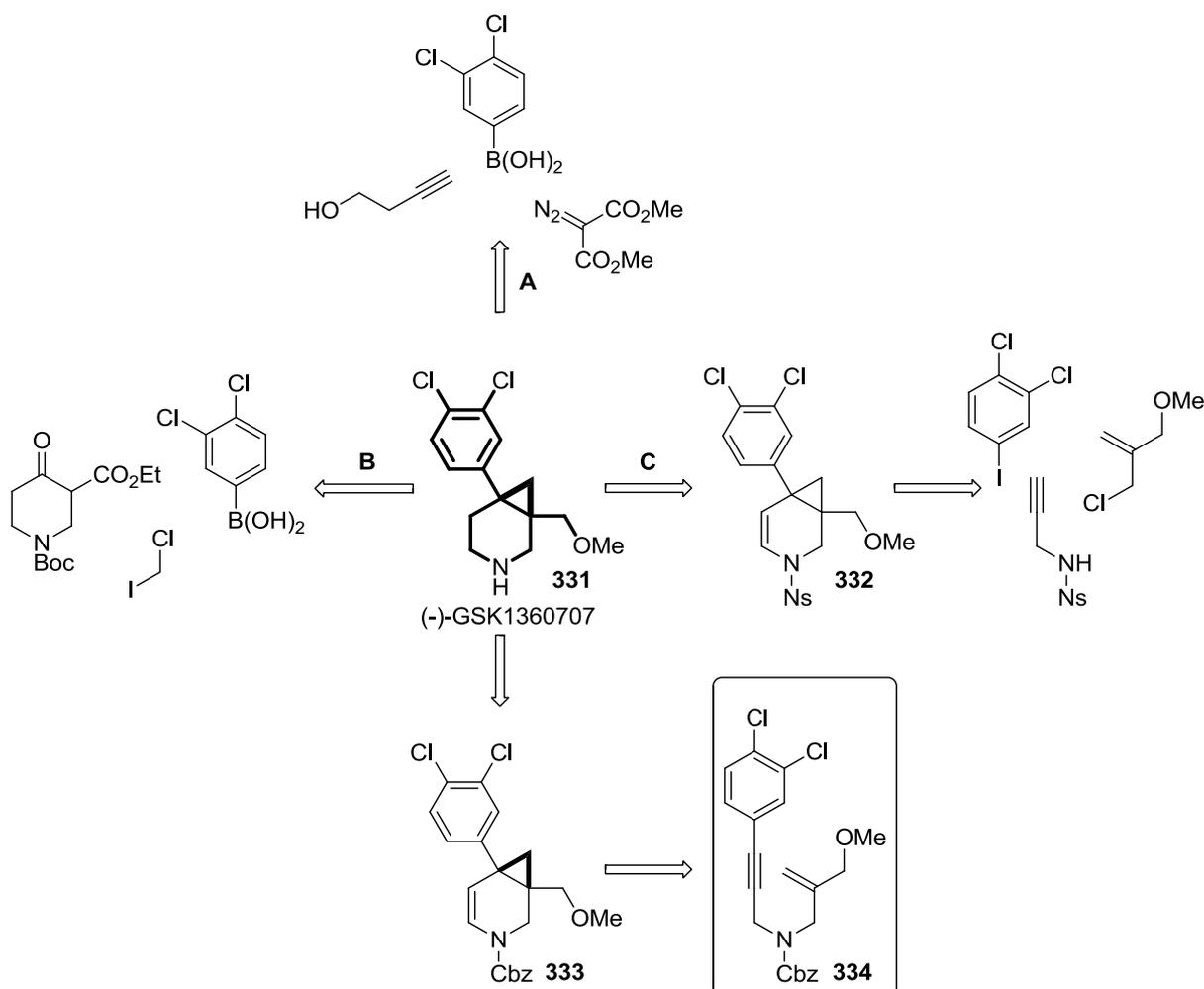


Schema 55: Versuchte Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **307**.

Zusammenfassend bleibt festzustellen, dass unter Verwendung des neuen acyclischen TADDOL-basierten Gold(I)-Komplexes **212** ein Protokoll zur enantioselektiven Cycloisomerisierung von geminal disubstituierten 1,6-Eninen entwickelt wurde. Die gewünschten tricyclischen Produkte wurden in exzellenter optischer Reinheit (>99% *ee*) erhalten und deren absolute Konfiguration ermittelt. Motiviert durch das hohe Maß an asymmetrischer Induktion sollte nun eine praxisrelevante Anwendung realisiert werden. Die Struktur des Azabicyclo[4.1.0]heptans **331** ((-)-GSK1360707) erschien wie geschaffen für diese Aufgabenstellung.

3.4.3 Synthese von (-)-GSK1360707 (331)

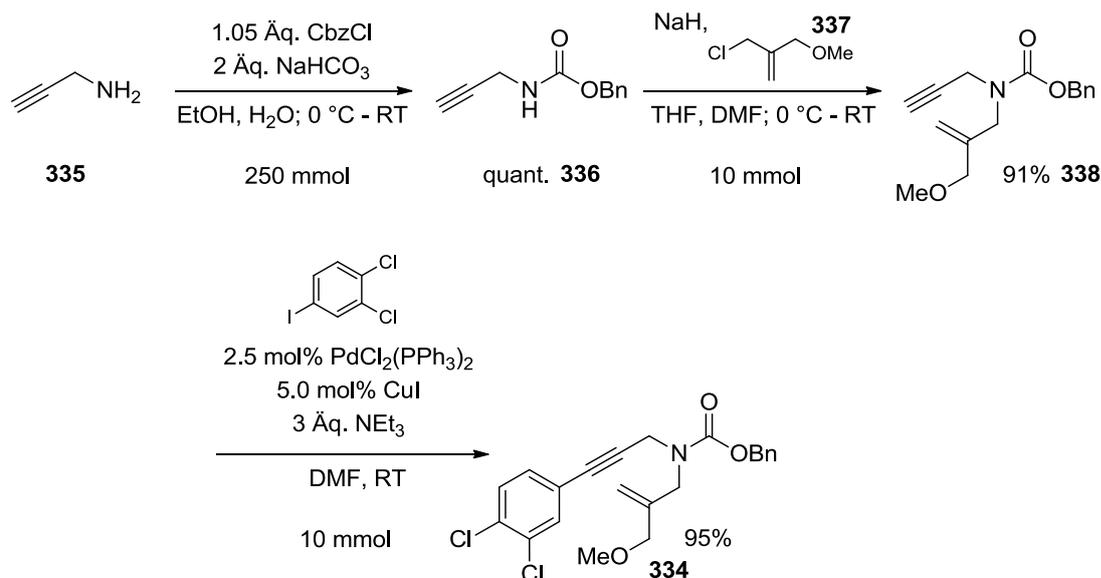
Depression ist eine ernstzunehmende chronische Krankheit von der allein in Deutschland ca. vier Millionen Menschen betroffen sind.^[128] Obgleich verschiedene Methoden zur Behandlung der Symptome (Anhedonie und Affektverflachung) etabliert sind, finden zumeist Antidepressiva Anwendung, die durch die Erhöhung des Niveaus der stimulierenden Neurotransmitter Serotonin, Noradrenalin und Dopamin wirken.^[129] Die Verlängerung der Wirkung dieser aminergen Botenstoffe kann entweder durch Hemmung ihres Metabolismus oder die inhibierte Wiederaufnahme durch die presynaptischen Neuronen aus dem synaptischen Spalt erreicht werden. Viele der zugelassenen Medikamente beeinträchtigen lediglich die Serotonin-Wiederaufnahme, wohingegen (-)-GSK1360707 **331** ein erfolgversprechender „triple-reuptake-Inhibitor“ ist, der mit der Wiederaufnahme aller drei entscheidenden Neurotransmitter interferiert. Aufgrund vielversprechender Bioverfügbarkeit und Pharmakokinetik wurden kürzlich damit klinische Studien aufgenommen.^[130]



Schema 56: Retrosynthetische Ansätze zu (-)-GSK1360707 **331**.

In der wissenschaftlichen Literatur und in Patenten sind bisher drei verschiedene Synthesen von (-)-GSK1360707 **331** und abgeleiteten Salzen beschrieben (*Schema 56*). Die ursprüngliche und längste Synthese (**A**, 5% Ausbeute über 11 Stufen) war aufgrund der Verwendung von Diazomalonat und einer abschließenden Racematspaltung ungeeignet zur Darstellung großer Mengen.^[131] Eine zweite und deutlich verbesserte Synthesestrategie (**B**, 21% Ausbeute über 5 Stufen) ermöglichte die Durchführung in einer Pilotanlage und lieferte (-)-GSK1360707 **331** im Multikilogramm-Maßstab. Die hohen Kosten der Ausgangsmaterialien, die geringe Atomökonomie, die Nebenreaktion zu polychlorierten Biphenylen in der notwendigen Suzuki-Kupplung und die Trennung der Enantiomere an einer stationären chiralen Phase im vorletzten Schritt hatten jedoch eine geringe Effizienz zur Folge.^[132] Parallel zu den im Folgenden diskutierten Ergebnissen der vorliegenden Dissertation berichteten die Mitarbeiter von GlaxoSmithKline eine dritte Synthese, die im Schlüsselschritt auf eine Edelmetall-vermittelte 1,6-Enin-Cycloisomerisierung zurückgreift (**C**, 45(58)% Ausbeute über 7 Stufen).^{[133][134]} Die Cycloisomerisierung zum Schlüsselintermediat **332** gelang in exzellenter Ausbeute unter Verwendung von nur 5 mol% Platindichlorid,^[135] das auch durch chirale LAu⁺-Template ersetzt werden konnte. In der Kombination von AuCl•SMe₂ (10 mol%), AgBF₄ (10 mol%) und (*R*)-BINAP (5 mol%) konnten 59% Enantiomerenüberschuss erreicht werden. Die Stereoselektivität konnte selbst durch ein intensives Screening der in der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse etablierten Liganden nicht verbessert werden. Die abschließende Überführung in die Zielverbindung **331** bedurfte einer zweistufigen Synthesesequenz, bei der zuerst das Sulfonylamid **332** reduziert und dann die *N*-Schutzgruppe abgespalten werden musste.^[133]

Um die Anwendbarkeit der acyclischen TADDOL-ähnlichen Phosphoramidit-Liganden in der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse zu demonstrieren und motiviert durch die Ergebnisse, die in der Cycloisomerisierung von *O*-verbrückten 1,6-Eninen erhalten wurden (*siehe Kapitel 3.4.2*), sollte der Cycloisomerisierungs-Vorläufer **334** synthetisiert werden (*Schema 57*). Dazu wurde Propargylamin **335** mit Chlorameisensäurebenzylester (CbzCl) zur Reaktion gebracht und das gewünschte Carbamat **336** in quantitativer Ausbeute (0.25 mol Ansatzgröße) erhalten.^[136] Anschließende *N*-Alkylierung unter Verwendung des Allylchlorids **327**^[137] ergab das Enin **338** in 91% Ausbeute. Die nachfolgende Sonogashira-Kreuzkupplung mit 1,2-Dichlor-4-iodbenzol unter Standardbedingungen^[138] führte zur Isolierung des Cbz-geschützten Cycloisomerisierungs-Vorläufers **334** in einer Gesamtausbeute von 86% über drei Stufen (*Schema 56*).



Schema 57: Synthese des Cycloisomerisierungs-Vorläufers **334**.

Bei Anwendung der Reaktionsbedingungen der Cycloisomerisierung von *O*-verbrückten 1,6-Eninen (siehe Kapitel 3.4.2) wurde zuerst kein Umsatz zum Azabicyclo[4.1.0]hepten **333** beobachtet und das Ausgangsmaterial reisoliert. Die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel und Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator in Kombination mit dem elektrophilen Gold(I)-Katalysator **200** führte zur Bildung des gewünschten Produkts **333** in 52% Ausbeute und 9% Enantiomenüberschuss (Tabelle 13, Eintrag 5). Im Vergleich dazu nahmen die ebenfalls synthetisierten Benzyl- bzw. Boc-geschützten 1,6-Enine nicht an der Cycloisomerisierung teil (Abbildung 28), stattdessen wurde im Fall des Boc-geschützten Derivats **340** die 5-*exo-dig*-Cyclisierung des Carbonylsauerstoffs auf die Dreifachbindung zum Oxazolidinon unter Verlust von *iso*-Buten beobachtet.^[139] Die Reaktion des Cbz-geschützten 1,6-Enins zum Produkt **333** suggeriert, dass der konkurrierende Angriff des Carbonylsauerstoffs auf das Alkin reversibel ist.^[140]

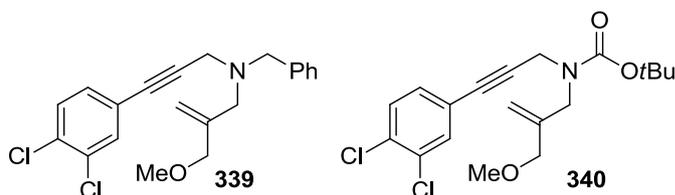
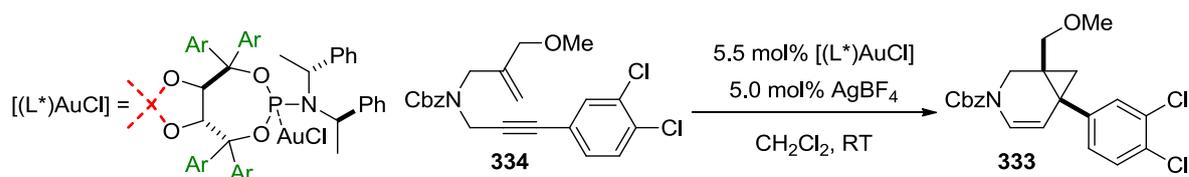


Abbildung 28: Weitere Cycloisomerisierungs-Vorläufer.

Das Benzyl-Derivat **339** inhibierte wahrscheinlich durch Koordination des basischen Stickstoffs zum kationischen Gold(I)-Fragment dessen katalytische Aktivität. Doch selbst die Überführung des 1,6-Enins **339** in das Tetrafluoroborat- bzw. Trifluoracetat-Salz zur

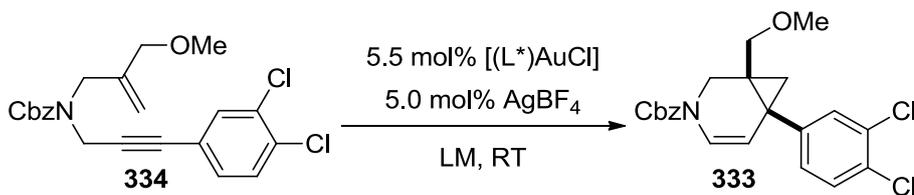
Pufferung der Basizität, führte nicht zur Bildung des gewünschten Produkts.^[141] Für weiterführende Studien wurde das Cbz-geschützte Enin **334** verwendet und der Einfluss der Ligandenstruktur auf den erzielten Enantiomerenüberschuss evaluiert. Die Ergebnisse sind in *Tabelle 13* zusammengefasst. Sie veranschaulichen, dass sowohl der Enantiomerenüberschuss als auch die Richtung der Induktion von der Katalysatorstruktur abhängig ist. Die Verwendung des *para-tert*-Butyl-Gold(I)-Katalysators **213** invertiert im Vergleich zum Phenyl-substituierten Gold(I)-Komplex **212** den Sinn der asymmetrischen Induktion (vgl. *Tabelle 13*, *Einträge 1-2*). *Meta*-funktionalisierte Aryl-Substituenten im TADDOL-Rückgrat der Gold(I)-Komplexe lieferten, wie auch schon in vorangegangenen Untersuchungen, geringe Stereoselektivitäten (*Tabelle 13*, *Einträge 4-5*). Lediglich durch Anellierung eines zweiten Ringes in Form des 2-Naphthyl-Derivats **204** wurde die Enantioselektivität auf 48% gesteigert (*Tabelle 13*, *Eintrag 3*).

Tabelle 13: Einfluss der Ligandenstruktur auf die enantioselective Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **334**.



Eintrag	[(L*)AuCl]	Umsatz (%)	ee (%) ^[b]
1		>99	32
2		>99	-44
3		>99	-48
4		>99	10
5		>99(52) ^[a]	9

^[a] Isolierte Ausbeute. ^[b] (-) impliziert, dass das Enantiomer von **333** bevorzugt gebildet wurde.

Tabelle 14: Einfluss der Ligandenstruktur auf die enantioselective Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **334**.^[a]

Eintrag	[(L*)AuCl]	mol%	<i>ee</i> (%) ^[e]	
			CH ₂ Cl ₂	Toluol
1		5.5	48	-20
2		5.5	-44	-90
3		5.5	-48	-84
4		5.5	-	90
5		5.5	-	93
6		2.75	-	95 ^[b,c,d]
7		5.5	53	94
8		5.5	-	95 ^[b]
9		5.5	-	50

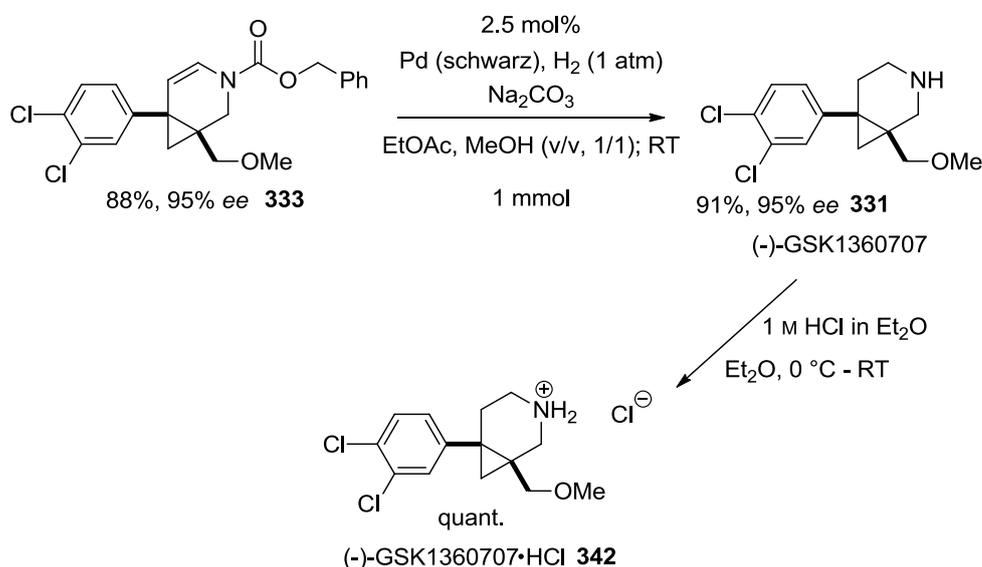
^[a] Der Umsatz war in allen Fällen quantitativ. ^[b] Die Reaktion wurde bei 0 °C durchgeführt. ^[c] Mit nur 2.5 mol% an AgBF₄. ^[d] Das Produkt wurde in 88% Ausbeute bei 1 mmol Ansatzgröße isoliert.

^[e] (-) impliziert, dass das Enantiomer von **333** bevorzugt gebildet wurde.

Ein Wechsel des verwendeten Lösungsmittels von Dichlormethan zu Toluol hatte eine drastische Verbesserung des Enantiomerenüberschusses zur Folge (*Tabelle 14*). Dieses Resultat steht im Gegensatz zu dem Bericht der Mitarbeiter von GlaxoSmithKline, die keinen signifikanten Einfluss der Temperatur, des Gegenions oder des Lösungsmittels auf die Reaktion finden konnten.^[133] Weitere Experimente bestätigten diesen Effekt, der im Fall des Gold(I)-Katalysators **192** sogar zur Invertierung des Sinnes der asymmetrischen Induktion beitrug (*Tabelle 14, Eintrag 1*).^[142] Die 2-Naphthyl- **204** und *para-tert*-Butyl- **213** Gold(I)-Komplexe, die sich in einem ersten Screening als erfolgsversprechend herausgestellt hatten (*Tabelle 13, Einträge 2-3*), lieferten in Toluol das Enantiomer des gewünschten Produktes *ent*-**333** in 84% bzw. 90% *ee* (*Tabelle 14, Einträge 2-3*).^[143] In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition verfügen Liganden mit einem acyclischen TADDOL-Rückgrat über eine höhere asymmetrische Induktion als klassische TADDOL-basierte Liganden (vgl. *Tabelle 14, Einträge 3 und 5*). Die absolute Konfiguration des erhaltenen Produktes wird dabei ausschließlich durch die Stereochemie im TADDOL-Rückgrat bestimmt, wohingegen die Konfiguration des Amin-Substituenten nicht ausschlaggebend ist. Beide Antipoden von Bis(1-phenylethyl)amin ermöglichten die Isolierung des selben Enantiomers in vergleichbarer Stereoselektivität, was darauf hindeutet, dass „*matched*“ bzw. „*mismatched*“-Effekte zwischen TADDOL-Rückgrat und dem chiralen Amin in diesem Fall keine große Rolle spielen (*Tabelle 14, Einträge 4 und 5, vgl. Kapitel 3.1.2*). Das Vorhandensein zweier peripherer Aryl-Substituenten im Amin-Rest ist aber zwingend notwendig, um eine hohe asymmetrische Induktion zu gewährleisten (vgl. *Tabelle 14, Einträge 7 und 8*). Das 2,6-Diphenyl-piperidin *ent*-**156** lieferte im Vergleich zum acyclischen und kommerziell erhältlichen Bis(1-phenylethyl)amin *ent*-**126** einen fast identischen Enantiomerenüberschuss, sodass es aus praktischen Gründen ersetzt wurde (*Tabelle 14, Einträge 5, 7*). Versuche, das BINOL-abgeleitete Phosphoramidit **341** oder das Biindan **108** in der Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung des 1,6-Enins **334** einzusetzen, führten zu fast racemischer Produktbildung.^[144] Weiterführende Untersuchungen zum Verlauf der 1,6-Enin-Cycloisomerisierung unter Verwendung von (PhO)₃PAuCl in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol verliefen erfolglos und führten nicht zur Isolierung bzw. dem Abfangen von Intermediaten des katalytischen Cyclus.^[145]

Unter optimierten Reaktionsbedingungen und der Verwendung von nur 2.75 mol% des (*S,S,S,S*)-konfigurierten Gold(I)-Komplexes **217** und 2.5 mol% Silbertetrafluoroborat wurde das gewünschte Azabicyclo[4.1.0]hepten **333** in 88% Ausbeute und 95% Enantiomerenüberschuss erhalten (*Tabelle 14, Eintrag 6 und Schema 58*). Die Wahl der Cbz-

Schutzgruppe zahlte sich zu diesem Zeitpunkt aus, da in Gegenwart von Palladium-Pulver und Natriumcarbonat unter einer Wasserstoff-Atmosphäre sowohl die Schutzgruppe entfernt als auch die Doppelbindung des Enamids **333** in nur einem einzigen Syntheseschritt gesättigt wurde.^[146] Unter diesen Bedingungen wurde (-)-GSK1360707 **331** nach einfacher Extraktion in spektroskopisch und analytisch reiner Form in 91% Ausbeute erhalten, ohne dass eine Öffnung des Cyclopropan, die reduktive Abspaltung der Chlor-Substituenten oder die Verringerung des Enantiomerenüberschusses beobachtet wurde. Die abschließende Überführung in das Hydrochlorid **342** erlaubt nach Umkristallisation die Abtrennung von Spuren metallischer Verunreinigungen, deren Anteil bei Medikamenten strengstens überwacht wird.



Schema 58: Synthese von (-)-GSK1360707 **331**.

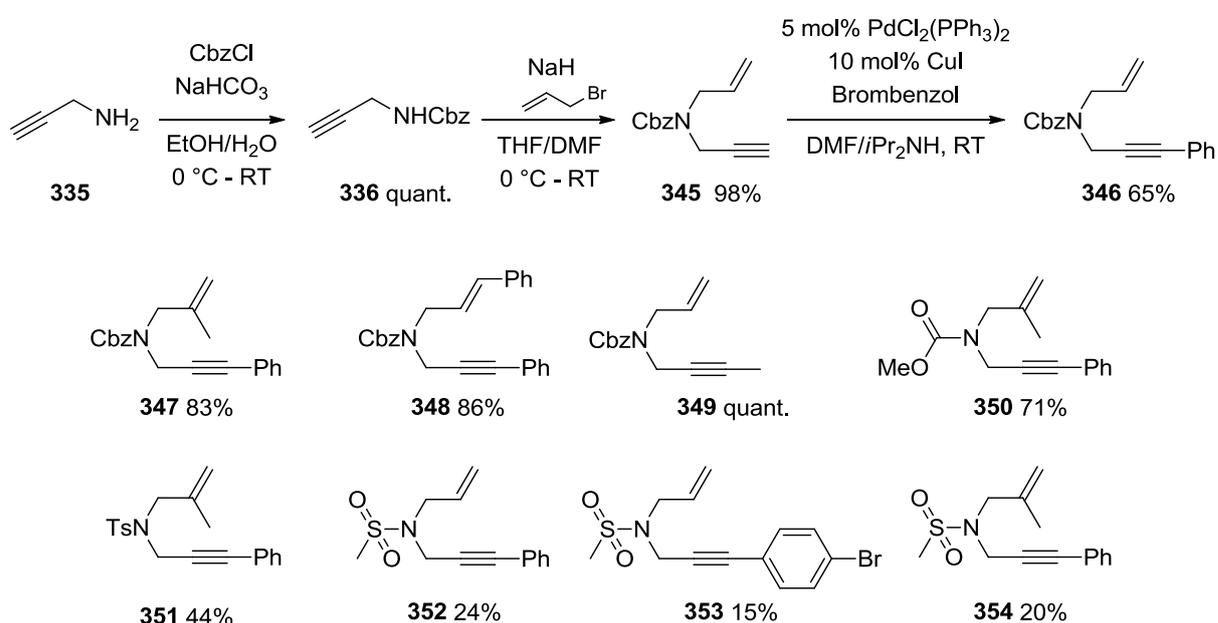
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der „*triple-reuptake*“-Inhibitor (-)-GSK1360707 **331** in ausgezeichneter optischer Reinheit (95% *ee*) und einer Gesamtausbeute von nicht weniger als 69% über fünf Stufen dargestellt wurde. Das übertrifft nicht nur alle bisherigen Synthesekonzepte im Bezug auf Effizienz und Stereoselektivität, sondern hebt auch die Relevanz der asymmetrischen Gold(I)-Katalyse für praxisnahe Anwendungen hervor.

3.4.4 Darstellung der *N*-verbrückten 1,6-Enine

Das Ergebnis der Cycloisomerisierung des *N*-verbrückten 1,6-Enins **334** in der Synthese von (-)-GSK1360707 **331** motivierte zu einer generellen Untersuchung der Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen, um den Einfluss der Schutzgruppe bzw. der Substitution am

Olefin/Alkin zu eruieren und daraus Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden Mechanismus zu ziehen.

Zur Realisierung des Vorhabens wurde eine Vielzahl entsprechender 1,6-Enine gemäß der in *Schema 59* illustrierten Syntheseroute hergestellt. Exemplarisch wurde Propargylamin **335** mit Chlorameisensäurebenzylester zum Carbamat **336** umgesetzt und dieses anschließend mit Natriumhydrid und Allylbromid zur Reaktion gebracht.^[136] Die abschließende Sonogashira-Kreuzkupplung lieferte das *N*-verbrückte 1,6-Enin **346** in 64% Ausbeute über drei Stufen (*Schema 59*).^[138] Die 1,6-Enine **347-354** wurden analog dazu in variablen Gesamtausbeuten von 15-100% über zwei bzw. drei Stufen erhalten.



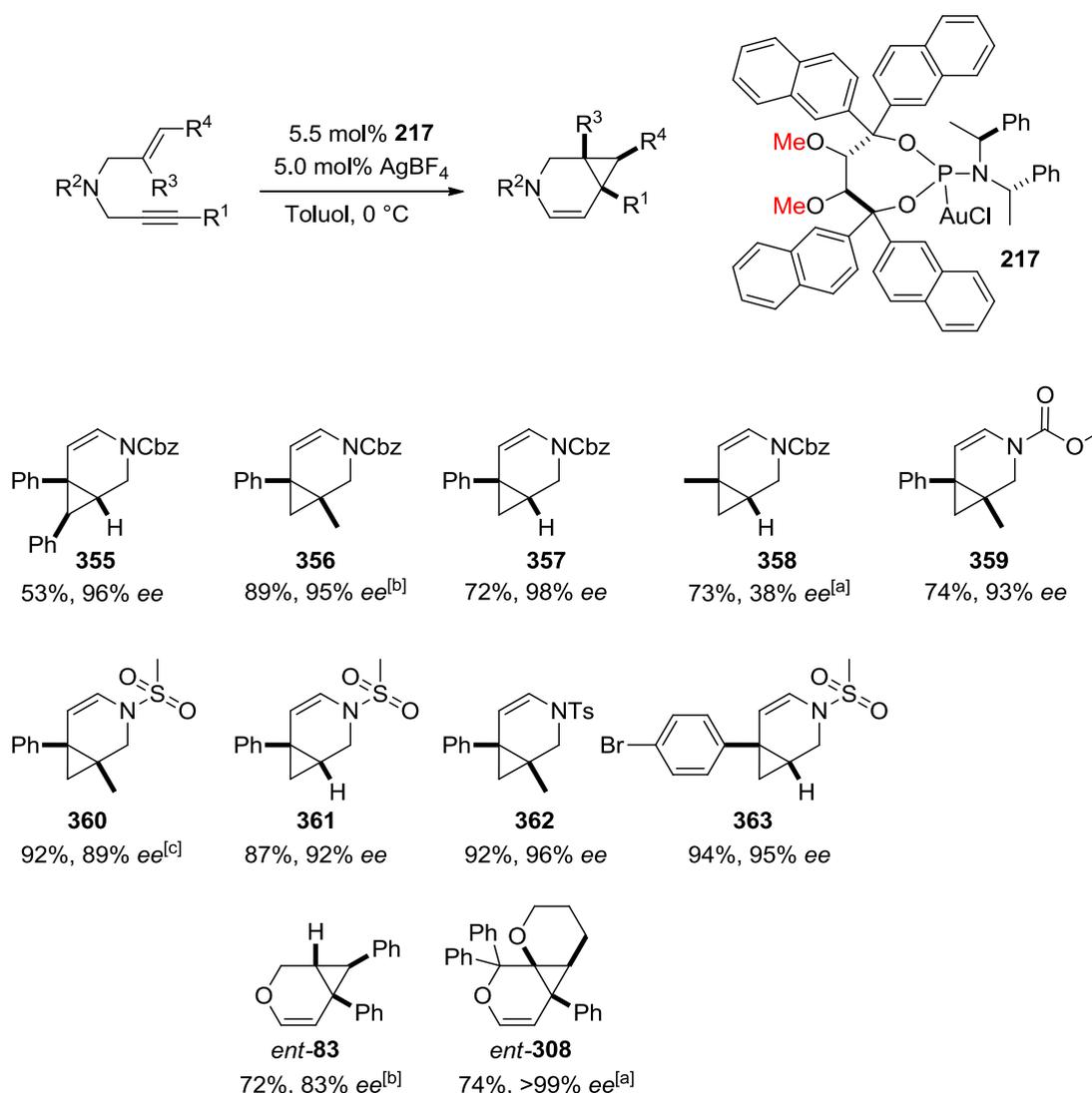
Schema 59: Übersicht der synthetisierten *N*-verbrückten 1,6-Enine.

3.4.5 Enantioselektive Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen

Für die Umsetzung der *N*-verbrückten 1,6-Enine **346-354** wurden Bedingungen gewählt, die sich schon bei der Synthese von (-)-GSK1360707 **331** bewährt hatten. Dazu zählte die Verwendung von 5.5 mol% des 2-Naphthyl-substituierten Gold(I)-Komplexes **217** und 5.0 mol% des Cokatalysators Silbertetrafluoroborat in Toluol bei 0 °C (*siehe Kapitel 3.4.3*).

Die Ergebnisse sind in *Schema 60* zusammengefasst. Die Cbz-geschützten Enine **346-348** lieferten die gewünschten Azabicyclo[4.1.0]heptene **355-357** in guten Ausbeuten (53-89%) und hoher optischer Reinheit (95-98% *ee*) unabhängig vom Substitutionsmuster am Olefin. Einzig bei der Umsetzung des Methylalkins **349**, das bereits durch eine deutlich erhöhte Reaktionszeit selbst bei Raumtemperatur auffiel, wurde eine stark reduzierte Enantio-

selektivität von 38% beobachtet.^[147] Der Einfluss der Schutzgruppe am *N*-Terminus ist in dieser Transformation marginal. Das Benzylcarbamat **356**, das Methylcarbamat **359**, das Tosylat **362** sowie das Mesylat **360** wurden bei ansonsten identischer Grundstruktur in vergleichbaren Enantiomerenüberschüssen von 89-96% isoliert (*Schema 60*). Das Tosyl-Derivat **362** (92%, 96% *ee*) eignet sich darüber hinaus zum Vergleich mit Literaturwerten, die von Michelet und Mitarbeitern unter Verwendung des etablierten *dinuklearen* MeOBIPHEP-Gold(I)-Komplexes **72** erhalten wurden. Sie berichteten eine isolierte Ausbeute von 61% und einen Enantiomerenüberschuss von 13% *ee*.^[66]



Schema 60: Ergebnisse zur enantioselectiven Gold(I)-katalysierten Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen. ^[a] Reaktion bei Raumtemperatur. ^[b] Reaktion bei -20 °C. ^[c] Reaktion bei -30 °C.

Die reduzierte Ausbeute wurde auf eine Polymerisation bzw. Zersetzung des Ausgangsmaterials unter den Reaktionsbedingungen zurückgeführt und zeigt, dass die neuen

acyclischen TADDOL-basierten Phosphoramidit-Gold(I)-Komplexe nicht nur zur effektiven Induktion von Asymmetrie beitragen, sondern auch ein ausgewogenes Reaktionsprofil aufweisen, das zur selektiven Produktbildung führt. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der Bicyclen wurde das *para*-Brom-Derivat **363** in 95% *ee* synthetisiert. Einkristalle wurden durch Übersichten einer Lösung in Dichlormethan mit Hexan erhalten (Abbildung 30). Der 2-Naphthyl-substituierte Gold(I)-Katalysator **217** (Abbildung 29) wurde weiterhin in der Cycloisomerisierung von *O*-verbrückten 1,6-Eninen getestet. Im Fall des geminal-disubstituierten Enins **291** wurde die exzellente asymmetrische Induktion beibehalten und das gewünschte tricyclische Produkt *ent*-**308** in >99% *ee* erhalten (vgl. Kapitel 3.4.2). Bei der Umsetzung des für Modellstudien genutzten Substrats **82** unter identischen Bedingungen wurde sowohl die Ausbeute (72%) als auch die erzielte Enantioselektivität (83%) des Oxabicyclo[4.10]heptens *ent*-**83** signifikant gesteigert (vgl. Tabelle 11, Abbildung 24 und Schema 60).

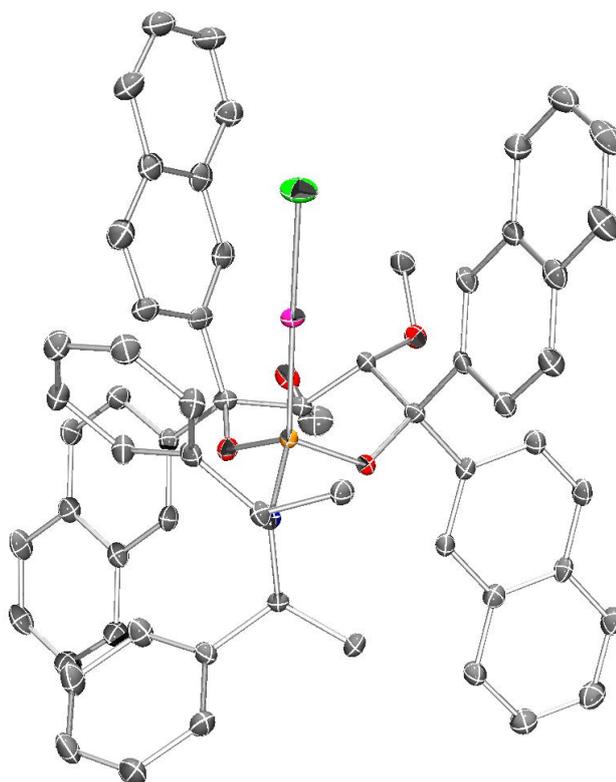
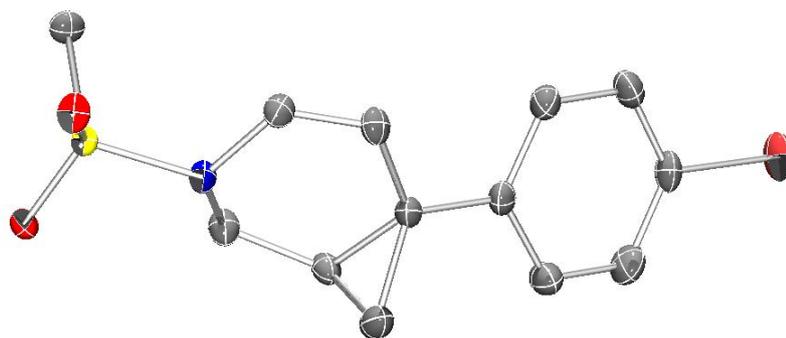
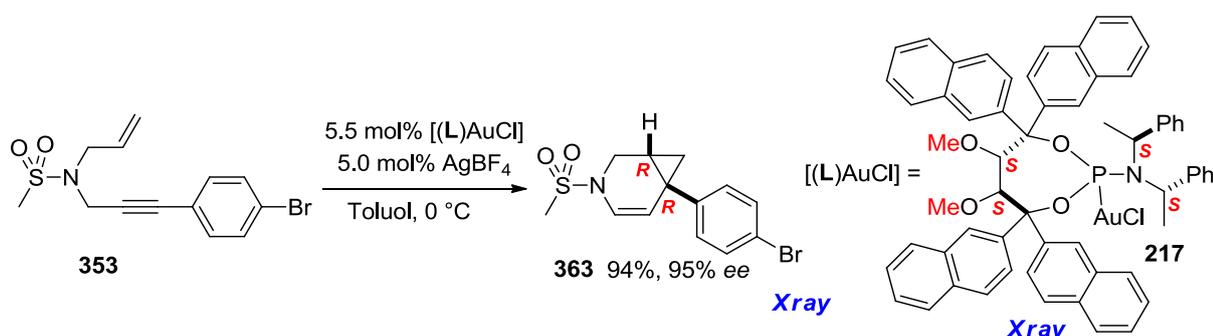


Abbildung 29: ORTEP-Diagramm des Gold(I)-Komplexes **217**.

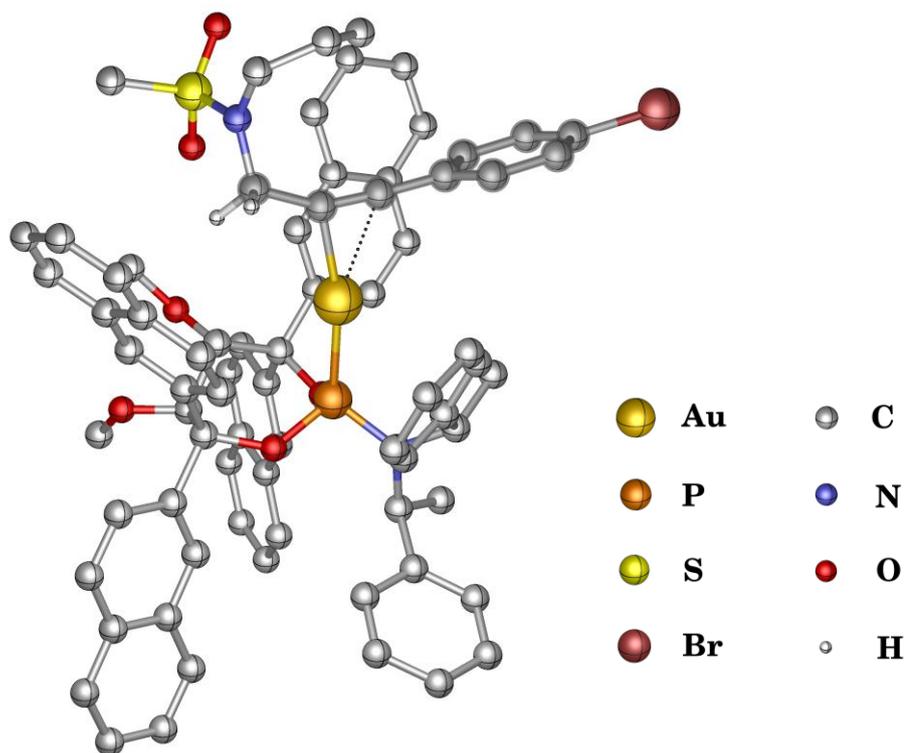
Abbildung 30: ORTEP-Diagramm der Verbindung **363**.

Um den Ursprung der hohen asymmetrischen Induktion in der Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen besser zu verstehen und einen Einblick in den Mechanismus zu erhalten,^[148] wurden DFT-Berechnungen in Zusammenarbeit mit Dr. Gopakumar Gopinadhanpillai aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Walter Thiel durchgeführt (*für Details siehe experimenteller Teil Kapitel 5.13*). Als Ausgangspunkt für die theoretischen Betrachtungen wurde die Cycloisomerisierung des *para*-Brom-Derivats **353** zum Azabicyclo[4.1.0]hepten **363** in Gegenwart des Gold(I)-Katalysators **217** gewählt (*Schema 61*), da die bereits ermittelten Strukturen im Festkörper den Rechenaufwand deutlich vereinfachen. Als Basissatz kam def2-SVP in Kombination mit BP86 für alle Berechnungen zur Anwendung, der schon in vorangegangenen Arbeiten aussagekräftige Ergebnisse lieferte.^{[149][150]}



Schema 61: Modellreaktion für die DFT-Rechnungen.

In einem ersten Schritt wurde der Chlorid-Ligand im Gold(I)-Komplex **217** abstrahiert und der resultierende kationische Katalysator und das ungebundene Substrat als Nullpunkt (im Bezug auf die Gesamtenergie) gesetzt. Die Koordination des Katalysators an das Substrat resultiert in der Bildung des reaktiven Komplexes **RC** (*Abbildung 31*). Die Darstellung zeigt anschaulich, dass der kationische Katalysator bei der Bindung des Substrats zwischen den

Abbildung 31: Reaktiver Komplex **RC**.

beiden orthogonalen π -Systemen des Alkins diskriminiert und selektiv an das zum aromatischen Rest in Konjugation stehende π -System koordiniert. Weiterhin ist deutlich zu erkennen, dass das Gold(I)-Fragment entlang der Bindungsachse verschoben ist („*slipped*“) und keinen symmetrischen η^2 -Komplex mit dem Alkin ausbildet (die entsprechenden $C_{\text{Alkin}}\text{-Au}$ -Abstände sind 2.18 Å und 2.43 Å).^[151] Die Analyse der Ladungsverteilung ergab eine partiell positive Ladung (0.05 e)^[186] am α -Benzyl-Kohlenstoff, der die deutlich längere Bindung zum Gold(I)-Zentrum aufweist.

Im Übergangszustand **TS** dreht sich der Allylrest am Stickstoff, sodass er über dem benzyliischen Kohlenstoff zum Liegen kommt. Dieser beginnt seinerseits zu rehybridisieren, was in der gewinkelten Alkingeometrie (133.1° , $\text{CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-Ar}$) zum Ausdruck kommt (Abbildung 32). In einem konzertierten Schritt erfolgt dann die Ausbildung des Cyclopropan, wobei die DFT-Rechnungen zeigten, dass die Bildung des (*R,R*)-Enantiomers um 3.5 kcal/mol günstiger ist als die des entsprechenden (*S,S*)-Enantiomers. Diese Energiedifferenz lässt einen hohen Enantiomerenüberschuss erwarten (Abbildung 35). Der vergleichsweise größte Beitrag dazu resultiert aus der sterischen Wechselwirkung des Arylrestes im Substrat mit dem 2-Naphthyl-Substituenten am TADDOL-Rückgrat, die beinahe orthogonal zueinander orientiert sind. Der Arylrest dreht sich über den Phenylring des Amins, wohingegen das sterisch weniger anspruchsvolle Cyclopropan in Richtung des 2-Naphthyl-Substituenten deutet (Abbildung 33). Aus dem Übergangszustandsmodell wird

deutlich, dass die Verlängerung der katalytischen Tasche durch Anellierung eines zweiten Ringes signifikant zur Übertragung der chiralen Information in der Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen beiträgt (vgl. *Tabelle 14, Einträge 1, 3*). Auch ist zu verstehen warum methylierte Alkine im Vergleich zu arylsubstituierten Alkinen ungenügende Enantiomerenüberschüsse liefern (vgl. *Abbildung 24 und Schema 58*). Bei diesen Substraten entfällt die sterische Wechselwirkung mit dem 2-Naphthyl-Substituenten am TADDOL-Rückgrat fast vollständig, sodass sich die diastereomorphen Übergangszustände energetisch kaum unterscheiden.

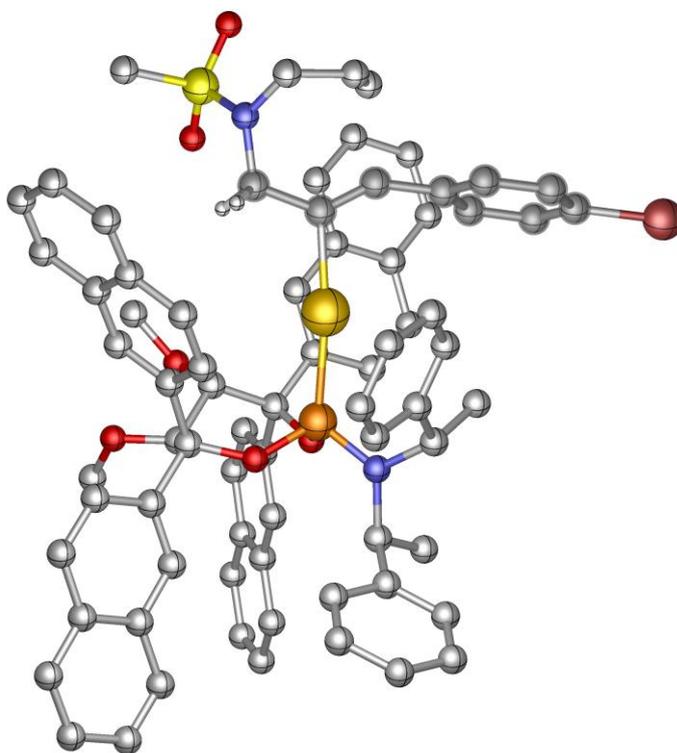
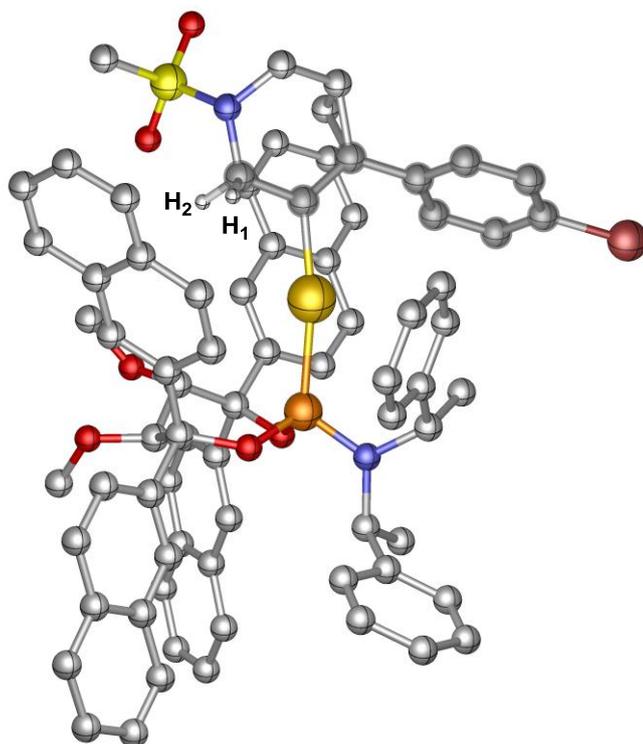
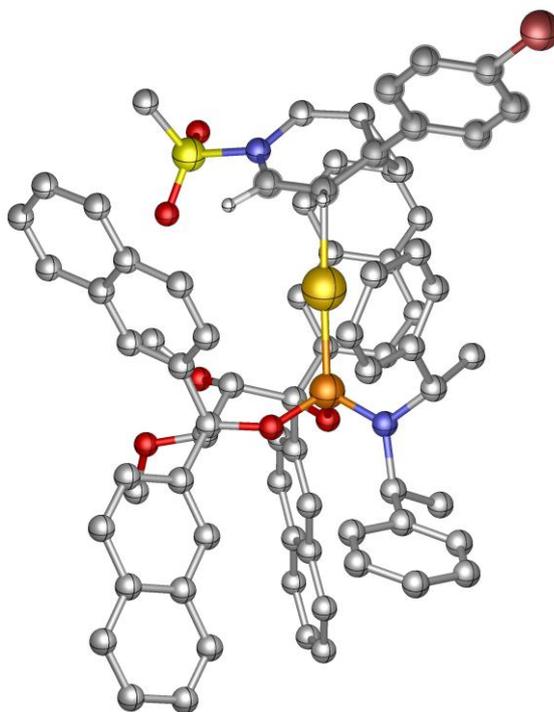


Abbildung 32: Übergangszustand TS.

Das bicyclische Produkt ist nun kovalent an das Gold(I)-Zentrum gebunden. In diesem ersten Produktkomplex **PRDT_{cyc}** ermöglicht das Stickstoffatom an der vormals 3-Propin-Position nun den 1,2-Hydrid-Shift, indem es die resultierende positive Ladung stabilisiert.^[148] Prinzipiell könnten beide Wasserstoffatome der Methylengruppe verschoben werden. Aus geometrischen Gründen ist allerdings der Shift von H₁ um 1.3 kcal/mol begünstigt (*Abbildung 35, TS_{H-shift}*, grün) und führt zur Bildung des Produktkomplexes **PRDT_{cplx}** (*Abbildung 34*). Die abschließende Eliminierung des Gold(I)-Fragments vollendet den Katalysezyklus, und das Produkt wird, wie durch experimentelle sowie kristallographische Daten bestätigt (vgl. *Schema 61*), als (*R,R*)-Enantiomer erhalten.

Abbildung 33: Cyclisiertes Produkt PRDT_{cyc} .Abbildung 34: Produkt-Komplex $\text{PRDT}_{\text{cplx}}$.

Das Energieprofil (Gesamtenergie skaliert mit der Nullpunktsenergie) für die Gold(I)-katalysierte Cycloisomerisierung des Enins **353** in Gegenwart des chiralen aktivierten Gold(I)-Komplexes **217** ist in *Abbildung 35* gezeigt. Nach Ionisierung und Koordination des

Substrates gibt es zwei mögliche reaktive Komplexe (RC), die sich um 2.3 kcal/mol unterscheiden. Die Cycloisomerisierung (TS_{cyc}) verläuft unter Curtin-Hammett-Bedingungen ausgehend vom energetisch höher liegenden Komplex (grüner Reaktionsverlauf), da die Gesamtenergie für die Aktivierung im Vergleich zum energetisch niedrigeren Komplex 5.8 kcal/mol geringer ist. Nach erfolgtem konzertierten Ringschluß ($PRDT_{cyc}$) kommt es zum selektiven 1,2-Hydrid-Shift eines der beiden Wasserstoffatome H_1 bzw. H_2 . Die Aktivierungsenergie für den Übergangszustand ($TS_{H-shift}$) beträgt für H_1 8.7 kcal/mol und ist im Vergleich zum Shift von H_2 um 1.3 kcal/mol günstiger. Die abschließende Eliminierung des Gold-Fragments ausgehend vom Produktkomplex ($PRDT_{cplx}$) führt zur Regenerierung des kationischen Katalysators und zur Freisetzung des (*R,R*)-konfigurierten bicyclischen Produkts **363**.

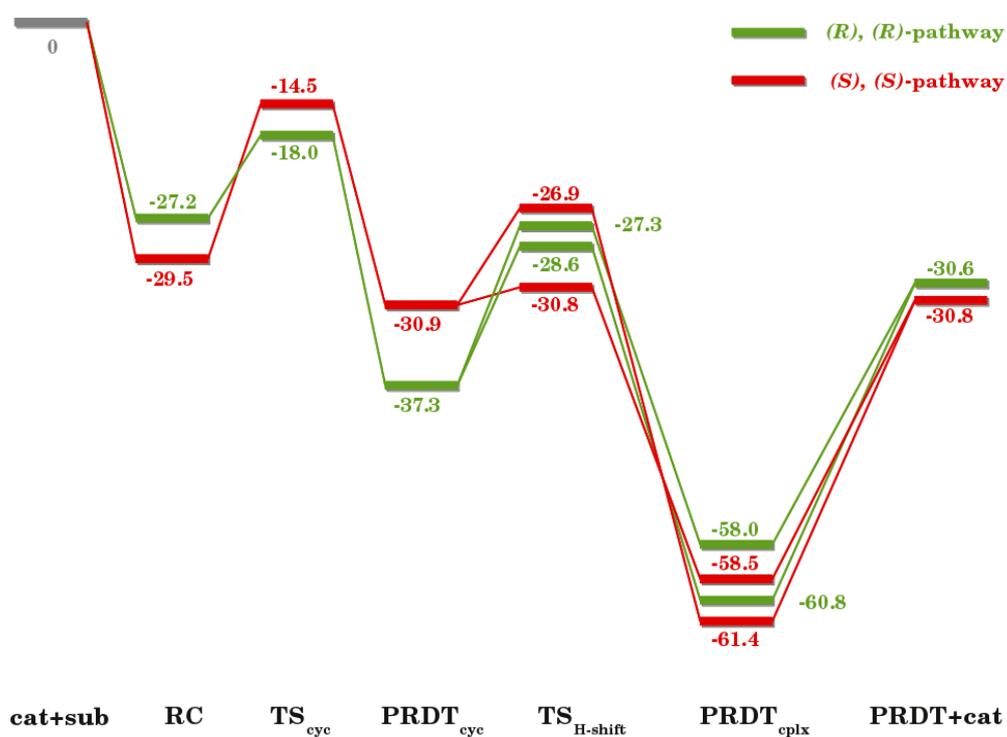


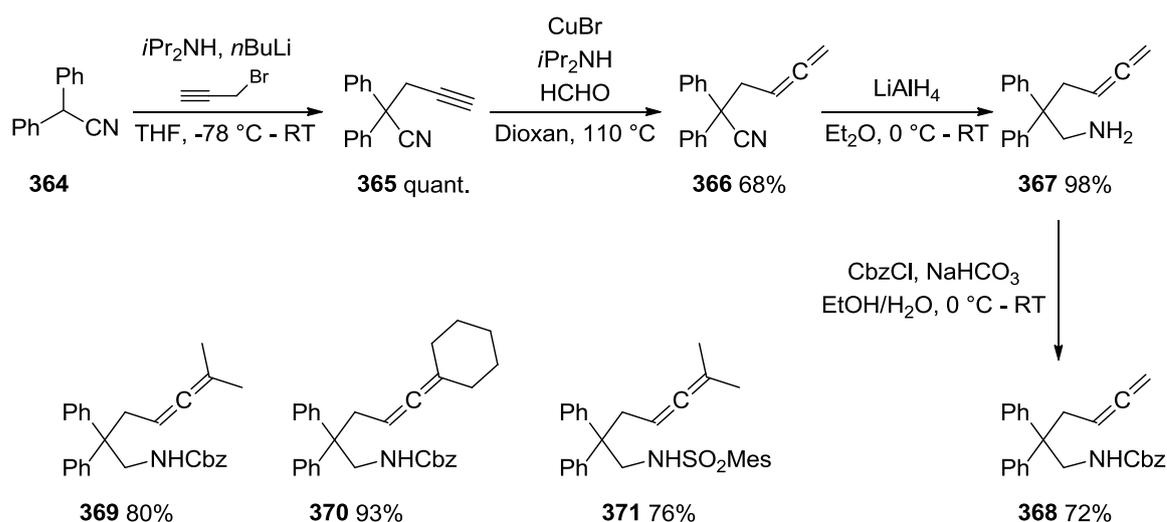
Abbildung 35: Energieprofil für die Gold(I)-katalysierte Cycloisomerisierung des Enins **353**. Auf der Y-Achse ist die Gesamtenergie skaliert mit der Nullpunktsenergie aufgetragen (TE+ZPE). Die Aufspaltung in zwei Reaktionpfade pro Enantiomer ab $PRDT_{cyc}$ resultiert aus den jeweils zwei möglichen 1,2-Hydrid-Shifts.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass durch die Verwendung des 2-Naphthyl-Gold(I)-Komplexes **217** das Substratspektrum der enantioselektiven Cycloisomerisierung auf eine Vielzahl von *N*-verbrückten 1,6-Eninen erweiterbar war, die im Vergleich zu den *O*-verbrückten Eninen keine geminale Disubstitution aufweisen. Die absolute Konfiguration der erhaltenen Azabicyclo[4.10]heptene wurde bestimmt. Weiterhin wurde der Ursprung der hohen asymmetrischen Induktion mit Hilfe von DFT-Rechnungen ermittelt.

3.5 Enantioselektive Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von γ -Allenen

Die stereoselektive Synthese chiraler Pyrrolidine ist besonders im Hinblick auf ihren Einsatz als Katalysatoren^[152] oder biologisch aktive Verbindungen^[153] in der pharmazeutischen Industrie von großer Bedeutung. Wenngleich eine Vielzahl synthetischer Methoden zur effizienten Darstellung von Pyrrolidinen entwickelt wurde, stellt die inter- bzw. intramolekulare Hydroaminierung von Olefinen, Allenen oder Alkinen eine elegante Lösung des Synthesevorhabens dar. Diese Transformationen zeichnen sich besonders durch eine hohe Atomökonomie und die einfache Herstellung der Ausgangsmaterialien aus.^[154]

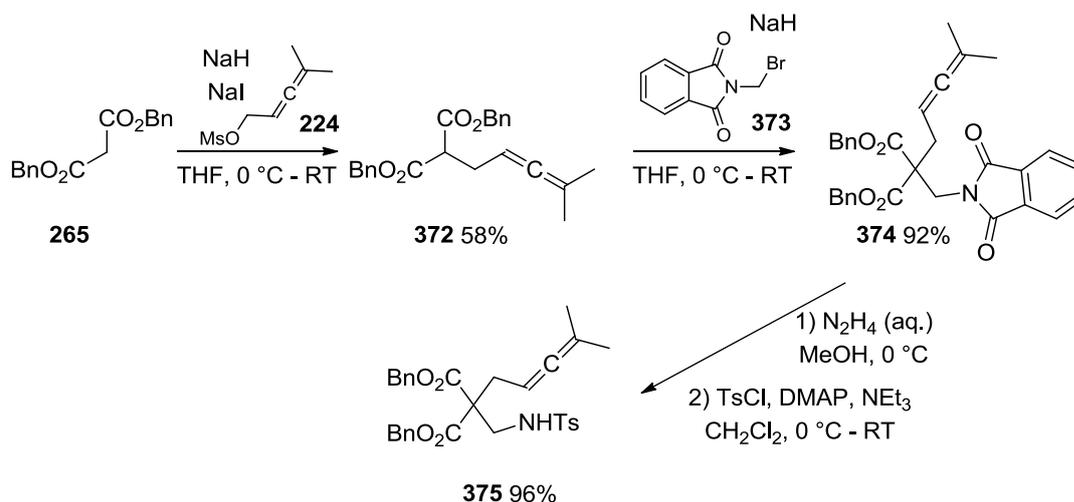
Die Untersuchungen zur Darstellung von chiralen Pyrrolidinen begannen mit der Synthese von unterschiedlich substituierten Aminoallen. Diphenylacetonitril **364** wurde zuerst mit *in situ* generiertem Lithiumdiisopropylamid deprotoniert und anschließend durch Zugabe von Propargylbromid alkyliert.^[155] Das terminale Alkin **365** wurde dann in einer Crabbé-Reaktion in Gegenwart von substöchiometrischen Mengen Kupfer(I)bromid zum Allen **366** umgesetzt.^[156] Abschließende Reduktion des Nitrils mit Lithiumaluminiumhydrid und Schutz des primären Amins **367** mit Chlorameisensäurebenzylester lieferte das Carbamat **368** in einer Gesamtausbeute von 48% über vier Stufen (*Schema 62*). Die Carbamate **369** und **370** sowie das Sulfonamid **371** wurden analog synthetisiert.



Schema 62: Darstellung der Hydroaminierungsvorläufer **368-371**.

Um auch den Einfluss der geminalen Disubstitution zu evaluieren, wurde ausgehend von Dibenzylmalonat **265** das Sulfonamid **375** hergestellt. Die Darstellung des monoalkylierten

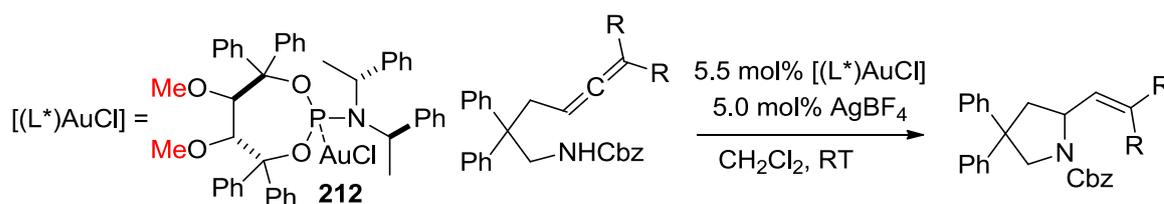
Malonats **372** erfolgte durch Umsetzung mit Mesylat **224** in Gegenwart von Natriumhydrid und Natriumiodid. Die zweite Alkylierung wurde nach einem Protokoll von Sasai durchgeführt und das Phthalimid **374** in 92% Ausbeute erhalten.^[157] Abschließende Freisetzung des primären Amins mit Hydrazin und Schutz mit Tosylchlorid lieferte das Sulfonamid **375** in einer Gesamtausbeute von 51% über vier Stufen (Schema 63).



Schema 63: Darstellung des γ -Allenylsulfonamids **375**.

Die enantioselektive Hydroaminierung von γ -Allenen wurde auf der Grundlage der Ergebnisse der [2+2]-Cycloaddition von Enallenen und der Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen ohne ein erneutes Screening des Lösungsmittels, des Gegenions oder der Katalysatorstruktur durchgeführt. Vielmehr sollten die Bedingungen Anwendung finden, die sich schon als erfolgreich erwiesen hatten. Zunächst wurde der Einfluss der Substituenten am Allenterminus untersucht. Die Umsetzung des unsubstituierten Allens **368** in Gegenwart von 5.5 mol% Gold(I)-Komplex **212**, 5.0 mol% Silbertetrafluoroborat als Cokatalysator in Dichlormethan bei Raumtemperatur lieferte das gewünschte Pyrrolidin **376** in 88% Ausbeute und 20% *ee* (Tabelle 15, Eintrag 1). Die Einführung von Methylgruppen bzw. eines Cyclohexylrests am Allenterminus führte zu einer Steigerung der erzielten Enantioselektivität auf 60% (Tabelle 15, Einträge 2-3). Die Verwendung des acyclischen *tert*-Butyl-Gold(I)-Komplexes **213** in Kombination mit Toluol als Lösungsmittel erbrachte keine signifikante Verbesserung des Enantiomerenüberschusses.^[158] Silber-*para*-nitrobenzoat als Cokatalysator, dessen Zusatz von Toste und Mitarbeitern als essentiell für die Isolierung der optisch reinen Pyrrolidine beschrieben wurde,^[61] führte unter den in Tabelle 15 gezeigten Reaktionsbedingungen zu keinem Umsatz.

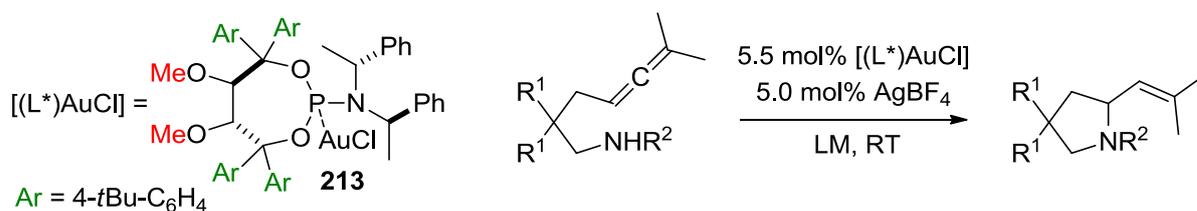
Tabelle 15: Einfluss der Substituenten am Allen-Terminus auf die enantioselektive Hydroaminierung.



Eintrag	R	Produkt	Umsatz (%)	ee (%)
1	H	376	>99 (88%) ^[a]	20
2	Me	377	>99 (68%) ^[a]	59
3	-(CH ₂) ₅ -	378	>99 (78%) ^[a]	60

^[a] Isolierte Ausbeute.

Anschließend wurden die γ -Allenylsulfonamide **371** und **375** in Gegenwart des *tert*-Butyl-Gold(I)-Komplexes **213** in Toluol bei 0 °C zur Reaktion gebracht und die chiralen Pyrrolidine **379** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$) und **380** ($\text{R}^1 = \text{CO}_2\text{Bn}$) in sehr guten Ausbeuten (87-91%) und Enantioselektivitäten (90-91% *ee*) erhalten (Tabelle 16, Einträge 1, 3). Dass sowohl das Lösungsmittel als auch die Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf die erzielte Enantioselektivität haben, konnte in der Durchführung der Reaktion in Dichlormethan bei Raumtemperatur gezeigt werden (Tabelle 16). Der genaue Beitrag der einzelnen Faktoren ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Tabelle 16: Gold(I)-katalysierte, enantioselektive Hydroaminierung von γ -Allenylsulfonamiden.

Eintrag	R^1	R^2	LM.	Temp.	Umsatz (%)	ee (%)
1	Ph	SO_2Mes	Toluol	0 °C	>99 (91%) ^[a]	90
2	CO_2Bn	Ts	CH_2Cl_2	23 °C	>99	76
3	CO_2Bn	Ts	Toluol	0 °C	>99 (87%) ^[a]	91

^[a] Isolierte Ausbeute.

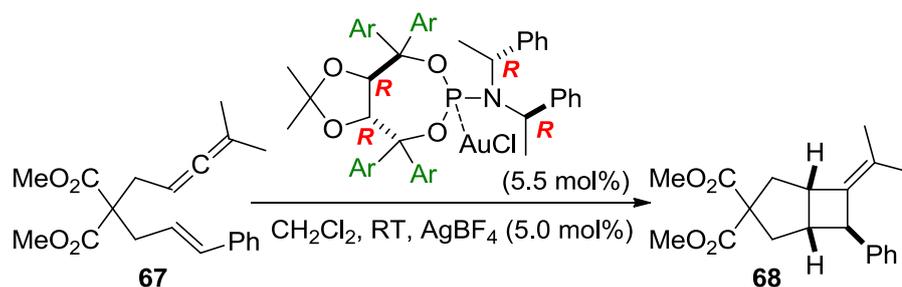
Abschließend bleibt festzustellen, dass auch die Gold(I)-katalysierte enantioselektive Hydroaminierung von γ -Allenen unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **213** nach Ionisierung mit Silbertetrafluoroborat erfolgreich realisiert wurde, ohne dass ein umfassendes Screening der Reaktionsbedingungen bzw. der Katalysatorstruktur erforderlich war.

4 Zusammenfassung

Die homogene Katalyse unter Verwendung von Gold ist derzeit ein viel bearbeitetes und hoch aktuelles Forschungsgebiet in der organischen Chemie. Gold-katalysierte Umsetzungen zeichnen sich oft durch milde Reaktionsbedingungen und kurze Reaktionszeiten bei geringen Katalysatorbeladungen aus. Die hohe Affinität von kationischen Gold(I)-Fragmenten zu π -Systemen und die daraus resultierenden Transformationen eröffnen den direkten Zugang zu komplexen, zum Teil polycyclischen Strukturen. Die Aktivierung der in der Regel durch Phosphine oder *N*-heterocyclische Carbene stabilisierten neutralen Goldtemple (LAuCl) erfolgt mit Hilfe von löslichen Silbersalzen (AgX). Dabei wird die katalytisch aktive Spezies (LAu⁺) generiert, die aufgrund ihrer Carbophilie geeignete π -Liganden (Substrate) koordiniert und für einen nukleophilen Angriff aktiviert. Bis heute gibt es allerdings nur wenige enantioselektive Anwendungen, sodass erhebliches Potenzial für Innovationen vorhanden ist. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurden neuartige chirale mononukleare Gold(I)-Katalysatoren entwickelt, die es ermöglichen, einfache Startmaterialien in komplexe Strukturen von hoher Enantiomerenreinheit zu überführen.

Erste Untersuchungen beinhalteten die Studie der enantioselektiven [2+2]-Cycloaddition von Enallen des Typs **67**. Die systematische Evaluierung monodentater Phosphoramidit- und Phosphit-Liganden zeigte schnell die Überlegenheit TADDOL-basierter Liganden gegenüber etablierten Systemen. Unter Verwendung des Gold(I)-Komplexes **192** konnte das gewünschte Cycloaddukt **68** in sehr guter Ausbeute und 84% *ee* (Tabelle 17, Eintrag 1) isoliert werden. Die Variation der aromatischen Substituenten am TADDOL-Grundrüst indiziert, dass elektronendonierende Gruppen in *para*-Position (Tabelle 17, Eintrag 2) die Reaktion deutlich verlangsamen und nur zu einer geringen Steigerung der Enantioselektivität führen. Elektronenakzeptierende Substituenten in *meta*- oder *para*-Position (Tabelle 17, Einträge 3-5) beschleunigen die Reaktion unter signifikantem Verlust von Enantioselektivität. Der Grund dafür könnte eine Wechselwirkung durch den Raum zwischen dem elektronenarmen kationischen Gold(I)-Zentrum und den Aromaten sein. In diesem Fall stabilisiert eine höhere Elektronendichte in der aromatischen Peripherie die katalytische Bindungstasche und verringert gleichzeitig die Elektrophilie und Aktivität des Gold(I)-Komplexes nach Ionisierung (vgl. Tabelle 17, Einträge 2-3).

Tabelle 17: Variation der sterischen und elektronischen Eigenschaften der aromatischen Substituenten am TADDOL-Rückgrat und ihr Einfluss auf die enantioselektive [2+2]-Cycloaddition des Enallens **67**.



Eintrag	Ar	Zeit (h)	Ausbeute (%)	ee (%)
1	192	2	93	84
2	201	16	90	86
3	199	1	95	75
4	198	1	84	39
5	200	1	88	20
6	203	>16	71	63

Die Struktur des Gold(I)-Komplexes **192** (Ar = Ph) im Festkörper zeigte (Abbildung 36, grau), dass zwei Phenyl-Ringe des TADDOLs und ein Phenyl-Substituent des Amins eine konische Bindungstasche mit angenäherter C_3 -Symmetrie bilden. Um den Grad der Symmetrie weiter zu erhöhen, wurde das Isopropylidenacetal in **192** gegen ein Dimethylether-Motiv ausgetauscht. Durch Abbau der Ringspannung im 7-gliedrigen Ring sollte der dritte Phenyl-Ring in eine axiale Position gebracht werden.

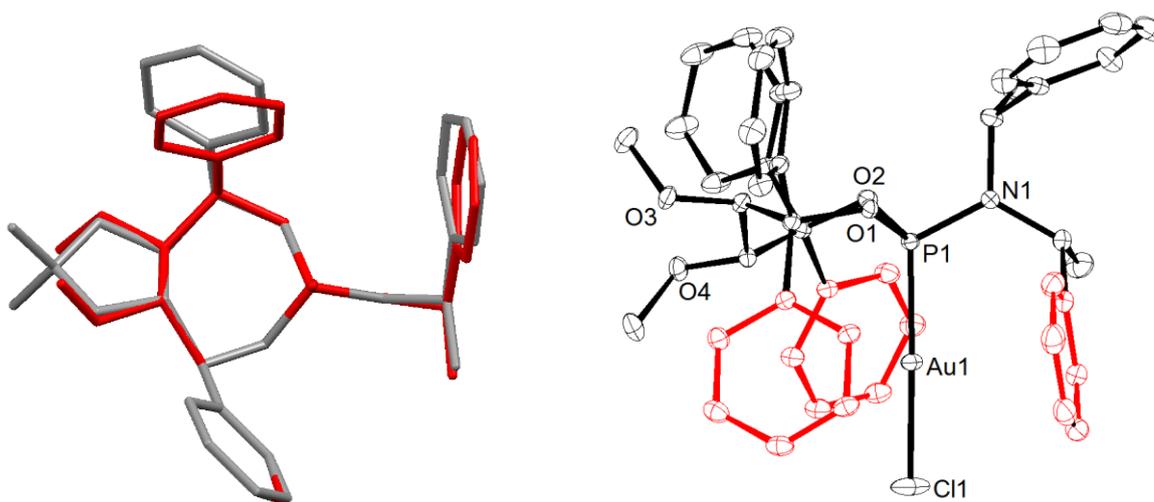
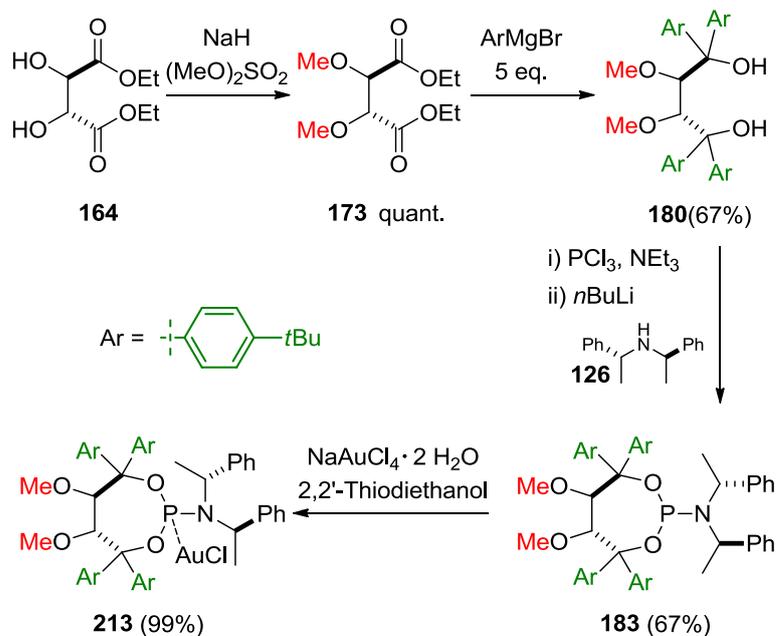


Abbildung 36: a) Kristallstrukturüberlagerung des Komplexes **192** (grau) und des Komplexes **212** (rot) entlang der Cl-Au-P-Achse und b) ORTEP-Diagramm des Gold(I)-Komplexes **212**.

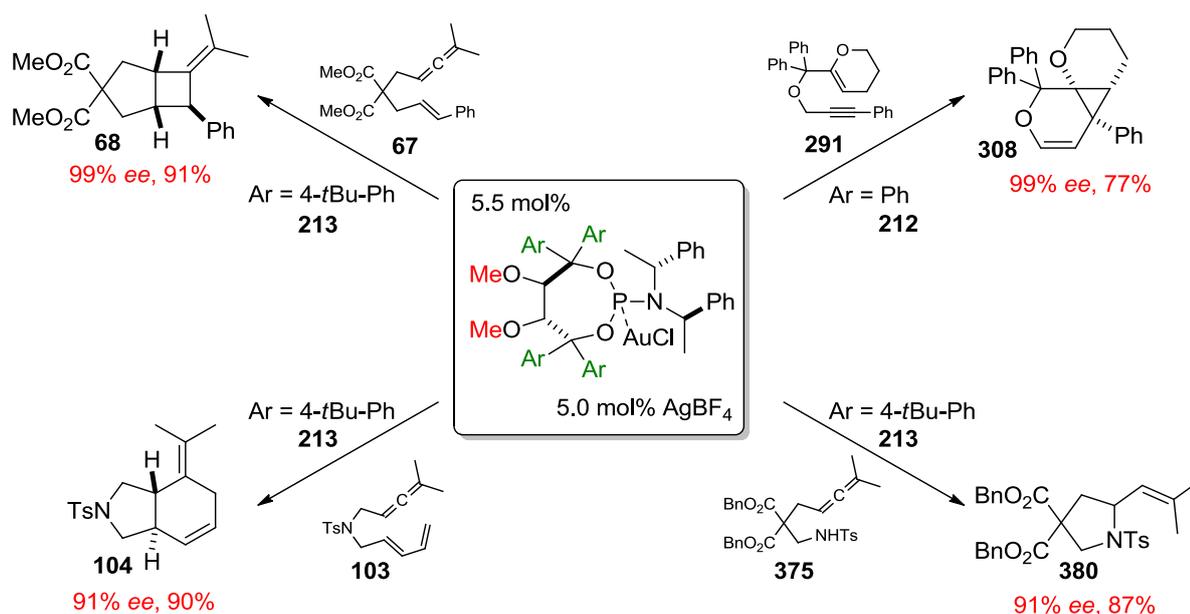


Schema 64: Repräsentative Synthese eines chiralen Gold(I)-Komplexes am Beispiel von **213**.

Eine repräsentative Synthese eines acyclischen TADDOL-Derivats und dessen Umsetzung zum entsprechenden Gold(I)-Komplex sind in *Schema 64* gezeigt. Methylierung von Weinsäurediethylester **164** lieferte den Dimethylether **173** in quantitativer Ausbeute. Anschließende Grignard-Addition ergab das Diol **180**, das nach Überführung in den Phosphoramidit-Liganden **183** mit *in situ* generiertem AuCl komplexiert wurde. Die Analyse der Kristallstrukturen des acyclischen **212** und des anellierten Gold(I)-Komplexes **192** bestätigte unsere Arbeitshypothese. Mit dem dritten Phenyl-Ring in axialer Position erscheint

die resultierende Bindungstasche in **212** sowohl enger als auch regelmäßiger aufgebaut, sodass eine chirale annähernd C_3 -symmetrische Umgebung entsteht (Abbildung 36).

Der erzielte Enantiomerenüberschuss für das [2+2]-Cycloadditionsprodukt **68** konnte von 84% mit **192** auf 91% unter Verwendung von **212** erhöht werden. Eine genauere Betrachtung der kristallographischen Daten des Gold(I)-Komplexes **212** legte nahe, dass die unsubstituierten Phenyl-Ringe am TADDOL-Rückgrat kaum über das große Goldkation hinausreichen (Abbildung 36). Zur Verlängerung der Bindungstasche und zur effektiveren Übertragung der stereochemischen Information des chiralen Liganden auf das Substrat wurde der entsprechende Gold(I)-Komplex **213** mit *tert*-Butyl-Gruppen in der *para*-Position synthetisiert. Das gewünschte Bicycloheptan **68** konnte nun in exzellenter optischer Reinheit (>99% *ee*) und sehr guter Ausbeute dargestellt werden. Desweiteren katalysierte dieser Komplex (**213**) die konzertiert ablaufende [4+2]-Cycloaddition des Allendiens **103** und die Hydroaminierung des γ -Allenylsulfonamids **375** in sehr guten Enantioselektivitäten (91% *ee*) und isolierten Ausbeuten (87-90%) (Schema 65).



Schema 65: Acyclische, TADDOL-basierte Phosphoramidit Gold(I)-Komplexe in repräsentativen asymmetrischen Transformationen.

Um das Potenzial der neuen mononuklearen Gold(I)-Komplexe zu demonstrieren, wurde auch die enantioselektive Cyclisierung von 1,6-Eninen untersucht. Der Enolether **291** konnte in Gegenwart des Phenyl-substituierten Gold(I)-Komplexes **212** in das tricyclische Produkt **308** in exzellenter Enantioselektivität überführt werden. Durch Anellierung eines zweiten Phenyl-Ringes wurde der 2-Naphthyl-Gold(I)-Komplex **217** konzipiert, durch dessen Einsatz der

Anwendungsbereich der 1,6-Enin-Cycloisomerisierung auch auf *N*-verbrückte 1,6-Enine erweitert wurde, die keine geminale Disubstitution aufweisen. In diesem Zusammenhang wurden unabhängig von der Substitution am Olefin-Terminus und der gewählten *N*-Schutzgruppe sehr gute Enantioselektivitäten erzielt (Abbildung 37).

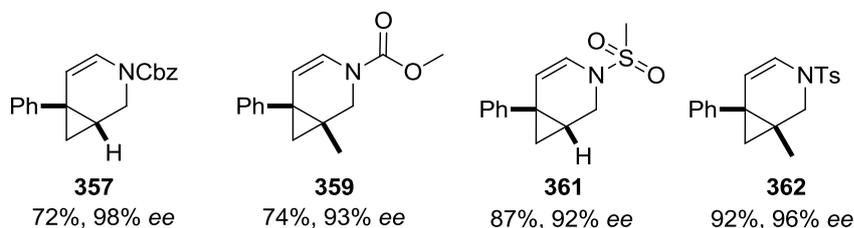
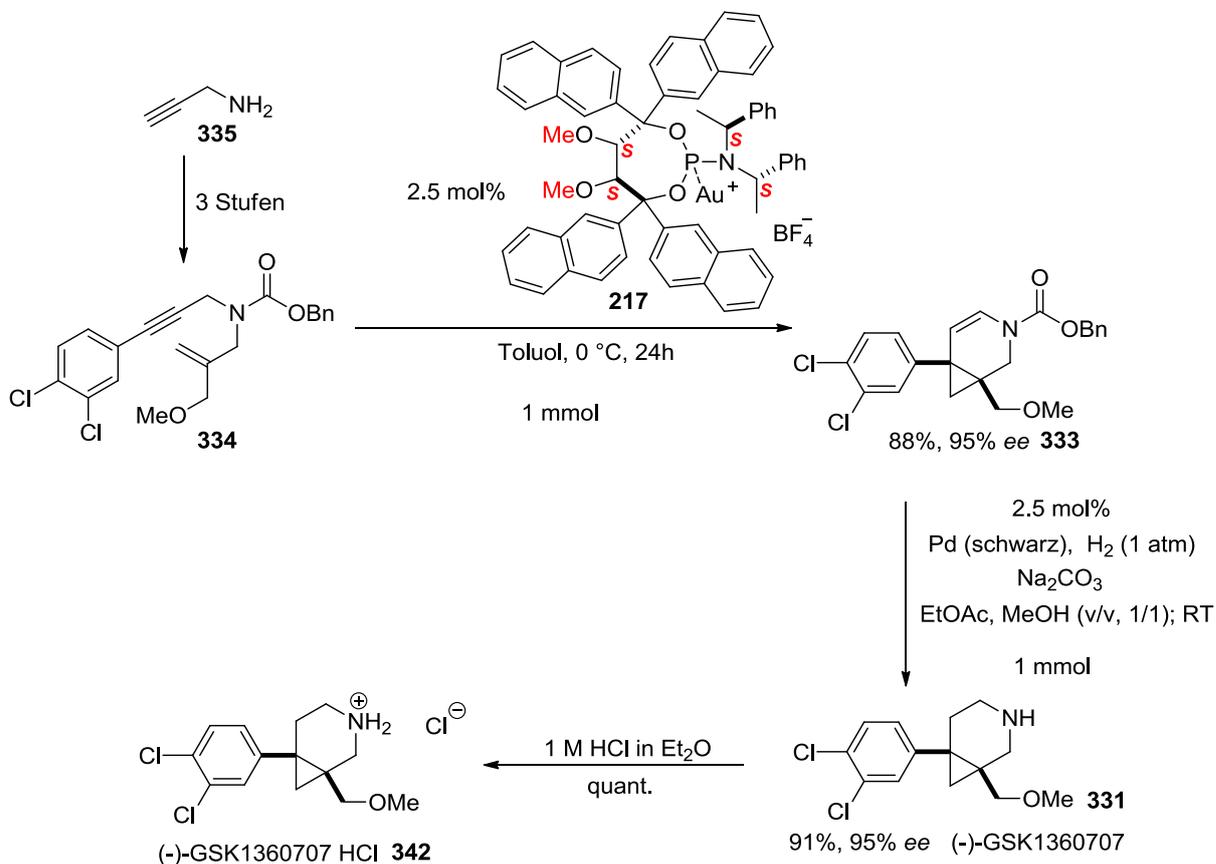


Abbildung 37: Ausgewählte Beispiele der Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen.

DFT-Rechnungen zum Reaktionsverlauf der enantioselektiven Cycloisomerisierung von *N*-verbrückten 1,6-Eninen ließen Rückschlüsse auf den Ursprung der hohen asymmetrischen Induktion zu und zeigten anschaulich, dass das kationische Gold(I)-Fragment zwischen den beiden π -Systemen des Alkins differenziert und entlang der Achse des π -Liganden verschoben ist (*slippage*). Die theoretischen Rechnungen und experimentellen Ergebnisse stimmten dabei vollständig überein.



Schema 66: Synthese des Antidepressivums (-)-GSK1360707 **331**.

Die entwickelte Methodik fand schließlich auch Anwendung als Schlüsselschritt in der asymmetrischen Synthese von GlaxoSmithKline's „triple-reuptake-Inhibitor“ (-)-GSK1360707 **331**, der sich zur Zeit in klinischer Entwicklung als Antidepressivum befindet. Diese Verbindung wurde in fünf Stufen in einer Gesamtausbeute 69% und einem Enantiomerenüberschuss von 95% ausgehend von Propargylamin **335** erhalten, was alle bisherigen Synthesekonzepte im Bezug auf Effizienz und Stereoselektivität übertrifft (*Schema 66*).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die als Ziel gesetzte Entwicklung neuer, chiraler, mononuklearer Gold(I)-Komplexe erfolgreich umgesetzt werden konnte. Die luftstabilen Komplexe zeichnen sich als besonders effiziente Präkatalysatoren aus, die nach Ionisierung durch Silbertetrafluoroborat oder Silbertriflimid ein breites Spektrum an mechanistisch unterschiedlichen Transformationen mit exzellenter asymmetrischer Induktion katalysieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechniken

Alle feuchtigkeits- und oxidationsempfindlichen Reaktionen wurden in sorgfältig ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Flüssigkeiten wurden, soweit angegeben, durch zwei Zyklen von Einfrieren, Evakuieren und Auftauen unter Argonatmosphäre entgast. Die wässrigen Lösungen von Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Ammoniumchlorid waren, sofern nicht anders vermerkt, über Bodensatz gesättigt.

Reagenzien und Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel und organischen Basen wurden nach Trocknung über folgenden Reagenzien destilliert und unter Argonatmosphäre gelagert: *N,N'*-Dimethylformamid (Molsieb 4Å); Methanol und Ethanol (Mg); Aceton (B_2O_3); Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril, Triethylamin, und Pyridin (CaH_2); Diethylether, Tetrahydrofuran, Hexan, Pentan, Toluol und Benzol (Na/K).

Dünnschichtchromatographie

Die Reaktionskontrolle erfolgte auf Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie (40 x 80 mm, Polygram[®] SIL G/UV254 bzw. Polygram[®] Alox N/UV254 der Firma Macherey-Nagel). Die Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 oder 366 nm) und zusätzlich durch Eintauchen in wässrige, schwefelsaure Cer(IV)ammoniumnitrat/Ammoniummolybdatlösung oder basische Kaliumpermanganatlösung und Anfärben in der Hitze.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Trennungen wurden bei leicht erhöhtem Druck (Flash-Chromatographie) an Kieselgel (Merck, Typ 9385, 230-400 mesh, 60 Å Porendurchmesser) als stationäre Phase durchgeführt. Die jeweils angegebenen Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische wurden als mobile Phase verwendet.

5.2 Analytische Messmethoden

Kernresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden an FT-NMR-Geräten der Firma Bruker im jeweils angegebenen Lösungsmittel aufgenommen: DPX 300 bzw. AMX 300 (^1H : 300.1 MHz, ^{13}C : 75.5 MHz, ^{31}P : 121.4 MHz), AMX 400 bzw. AV 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 161.9 MHz) und DMX 600 (^1H : 600.2 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz). Chemische Verschiebungen (δ) sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan (^1H sowie ^{13}C) bzw. H_3PO_4 (^{31}P , externer Standard) und Kopplungskonstanten (J) in Hertz (Hz) angegeben. Als Referenz wurden die entsprechenden Restprotonengehalte verwendet: CDCl_3 : δ_{C} 77.0 ppm, δ_{H} 7.26 ppm; CD_2Cl_2 : δ_{C} 54.0 ppm, δ_{H} 5.32 ppm; C_6D_6 : δ_{C} 128.1 ppm, δ_{H} 7.16 ppm; $[\text{D}_6]$ -DMSO: δ_{C} 39.4 ppm, δ_{H} 2.50 ppm; $[\text{D}_4]$ -MeOH: δ_{C} 49.0 ppm, δ_{H} 4.81 ppm und δ_{H} 3.30 ppm; $[\text{D}_6]$ -Aceton: δ_{C} 30.8 ppm und δ_{C} 207.1 ppm, δ_{H} 2.05 ppm. Die Signalmultiplizitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, q: Quartett, pent: Quintett, sept: Septett, m: Multipllett, br.: breit.

Infrarotspektroskopie

IR-Spektren wurden mittels ATR (attenuated total reflection) auf einem Spectrum One (Perkin-Elmer) Spektrometer bei Raumtemperatur gemessen. Die charakteristischen Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Massenspektrometrie

Die Aufnahme der EI-Massenspektren erfolgte an einem Finnigan MAT 8200 oder an einem Finnigan MAT 8400 Spektrometer. ESI-Messungen wurden an einem Bruker ESQ 3000 Spektrometer durchgeführt. Alle Angaben beziehen sich auf atomare Masseneinheiten pro Elementarladung (m/z). Die Intensitäten sind relativ zum Basispeak in Prozent angegeben. Hochauflösende Massenspektren (HRMS) wurden an einem Finnigan MAT 95 Spektrometer (EI) oder einem Bruker APEX III FT-ICR-MS (ESI) gemessen.

Polarimetrie

Drehwerte wurden an einem Digital Polarimeter 343 plus der Firma Perkin-Elmer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 589$ nm (Na-D-Linie) in einer 10 cm Küvette bei 20 °C gemessen und sind als spezifische Drehwerte dokumentiert. Das Lösungsmittel und die Konzentration (g/100 mL) sind in Klammern angegeben.

Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare mit einer Büchi Schmelzpunktapparatur B-540 bestimmt und sind korrigiert.

Kristallstrukturanalysen

Die Kristallstrukturen wurden in der Kristallstrukturabteilung des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr unter der Leitung von Prof. Dr. C. W. Lehmann angefertigt. Die Messungen erfolgten mittels eines Bruker-AXS KappaCCD-Diffraktometers.

Analytische Gaschromatographie

Zur Analyse der Reaktionsmischungen wurde die analytische Gaschromatographie an einem Hewlett Packard HP 6890-Gerät mit Detektor HP 5973 (GC/MS) eingesetzt. Sofern nicht anders vermerkt, lag der quantitativen Auswertung die Integration über die Substanzpeaks ohne Berücksichtigung von Responsefaktoren zugrunde.

Präparative Gaschromatographie

Zur präparativen Trennung von Verbindung xx wurde ein AMP-60 Gaschromatograph der Firma Gerstel (Mülheim an der Ruhr) verwendet.

Analytische Flüssigkeitschromatographie

Achirale und chirale HPLC-Messungen erfolgten mit Shimadzu LC-10 A- und LC-20 A-Systemen mit Diodenarray-Detektion unter Verwendung der angegebenen Säulen sowie Bedingungen.

5.3 Arbeitskreisinterne Chemikalien

Folgende Verbindungen wurden arbeitskreisintern hergestellt: Gold(I)-Komplex *dia*-**192** (Dr. Susanne Flügge), Dimethyl-2-cinnamyl-2-(3-cyclohexylidenallyl)malonat **230** (Dr. Timon Stork), 3-Cyclohexylidenprop-2-en-1-ol **272** (Dr. Timon Stork), 4-Methyl-*N*-(prop-2-ynyl)-benzensulfonamid **381** (Dr. Catherine Gomez), (*R,R*)-2,5-Diphenylpyrrolidin **383** (Dr. Susanne Flügge).

5.4 Darstellung der TADDOL-Derivate

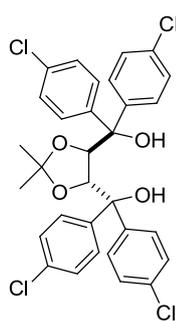
AAV1: TADDOL Synthese unter Verwendung von Arylgrignard Reagenzien

Eine Lösung des entsprechenden Arylbromids (50 mmol, 5 Äq.) in THF (40 mL) wurde langsam zu Magnesiumspänen (1.22 g, 50.0 mmol) in THF (10 mL) zugetropft, sodass die Lösung leicht siedete. Nach vollständiger Zugabe wurde die resultierende Lösung für 1 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss auf 0 °C abgekühlt. Bei 0 °C wurde der entsprechende Diester (10.0 mmol) in THF (10 mL) zugegeben und die entstandene Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von ges. NH₄Cl-Lsg. (50 mL) und 1 M HCl (5 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Reinigung des Rohprodukts mittels Säulenchromatographie lieferte die Dirole.

AAV2: TADDOL Synthese unter Verwendung von Aryllithiumreagenzien

Zu einer Lösung des entsprechenden Arylbromids (50 mmol, 5 Äq.) in THF (40 mL) bei -78 °C wurde langsam *n*BuLi (31 mL, 50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) getropft. Die entstandene Suspension wurde für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wurde der entsprechende Diester (10.0 mmol) in THF (10 mL) zugegeben und die entstandene Reaktionsmischung für 1 h bei -78 °C gerührt. Es wurde innerhalb von 2 h auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von ges. NH₄Cl-Lsg. (50 mL) und 1 M HCl (5 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie lieferte die Dirole.

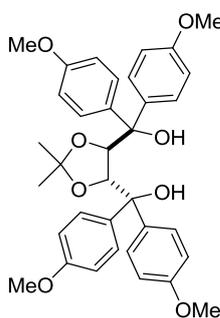
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha',\alpha'',\alpha'''$ -tetra(4-chlorphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (129)



Gemäß AAV1 wurde (4-Chlorphenyl)magnesiumbromid (50 mL, 50 mmol, 1.0 M in Et₂O) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 19:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (4.04 g, 67%) als einen gelben Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -36.9$ ($c = 1.04$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.36$ (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.16 (d, $J = 8.7$ Hz,

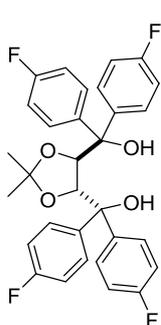
4H), 7.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.52 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 0.87 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.1, 141.4, 134.0, 139.9, 130.3, 129.2, 128.6, 127.9, 110.2, 81.3, 77.7, 27.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3303, 2987, 2926, 2891, 1593, 1489, 1399, 1371, 1239, 1167, 1092, 1052, 1012, 908, 884, 819, 771, 729, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 305 (11), 293 (18), 251 (47), 212 (5), 139 (100), 111 (12), 85 (8), 59 (26); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{26}\text{Cl}_4\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 625.0477, gef.: 625.0478. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[159]

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-methoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (130)



Gemäß AAV2 wurden 4-Bromanisol (6.23 mL, 50.0 mmol) und *n*BuLi (31 mL, 50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 19:1 → 4:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (2.99 g, 51%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -44.5$ ($c = 1.00, \text{CHCl}_3$); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.73$ (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.88 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.66 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.92 (s, 2H), 4.82 (br. s, 2H), 3.34 (s, 6H), 3.25 (s, 6H), 1.07 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.3, 159.2, 139.4, 135.9, 130.5, 129.6, 113.6, 112.9, 109.5, 82.1, 78.1, 54.7_3, 54.7_0, 27.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3324, 2988, 2933, 2904, 2835, 1607, 1582, 1508, 1462, 1441, 1416, 1379, 1370, 1299, 1245, 1172, 1121, 1083, 1052, 1029, 908, 884, 827, 805, 785, 759, 732, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 586 [M^+] (<1), 268 (53), 243 (100), 135 (75), 77 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{38}\text{NaO}_8$ [$M^+ + \text{Na}$]: 609.2459, gef.: 609.2466. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[160]

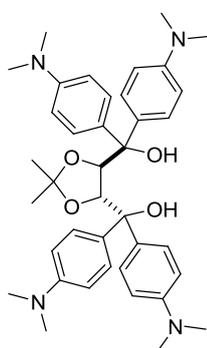
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-fluorphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (128)



Gemäß AAV1 wurde (4-Fluorphenyl)magnesiumbromid (83 mL, 50 mmol, 0.60 M in THF) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1 → 4:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (4.94 g, 92%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -38.7$ ($c = 1.01, \text{CH}_2\text{Cl}_2$); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.45$ (dd, $J = 8.9, 5.5$ Hz, 4H), 7.26 (dd, $J = 8.9, 5.5$ Hz, 4H), 6.85 (t, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.72 (t, $J = 8.7$ Hz, 4H), 4.58 (s, 2H), 3.91 (s, 2H), 0.88 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 163.8$ (d, $J = 20.1$ Hz), 161.3 (d,

$J = 20.7$ Hz), 142.1 (d, $J = 3.0$ Hz), 138.8 (d, $J = 3.0$ Hz), 130.8 (d, $J = 8.0$ Hz), 129.8 (d, $J = 8.0$ Hz), 115.1 (d, $J = 21.1$ Hz), 114.4 (d, $J = 21.1$ Hz), 110.0, 81.5, 77.7, 27.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3281, 2988, 2901, 1602, 1505, 1455, 1408, 1381, 1372, 1308, 1224, 1159, 1087, 1052, 1014, 910, 885, 831, 760, 726, 685, 668$ cm⁻¹; MS (ED): m/z (%): 273 (10), 261 (16), 244 (25), 219 (63), 123 (100), 95 (11), 59 (15); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₁H₂₆F₄NaO₄ [$M^+ + Na$]: 561.1659, gef.: 561.1664. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[159]

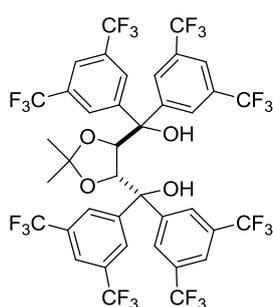
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-(*N,N*-dimethylaminophenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (132)



Gemäß AAV1 wurden (*N,N*)-Dimethyl-4-bromanilin (12.1 g, 60.0 mmol) und Magnesiumspäne (1.45 g, 60.0 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Et₂O = 4:1 → 1:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (5.53 g, 87%) als einen grünen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -31.3$ ($c = 1.01$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.40$ (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.70 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.62 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 4.53 (s, 2H), 3.94 (s, 2H), 2.96 (s, 12H), 2.90 (s, 12H), 1.08 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.5, 149.2, 134.8, 131.4, 129.4, 128.5, 111.9, 111.3, 108.6, 81.2, 77.4, 40.6, 40.5, 27.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3345, 2979, 2884, 2840, 2795, 1611, 1565, 1516, 1478, 1442, 1368, 1344, 1219, 1192, 1158, 1131, 1090, 1053, 946, 907, 885, 819, 783, 755, 739, 686, 668$ cm⁻¹; MS (ED): m/z (%): 602 [$M - 2$ H₂O] (61), 516 (37), 472 (6), 396 (9), 352 (7), 301 (18), 269 (100), 252 (17), 148 (32); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₉H₅₀N₄NaO₄ [$M^+ + Na$]: 661.3724, gef.: 661.3717. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[161]

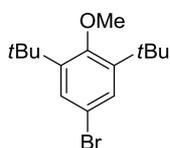
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(3,5-bis-trifluormethylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (133)



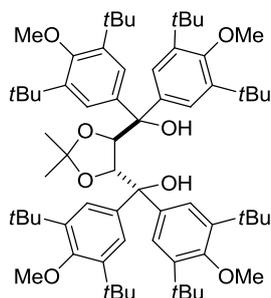
Gemäß AAV1 wurde 3,5-Bis(trifluormethyl)phenylmagnesiumbromid (50 mL, 25 mmol, 0.50 M in THF) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (0.92 mL, 5.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (4.80 g, 95%) als einen gelben

Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -14.7^\circ$ (c 1.05, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.07$ (s, 4H), 7.95 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.82 (s, 4H), 4.95 (s, 2H), 4.27 (s, 2H), 1.12 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.8$ (2C), 143.1 (2C), 132.2 (q, $J = 33.3$ Hz, 4C), 131.7 (q, $J = 33.3$ Hz, 4C), 128.3-128.1 (m, 8C), 127.5-127.3 (m, 8C), 122.9-122.5 (m, 4C), 110.9 (1C), 81.1 (2C), 76.9 (2C), 26.5 (2C) ppm; $^{19}\text{F NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): -63.3, -63.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3293, 3108, 2994, 2891, 1466, 1376, 1359, 1274, 1160, 1124, 1069, 973, 900, 884, 840, 816, 759, 745, 708, 681$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1009$ [$M - \text{H}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{F}_{24}$ [$M - \text{H}$]: 1009.1062, gef.: 1009.1062. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[162]

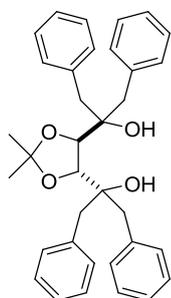
2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromanisol (382)



Eine Suspension von Natriumhydrid (2.34 g, 97.5 mmol) in THF (200 mL) wurde bei 0 °C mit einer Lösung von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromphenol (18.5 g, 65.0 mmol) in THF (60 mL) versetzt und das Gemisch nach vollständiger Zugabe für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde auf 0 °C abgekühlt, Dimethylsulfat (6.80 mL, 71.5 mmol) zugegeben und für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Zugabe von Wasser (100 mL) bei 0 °C wurde die Reaktion beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Hexan (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan) lieferte die Titelverbindung (20.1 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33$ (s, 2H), 3.67 (s, 3H), 1.40 ppm (s, 18H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.8, 146.0, 129.5, 116.4, 64.4, 35.9, 31.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3011, 2964, 2866, 1561, 1478, 1462, 1446, 1404, 1364, 1358, 1255, 1216, 1172, 1113, 1003, 926, 887, 868, 851, 807, 783, 673$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 298 [M^+] (63), 285 (100), 268 (5), 255 (4), 241 (6), 227 (8), 211 (15), 185 (3), 169 (7), 129 (6), 115 (9), 91 (7), 57 (81), 43 (25); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{BrO}$ [M^+]: 298.0932, gef.: 298.0933. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[163]

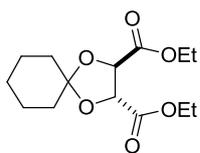
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (144)

Gemäß AAV1 wurden 2,6-Di-*tert*-butyl-4-bromanisol **382** (18.0 g, 60.0 mmol) und Magnesiumspäne (1.45 g, 60.0 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-L-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (8.32 g, 80%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +12.6$ ($c = 1.05$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.79$ (s, 4H), 7.72 (s, 4H), 5.27 (s, 2H), 3.44 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 2.88 (s, 2H), 1.53 (s, 36H), 1.42 (s, 36H), 0.94 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 159.0$, 158.9, 142.9, 142.2, 140.6, 138.3, 127.6, 126.5, 110.2, 82.7, 78.9, 64.2, 64.1, 36.1, 32.5, 32.3, 32.2, 27.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3401$, 2959, 2901, 2860, 1596, 1447, 1411, 1393, 1360, 1263, 1212, 1168, 1116, 1060, 1043, 1007, 920, 896, 886, 873, 826, 812, 790, 763, 749, 686, 671, 659 cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1057$ [$M^+ + Na$], 1073 [$M^+ + K$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₆₇H₁₀₂NaO₈ [$M^+ + Na$]: 1057.7467, gef.: 1057.7470.

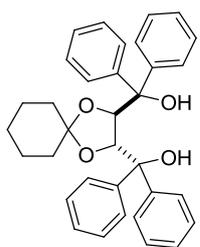
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabenzyl-dioxolan-4,5-dimethanol (143)

Gemäß AAV1 wurde Benzylmagnesiumchlorid (25 mL, 50 mmol, 2.0 M in THF) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-L-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 9:1 → 7:3) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (4.90 g, 94%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +71.9$ ($c = 1.02$, CHCl₃);

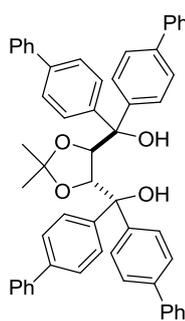
¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.27$ -7.25 (m, 4H), 7.14-7.01 (m, 16H), 3.91 (s, 2H), 3.12 (s, 2H), 2.98 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H), 2.93 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H), 2.83 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H), 2.64 (d, $J = 13.7$ Hz, 2H), 1.40 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 137.3$, 136.9, 131.3, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 126.8, 126.5, 106.9, 78.1, 73.3, 44.2, 41.5, 27.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3529$, 3410, 3085, 3062, 3029, 2983, 2929, 1602, 1583, 1494, 1454, 1378, 1371, 1338, 1272, 1232, 1172, 1090, 1066, 1031, 922, 903, 878, 849, 816, 754, 741, 702, 657 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 431 (22), 413 (6), 355 (12), 223 (34), 205 (9), 145 (8), 117 (13), 91 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₅H₃₈NaO₄ [$M^+ + Na$]: 545.2662, gef.: 545.2661. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[89]

(2*R*,3*R*)-Diethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2,3-dicarboxylat (165)

(2*R*,3*R*)-Weinsäurediethylester **164** (2.57 mL, 15.0 mmol) in EtOAc (15 mL) wurde mit BF₃•Et₂O (4.71 mL, 37.5 mmol) und Cyclohexanon (1.86 mL, 18.0 mmol) versetzt. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaHCO₃-Lsg. (15 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (852 mg, 20%) als ein farbloses Öl. $[\alpha]_D^{20} = -29.4$ ($c = 1.05$, CHCl₃); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.77$ (s, 2H), 4.27 (dq, $J = 7.1, 0.9$ Hz, 4H), 1.73-1.60 (m, 8H), 1.46-1.37 (m, 2H), 1.31 ppm (t, $J = 7.1$ Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.9, 114.5, 76.8, 61.7, 35.8, 24.8, 23.7, 14.0$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2982, 2937, 2864, 1755, 1735, 1465, 1449, 1370, 1334, 1286, 1271, 1212, 1163, 1144, 1114, 1022, 968, 925, 909, 848, 828, 766, 741, 703, 662$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 286 [M^+] (20), 257 (22), 243 (100), 213 (7), 195 (5), 169 (5), 140 (3), 115 (3), 97 (8), 81 (10), 69 (5), 55 (39), 41 (12); HRMS (ESI): m/z ber. für C₁₄H₂₂NaO₆ [$M^+ + Na$]: 309.1309, gef.: 309.1305. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[164]

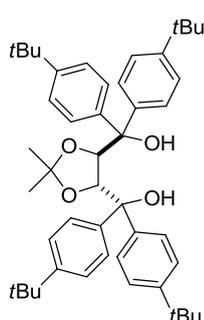
(2*R*,3*R*)-1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-2,3-diylbis(diphenylmethanol) (166)

Gemäß AAV1 wurde Phenylmagnesiumbromid (14.9 mL, 14.9 mmol, 1.0 M in THF) mit (2*R*,3*R*)-Diethyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2,3-dicarboxylat **165** (852 mg, 2.98 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 4:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (1.49 g, 99%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -54.5$ ($c = 1.00$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.56-7.54$ (m, 4H), 7.43-7.41 (m, 4H), 7.37-7.24 (m, 12H), 4.59 (s, 2H), 4.12 (s, 2H), 1.52-1.41 (m, 4H), 1.32-1.26 (m, 2H), 1.25-1.15 (m, 4H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 146.1, 142.6, 128.6, 128.0, 127.6, 127.4, 127.1, 127.1, 109.9, 80.4, 78.2, 36.5, 24.0, 22.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3527, 3339, 3056, 2927, 2859, 1494, 1446, 1422, 1367, 1334, 1277, 1194, 1168, 1144, 1120, 1092, 1051, 1027, 1013, 953, 921, 911, 896, 850, 793, 767, 744, 727, 702, 695, 666$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 506 [M^+] (2), 277 (12), 225 (30), 207 (23), 197 (12), 183 (60), 167 (9), 141 (9), 105 (100), 99 (47), 77 (12), 55 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₄H₃₄NaO₄ [$M^+ + Na$]: 529.2349, gef.: 529.2356. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[165]

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-biphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (140)

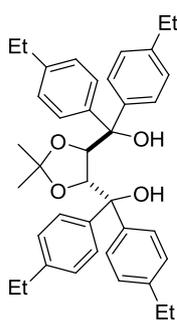
Gemäß AAV1 wurden 4-Brombiphenyl (6.69 g, 30.0 mmol) und Magnesiumspäne (0.73 g, 30 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (0.92 mL, 5.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (3.85 g, quant.) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -36.7$

($c = 1.02$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.95$ (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.70 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.61 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.53 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.42-7.38 (m, 8H), 7.22-7.07 (m, 12H), 5.18 (s, 2H), 4.52 (s, 2H), 1.15 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.5$, 142.8, 141.1, 141.0, 140.7, 140.6, 129.8, 129.0, 128.6, 128.5, 128.3, 127.5, 127.4, 127.4, 127.3, 127.2, 126.4, 110.3, 82.1, 78.6, 27.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3558$, 3392, 3028, 2981, 2890, 1599, 1563, 1515, 1486, 1448, 1400, 1378, 1371, 1339, 1323, 1237, 1211, 1167, 1087, 1057, 1022, 1006, 984, 906, 884, 835, 766, 746, 738, 718, 696 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 360 (55), 335 (67), 181 (100), 153 (14), 100 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₅H₄₆NaO₄ [$M^+ + Na$]: 793.3288, gef.: 793.3281. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[160]

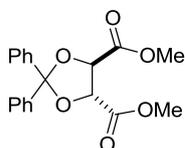
(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-*tert*-butylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (142)

Gemäß AAV1 wurden 4-*tert*-Butyl-brombenzol (10.4 mL, 60.0 mmol) und Magnesiumspäne (1.45 g, 60.0 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (6.66 g, 96%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -31.5$

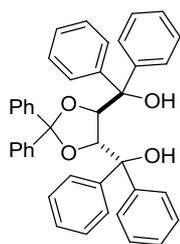
($c = 1.02$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.49$ (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.36 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.31 (*br. s.*, 8H), 4.60 (s, 2H), 3.81 (*br. s.*, 2H), 1.37 (s, 18H), 1.31 (s, 18H), 1.04 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.0$, 149.7, 143.3, 139.6, 128.2, 127.3, 124.9, 124.0, 109.2, 81.1, 77.7, 34.4₀, 34.3₇, 31.4, 31.3, 27.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3281$, 2960, 2901, 2870, 1511, 1461, 1403, 1362, 1269, 1241, 1216, 1168, 1110, 1053, 1016, 914, 886, 839, 825, 776, 707, 667 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 319 (40), 295 (100), 263 (50), 161 (63), 100 (11), 57 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₇H₆₂NaO₄ [$M^+ + Na$]: 713.4540, gef.: 713.4547. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[166]

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-ethylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (141)

Gemäß AAV1 wurden 4-Ethylbrombenzol (8.30 mL, 60.0 mmol) und Magnesiumspäne (1.45 g, 60.0 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-L-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1 → 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (5.52 g, 95%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -31.4$ ($c = 1.02$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.43$ (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.26 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.14 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 4.57 (s, 2H), 2.66 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H), 2.60 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.25 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.19 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.04 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.5, 143.3, 142.9, 140.1, 128.4, 127.5, 127.5, 126.7, 109.3, 81.1, 77.9, 28.4, 28.4, 27.1, 15.4, 15.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3263, 2963, 2931, 2872, 1510, 1455, 1411, 1369, 1336, 1242, 1216, 1167, 1089, 1061, 1036, 1016, 966, 911, 887, 826, 793, 752, 688$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 293 (3), 263 (24), 239 (88), 133 (100), 100 (12), 85 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₉H₄₆NaO₄ [$M^+ + Na$]: 601.3288, gef.: 601.3295.

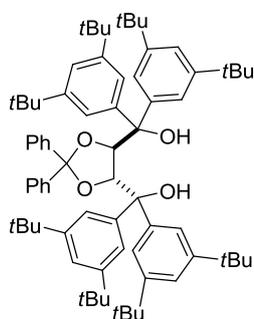
(4*R*,5*R*)-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat (167)

Benzophenondimethylacetal (2.28 g, 10.0 mmol), (2*R*,3*R*)-Weinsäuredimethylester **164** (1.78 g, 10.0 mmol) und *para*-Toluolsulfonsäure (190 mg, 1.00 mmol) wurden in Toluol (50 mL) für 10 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Reaktionslösung wurde mit ges. NaHCO₃-Lsg. (2 x 25 mL) und ges. NaCl-Lsg. (25 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan lieferte die Titelverbindung (1.74 g, 51%) als einen farblosen kristallinen Feststoff. Smp.: 80-81 °C; $[\alpha]_D^{20} = +66.0$ ($c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.55-7.51$ (m, 4H), 7.36-7.30 (m, 6H), 4.98 (s, 2H), 3.69 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.1, 140.2, 128.7, 128.0, 126.6, 113.2, 77.0, 52.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 3031, 2954, 2919, 2850, 1739, 1492, 1450, 1437, 1375, 1341, 1264, 1204, 1180, 1102, 1023, 951, 918, 878, 803, 753, 698$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 342 [M^+] (3), 265 (100), 237 (1), 198 (3), 167 (11), 105 (48), 91 (1), 77 (16), 59 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für C₁₉H₁₈NaO₆ [$M^+ + Na$]: 365.0996, gef.: 365.0996. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[93]

((4*R*,5*R*)-2,2-Diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(diphenylmethanol) (168)

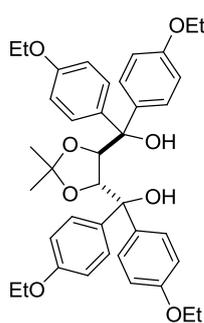
Gemäß AAV1 wurde Phenylmagnesiumbromid (7.6 mL, 7.6 mmol, 1.0 M in THF) mit (4*R*,5*R*)-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat **167** (524 mg, 1.53 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (850 mg, 94%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +168.5$ ($c = 1.00$, CH₂Cl₂); ¹H NMR

(400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.68$ (dd, $J = 8.6, 1.5$ Hz, 4H), 7.48 (dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, 4H), 7.30 (dd, $J = 8.3, 1.9$ Hz, 4H), 7.12 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 7.04-7.01 (m, 2H), 6.94-6.90 (m, 4H), 6.87-6.83 (m, 2H), 6.80-6.73 (m, 6H), 5.89 (s, 2H), 2.44 ppm (s, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 146.6, 145.2, 143.2, 128.7, 128.5, 128.4, 128.2, 127.6, 127.1, 126.6, 126.2, 125.4, 112.7, 84.4, 80.0$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3543, 3324, 3059, 3027, 2973, 1599, 1492, 1448, 1322, 1226, 1177, 1102, 1070, 1049, 1025, 943, 902, 846, 793, 743, 725, 693, 667$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 407 (3), 207 (23), 183 (100), 165 (11), 105 (81), 77 (23); HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₁H₃₄NaO₄ [M^+ + Na]: 613.2349, gef.: 613.2342. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[93]

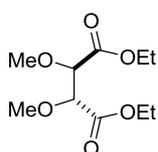
((4*R*,5*R*)-2,2-Diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)methanol) (169)

Gemäß AAV1 wurden 3,5-Bis(di-*tert*-butyl)-brombenzol (6.73 g, 25.0 mmol) und Magnesiumspäne (608 mg, 5.00 mmol) mit (4*R*,5*R*)-Dimethyl-2,2-diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dicarboxylat **167** (1.71 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Et₂O = 19:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (4.36 g, 84%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +66.0$ ($c = 1.00$,

CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.37$ (d, $J = 1.7$ Hz, 4H), 7.32 (t, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.28 (d, $J = 1.7$ Hz, 4H), 7.21 (t, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.10 (br. s, 10H), 5.11 (s, 2H), 3.08 (br. s, 2H), 1.26 (s, 36H), 1.19 ppm (s, 36H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.9, 149.3, 145.0, 143.9, 142.3, 128.0, 127.3, 125.3, 122.6, 121.7, 120.9, 120.3, 108.2, 83.7, 78.9, 34.9, 34.7, 31.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3456, 2953, 2903, 2866, 1597, 1476, 1450, 1393, 1361, 1248, 1209, 1090, 1070, 1028, 898, 878, 826, 736, 701$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 432 (74), 407 (100), 375 (33), 217 (46); HRMS (ESI): m/z ber. für C₇₃H₉₈NaO₄ [M^+ + Na]: 1061.7357, gef.: 1061.7350.

(4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-ethoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol (131)

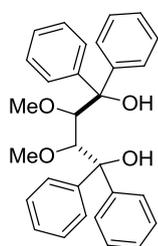
Gemäß AAV1 wurden 4-Ethoxy-brombenzol (9.26 mL, 60.0 mmol) und Magnesiumspäne (1.45 g, 60.0 mmol) mit 2,3-*O*-Isopropyliden-*L*-Weinsäuredimethylester **123** (1.83 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 4:1 → 7:3 → 2:1 → 0:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (6.23 g, 97%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -32.2$ ($c = 1.03$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.42$ (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 6.85 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 6.76 (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 4.47 (s, 2H), 4.05 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 3.98 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.43 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.37 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.06 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 158.1, 158.0, 138.3, 134.9, 129.7, 128.8, 113.9, 113.0, 109.1, 81.1, 77.6, 63.3, 27.2, 14.9, 14.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3397, 3339, 2984, 2936, 2905, 1608, 1582, 1509, 1475, 1418, 1395, 1377, 1369, 1333, 1298, 1252, 1235, 1167, 1110, 1090, 1050, 1012, 912, 885, 839, 824, 809, 793, 761, 747, 700, 656$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 296 (48), 271 (100), 242 (4), 149 (29), 121 (23), 100 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₉H₄₆NaO₈ [$M^+ + Na$]: 665.3085, gef.: 665.3093.

(2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-dimethoxysuccinat (173)

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (960 mg, 40.0 mmol) in Et₂O (180 mL) bei 0 °C wurde eine Lösung aus (2*R*,3*R*)-Weinsäurediethylester **164** (3.41 mL, 20.0 mmol) und Dimethylsulfat (3.89 mL, 41.0 mmol) in Et₂O (20 mL) über einen Zeitraum von 1 h langsam zugetropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für 14 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NH₄OH-Lsg. (50 mL, 10% in Wasser) bei 0 °C verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde die Titelverbindung (4.68 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +71.1$ ($c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.33-4.19$ (m, 4H), 4.21 (s, 2H), 3.45 (s, 6H), 1.30 ppm (t, $J = 7.2$ Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.2, 81.2, 61.3, 59.6, 14.2$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2985, 2933, 2833, 1754, 1730, 1465, 1447, 1390, 1369, 1348, 1267, 1218, 1185, 1149, 1108, 1026, 926, 858, 810, 701$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 234 [M^+] (8), 161 (18), 133 (55), 117 (73), 105 (19), 89 (35), 73 (23), 61 (55), 45 (89), 29 (100); HRMS (ESI): m/z

ber. für $C_{10}H_{18}NaO_6$ [$M^+ + Na$]: 257.0996, gef.: 257.0996. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[167]

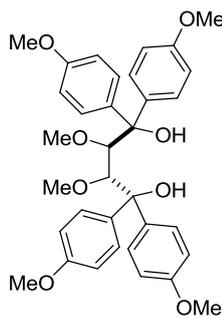
(2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-1,4-diol (**177**)



Gemäß AAV1 wurde Phenylmagnesiumbromid (25 mL, 25 mmol, 1.0 M in THF) mit (2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-dimethoxysuccinat **173** (1.17 g, 5.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (1.29 g, 57%) als einen weißen Schaum.

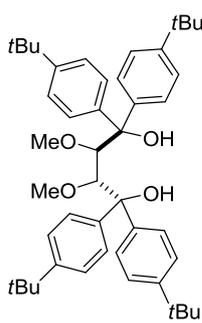
$[\alpha]_D^{20} = -157.6$ ($c = 1.05$, $CHCl_3$); ¹H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.62$ (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.43 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.30 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.23 (t, $J = 7.4$ Hz, 4H), 7.13 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.86 (br. s, 2H), 4.42 (s, 2H), 2.56 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 145.6$, 144.9, 128.4, 127.9, 127.2, 126.8, 126.0, 125.8, 85.2, 80.1, 61.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3453$, 3064, 3029, 2965, 2933, 2842, 1598, 1490, 1449, 1387, 1353, 1320, 1183, 1171, 1139, 1122, 1071, 1028, 1014, 1001, 979, 931, 900, 856, 814, 797, 770, 759, 747, 728, 709, 697, 668 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 208 (44), 183 (100), 167 (7), 105 (71), 88 (18), 77 (29); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{30}H_{30}NaO_4$ [$M^+ + Na$]: 477.2036, gef.: 477.2040. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[94]

(2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetrakis(4-methoxyphenyl)butan-1,4-diol (**179**)

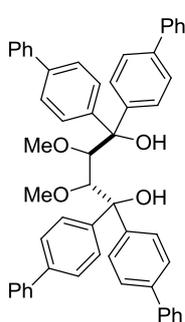


Gemäß AAV1 wurden 4-Bromanisol (3.76 mL, 30.0 mmol) und Magnesiumspäne (730 mg, 30.0 mmol) mit (2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-dimethoxysuccinat **173** (1.17 mL, 5.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 4:1 → 1:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (2.58 g, 90%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -146.3$

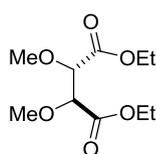
($c = 0.92$, CH_2Cl_2); ¹H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.73$ (d, $J = 8.9$ Hz, 4H), 7.71 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.87 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H), 6.69 (d, $J = 9.0$ Hz, 4H), 4.93 (s, 2H), 4.58 (s, 2H), 3.30 (s, 6H), 3.25 (s, 6H), 2.78 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.1$, 158.9, 139.1, 138.3, 128.2, 127.9, 113.9, 113.4, 85.2, 80.1, 60.6, 54.7, 54.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3424$, 3000, 2934, 2835, 2357, 2342, 1606, 1582, 1507, 1462, 1441, 1416, 1329, 1299, 1246, 1171, 1112, 1072, 1033, 972, 908, 828, 812, 785, 746, 693, 668 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 283 (100), 268 (49), 243 (44), 165 (2), 151 (16), 135 (41), 88 (5), 45 (1); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{34}H_{38}NaO_8$ [$M^+ + Na$]: 597.2459, gef.: 597.2464.

(2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-2,3-dimethoxybutan-1,4-diol (180)

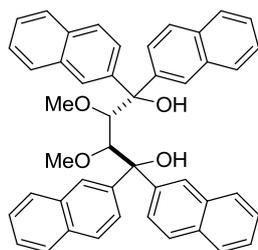
Gemäß AAV1 wurden 4-*tert*-Butyl-brombenzol (17.5 g, 82.0 mmol) und Magnesiumspäne (2.00 g, 82.0 mmol) mit (2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-dimethoxy-succinat **173** (3.83 mL, 16.3 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1 → 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (7.36 g, 67%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -101.5$ ($c = 1.03$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.52$ (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.49 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.42 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 4.72 (s, 2H), 4.34 (s, 2H), 2.57 (s, 6H), 1.37 (s, 18H), 1.24 ppm (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.8$, 149.4, 142.6, 142.0, 125.8, 125.6, 125.1, 124.6, 85.2, 79.9, 60.8, 34.4, 34.2, 31.4, 31.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3438$, 3031, 2960, 2904, 2867, 1508, 1461, 1405, 1362, 1269, 1179, 1109, 1077, 1018, 974, 910, 826, 764, 732, 710, 679 cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 717$ [$M^+ + K$], 701 [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₆H₆₂NaO₄ [$M^+ + Na$]: 701.4540, gef.: 701.4539.

(2*R*,3*R*)-1,1,4,4-Tetra(biphenyl-4-yl)-2,3-dimethoxybutan-1,4-diol (178)

Gemäß AAV1 wurden 4-Brombiphenyl (3.31 g, 14.2 mmol) und Magnesiumspäne (345 mg, 14.2 mmol) mit (2*R*,3*R*)-Diethyl-2,3-dimethoxy-succinat **173** (665 mg, 2.84 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1 → 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (1.16 g, 54%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -117.4$ ($c = 1.07$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.97$ (dd, $J = 8.4$, 1.7 Hz, 8H), 7.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.53 (dd, $J = 8.5$, 1.4 Hz, 4H), 7.46-7.43 (m, 8H), 7.23-7.09 (m, 12H), 5.18 (s, 2H), 4.86 (s, 2H), 2.92 (s, 6H) ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.5$, 144.9, 140.9, 140.7, 140.4, 140.0, 129.1, 129.0, 128.5, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 126.8, 84.8, 80.5, 60.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3408$, 3053, 3027, 2926, 2840, 1599, 1561, 1516, 1485, 1447, 1402, 1173, 1112, 1073, 1006, 910, 833, 763, 738, 693, 668 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 360 (76), 335 (100), 319 (7), 181 (80), 153 (21), 88 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₄H₄₆NaO₄ [$M^+ + Na$]: 781.3288, gef.: 781.3290.

(2*S*,3*S*)-Diethyl-2,3-dimethoxysuccinat (*ent*-173)

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (960 mg, 40.0 mmol) in Et₂O (180 mL) bei 0 °C wurde eine Lösung aus (2*S*,3*S*)-Weinsäurediethylester *ent*-164 (3.41 mL, 20.0 mmol) und Dimethylsulfat (3.89 mL, 41.0 mmol) in Et₂O (20 mL) über einen Zeitraum von 1 h langsam zugetropft. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktionsmischung für 14 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von NH₄OH-Lsg. (50 mL, 10% in Wasser) bei 0 °C beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde die Titelverbindung (4.68 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -72.4$ ($c = 1.05$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 4.33$ -4.19 (m, 4H), 4.21 (s, 2H), 3.45 (s, 6H), 1.30 ppm (t, $J = 7.2$ Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 169.2$, 81.2, 61.3, 59.6, 14.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2985$, 2933, 2833, 1754, 1730, 1465, 1447, 1390, 1369, 1348, 1267, 1218, 1185, 1149, 1108, 1026, 926, 858, 810, 701 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 234 [M^+] (8), 161 (18), 133 (55), 117 (73), 105 (19), 89 (35), 73 (23), 61 (55), 45 (89), 29 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für C₁₀H₁₈NaO₆ [$M^+ + Na$]: 257.0996, gef.: 257.0996. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[167]

(2*S*,3*S*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(naphthalin-2-yl)butan-1,4-diol (184)

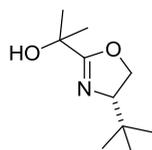
Gemäß AAV2 wurden 2-Bromnaphthalin (10.4 g, 50.0 mmol) und *n*BuLi (31 mL, 50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) mit (2*S*,3*S*)-Diethyl-2,3-dimethoxysuccinat *ent*-173 (2.34 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:Et₂O = 19:1 → 9:1 → 4:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (3.78 g, 58%) als einen gelben Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +235.0$ ($c = 1.02$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.29$ (s, 2H), 8.22 (s, 2H), 8.02 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.98-7.93 (m, 4H), 7.86 (dd, $J = 8.5$, 1.8 Hz, 2H), 7.80 (dd, $J = 8.5$, 1.8 Hz, 2H), 7.73-7.67 (m, 6H), 7.61-7.54 (m, 4H), 7.44-7.37 (m, 4H), 5.24 (s, 2H), 4.86 (s, 2H), 2.71 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 142.8$, 142.1, 133.3, 133.0, 132.5, 132.2, 128.4 (2C), 128.3, 127.6, 127.4, 127.2, 126.4, 126.3, 125.9, 125.9, 125.0, 124.9, 124.5, 124.2, 84.9, 80.6, 61.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3426$, 3055, 3017, 2962, 2931, 2830, 1666, 1630, 1598, 1505, 1444, 1354, 1271, 1241, 1198, 1160, 1124, 1074, 1018, 962, 900, 857, 819, 798, 772, 744, 686 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 340 (18), 308 (85), 283 (100), 155

(93), 127 (33), 88 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{46}H_{38}NaO_4$ [$M^+ + Na$]: 677.2662, gef.: 677.2664.

5.5 Darstellung der chiralen, einzähnigen Phosphorliganden

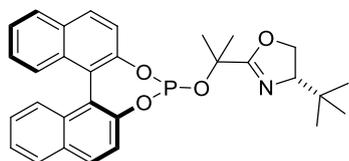
5.5.1 Darstellung BINOL-basierter Phosphite

(*S*)-2-(4-*tert*-Butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan-2-ol (**113**)



α -Hydroxyisobuttersäure **111** (260 mg, 2.50 mmol) und (*S*)-*tert*-Leucinol **112** (293 mg, 2.50 mmol) wurden in *para*-Xylol (25 mL) vorgelegt und die Lösung für 14 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 2:1) lieferte die Titelverbindung (269 mg, 58%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = -77.9$ ($c = 1.00$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.29$ (dd, $J = 10.0, 8.6$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J = 8.9, 7.5$ Hz, 1H), 3.85 (dd, $J = 10.0, 7.7$ Hz, 1H), 3.37 (s, 1H), 1.43 (s, 6H), 0.88 ppm (s, 9H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.3, 74.9, 70.4, 68.7, 33.6, 28.0, 27.6, 25.5$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3240, 3157, 2954, 2869, 1660, 1548, 1480, 1395, 1356, 1333, 1308, 1259, 1202, 1130, 1063, 1044, 1030, 996, 971, 936, 862, 847, 777, 748$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 185 (4) [M^+], 170 (12), 140 (5), 129 (37), 111 (24), 98 (55), 82 (10), 71 (56), 59 (100), 43 (80), 29 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 208.1308; gef.: 208.1308. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[83]

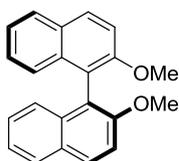
(4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(2-((11*bS*)-dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin-4-yloxy)-propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (**114**)



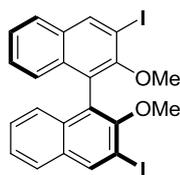
Zu einer Lösung von (*S*)-1,1'-Bi-2-naphthol **22** (BINOL, 143 mg, 500 μmol) in Toluol (10 mL) wurden nacheinander Phosphortrichlorid (65 μL , 0.75 mmol) und Pyridin (0.20 mL, 2.5 mmol) gegeben. Die entstandene Suspension wurde für 18 h auf 95 °C erhitzt. Im Anschluss wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag unter Argonatmosphäre abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand im HV getrocknet. Das entstandene Chlorophosphit **23** wurde in Toluol (12.5 mL) aufgenommen und über einen Zeitraum von 1 h zu einer Lösung aus Dimethylaminopyridin (67 mg, 0.55 mmol) und Triethylamin (0.7 mL, 5 mmol) getropft. Nach Zugabe von Oxazolin **113** (102 mg, 550 μmol) wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die entstandene Reaktionsmischung für 36 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von

Celite[®] (1 g) beendet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung über neutralem Aluminiumoxid (Hexan:CH₂Cl₂ = 1:4) ergab das gewünschte Produkt (161 mg, 64%) als einen weißen Schaum ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.85-7.78 (m, 4H), 7.40 (dd, *J* = 8.8, 0.8 Hz, 1H), 7.33-7.24 (m, 5H), 7.17-7.11 (m, 2H), 4.21 (dd, *J* = 10.1, 8.7 Hz, 1H), 4.13 (dd, *J* = 8.7, 7.5 Hz, 1H), 3.88 (dd, *J* = 10.1, 7.5 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 0.86 ppm (s, 9H); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 153.5 ppm; ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 168.4, 148.1, 148.0, 147.9, 131.4, 131.1, 130.0, 129.3, 128.3, 128.3, 128.2, 127.1, 127.0, 126.1, 125.8, 124.9, 124.6, 75.7, 69.7, 33.9, 28.3, 28.2, 28.1, 28.0, 25.8 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[82b]

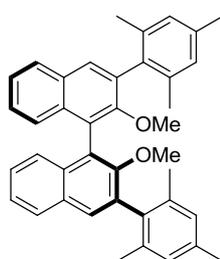
(S)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthol (115)



Eine Suspension von (S)-1,1'-Bi-2-naphthol **22** (BINOL, 2.43 g, 8.50 mmol), K₂CO₃ (3.88 g, 28.1 mmol) und Methyljodid (3.17 mL, 51.0 mmol) in Aceton (75 mL) wurde für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und auf die Hälfte des Volumens eingengt. Nach Zugabe von Wasser (100 mL) wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in CH₂Cl₂ (100 mL) gelöst. Trocknung mit MgSO₄, Filtration und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck lieferte die Titelverbindung (2.70 g, quant.) als einen weißen Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.33 (ddd, *J* = 8.1, 6.7, 1.3 Hz, 2H), 7.23 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 3.78 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.9, 134.0, 129.4, 129.2, 127.9, 126.3, 125.2, 123.5, 119.6, 114.2, 56.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3074, 3047, 3021, 2956, 2933, 2899, 2837, 1618, 1589, 1505, 1473, 1460, 1439, 1428, 1354, 1339, 1322, 1262, 1248, 1174, 1148, 1132, 1089, 1062, 1049, 1018, 966, 954, 919, 895, 865, 809, 780, 755, 745, 708, 679 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 314 [*M*⁺] (100), 268 (46), 255 (6), 239 (13), 134 (12), 120 (11); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₂H₁₈NaO₂ [*M*⁺ + Na]: 337.1199; gef.: 337.1201. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[84]

(S)-3,3'-Diiod-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthol (116)

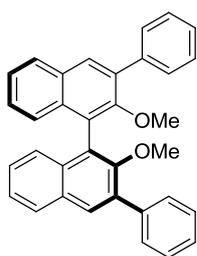
Eine Lösung von (*S*)-2,2'-Dimethoxy-1,1'-binaphthol **115** (2.67 g, 8.50 mmol) und Tetramethylethyldiamin (2.82 mL, 18.7 mmol) in Et₂O (85 mL) wurde bei 0 °C mit *n*BuLi (16 mL, 26 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 15 min bei 0 °C gerührt und im Anschluss auf -78 °C abgekühlt. Bei -78 °C wurde Iod (8.63 g, 34.0 mmol) als Lösung in THF (10 mL) langsam zugetropft. Die entstandene braune Reaktionslösung wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 M HCl (25 mL) beendet und die resultierende Suspension für 30 min stark gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit ges. Na₂S₂O₃-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (100 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (4.2 g, 86%) als einen gelben Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (s, 2H), 7.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.41 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 2H), 7.27 (ddd, *J* = 8.6, 6.7, 1.6 Hz, 2H), 7.07 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 3.42 ppm (s, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 154.4, 139.9, 133.8, 132.1, 127.0, 126.9, 125.7, 125.6, 125.3, 92.3, 61.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3000, 2971, 2935, 2844, 1560, 1496, 1489, 1452, 1397, 1384, 1345, 1307, 1264, 1229, 1180, 1148, 1039, 1017, 984, 967, 930, 918, 889, 867, 853, 814, 800, 781, 750, 706, 672 cm⁻¹; MS (ED): *m/z* (%): 566 [*M*⁺] (100), 520 (6), 409 (10), 297 (4), 239 (9), 156 (9), 113 (7); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₂H₁₆NaO₂I₂ [*M*⁺ + Na]: 588.9132; gef.: 588.9136. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[85]

(S)-3,3'-Dimesityl-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthyl (118)

3,3'-Diiod-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthol **116** (1.7 g, 3.0 mmol), Mesitylboronsäure (1.1 g, 6.7 mmol), Bariumhydroxid Octahydrat (2.84 g, 9.00 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (346 mg, 300 μmol) wurden in einer Mischung von entgastem DME/Wasser (40 mL, 5:1, v/v) gelöst und für 4 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über MgSO₄

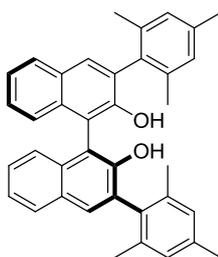
getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 98:2) lieferte die Titelverbindung (1.62 g, 98%) als ein weißes Pulver. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.88 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.45-7.39 (m, 2H), 7.29 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 7.00 (s, 4H), 3.13 (s, 6H), 2.37 (s, 6H), 2.22 (s, 6H), 2.17 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.5, 136.7, 136.6, 136.3, 135.5, 134.3, 133.7, 130.7, 130.5, 128.1, 128.0, 127.8, 126.0, 125.7, 125.4, 124.6, 59.9, 21.1, 20.8, 20.7 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3054, 2945, 2919, 2857, 1612, 1592, 1567, 1489, 1454, 1400, 1374, 1350, 1291, 1246, 1212, 1200, 1177, 1159, 1146, 1126, 1073, 1034, 1016, 978, 951, 916, 907, 886, 860, 850, 827, 811, 797, 752, 682, 662 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 550 [M^+] (100), 504 (10), 275 (5), 243 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 573.2764; gef.: 573.2763. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[85b]

(S)-2,2'-Dimethoxy-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl (117)

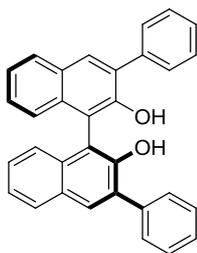


Analog zur Darstellung von Verbindung **118** wurden 3,3'-Diod-2,2'-dimethoxy-1,1'-binaphthol **116** (1.7 g, 3.0 mmol), Phenylboronsäure (1.1 g, 9.0 mmol), Bariumhydroxid Octahydrat (2.84 g, 9.00 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (346 mg, 300 μmol) zur Reaktion gebracht und die Titelverbindung (1.38 g, 99%) als ein weißer Schaum erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.90 (s, 2H), 7.84 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.71-7.68 (m, 4H), 7.40-7.37 (m, 4H), 7.35-7.28 (m, 4H), 7.21-7.15 (m, 4H), 3.11 ppm (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.1, 138.9, 135.0, 133.6, 130.8, 130.5, 129.3, 128.3, 128.0, 127.2, 126.2, 125.9, 125.8, 125.0, 60.5 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3052, 2987, 2932, 2865, 2830, 1600, 1492, 1457, 1442, 1402, 1351, 1268, 1246, 1213, 1201, 1172, 1147, 1131, 1075, 1041, 1015, 1000, 977, 935, 920, 890, 854, 823, 791, 765, 749, 728, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 466 [M^+] (100), 420 (23); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 489.1825; gef.: 489.1824. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[85b]

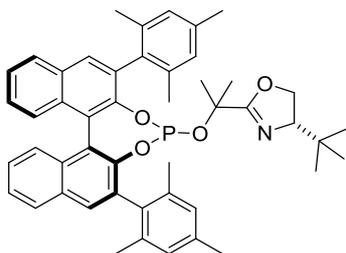
(S)-3,3'-Dimesityl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (120)

Eine Lösung von **118** (1.62 g, 3.00 mmol) in CH_2Cl_2 (75 mL) wurde bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ mit Bortribromid (15 mL, 15 mmol, 1.0 M in CH_2Cl_2) versetzt. Die entstandene Reaktionslösung wurde 5 h bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließend 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (50 mL) bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ beendet und die zweiphasige Mischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (1.57 g, quant.) als einen weißen Schaum. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.94 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.47-7.31 (m, 6H), 7.08 (s, 4H), 5.08 (s, 2H), 2.41 (s, 6H), 2.22 (s, 6H), 2.15 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 150.0, 137.7, 137.1, 137.0, 133.4, 132.9, 130.6, 129.4, 129.4, 128.5, 128.4, 128.2, 126.8, 124.5, 123.8, 112.9, 21.1, 20.5, 20.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3520, 3048, 3002, 2917, 2850, 1728, 1612, 1570, 1495, 1434, 1377, 1360, 1313, 1258, 1230, 1195, 1178, 1146, 1122, 1062, 1026, 993, 973, 949, 931, 893, 849, 826, 807, 782, 746, 687 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 522 [M^+] (100), 261 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 545.2451; gef.: 545.2450. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[85b]

(S)-3,3'-Diphenyl-1,1'-binaphthyl-2,2'-diol (119)

Analog zur Darstellung von Verbindung **120** wurde (S)-2,2'-Dimethoxy-3,3'-diphenyl-1,1'-binaphthyl **117** (1.38 g, 3.00 mmol) mit Bortribromid (15 mL, 15 mmol, 1.0 M in CH_2Cl_2) umgesetzt und die Titelverbindung (1.32 g, quant.) als ein weißer Schaum erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.04 (s, 2H), 7.93 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.76-7.73 (m, 4H), 7.52-7.48 (m, 4H), 7.44-7.38 (m, 4H), 7.35-7.31 (m, 2H), 7.24 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 5.37 ppm (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 150.1, 137.5, 132.9, 131.4, 130.7, 129.6, 129.4, 128.5, 128.4, 127.8, 127.3, 124.3, 124.3, 112.4 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3483, 3389, 3057, 3022, 1624, 1601, 1575, 1494, 1461, 1449, 1425, 1383, 1364, 1319, 1249, 1235, 1199, 1176, 1146, 1128, 1073, 1028, 992, 968, 952, 937, 893, 854, 822, 786, 766, 747, 724, 714, 701, 683 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 438 [M^+] (100), 210 (6), 191 (15); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 461.1512; gef.: 461.1511. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[85b]

(4S)-4-tert-Butyl-2-(2-((11bS)-2,6-dimesityldinaphtho[2,1-d:1',2'-f][1,3,2]dioxaphosphin-4-yloxy)propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (121)



Analog zur Darstellung von Verbindung **114** wurden Mes-BINOL **120** (261 mg, 500 μmol) mit Oxazolin **113** (102 mg, 550 μmol), Pyridin (201 μL , 2.50 mmol), Phosphortrichlorid (65.4 μL , 750 μmol), Triethylamin (697 μL , 5.00 mmol) und Dimethylaminopyridin (67.2 mg, 550 μmol) zur Reaktion gebracht und die Titelverbindung (56 mg, 15%) als ein weißer Schaum erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.89 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.48-7.37 (m, 4H), 7.31-7.22 (m, 2H), 6.98-6.91 (m, 4H), 3.70-3.47 (m, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.09 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.76 ppm (s, 9H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): δ = 148.5 ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 165.4, 146.9 (d, J = 7.7 Hz), 145.7, 137.5, 136.8, 136.7, 136.4, 134.9, 134.4, 134.1, 133.4, 132.4 (d, J = 2.0 Hz), 132.3 (d, J = 1.3 Hz), 131.5, 130.9, 130.7, 128.2, 128.0, 127.9, 127.6, 127.6, 127.2, 127.1, 125.8, 125.6, 125.0, 124.7, 123.1 (d, J = 2.6 Hz), 77.0, 75.5 (d, J = 14.9 Hz), 68.8, 33.6, 27.1 (d, J = 10.3 Hz), 26.8 (d, J = 9.1 Hz), 25.6, 22.5, 21.3 (d, J = 10.5 Hz), 21.1 (d, J = 3.8 Hz), 20.7, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2924, 2858, 1667, 1613, 1524, 1496, 1478, 1435, 1403, 1364, 1302, 1244, 1195, 1185, 1149, 1128, 1094, 1022, 992, 975, 956, 940, 895, 882, 845, 833, 805, 776, 749, 726, 716, 697, 672 cm^{-1} ; MS (ESI): m/z (%): 735 [M^+] (100), 678 (71), 585 (9), 566 (29), 549 (7), 504 (17), 471 (8), 243 (16), 168 (32), 152 (18), 83 (11), 57 (33); HRMS (ESI): *ber.* für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{P}$ [M^+ + Na]: 758.3370, *gef.*: 758.3377. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[82b]

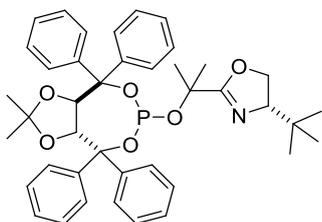
5.5.2 Darstellung TADDOL-basierter Phosphit- und Phosphoramiditliganden

AAV3: TADDOL-basierte Ligandensynthese

Eine Lösung von (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraaryl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 467 mg, 1.00 mmol) in THF (5 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und mit *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) versetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 10 min bei -78 °C und 90 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach erneutem Abkühlen auf -78 °C wurde Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) zugefügt und das Gemisch für 90 min bei Raumtemperatur gerührt.

In einem zweiten Reaktionsgefäß wurde eine Lösung des entsprechenden chiralen Amins (225 mg, 1.00 mmol) in THF (2 mL) auf -10 °C gekühlt, mit *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde mittels einer Kanüle bei -78 °C langsam zu der Lösung des Chlorophosphites gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (10 mL) aufgenommen und die Suspension 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch ein Celite[®]-Polster (Toluol) wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt und die Phosphoramidite und Phosphite erhalten.

(*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(2-((3*aR*,8*aR*)-2,2-dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo-[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yloxy)propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol (163)

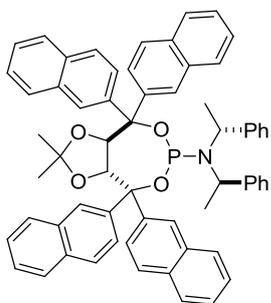


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Oxazolin **113**

(93 mg, 0.50 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 98:2:1) lieferte die Titelverbindung (235 mg, 69%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -201.5$ ($c = 0.51$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.93$ -7.91 (m, 2H), 7.89-7.86 (m, 2H), 7.84-7.81 (m, 2H), 7.70-7.68 (m, 2H), 7.20-7.11 (m, 6H), 7.08-6.97 (m, 6H), 5.95 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 5.49 (dd, $J = 8.2, 0.5$ Hz, 1H), 3.78 (dd, $J = 10.2, 8.5$ Hz, 1H), 3.72 (t, $J = 8.2$ Hz, 1H), 3.62 (dd, $J = 10.2, 7.9$ Hz, 1H), 1.40 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 0.79 (s, 3H), 0.76 (s, 9H), 0.74 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 135.0$ ppm; ¹³C NMR

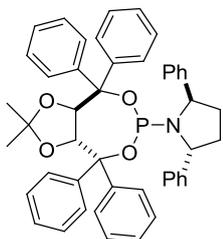
(100 MHz, C₆D₆): δ = 168.4, 147.4 (d, J = 2.8 Hz), 147.1, 142.7 (d, J = 3.5 Hz), 142.4, 129.8, 129.7, 128.5, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.4, 127.4, 127.4, 127.3, 127.2, 113.3, 86.1 (d, J = 10.2 Hz), 84.9 (d, J = 7.1 Hz), 82.9 (d, J = 11.1 Hz), 80.7 (d, J = 5.1 Hz), 76.0, 75.2 (d, J = 13.1 Hz), 69.0, 33.7, 28.0 (d, J = 5.5 Hz), 27.7 (d, J = 10.1 Hz), 26.9, 26.8, 25.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3058, 2982, 2957, 2896, 2865, 1667, 1494, 1476, 1447, 1382, 1370, 1213, 1164, 1089, 1052, 1034, 977, 955, 886, 851, 739, 698 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 679 [M^+] (3), 431 (7), 344 (11), 248 (100), 207 (68), 179 (43), 105 (13), 83 (5), 57 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₁H₄₆N₁NaO₆P [M^+ + Na]: 702.2955; gef.: 702.2961. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[168]

(3aR,8aR)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetra(naphthalin-2-yl)-N,N-bis((R)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-e][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (145)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(2-naphthyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **139** (DINOL, 0.33 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μ L, 500 μ mol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (262 mg, 57%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20}$ = -141.0 (c = 0.12, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 8.95 (s, 1H), 8.67 (s, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.06 (dd, J = 8.8, 1.8 Hz, 1H), 8.03 (dd, J = 8.6, 1.5 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 8.7, 1.6 Hz, 1H), 7.78-7.75 (m, 1H), 7.69 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.65-7.55 (m, 7H), 7.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.48 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.40 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.29-7.10 (m, 11H), 7.07-7.00 (m, 7H), 6.17 (dd, J = 8.5, 3.4 Hz, 1H), 5.69 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 5.29 (br. s, 2H), 1.78 (br. d, J = 5.3 Hz, 6H), 1.56 (s, 3H), 0.31 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 141.6 ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 145.2, 144.2 (J = 3.0 Hz), 143.8, 140.1, 139.9, 133.5, 133.5, 133.4, 133.3, 133.3, 133.1, 133.1, 129.3, 129.0, 129.0, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6, 127.1, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6, 126.5, 126.4, 126.3, 126.3, 126.2, 126.1, 112.1, 83.7 (d, J = 3.9 Hz), 83.5 (d, J = 21.5 Hz), 82.8 (d, J = 9.0 Hz), 82.7 (d, J = 3.0 Hz), 52.8 (d, J = 13.2 Hz), 28.0, 25.7, 22.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2992, 2931, 1600, 1506, 1451, 1373, 1352, 1266, 1249, 1216, 1164, 1125, 1062, 1019, 930, 900, 860, 819, 791, 756, 698 cm⁻¹; MS (ESI): m/z = 942 [M^+ + Na], 958 [M^+ + K]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₆₃H₅₄NNaO₄P [M^+ + Na]: 942.3683, gef.: 942.3679.

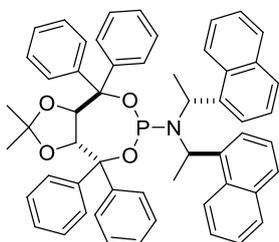
(2*R*,5*R*)-1-((3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*]-[1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)-2,5-diphenylpyrrolidin (159)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (2*R*,5*R*)-2,5-Diphenylpyrrolidin **383** (112 mg, 500 μ mol) umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (143 mg, 40%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +72.8$ ($c = 1.24$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.07$ (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.33-7.30 (m, 4H), 7.20-6.96 (m, 20H), 5.65 (dd, $J = 8.7, 4.1$ Hz, 1H), 5.33 (br. d, $J = 4.8$ Hz, 2H), 4.74 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 2.32-2.21 (m, 2H), 1.48-1.40 (m, 2H), 1.31 (s, 3H), 0.14 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.5$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.0, 146.8$ ($J = 2.1$ Hz), 146.6, 143.0 ($J = 1.8$ Hz), 142.8, 130.3, 129.4, 129.3, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.8, 127.6, 127.5, 127.3, 127.3, 127.0, 126.9, 126.7, 111.1, 83.7 (d, $J = 3.0$ Hz), 82.7 (d, $J = 8.1$ Hz), 81.4 (d, $J = 24.3$ Hz), 81.4 (d, $J = 4.0$ Hz), 63.0 (d, $J = 14.1$ Hz), 33.5 (d, $J = 4.1$ Hz), 27.8, 25.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060, 3033, 2989, 2939, 1492, 1479, 1447, 1382, 1371, 1347, 1284, 1253, 1215, 1164, 1099, 1080, 1049, 1031, 1018, 996, 966, 907, 877, 825, 799, 786, 734, 698, 677$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 740$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₇H₄₄NNaO₄P [$M^+ + Na$]: 740.2900, gef.: 740.2898.

(3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-(naphthalin-1-yl)ethyl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (160)

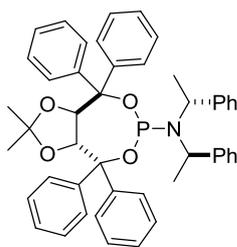


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-(1-naphthyl)ethyl]amin Hydrochlorid

(181 mg, 500 μ mol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (184 mg, 45%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -156.1$ ($c = 0.53$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.30$ (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.18 (br. s, 2H), 8.02 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 7.43 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.22-7.13 (m, 6H), 7.11-

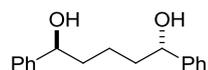
7.01 (m, 8H), 6.89-6.85 (m, 2H), 6.77 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 6.03 (dd, $J = 8.8, 4.2$ Hz, 1H), 5.85 (br. s, 2H), 5.47 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 1.81 (d, $J = 5.8$ Hz, 6H), 1.48 (s, 3H), 0.31 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.3$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 147.9, 147.0$ ($J = 4.0$ Hz), 142.8, 142.8, 139.1, 133.4, 131.5, 130.1, 129.8, 129.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6, 127.2, 125.3, 125.0, 124.6, 124.4, 111.4, 84.2 (d, $J = 2.3$ Hz), 83.0 (d, $J = 9.3$ Hz), 82.4 (d, $J = 7.8$ Hz), 82.3 (d, $J = 26.7$ Hz), 50.9 (d, $J = 11.1$ Hz), 27.9, 25.2, 22.9 ppm (d, $J = 15.2$ Hz); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 2992, 2926, 1494, 1447, 1380, 1371, 1251, 1215, 1165, 1082, 1049, 1031, 1007, 959, 917, 877, 800, 777, 754, 699, 664$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 842$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{P}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 842.3370, gef.: 842.3373.

(3aR,8aR)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyltetrahydro-[1,3]-dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (157)

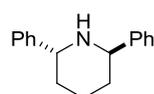


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μL , 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μL , 500 μmol) umgesetzt.

Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (255 mg, 71%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -1.9$ ($c = 0.51$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.93$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 4H), 7.17-7.05 (m, 14H), 7.03-6.97 (m, 8H), 5.67 (dd, $J = 8.4, 3.8$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.05 (br. s, 2H), 1.63 (d, $J = 7.6$ Hz, 6H), 1.40 (s, 3H), 0.32 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.1$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.0, 147.1$ (d, $J = 3.0$ Hz), 143.8, 142.7, 142.4, 129.7, 129.6, 129.5, 128.7, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 128.0, 127.9, 127.9, 127.8, 127.6, 127.6, 127.5, 127.4, 126.8, 111.6, 83.5 (d, $J = 4.0$ Hz), 83.0 (d, $J = 22.4$ Hz), 82.3 (d, $J = 10.1$ Hz), 82.2 (d, $J = 4.0$ Hz), 52.6 (d, $J = 13.1$ Hz), 27.8, 25.4, 21.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3027, 2968, 2926, 1493, 1446, 1371, 1250, 1202, 1164, 1125, 1080, 1048, 1031, 1012, 996, 965, 877, 820, 784, 731, 695, 665$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 719 [M^+] (<1), 524 (13), 288 (24), 238 (12), 237 (66), 207 (13), 184 (30), 180 (18), 179 (100), 178 (23), 105 (22); HRMS (ESI) m/z ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{NNaO}_4\text{P}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 742.3056, gef.: 742.3050. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[88]

(1*S*,5*S*)-1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (155)

THF (100 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu 1,3-Dibenzoylpropan **154** (5.00 g, 19.8 mmol) und (1*R*)-(-)-*B*-Chlordiisopinocampheylboran (DIP-Cl, 25.4 g, 79.2 mmol) langsam getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde innerhalb von 4 h auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 14 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand für 2 h im Hochvakuum getrocknet. Et₂O (100 mL) wurde hinzugefügt und die Reaktionsmischung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abkühlt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde Diethanolamin (7.34 mL, 76.6 mmol) zugegeben und im Anschluss für 45 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration über Celite[®] und entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck lieferten das Rohprodukt, welches nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:MTBE = 4:1 → 1:1) die Titelverbindung (3.58 g, 71%) als einen weißen Feststoff ergab. $[\alpha]_D^{20} = -48.7$ ($c = 1.05$, CHCl₃); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.37\text{--}7.24$ (m, 10H), 4.66 (dd, $J = 7.7, 5.5$ Hz, 2H), 1.90-1.67 (m, 6H), 1.53-1.42 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.7, 128.5, 127.5, 125.8, 74.5, 38.8, 22.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3326, 3083, 3063, 3029, 2940, 2866, 1492, 1454, 1416, 1350, 1321, 1300, 1274, 1192, 1133, 1110, 1094, 1062, 1045, 1013, 1001, 987, 962, 914, 886, 866, 848, 795, 767, 726, 698\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 238 (7), 120 (21), 104 (100), 91 (9), 79 (39), 65 (1), 51 (5), 43 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für C₁₇H₁₉O₂ [$M - H$]: 255.1391, gef.: 255.1389. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[91]

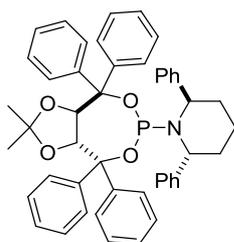
(2*R*,6*R*)-2,6-Diphenylpiperidin (156)

Eine Lösung von Methansulfonylchlorid (1.95 mL, 25.0 mmol) in CH₂Cl₂ (80 mL) wurde auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit einer Lösung von Diol **155** (2.56 g, 10.0 mmol) und Triethylamin (4.16 mL, 30.0 mmol) in CH₂Cl₂ (80 mL) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung für 150 min bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend Allylamin (7.51 mL, 100 mmol) zugegeben. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (300 mL) aufgenommen und mit ges. NaHCO₃-Lsg. (2 x 50 mL) und ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt (1.71 g, 61%, farblose Flüssigkeit) konnte säulenchromatographisch nicht gereinigt werden und wurde direkt für die nächste Stufe eingesetzt.

In einem Dreihalskolben versehen mit Destillationsbrücke und Tropftrichter, wurde eine Lösung von (2*R*,6*R*)-1-Allyl-2,6-diphenylpiperidin (1.71 g, 6.16 mmol) in Acetonitril/Wasser

(200 mL, 85:15, v/v) mit $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (Wilkinsons Katalysator, 285 mg, 310 μmol) versetzt und die Lösung für 4 h bei 88 °C erhitzt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde während dieser Zeit durch Zutropfen von Acetonitril/Wasser (85:15, v/v) konstant gehalten. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit MTBE (400 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt. Die organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lsg. (2 x 50 mL) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan: Et_2O = 7:3) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (0.65 g, 44%) als eine gelbliche Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +68.6$ ($c = 1.03$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47\text{-}7.25$ (m, 10H), 4.15 (dd, $J = 6.3, 4.4$ Hz, 2H), 2.25 (s, 1H), 2.10-1.90 (m, 4H), 1.77-1.69 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.2, 128.4, 126.7, 126.6, 54.7, 31.4, 20.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3340, 3084, 3059, 3025, 2931, 2859, 1600, 1493, 1444, 1433, 1324, 1264, 1210, 1154, 1116, 1078, 1051, 1029, 1003, 993, 916, 859, 846, 823, 782, 752, 723, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 237 [M^+] (68), 222 (2), 208 (4), 194 (19), 178 (1), 160 (14), 146 (4), 132 (42), 120 (45), 104 (100), 91 (40), 78 (19), 65 (6), 51 (8), 39 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ [M^+]: 237.1518, gef.: 237.1516. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[91]

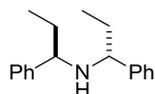
(2*R*,6*R*)-1-((3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*]-[1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)-2,6-diphenylpiperidin (158)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), $n\text{BuLi}$ (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in $n\text{Hexan}$) und Phosphortrichlorid (44 μL , 0.50 mmol) mit einer Lösung aus $n\text{BuLi}$ (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in $n\text{Hexan}$) und (2*R*,6*R*)-2,6-Diphenylpiperidin **156** (119 mg, 500 μmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan: EtOAc : NEt_3 = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (315 mg, 86%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -48.5$ ($c = 0.96$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.89$ (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.79-7.76 (m, 4H), 7.65 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 6.7$ Hz, 4H), 7.14-6.98 (m, 17H), 6.92-6.89 (m, 1H), 5.35 (dd, $J = 8.4, 4.4$ Hz, 1H), 5.13 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.99 (br. s, 2H), 2.25-2.16 (m, 2H), 2.08-1.97 (m, 2H), 1.74-1.68 (m, 2H), 1.23 (s, 3H), 0.36 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 136.4$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.0, 147.1$ (d, $J = 2.0$ Hz), 142.7, 142.5, 141.2 (d, $J = 6.1$ Hz), 129.7, 129.4, 129.4, 128.8, 128.8, 128.5, 128.4, 128.1, 127.9, 127.7, 127.6, 127.5, 127.4, 127.4, 127.3, 127.0, 111.7, 83.0 (d,

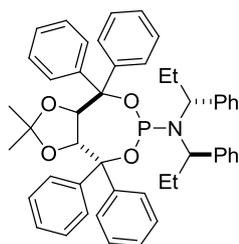
$J = 3.6$ Hz), 82.5 (d, $J = 5.9$ Hz), 82.3, 81.8 (d, $J = 11.2$ Hz), 55.3 (d, $J = 14.1$ Hz), 29.4, 27.7, 25.6, 21.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3083, 3059, 3027, 2992, 2936, 2865, 1494, 1446, 1381, 1371, 1250, 1216, 1165, 1103, 1082, 1048, 1034, 1017, 1001, 960, 933, 914, 879, 819, 787, 758, 696, 665$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 754$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₈H₄₆NNaO₄P [$M^+ + Na$]: 754.3057, gef.: 754.3057.

Bis((*R*)-1-phenylpropyl)amin (**153**)



Eine Mischung von Phenylethylketon **152** (4.00 mL, 30.0 mmol) und (*R*)-Phenylpropylamin **151** (4.36 mL, 30.0 mmol) wurde mit Titan-tetraisopropoxid (26.4 mL, 90.0 mmol) versetzt und für 20 min bei Raumtemperatur gerührt (klare orange Lösung). Anschließend wurde Palladium (136 mg, 150 μ mol, 10% auf Aktivkohle) zugegeben und das Reaktionsgefäß unter 1 atm Wasserstoff gesetzt. Es wurde für 24 h stark gerührt und die Reaktion durch langsame Zugabe von 1 M NaOH-Lsg. (50 mL) und EtOAc (50 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 50 mL) extrahiert. Die Trocknung über MgSO₄, die Filtration und die anschließende Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck ergaben die Titelverbindung (6.84 g, 90%, $dr = 19:1$) als ein farbloses Öl. Das diastereomerenreine Produkt wurde nach präparativer GC erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +166.8$ ($c = 0.85$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.28-7.24$ (m, 4H), 7.21-7.16 (m, 2H), 7.13-7.09 (m, 4H), 3.14 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.64-1.44 (m, 5H), 0.68 ppm (t, $J = 7.3$ Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.6, 128.2, 127.3, 126.7, 61.4, 31.5, 10.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3025, 2961, 2928, 2874, 2854, 1491, 1453, 1378, 1363, 1378, 1363, 1261, 1197, 1122, 1059, 1026, 916, 895, 844, 806, 752, 698$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 253 [M^+] (1), 134 (3), 119 (48), 106 (100), 91 (86), 77 (6), 65 (3), 58 (3), 41 (10); HRMS (ESI): m/z ber. für C₁₈H₂₄N [$M^+ + H$]: 254.1909, gef.: 254.1906. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[90]

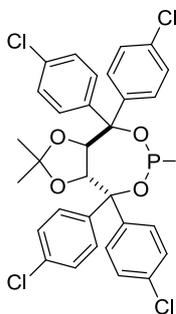
(3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylpropyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (**161**)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.23 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylpropyl]amin **153** (127 mg, 500 μ mol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes

(Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (223 mg, 60%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -21.0$ ($c = 0.27$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.96$ (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 7.78 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.22-7.08 (m, 9H), 7.04-6.96 (m, 13H), 5.69 (dd, $J = 8.5, 3.7$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.80 (br. s, 2H), 2.29-2.08 (m, 4H), 1.39 (s, 3H), 0.97-0.89 (m, 6H), 0.39 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 139.8$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.9, 147.2$ ($J = 2.4$ Hz), 142.7 ($J = 1.5$ Hz), 142.5, 141.7, 129.8, 129.8, 129.7, 129.3, 128.5, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 127.9, 127.8, 127.6, 127.5, 127.5, 126.7, 111.7, 83.0 ($J = 3.4$ Hz), 82.8 ($J = 21.5$ Hz), 82.7 ($J = 1.5$ Hz), 82.3 ($J = 10.0$ Hz), 59.8 ($J = 11.1$ Hz), 28.7, 27.8, 25.5, 12.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060, 3029, 2964, 2934, 2875, 1494, 1447, 1381, 1371, 1330, 1251, 1214, 1164, 1083, 1049, 1034, 1003, 931, 916, 877, 844, 817, 799, 771, 744, 732, 697, 672, 664$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 494 (9), 431 (7), 364 (2), 316 (37), 265 (3), 237 (78), 198 (46), 179 (100), 91 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₉H₅₀NNaO₄P [$M^+ + Na$]: 770.3370, gef.: 770.3370.

(3aR,8aR)-4,4,8,8-Tetrakis(4-chlorphenyl)-2,2-dimethyl-N,N-bis((R)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-e][1,3,2]dioxaphosphin-6-amin (135)

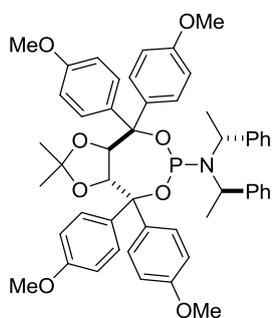


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-chlorphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **129** (0.30 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μ L, 500 μ mol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes

(Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (254 mg, 60%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -56.1$ ($c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.61$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.51 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.16-7.11 (m, 8H), 7.00-6.94 (m, 10H), 5.27 (dd, $J = 8.6, 3.6$ Hz, 1H), 4.89 (br. s, 2H), 4.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 1.52 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.26 (s, 3H), 0.24 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.3$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.8, 144.7$ (d, $J = 3.0$ Hz), 143.1, 140.3, 140.0, 134.3, 134.1, 134.0, 133.9, 130.8, 130.7, 130.6, 129.2, 129.1, 128.8, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.2, 111.8, 83.3 (d, $J = 3.1$ Hz), 82.6 (d, $J = 22.2$ Hz), 81.5 (d, $J = 10.0$ Hz), 81.1 (d, $J = 4.0$ Hz), 52.5 (d, $J = 13.6$ Hz), 27.6, 25.3, 21.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 2987, 2933, 1592, 1490, 1451, 1399, 1382, 1373, 1250, 1202, 1164, 1125, 1093, 1048, 1028, 1014, 968, 928, 879, 837, 770, 697, 660$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 592 (183), 534

(9), 305 (92), 288 (34), 247 (100), 212 (44), 184 (54), 166 (11), 105 (41), 59 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{47}H_{42}NNaO_4PCl_4$ [$M^+ + Na$]: 878.1498, gef.: 878.1498.

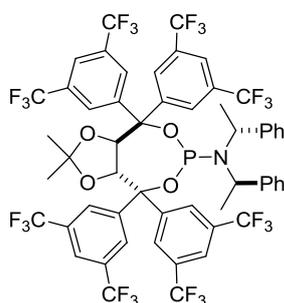
(3a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (136)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-methoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **130** (0.29 g, 0.50 mmol), *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (44 μ L, 0.50 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μ L, 500 μ mol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des

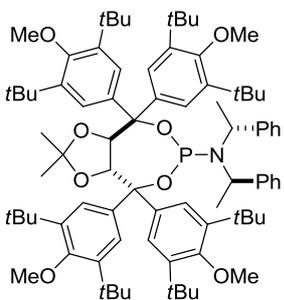
Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (163 mg, 39%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -26.0$ ($c = 0.78$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.92$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.88 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.06-7.02 (m, 8H), 6.85-6.81 (m, 8H), 6.78 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 5.69 (dd, $J = 8.5, 3.7$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.10 (br. s, 2H), 3.39 (s, 3H), 3.31 (s, 6H), 3.22 (s, 3H), 1.74-1.69 (m, 6H), 1.49 (s, 3H), 0.48 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.3$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 159.6, 159.5, 159.4, 159.3, 159.3, 143.9, 140.6, 139.8$ ($J = 3.1$ Hz), 135.3, 134.6, 130.8, 130.8, 130.7, 129.3, 129.2, 128.8, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9, 126.7, 113.7, 113.5, 113.4, 113.0, 111.3, 84.1 ($J = 3.0$ Hz), 83.3 ($J = 21.3$ Hz), 82.0 ($J = 9.9$ Hz), 81.7 ($J = 4.1$ Hz), 54.8, 54.7, 54.7, 54.6, 52.7, 52.5, 28.0, 25.5, 21.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963, 2933, 2836, 1607, 1582, 1508, 1462, 1414, 1372, 1329, 1301, 1248, 1213, 1174, 1125, 1092, 1051, 1030, 1006, 966, 918, 877, 835, 806, 786, 771, 698, 662$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 862$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₁H₅₄NNaO₈P [$M^+ + Na$]: 862.3479, gef.: 862.3476.

(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (138)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(3,5-bis-trifluormethylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **133** (1.01 g, 1.00 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (1.24 g, 98%) als einen gelben Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -44.8$ ($c = 0.73$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.40$ (s, 2H), 8.27 (s, 2H), 8.15 (s, 2H), 8.09 (s, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.66 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.06-6.91 (m, 10H), 5.25 (dd, $J = 8.7, 3.2$ Hz, 1H), 4.99-4.84 (m, 2H), 4.93 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 1.66 (br. d, $J = 6.5$ Hz, 6H), 1.03 (s, 3H), 0.20 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.7$ ppm; ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.7, 147.4, 142.7, 142.4, 142.0$ (2C), 132.9 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 132.5 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 131.9 (q, $J = 33.5$ Hz, 2C), 131.9 (q, $J = 33.5$ Hz, 2C), 139.4, 129.1, 128.4, 128.3, 127.7, 127.7, 127.5, 127.3, 127.0, 126.2-126.0 (m, 1C), 124.4-124.2 (m, 3C), 123.7-122.4 (m, 11C), 120.7-120.6 (m, 1C), 114.0, 82.2, 81.7 (d, $J = 20.8$ Hz), 81.4 (d, $J = 3.7$ Hz), 81.1 (d, $J = 9.8$ Hz), 53.4 (d, $J = 12.1$ Hz), 26.6, 25.2, 22.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2992, 1625, 1497, 1467, 1372, 1343, 1274, 1217, 1172, 1127, 1070, 1045, 1031, 1020, 985, 970, 902, 879, 846, 757, 730, 707, 681$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1286$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₅H₃₈F₂₄NNaO₄P [$M^+ + Na$]: 1286.2048, gef.: 1286.2102.

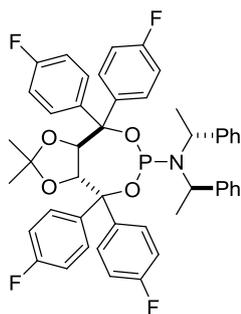
(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (150)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **144** (1.04 g, 1.00 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (1.13 g, 88%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +12.6$ ($c = 1.00$, CH₂Cl₂); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.90$ (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.66 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 7.17 (s,

4H), 7.01-6.92 (m, 6H), 5.71 (dd, $J = 8.5, 3.3$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 5.04 (br. s, 2H), 3.51 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 1.83 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.50 (s, 18H), 1.48 (s, 18H), 1.46 (s, 36H), 1.29 (s, 3H), 0.43 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.2$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.1, 159.0, 158.7, 158.6, 144.6, 142.9, 142.3, 142.0, 141.8, 137.4, 137.1$ (d, $J = 2.0$ Hz), 129.1, 129.0, 128.3, 128.0, 126.9, 126.6, 126.5, 110.8, 84.5, 82.9 (d, $J = 9.1$ Hz), 82.6 (d, $J = 20.3$ Hz), 81.8 (d, $J = 4.1$ Hz), 64.3, 64.2, 64.0, 64.0, 53.9 (d, $J = 12.1$ Hz), 36.2, 36.1, 36.1, 36.0, 32.5, 32.4, 32.3, 28.0, 25.4, 23.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2958, 2870, 1447, 1416, 1392, 1380, 1360, 1266, 1206, 1168, 1115, 1064, 1040, 1012, 964, 928, 888, 831, 779, 751, 696, 681$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1310$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{83}\text{H}_{118}\text{NNaO}_8\text{P}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1310.8501, gef.: 1310.8500.

(3a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-fluorphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (134)

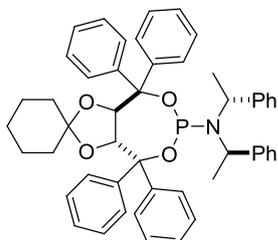


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-fluorphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **128** (0.54 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μL , 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μL , 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes

(Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (140 mg, 18%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -21.3$ ($c = 0.84$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.69$ -7.65 (m, 2H), 7.61-7.58 (m, 2H), 7.53-7.46 (m, 4H), 7.07-6.96 (m, 10H), 6.85-6.79 (m, 8H), 5.32 (dd, $J = 8.6, 3.8$ Hz, 1H), 4.96 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.95 (br. s, 2H), 1.56 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.30 (s, 3H), 0.29 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.1$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 163.9, 163.8$ (d, $J = 3.0$ Hz), 161.4, 161.3 (d, $J = 3.0$ Hz), 143.4 (d, $J = 3.1$ Hz), 143.3, 142.5, 138.0, 137.6 (d, $J = 3.5$ Hz), 131.2 (d, $J = 8.1$ Hz), 131.1 (d, $J = 8.1$ Hz), 129.7 (d, $J = 8.3$ Hz), 129.5 (d, $J = 8.1$ Hz), 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 127.1, 115.3 (d, $J = 21.7$ Hz), 114.9 (d, $J = 21.4$ Hz), 114.9 (d, $J = 20.7$ Hz), 114.5 (d, $J = 21.2$ Hz), 111.7, 83.4 (d, $J = 3.0$ Hz), 82.7 (d, $J = 22.1$ Hz), 81.5 (d, $J = 10.4$ Hz), 81.3 (d, $J = 3.0$ Hz), 52.5 (d, $J = 13.8$ Hz), 27.6, 25.3, 21.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3064, 2988, 2935, 1602, 1506, 1451, 1407, 1383, 1373, 1344, 1302, 1280, 1226, 1160, 1126, 1090, 1048, 1012, 1000, 968, 929, 880, 841, 805, 755, 699, 662$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 560 (14), 502 (6), 446 (1), 414 (1), 349 (1), 301 (2), 288 (16), 273 (63), 243 (11), 215 (100), 184 (21), 166 (5), 123 (5), 105 (18), 79

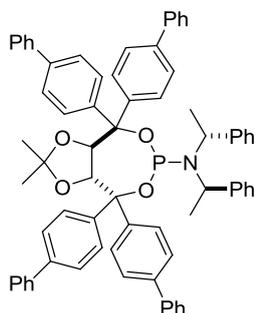
(2), 59 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{47}H_{42}F_4N_1Na_1O_4P_1$ [$M^+ + Na$]: 814.2680, gef.: 814.2685.

**(3aR,8aR)-4,4,8,8-Tetraphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)tetrahydrospiro[[1,3]dioxolo-
[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-2,1'-cyclohexan]-6-amin (170)**



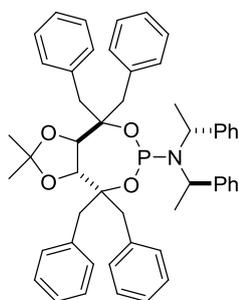
Gemäß AAV3 wurden (2*R*,3*R*)-1,4-Dioxaspiro[4.5]decan-2,3-diylbis-(diphenylmethanol) **166** (0.51 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (750 mg, 99%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -13.2$ ($c = 1.03$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.94$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.19-6.99 (m, 22H), 5.61 (dd, $J = 8.6, 3.6$ Hz, 1H), 5.32 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.03 (br. s, 2H), 1.79-1.67 (m, 2H), 1.63 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.56-1.52 (m, 2H), 1.17-0.96 (m, 4H), 0.64-0.56 (m, 1H), 0.53-0.45 ppm (m, 1H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 141.3$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 148.0, 147.3$ (d, $J = 2.0$ Hz), 143.8, 142.7, 142.4, 129.7, 129.7, 129.5, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.0, 128.0, 128.8, 127.8, 127.5, 127.5, 127.4, 126.8, 112.3, 82.7 (d, $J = 22.2$ Hz), 82.6 (d, $J = 1.6$ Hz), 82.4 (d, $J = 3.5$ Hz), 82.3 (d, $J = 9.9$ Hz), 52.5 (d, $J = 13.1$ Hz), 37.7, 35.4, 25.3, 24.4, 21.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3061, 3027, 2933, 2862, 1600, 1493, 1446, 1367, 1333, 1279, 1253, 1202, 1165, 1125, 1090, 1048, 1031, 1011, 997, 966, 941, 929, 852, 835, 815, 799, 785, 746, 733, 694, 666, 655$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 564 (26), 277 (100), 207 (22), 179 (83), 105 (24), 81 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{50}H_{50}NNaO_4P$ [$M^+ + Na$]: 782.3370, gef.: 782.3364.

(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra(biphenyl-4-yl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (146)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-biphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **140** (0.77 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (699 mg, 68%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -32.4$ ($c = 0.67$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.15$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.61-7.58 (m, 6H), 7.53-7.49 (m, 8H), 7.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.26-7.02 (m, 22H), 5.88 (dd, $J = 8.5, 3.5$ Hz, 1H), 5.40 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.20 (br. s, 2H), 1.77 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H), 1.57 (s, 3H), 0.46 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.6$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.0, 146.1$ (d, $J = 2.9$ Hz), 143.7, 141.6, 141.5, 141.2, 141.1, 141.1, 140.8, 140.7, 140.6, 130.2, 130.1, 130.0, 129.1, 129.0, 129.0, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 127.6, 127.6, 127.5, 127.4, 127.3, 127.3, 127.0, 126.9, 126.9, 126.5, 111.8, 84.1 (d, $J = 2.1$ Hz), 83.3 (d, $J = 21.9$ Hz), 82.3 (d, $J = 9.7$ Hz), 81.9 (d, $J = 4.0$ Hz), 52.8 (d, $J = 13.2$ Hz), 28.0, 25.5, 22.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 3030, 2969, 2928, 1599, 1563, 1519, 1485, 1448, 1402, 1381, 1372, 1344, 1281, 1249, 1206, 1163, 1125, 1088, 1051, 1029, 1006, 997, 965, 926, 878, 844, 814, 783, 755, 743, 717, 694, 676$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1046$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₇₁H₆₂NNaO₄P [$M^+ + Na$]: 1046.4309, gef.: 1046.4306.

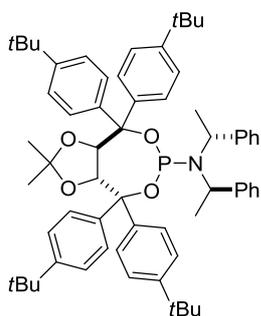
(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrabenzyl-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]-dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (149)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabenzyl-dioxolan-4,5-dimethanol **143** (0.52 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (694 mg, 89%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +196.6$ ($c = 0.92$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.47$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.26-7.01 (m, 21H), 6.95-6.88 (m, 5H), 6.78 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.88 (dd,

$J = 9.6, 3.3$ Hz, 1H), 4.63 (br. s, 2H), 4.29 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 3.57 (dd, $J = 13.9, 5.9$ Hz, 1H), 3.36 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 13.7, 1.5$ Hz, 1H), 3.11 (d, $J = 13.6$ Hz, 1H), 3.00 (d, $J = 13.8$ Hz, 1H), 2.79 (dd, $J = 13.7, 3.0$ Hz, 1H), 2.71 (d, $J = 13.8$ Hz, 1H), 2.64 (d, $J = 13.7$ Hz, 1H), 1.51 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.40 (s, 3H), 1.32 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 136.1$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.2$ (d, $J = 2.0$ Hz, 2C), 137.3, 137.2, 137.1, 137.1, 131.9, 131.8, 131.6, 131.6, 131.5, 129.2, 129.2, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 127.1, 126.9, 126.6, 126.3, 126.2, 109.1, 78.3 (d, $J = 24.6$ Hz), 78.1, 78.0 (d, $J = 6.9$ Hz), 77.2 (d, $J = 2.0$ Hz), 52.6 (d, $J = 13.1$ Hz), 46.5 (d, $J = 4.6$ Hz), 44.7 (d, $J = 2.0$ Hz), 40.8, 37.9 (d, $J = 10.1$ Hz), 27.4, 27.3, 22.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3061, 3029, 2982, 2932, 1739, 1602, 1494, 1453, 1371, 1338, 1238, 1170, 1127, 1072, 1030, 1018, 1000, 964, 917, 852, 784, 768, 744, 724, 696$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 775 [M^+] (2), 670 (23), 428 (18), 366 (6), 337 (21), 290 (36), 265 (10), 223 (16), 184 (85), 91 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{P}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 798.3683, gef.: 798.3685.

(3aR,8aR)-4,4,8,8-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (148)

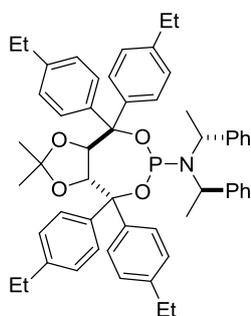


Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-*tert*-butylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **142** (0.69 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μL , 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μL , 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelver-

bindung (690 mg, 73%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -3.0$ ($c = 1.14$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.90$ (t, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.24-7.16 (m, 10H), 7.09-7.02 (m, 6H), 5.71 (dd, $J = 8.5, 3.8$ Hz, 1H), 5.39 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.12 (br. s, 2H), 1.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.22 (s, 9H), 1.18 (s, 9H), 1.17 (s, 9H), 1.11 (s, 9H), 0.36 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.1$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 150.1, 150.1, 149.9, 149.8, 145.0, 144.5$ (d, $J = 2.7$ Hz), 144.1, 140.1 (d, $J = 2.0$ Hz), 139.7, 129.5, 129.5, 129.4, 128.7, 128.3, 128.0, 127.9, 127.8, 126.7, 125.1, 125.0, 124.7, 124.4, 111.5, 83.3 (d, $J = 3.1$ Hz), 83.0 (d, $J = 22.2$ Hz), 82.2, 82.2 (d, $J = 12.1$ Hz), 52.6 (d, $J = 13.4$ Hz), 34.4, 34.4, 34.3, 31.4, 31.4, 31.3, 28.0, 25.3, 22.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963, 2904, 2870, 1510, 1459, 1363, 1269, 1214, 1165, 1126, 1089, 1050, 1009, 965, 927, 882, 841, 781, 753, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 636

(9), 595 (6), 522 (5), 348 (36), 291 (46), 237 (27), 184 (13), 105 (33), 57 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{63}H_{78}NNaO_4P [M^+ + Na]$: 966.5561, gef.: 966.5551.

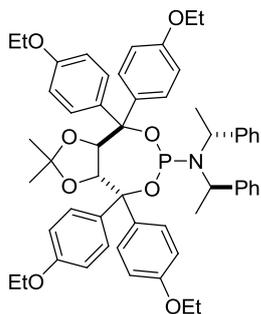
(3a*R*,8a*R*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-ethylphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (147)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-ethylphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **141** (0.58 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes

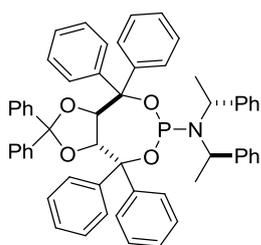
(Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (697 mg, 84%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +3.3$ ($c = 0.90$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.94$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.91 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.19-7.12 (m, 3H), 7.09-7.00 (m, 15H), 5.74 (dd, $J = 8.5, 3.7$ Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.11 (br. s, 2H), 2.50 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.43 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.41 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.34 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.70 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.49 (s, 3H), 1.10 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.05 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.03 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 0.39 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.9$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.7, 144.9$ (d, $J = 2.7$ Hz), 144.0, 143.4, 143.3, 143.2, 143.1, 140.4, 140.0, 129.8, 129.7, 129.6, 128.7, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 128.0, 127.7, 127.5, 127.3, 127.1, 126.7, 111.5, 83.7 (d, $J = 3.0$ Hz), 83.2 (d, $J = 21.9$ Hz), 82.3 (d, $J = 9.9$ Hz), 82.2 (d, $J = 3.0$ Hz), 52.7 (d, $J = 14.1$ Hz), 28.7, 28.6, 28.0, 25.5, 21.9, 15.9, 15.6, 15.5, 15.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2964, 2926, 2870, 1509, 1451, 1413, 1371, 1244, 1212, 1164, 1125, 1100, 1027, 1010, 964, 926, 879, 838, 767, 751, 696$ cm⁻¹; MS (ED): m/z (%): 580 (11), 522 (9), 293 (66), 263 (10), 235 (100), 184 (10), 133 (8), 105 (24), 91 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{55}H_{62}NNaO_4P [M^+ + Na]$: 854.4309, gef.: 854.4295.

(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-ethoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (137)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetra(4-ethoxyphenyl)-dioxolan-4,5-dimethanol **131** (0.64 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (689 mg, 77%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -11.5$ ($c = 0.50$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.93$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.89 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.21-7.14 (m, 4H), 7.05-6.99 (m, 6H), 6.85 (d, $J = 8.9$ Hz, 6H), 6.80 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 5.71 (dd, $J = 8.6, 3.7$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.11 (br. s, 2H), 3.71-3.46 (m, 8H), 1.71 (d, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.49 (s, 3H), 1.16 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.10 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.01 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H), 0.50 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.3$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 158.9, 158.8, 158.7, 144.0, 140.5, 139.7$ (d, $J = 3.0$ Hz), 135.3, 134.5, 130.9, 130.8, 130.8, 129.3, 129.2, 128.8, 128.3, 128.0, 126.7, 114.1, 114.0, 113.8, 113.6, 111.3, 84.1 (d, $J = 3.3$ Hz), 83.4 (d, $J = 21.2$ Hz), 82.0 (d, $J = 9.9$ Hz), 81.8 (d, $J = 4.1$ Hz), 63.2, 63.1, 63.0, 52.6 (d, $J = 14.1$ Hz), 28.0, 25.6, 22.0, 14.9, 14.8, 14.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 2979, 2932, 2870, 1608, 1581, 1508, 1477, 1451, 1392, 1382, 1372, 1301, 1247, 1175, 1117, 1089, 1049, 1026, 1019, 1007, 998, 925, 879, 839, 808, 778, 753, 699, 662$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 918$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₅H₆₂NNaO₈P [$M^+ + Na$]: 918.4105, gef.: 918.4113.

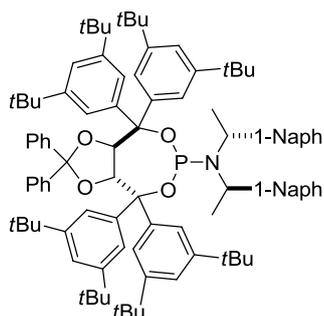
(3*aR*,8*aR*)-2,2,4,4,8,8-Hexaphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin (171)



Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Diphenyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol **168** (0.47 g, 0.80 mmol), *n*BuLi (1.0 mL, 1.6 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (69 μ L, 0.79 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.50 mL, 0.79 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (181 μ L, 790 μ mol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (396 mg, 59%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +78.5$ ($c = 0.50$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.02$ (d, $J = 8.3$ Hz,

2H), 7.80 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.60 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.22-6.96 (m, 18H), 6.92-6.67 (m, 12H), 6.02 (dd, $J = 8.8, 3.3$ Hz, 1H), 5.52 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.05 (br. s, 2H), 1.60 ppm (d, $J = 6.8$ Hz, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.9$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 148.0, 146.9$ ($J = 2.9$ Hz), 144.1, 143.8, 143.0, 141.9 (d, $J = 1.8$ Hz), 141.5, 129.6, 129.5, 129.1, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 128.0, 127.9, 127.9, 127.9, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 127.0, 126.8, 126.2, 125.6, 112.4, 85.7 (d, $J = 3.2$ Hz), 84.7 (d, $J = 20.6$ Hz), 82.4 (d, $J = 9.1$ Hz), 81.9 (d, $J = 5.1$ Hz), 52.7 (d, $J = 13.0$ Hz), 21.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3028, 2968, 2930, 1600, 1493, 1447, 1374, 1279, 1202, 1156, 1086, 1051, 1028, 1008, 991, 966, 929, 905, 842, 817, 783, 745, 734, 692, 657$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 648 (6), 361 (100), 179 (45), 105 (18), 77 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{P}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 866.3370, gef.: 866.3358.

(3aR,8aR)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-*N,N*-bis((*R*)-1-(naphthalin-1-yl)-ethyl)-2,2-diphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphin-6-amin (172)

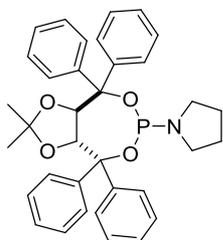


Gemäß AAV3 wurden ((4*R*,5*R*)-2,2-diphenyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl)bis(bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)methanol) **169** (1.04 g, 1.00 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (92 μL , 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-(1-naphthyl)ethyl]amin Hydrochlorid (362 mg, 1.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes

(Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (184 mg, 45%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -62.0$ ($c = 0.32$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.73$ (d, $J = 1.4$ Hz, 2H), 7.66 (br. s, 2H), 7.42–7.23 (m, 10H), 7.17–6.91 (m, 15H), 6.75 (m, 1H), 6.64 (m, 2H), 6.43 (m, 4H), 5.88-5.16 (br. m, 2H), 5.83 (br. d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 1.28 (s, 18H), 1.23 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H), 1.14 (s, 18H), 1.02 (s, 18H), 0.95 ppm (s, 18H); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.2$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 149.9, 149.6, 149.5, 148.2, 147.3, 146.2$ (d, $J = 4.0$ Hz), 144.4, 143.3, 142.5 (d, $J = 2.1$ Hz), 141.7, 132.8, 128.1, 127.6, 127.4, 126.5, 125.1, 125.0, 124.5, 124.4, 122.5, 121.7, 121.2, 120.6, 120.1, 120.1, 109.0, 83.9 (d, $J = 4.0$ Hz), 83.7 (d, $J = 11.3$ Hz), 83.5 (d, $J = 15.4$ Hz), 82.6 (d, $J = 8.3$ Hz), 51.7 (d, $J = 11.1$ Hz), 35.0, 34.9, 34.7, 34.5, 31.6, 31.5, 31.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2962, 2905, 2866, 1597, 1477, 1450, 1393, 1362, 1248, 1199, 1080, 1054, 1024, 1006, 953, 899, 880, 866, 785, 776, 731, 700$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 1391 [M^+] (1), 1003 (15), 822 (8), 585

(100), 431 (21), 403 (36), 155 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{97}H_{118}NNaO_4P$ [$M^+ + Na$]: 1414.8691, gef.: 1414.8691.

1-((3a*R*,8a*R*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphin-6-yl)pyrrolidin (162)



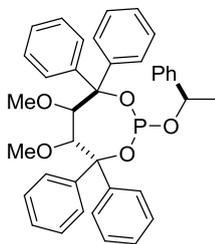
Gemäß AAV3 wurden (4*R*,5*R*)-2,2-Dimethyl- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetraphenyl-dioxolan-4,5-dimethanol (TADDOL, 0.47 g, 1.0 mmol), *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Phosphortrichlorid (87 μ L, 1.0 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Pyrrolidin (83 μ L, 1.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (312 mg, 55%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = -163.0$ ($c = 0.24$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.05$ (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.83 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.20-7.09 (m, 8H), 7.05-6.97 (m, 4H), 5.71 (dd, $J = 8.3, 3.3$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 3.36-3.28 (m, 2H), 3.22-3.15 (m, 2H), 1.50-1.39 (m, 4H), 1.23 (s, 3H), 0.41 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 138.1$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.6, 147.4, 143.0$ (d, $J = 2.0$ Hz), 142.7, 129.5, 129.4, 129.4, 128.4, 128.3, 128.1, 127.8, 127.7, 127.7, 127.5, 127.4, 127.4, 127.3, 112.2, 83.1 (d, $J = 4.1$ Hz), 82.9 (d, $J = 1.8$ Hz), 82.9 (d, $J = 19.5$ Hz), 81.9 (d, $J = 7.3$ Hz), 45.2 (d, $J = 15.2$ Hz), 27.6, 26.1 (d, $J = 4.2$ Hz), 25.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 2969, 2883, 1491, 1446, 1382, 1373, 1346, 1251, 1215, 1196, 1162, 1078, 1047, 1033, 1006, 967, 936, 915, 907, 872, 825, 802, 782, 771, 747, 735, 698, 670, 661$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 312 (12), 265 (4), 237 (68), 219 (2), 207 (24), 179 (100), 105 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{35}H_{36}NNaO_4P$ [$M^+ + Na$]: 588.2274, gef.: 588.2278. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[42]

5.5.3 Darstellung acyclischer, TADDOL-ähnlicher Phosphit- und Phosphoramiditliganden

AAV4: Darstellung TADDOL-ähnlicher Liganden

Triethylamin (416 μL , 3.00 mmol) und Phosphortrichlorid (92 μL , 1.1 mmol) wurden nacheinander zu einer Suspension des entsprechenden Diols (1 mmol) und Molekularsieb (4 \AA , 100 mg) in Toluol (50 mL) bei 0 °C gegeben. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C und 1 h bei 60 °C gerührt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Argon Atmosphäre filtriert. Der Filterkuchen wurden mit Toluol (2 x 5 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde im Hochvakuum eingeeengt und der Rückstand in THF (5 mL) aufgenommen. In einem zweiten Reaktionsgefäß wurde eine Lösung des entsprechenden chiralen Amins (1.00 mmol) in THF (2 mL) auf -10 °C gekühlt, mit *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) versetzt und die Lösung anschließend 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wurde mittels einer Kanüle bei -78 °C langsam zu der Lösung des Chlorphosphites gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol (10 mL) aufgenommen und die Suspension 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration durch ein Celite[®]-Polster (Toluol) wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt und so die gewünschten Phosphoramidite und Phosphite erhalten.

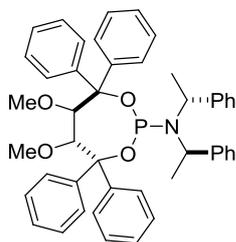
(5*R*,6*R*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetraphenyl-2-((*R*)-1-phenylethoxy)-1,3,2-dioxaphosphapan (384)



Gemäß AAV4 wurden (2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-1,4-diol **177** (0.45 g, 1.0 mmol), Triethylamin (0.42 mL, 3.0 mmol) und Phosphortrichlorid (92 μL , 1.1 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (*R*)-1-Phenylethanol (121 μL , 1.00 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in

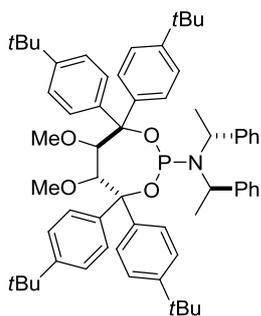
der nächsten Stufe eingesetzt. ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): δ = 138.1 ppm.

(5*R*,6*R*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetraphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin (181)



Gemäß AAV4 wurden (2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-1,4-diol **177** (0.91 g, 2.0 mmol), Triethylamin (0.83 mL, 6.0 mmol) und Phosphortrichlorid (183 μ L, 2.10 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (458 μ L, 2.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (1.26 g, 89%) als einen weißen Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +22.6$ ($c = 0.55$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.93$ (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.86 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 7.61-7.59 (m, 4H), 7.26-7.05 (m, 15H), 7.00-6.97 (m, 7H), 5.02 (br. s, 2H), 4.88 (dd, $J = 7.5, 5.6$ Hz, 1H), 4.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.43 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 1.57 ppm (d, $J = 6.2$ Hz, 6H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 139.7$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 147.5, 147.0, 147.0, 143.8, 143.0, 142.0, 129.8, 129.7, 129.5, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 127.2, 126.7, 86.2, 85.1, 83.3$ (d, $J = 23.9$ Hz), 81.8 (d, $J = 12.4$ Hz), 60.2, 60.0, 52.4 (d, $J = 13.8$ Hz), 21.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3029, 2968, 2926, 2829, 1600, 1493, 1445, 1374, 1315, 1278, 1182, 1126, 1090, 1041, 1031, 1018, 966, 927, 915, 872, 817, 800, 786, 768, 747, 721, 693, 655$ cm⁻¹; MS (ESI): m/z : 730 [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₆H₄₆NNaO₄P [$M^+ + Na$] 730.3057, gef.: 730.3055.

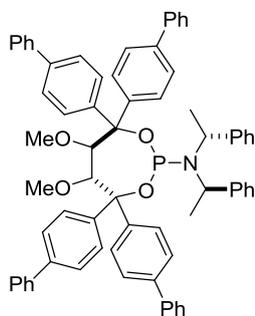
(5*R*,6*R*)-4,4,7,7-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-5,6-dimethoxy-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin (183)



Gemäß AAV4 wurden (2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(4-*tert*-butylphenyl)butan-1,4-diol **180** (1.36 g, 2.00 mmol), Triethylamin (0.83 mL, 6.0 mmol) und Phosphortrichlorid (183 μ L, 2.10 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (1.3 mL, 2.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (458 μ L, 2.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1) lieferte die Titelverbindung (1.26 g, 67%) als einen gelben Schaum. $[\alpha]_D^{20} = +14.1$ ($c = 0.66$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.98$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.14-7.12 (m, 7H), 7.05-7.00 (m, 7H), 5.06 (br. s, 2H), 4.96 (dd, $J = 7.3, 6.0$ Hz, 1H), 4.77 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 3.50 (s, 3H), 2.73 (s, 3H), 1.64 (br. m, 6H), 1.28 (s, 9H), 1.21 (s, 9H), 1.20 (s, 9H), 1.15 ppm (s, 9H); ³¹P NMR

(162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.5$ ppm; ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆): $\delta = 150.1, 149.9, 149.7, 149.6, 144.5, 144.4, 144.4, 140.3, 140.3, 139.7, 129.7, 129.6, 129.3, 128.6, 128.3, 128.2, 128.1, 127.9, 127.8, 126.6, 124.9, 124.8, 124.6, 124.1, 85.4, 84.8, 83.0$ (d, $J = 24.0$ Hz), 81.5 (d, $J = 12.6$ Hz), 59.9, 59.7, 52.2 (d, $J = 13.7$ Hz), 34.5, 34.4, 34.4, 34.3, 31.5, 31.5, 31.4, 21.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2961, 2903, 2867, 1602, 1510, 1494, 1460, 1393, 1362, 1269, 1187, 1126, 1107, 1043, 1019, 966, 926, 840, 830, 785, 765, 751, 697, 674$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 955$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₆₂H₇₈NNaO₄P [$M^+ + Na$] 954.5561, gef.: 954.5561.

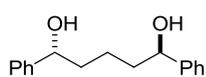
(5*R*,6*R*)-4,4,7,7-Tetra(biphenyl-4-yl)-5,6-dimethoxy-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin (182)



Gemäß AAV4 wurden (2*R*,3*R*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(4-biphenyl)butan-1,4-diol **178** (0.38 g, 0.50 mmol), Triethylamin (0.21 mL, 1.5 mmol) und Phosphortrichlorid (46 μ L, 0.53 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μ L, 500 μ mol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (Hexan:EtOAc:NEt₃ = 95:5:1)

lieferte die Titelverbindung (318 mg, 63%) als einen grün-gelben Schaum. ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 140.0$ ppm.

(1*R*,5*R*)-1,5-Diphenylpentan-1,5-diol (*ent*-155)

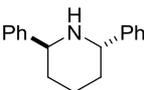


Eine Lösung von (*S*)-Diphenyl(pyrrolidin-2-yl)methanol (760 mg, 3.00 mmol) in THF (20 mL) wurde mit Trimethylborat (454 μ L,

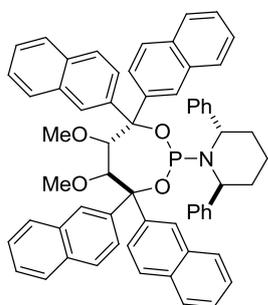
4.00 mmol) versetzt und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde BH₃·SMe₂ (3.93 mL, 44.0 mmol) und 1,3-Dibenzoylpropan **154** (5.05 g, 20.0 mmol) als Lösung in THF (40 mL) über einen Zeitraum von 1 h zugetropft. Nach einer weiteren Stunde wurde die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl (75 mL) beendet. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 75 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 1:1) lieferte die Titelverbindung (4.48 g, 87%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = +49.5$ ($c = 1.02, CHCl_3$); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.37-7.24$ (m, 10H), 4.66 (dd, $J = 7.7, 5.5$ Hz, 2H), 1.90-1.67 (m, 6H), 1.53-1.42 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.7, 128.5, 127.5, 125.8, 74.5, 38.8, 22.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3326, 3083, 3063, 3029, 2940, 2866, 1492, 1454,$

1416, 1350, 1321, 1300, 1274, 1192, 1133, 1110, 1094, 1062, 1045, 1013, 1001, 987, 962, 914, 886, 866, 848, 795, 767, 726, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 238 (7), 120 (21), 104 (100), 91 (9), 79 (39), 65 (1), 51 (5), 43 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2$ [$M - \text{H}$]: 255.1391, gef.: 255.1389. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[91]

(2*S*,6*S*)-2,6-Diphenylpiperidin (*ent*-156)

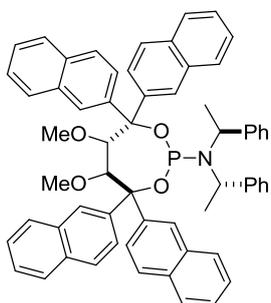
 Analog zur Darstellung von Verbindung **156** lieferte die Umsetzung von (1*R*,5*R*)-1,5-Diphenylpentan-1,5-diol *ent*-**155** (4.46 g, 17.4 mmol), Methansulfonylchlorid (3.40 mL, 43.5 mmol), Triethylamin (7.24 mL, 52.2 mmol) mit Allylamin (13.1 mL, 174 mmol) nach Deallylierung unter Verwendung von $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ (Wilkinsons Katalysator, 385 mg, 420 μmol) die Titelverbindung (1.06 g, 26% über 2 Stufen) als eine gelbliche Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = -77.3$ ($c = 0.91$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.47$ -7.25 (m, 10H), 4.15 (dd, $J = 6.3, 4.4$ Hz, 2H), 2.25 (s, 1H), 2.10-1.90 (m, 4H), 1.77-1.69 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.2, 128.4, 126.7, 126.6, 54.7, 31.4, 20.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3340, 3084, 3059, 3025, 2931, 2859, 1600, 1493, 1444, 1433, 1324, 1264, 1210, 1154, 1116, 1078, 1051, 1029, 1003, 993, 916, 859, 846, 823, 782, 752, 723, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 237 [M^+] (68), 222 (2), 208 (4), 194 (19), 178 (1), 160 (14), 146 (4), 132 (42), 120 (45), 104 (100), 91 (40), 78 (19), 65 (6), 51 (8), 39 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}$ [M^+]: 237.1518, gef.: 237.1516. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[91]

(2*S*,6*S*)-1-((5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-yl)-2,6-diphenylpiperidin (**185**)



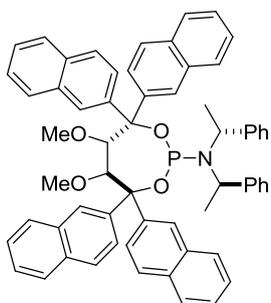
Gemäß AAV4 wurden (2*S*,3*S*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(2-naphthyl)butan-1,4-diol **184** (0.24 g, 0.37 mmol), Triethylamin (154 μL , 1.11 mmol) und Phosphortrichlorid (36 μL , 0.41 mmol) mit einer Lösung aus $n\text{BuLi}$ (0.23 mL, 0.37 mmol, 1.6 M in $n\text{Hexan}$) und (2*S*,6*S*)-Diphenylpiperidin *ent*-**156** (88 mg, 0.37 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 135.0$ ppm.

(5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-*N,N*-bis((*S*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-amin (188)



Gemäß AAV4 wurden (2*S*,3*S*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(2-naphthyl)butan-1,4-diol **184** (0.66 g, 1.0 mmol), Triethylamin (0.42 mL, 3.0 mmol) und Phosphortrichlorid (92 μ L, 1.1 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.63 mL, 1.0 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (-)-Bis-[(*S*)-1-phenylethyl]amin *ent*-**126** (229 μ L, 1.00 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.4$ ppm.

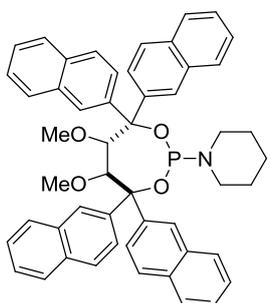
(5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-amin (187)



Gemäß AAV4 wurden (2*S*,3*S*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(2-naphthyl)butan-1,4-diol **184** (0.33 g, 0.50 mmol), Triethylamin (0.21 mL, 1.5 mmol) und Phosphortrichlorid (46 μ L, 0.53 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.31 mL, 0.50 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und (+)-Bis-[(*R*)-1-phenylethyl]amin **126** (114 μ L, 500 μ mol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe

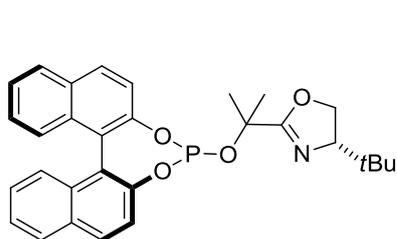
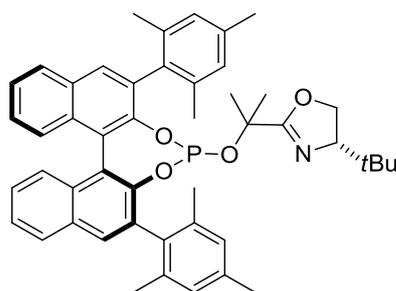
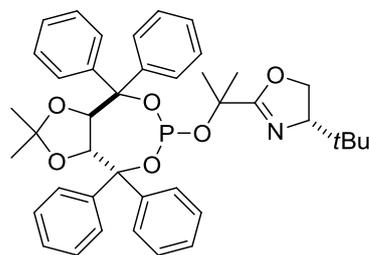
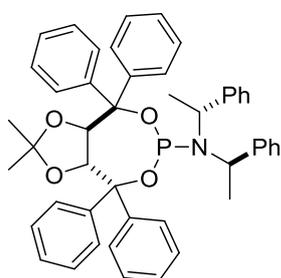
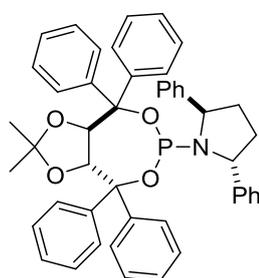
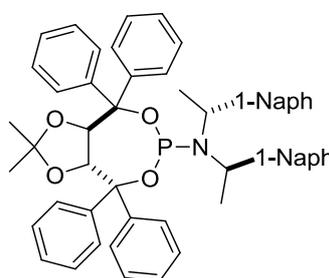
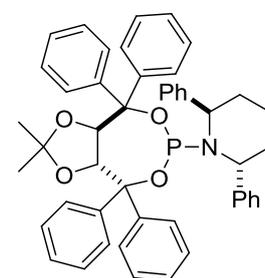
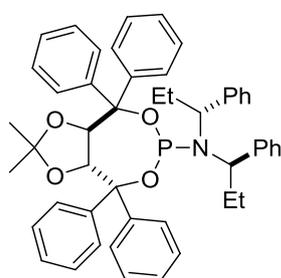
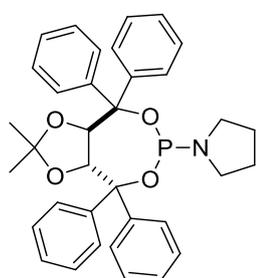
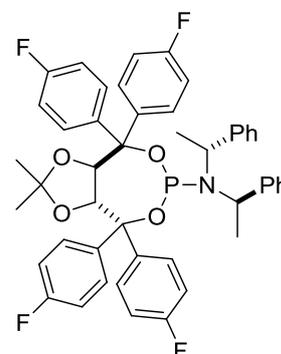
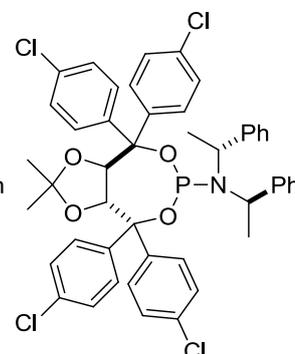
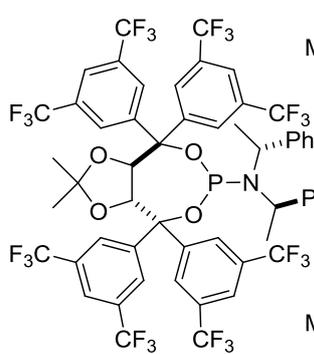
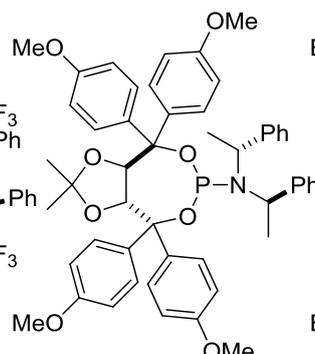
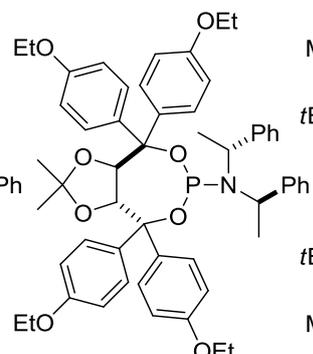
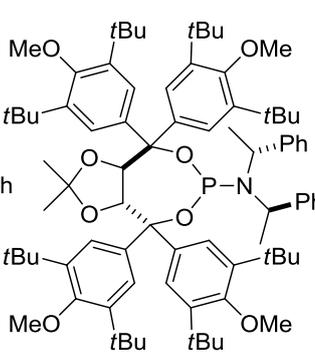
eingesetzt. ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 137.9$ ppm.

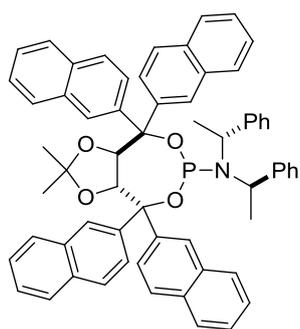
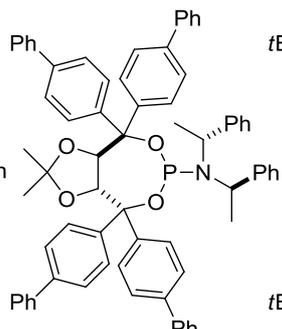
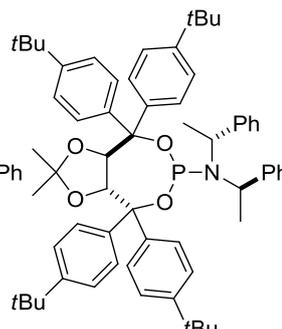
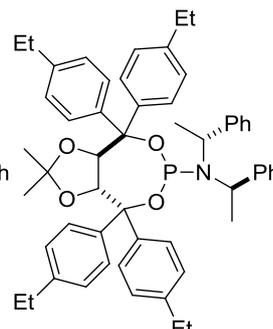
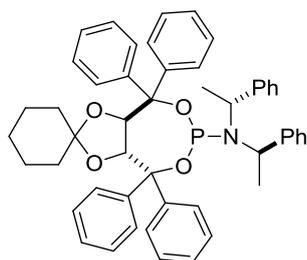
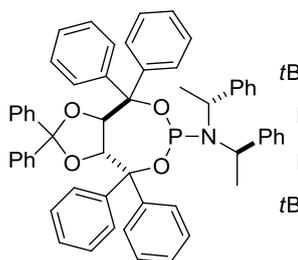
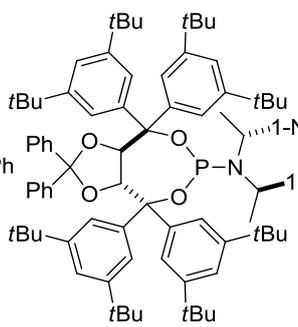
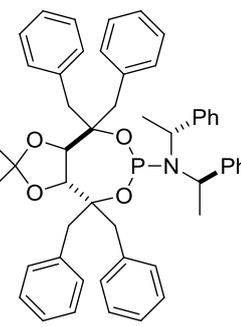
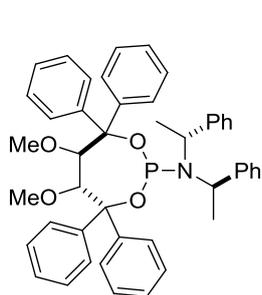
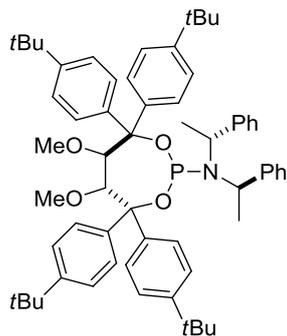
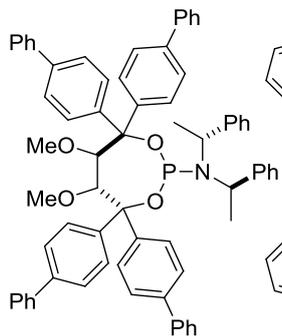
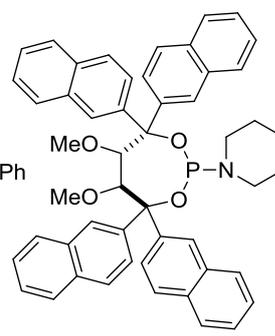
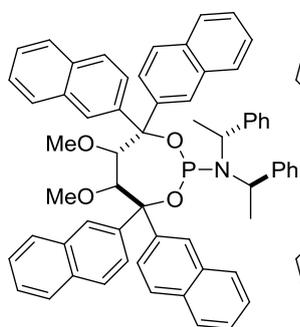
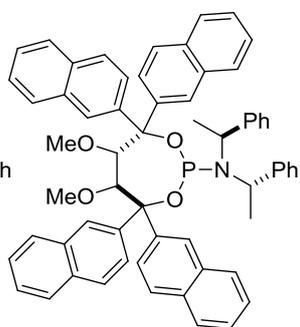
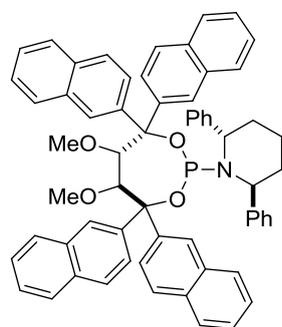
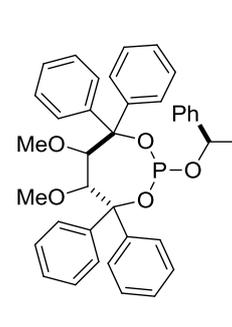
1-((5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-yl)piperidin (186)



Gemäß AAV4 wurden (2*S*,3*S*)-2,3-Dimethoxy-1,1,4,4-tetra(2-naphthyl)butan-1,4-diol **184** (0.27 g, 0.41 mmol), Triethylamin (0.17 mL, 1.2 mmol) und Phosphortrichlorid (38 μ L, 0.43 mmol) mit einer Lösung aus *n*BuLi (0.26 mL, 0.40 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) und Piperidin (41 μ L, 0.41 mmol) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. ^{31}P NMR

(162 MHz, C_6D_6): $\delta = 134.0$ ppm.

5.5.4 Übersicht über die ^{31}P NMR-Verschiebungen der einzähnigen Liganden153.5 ppm
114148.5 ppm
121135.0 ppm
163141.1 ppm
157145.5 ppm
159144.3 ppm
160136.4 ppm
158139.8 ppm
161138.1 ppm
162141.1 ppm
134143.3 ppm
135145.7 ppm
138140.3 ppm
136140.3 ppm
137143.2 ppm
150

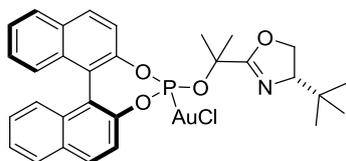
141.6 ppm
145140.6 ppm
146141.1 ppm
148140.9 ppm
147141.3 ppm
170140.9 ppm
171146.2 ppm
172136.1 ppm
149139.7 ppm
181140.5 ppm
183140.0 ppm
182134.0 ppm
186137.9 ppm
187140.4 ppm
188135.0 ppm
185138.1 ppm
384

5.6 Darstellung der chiralen Gold(I)-Komplexe des Typs [(L*)AuCl]

AAV5: Synthese der Gold(I)-Komplexe

Eine Lösung von Natriumtetrachloraurat(III) Dihydrat (398 mg, 1.00 mmol) in destilliertem Wasser (50 mL) an Luft wurde auf 0 °C gekühlt. 2,2'-Thiodiethanol (300 µL, 3.00 mmol) wurde über 30 min bei 0 °C zugetropft. Anschließend wurde eine Lösung des chiralen Phosphoramidits (1 mmol) in CHCl₃ (10 mL) zugefügt und die entstandene Mischung 1 h bei 0 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. (20 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Gegebenenfalls wurden die Gold(I)-Komplexe säulenchromatographisch (Hexan:CH₂Cl₂ = 4:1 → 1:1) gereinigt.

[(4S)-4-*tert*-Butyl-2-(2-((11bS)-dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin-4-yloxy)-propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol]gold(I)chlorid (189)

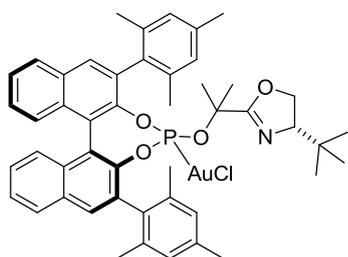


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloraurat(III) Dihydrat (80 mg, 0.20 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (60 µL, 0.60 mmol) mit Ligand **114** (97 mg, 0.20 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (136 mg, 95%) als ein weißer Feststoff erhalten.

Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

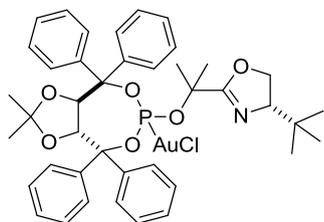
$[\alpha]_D^{20} = +130.2$ ($c = 0.50$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.60$ (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.44 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 7.37-7.31 (m, 4H), 7.13-7.09 (m, 2H), 6.92-6.84 (m, 2H), 4.24 (dd, $J = 10.0, 8.5$ Hz, 1H), 4.09 (dd, $J = 10.0, 8.2$ Hz, 1H), 3.89 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.53 (s, 3H), 0.86 ppm (s, 9H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 124.9$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 166.5, 146.9$ (d, $J = 12.5$ Hz), 146.0 (d, $J = 5.9$ Hz), 132.8 (d, $J = 2.0$ Hz), 132.7 (d, $J = 2.0$ Hz), 132.5, 132.1, 130.8, 129.1, 128.6, 128.3, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.0, 123.4 (d, $J = 3.5$ Hz), 122.9 (d, $J = 3.0$ Hz), 121.3 (d, $J = 3.1$ Hz), 120.9, 82.3 (d, $J = 3.1$ Hz), 75.9, 70.3, 33.6, 28.6 (d, $J = 5.1$ Hz), 27.8 (d, $J = 5.1$ Hz), 26.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2956, 2925, 2854, 1678, 1589, 1506, 1461, 1434, 1388, 1362, 1323, 1259, 1224, 1199, 1156, 1125, 1071, 1039, 1027, 977, 957, 942, 871, 857, 843, 819, 812, 780, 757, 748, 708, 697, 654$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 754$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₀H₃₀NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 754.1159, gef.: 754.1152.

[(4*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(2-((11*bS*)-2,6-dimesityldinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][1,3,2]dioxaphosphepin-4-yloxy)propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol]gold(I)chlorid (190)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (20 mg, 0.05 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (15 μ L, 0.15 mmol) mit Ligand **121** (37 mg, 0.05 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (45.4 mg, 94%) als ein weißer Feststoff erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +12.1$ ($c = 0.50$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.56$ (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.52 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.31 (d, $J = 4.0$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.15-7.12 (m, 2H), 6.90-6.82 (m, 4H), 6.72 (s, 1H), 4.11 (dd, $J = 10.2, 7.3$ Hz, 1H), 3.73 (dd, $J = 8.5, 7.5$ Hz, 1H), 3.58 (dd, $J = 10.1, 8.8$ Hz, 1H), 2.59 (s, 3H), 2.23 (s, 6H), 2.17 (s, 3H), 2.08 (s, 3H), 2.03 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.24 (s, 3H), 0.79 ppm (s, 9H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 126.7$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 166.4, 146.0$ (d, $J = 13.8$ Hz), 144.4 (d, $J = 6.2$ Hz), 138.2, 137.9, 137.6, 137.5, 137.4, 136.2, 133.6, 133.5, 133.4, 132.9, 132.8 (d, $J = 2.9$ Hz), 132.5, 132.4 (d, $J = 1.2$ Hz), 132.1, 131.8, 129.8, 129.1, 128.8, 128.4, 128.3, 127.7, 127.6, 126.8, 126.8, 126.2, 126.1, 124.4 (d, $J = 3.8$ Hz), 123.1 (d, $J = 2.7$ Hz), 82.8, 75.6, 69.6, 33.6, 30.2, 27.9 (d, $J = 6.6$ Hz), 26.9 (d, $J = 4.7$ Hz), 25.7, 24.2, 22.4, 21.1, 21.0, 20.7, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2954, 2924, 2864, 1667, 1611, 1495, 1478, 1436, 1403, 1377, 1327, 1293, 1262, 1242, 1206, 1194, 1181, 1149, 1128, 1014, 988, 967, 949, 886, 873, 851, 829, 752, 724, 710, 670$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 990$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 990.2724, gef.: 990.2729.

[(*S*)-4-*tert*-Butyl-2-(2-((3*aR*,8*aR*)-2,2-dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yloxy)propan-2-yl)-4,5-dihydrooxazol]gold(I)-chlorid (191)

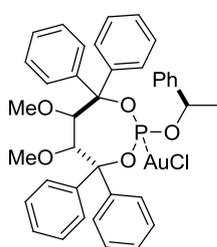


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μ mol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μ L, 0.90 mmol) mit Ligand **163** (206 mg, 300 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (246 mg, 90%) als ein weißer Schaum erhalten.

$[\alpha]_D^{20} = -163.4$ ($c = 1.02$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.81$ -7.78 (m, 2H), 7.67-7.64 (m, 2H), 7.58-7.54 (m, 2H), 7.51-7.49 (m, 2H), 7.28-7.24 (m, 2H), 7.22-6.96 (m, 10H), 5.74 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 5.69 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J = 10.1, 8.5$ Hz, 1H), 4.05 (dd, $J = 10.1, 7.7$ Hz, 1H), 3.81 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.32 (s, 3H), 0.75 (s, 9H), 0.64 (s, 3H), 0.61 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 109.0$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz,

C_6D_6): $\delta = 166.6$ (d, $J = 2.0$ Hz), 144.3, 143.5, 143.5, 140.2, 140.2, 140.1, 140.0, 129.5, 129.3, 129.1, 129.0, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.8, 127.8, 127.6, 127.6, 114.9, 91.4 (d, $J = 14.1$ Hz), 88.8 (d, $J = 5.6$ Hz), 81.1 (d, $J = 4.5$ Hz), 80.8, 80.1 (d, $J = 2.5$ Hz), 75.7, 69.7, 33.6, 28.4 (d, $J = 4.3$ Hz), 27.5 (d, $J = 6.9$ Hz), 26.6, 26.6, 25.9 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3053$, 2958, 2860, 2279, 1667, 1494, 1478, 1448, 1384, 1372, 1330, 1213, 1157, 1115, 1089, 1052, 1028, 964, 932, 917, 900, 876, 855, 811, 791, 740, 725, 697, 657 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 934$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{41}H_{46}NNaO_6PAuCl$ [$M^+ + Na$]: 934.2309, gef.: 934.2303.

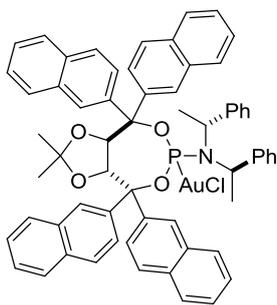
[(5*R*,6*R*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetraphenyl-2-((*R*)-1-phenylethoxy)-1,3,2-dioxaphosphepan]gold(I)chlorid (219)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (398 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (300 μ L, 3.00 mmol) mit Ligand **384** (Rohprodukt) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (CH_2Cl_2 :Hexan = 1:4 \rightarrow 1:1) die Titelverbindung (250 mg, 30%, über 2 Stufen) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -100.1$ ($c = 0.56$, $CHCl_3$);

1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.53$ -7.50 (m, 2H), 7.45-7.38 (m, 4H), 7.31-7.27 (m, 3H), 7.18-7.13 (m, 3H), 7.11-7.02 (m, 8H), 7.00-6.96 (m, 3H), 6.92-6.88 (m, 2H), 5.15 (dq, $J = 11.0, 6.4$ Hz, 1H), 4.99-4.94 (m, 2H), 2.79 (s, 3H), 2.71 (s, 3H), 0.88 ppm (d, $J = 6.4$ Hz, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.2$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.0$, 142.9, 141.6 (d, $J = 2.9$ Hz), 140.0 (d, $J = 7.1$ Hz), 139.8 (d, $J = 10.3$ Hz), 129.8, 129.4, 129.2, 128.8, 128.6, 128.6, 128.6, 128.3, 128.1, 128.0, 127.8, 127.7, 127.4, 127.2, 126.4, 92.4 (d, $J = 15.2$ Hz), 87.9 (d, $J = 4.0$ Hz), 78.7 (d, $J = 5.1$ Hz), 78.1 (d, $J = 12.3$ Hz), 78.0 (d, $J = 9.0$ Hz), 58.7, 58.6, 24.0 ppm (d, $J = 7.8$ Hz); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059$, 3035, 2961, 2928, 2821, 1494, 1446, 1377, 1329, 1286, 1188, 1132, 1031, 1015, 1003, 958, 912, 874, 812, 782, 750, 734, 724, 694, 658 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 859$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{38}H_{37}NaO_5PAuCl$ [$M^+ + Na$]: 859.1625, gef.: 859.1631.

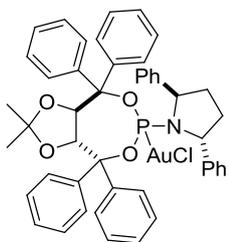
[(3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetra(naphthalin-2-yl)-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (204**)**



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (80 mg, 0.20 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (60 μ L, 0.60 mmol) mit Ligand **145** (184 mg, 200 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (209 mg, 93%) als ein weißer Feststoff erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu

entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = -51.0$ ($c = 1.00$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.08$ (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.01-7.97 (m, 2H), 7.78 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.75 (dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, 1H), 7.71-7.65 (m, 3H), 7.60-7.52 (m, 8H), 7.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.30-7.14 (m, 10H), 7.10-7.03 (m, 8H), 6.75 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 1H), 5.92 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 5.20-5.11 (m, 2H), 1.76 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.39 (s, 3H), 0.28 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 114.9$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.4, 142.3, 141.4, 141.4, 141.3, 138.9, 138.8, 136.2, 133.8, 133.8, 133.5, 133.4, 133.3, 133.1, 129.5, 129.4, 129.1, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.8, 127.8, 127.7, 127.6, 127.4, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 126.6, 126.0, 125.9, 113.5, 88.2$ (d, $J = 6.1$ Hz), 86.9, 82.1, 81.4 (d, $J = 11.1$ Hz), 53.6 (d, $J = 8.1$ Hz), 27.7, 25.8, 21.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 2991, 2934, 2881, 1600, 1505, 1451, 1383, 1353, 1274, 1244, 1216, 1163, 1124, 1090, 1053, 1008, 971, 933, 904, 860, 817, 753, 698, 664$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1174$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1174.3037, gef.: 1174.3040.

[(2*R*,5*R*)-1-((3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*]-[1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)-2,5-diphenylpyrrolidin]gold(I)chlorid (193**)**

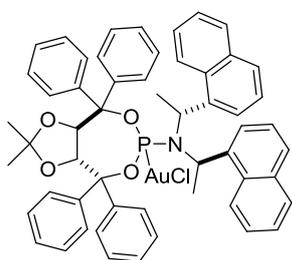


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (70 mg, 0.18 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (53 μ L, 0.53 mmol) mit Ligand **159** (125 mg, 175 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (161 mg, 97%) als ein weißer Schaum erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten werden. Die

kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = +14.2$ ($c = 0.31$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.75$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.42 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.33-7.27 (m, 3H), 7.24-7.20 (m, 2H), 7.16-6.95 (m, 21H), 6.55 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 1H), 5.19-5.15 (m, 2H), 4.89 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 2.21-2.10 (m, 2H), 1.33 (s, 3H), 1.29-1.17 (m, 2H), 0.05 ppm

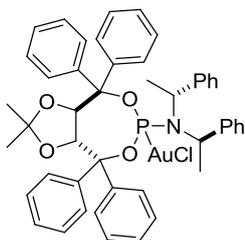
(s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 112.7$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.8$, 144.8, 144.7, 143.9, 141.0 (d, $J = 6.1$ Hz), 139.7 (d, $J = 2.1$ Hz), 129.6, 129.3, 129.2, 128.8, 128.7, 128.7, 128.5, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 127.5, 127.4, 126.8, 112.1, 86.7 (d, $J = 2.0$ Hz), 86.2 (d, $J = 2.9$ Hz), 82.9, 80.6 (d, $J = 12.1$ Hz), 64.9 (d, $J = 11.0$ Hz), 32.9 (d, $J = 9.1$ Hz), 27.6, 24.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2924, 2853, 1305, 1232, 1182, 1123, 983, 807, 745, 699$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 972$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 972.2254, gef.: 972.2263.

[(3a*R*,8a*R*)-2,2-Dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-(naphthalin-1-yl)ethyl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (194)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (31 mg, 80 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (24 μL , 0.24 mmol) mit Ligand **160** (64 mg, 0.08 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (77 mg, 97%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -130.9$ ($c = 0.52$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.19$ (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.53 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.47 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.40-7.24 (m, 8H), 7.12-7.04 (m, 6H), 7.02-6.88 (m, 6H), 6.66 (dd, $J = 8.3, 1.0$ Hz, 1H), 6.55 (t, $J = 7.7$ Hz, 2H), 5.95-5.86 (m, 2H), 5.52 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 1.77 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.24 (s, 3H), 0.32 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 118.7$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.2$ (d, $J = 5.4$ Hz), 144.4, 140.6 (d, $J = 6.6$ Hz), 140.0 (d, $J = 2.0$ Hz), 135.9 (d, $J = 7.1$ Hz), 133.2, 131.1, 129.9, 129.6, 129.5, 129.3, 129.2, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.4, 128.2, 128.1, 127.7, 127.6, 126.1, 125.7, 125.1, 124.4, 123.8, 113.3, 89.3 (d, $J = 8.1$ Hz), 88.6, 81.6, 80.7 (d, $J = 10.1$ Hz), 54.2 (d, $J = 10.1$ Hz), 27.5, 25.5, 22.0 ppm (d, $J = 3.8$ Hz); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 2992, 2924, 2850, 1491, 1447, 1373, 1254, 1213, 1165, 1142, 1102, 1082, 1051, 1029, 983, 962, 917, 887, 857, 796, 775, 748, 698$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1074$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1074.2724, gef.: 1074.2715.

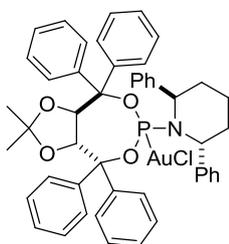
[(3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]tetrahydro-[1,3]-dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (192)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (100 mg, 250 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (75 μL , 0.75 mmol) mit Ligand **157** (180 mg, 250 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (233 mg, 98%) als ein weißer Schaum erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten

werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = -13.3$ ($c = 0.51$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.90$ (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 7.75 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.30-6.99 (m, 22H), 6.50 (dd, $J = 8.6, 1.3$ Hz, 1H), 5.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.12-5.00 (m, 2H), 1.68 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.39 (s, 3H), 0.16 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.5$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4$ (d, $J = 7.1$ Hz), 144.7, 141.4 (d, $J = 3.0$ Hz, 2C), 141.3 (d, $J = 6.1$ Hz), 139.0 (d, $J = 2.0$ Hz), 129.4, 129.2, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 128.0, 127.9, 127.8, 112.2, 86.5, 85.6 (d, $J = 2.9$ Hz), 83.3, 81.2 (d, $J = 11.7$ Hz), 53.5 (d, $J = 8.1$ Hz), 27.6, 24.8, 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3032, 2989, 1494, 1447, 1382, 1252, 1204, 1163, 1084, 1049, 1028, 997, 969, 917, 885, 861, 788, 767, 739, 695, 678$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%) = 952 [M^+] (3), 951 (6), 524 (11), 288 (22), 238 (11), 237 (61), 208 (32), 207 (30), 184 (29), 179 (100), 178 (31); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 974.2410, gef.: 974.2406; Elementaranalyse: ber. (%) für $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{NO}_4\text{PAuCl}$: C 59.28, H 4.87, N 1.47, gef.: C 58.98, H 5.12, N 1.39.

[(2*R*,6*R*)-1-((3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*]-[1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)-2,6-diphenylpiperidin]gold(I)chlorid (195)

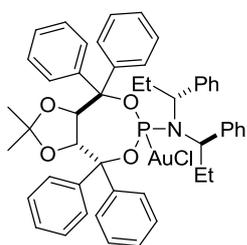


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (58 mg, 0.15 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (45 μL , 0.45 mmol) mit Ligand **158** (110 mg, 150 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (134 mg, 93%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -37.9$ ($c = 0.51$, CHCl_3);

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.99$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.47-7.41 (m, 6H), 7.31-7.26 (m, 2H), 7.26-7.16 (m, 10H), 7.03-6.92 (m, 6H), 6.49 (dd, $J = 8.5, 1.4$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 5.03-4.97 (m, 2H), 2.10-1.92 (m, 4H), 1.58-1.51 (m, 2H), 1.32 (s, 3H), 0.11 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.6$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4$ (d, $J = 7.1$ Hz),

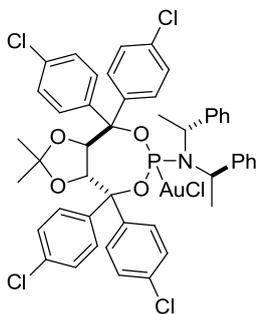
144.6, 141.3, 139.9 (d, $J = 6.1$ Hz, 2C), 139.7 (d, $J = 1.8$ Hz), 129.3, 129.2, 129.2, 128.9, 128.7, 128.3, 128.3, 128.2, 128.2, 128.0, 127.7, 127.6, 112.4, 86.8, 86.1 (d, $J = 3.9$ Hz), 83.0, 81.0 (d, $J = 11.1$ Hz), 57.2 (d, $J = 7.2$ Hz), 28.3, 27.6, 24.8 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$, 3028, 2991, 2939, 2870, 1494, 1447, 1383, 1255, 1216, 1163, 1100, 1083, 1050, 1029, 999, 958, 935, 916, 886, 859, 792, 745, 696, 664 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 986$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 986.2411, gef.: 986.2404.

[(3a*R*,8a*R*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylpropyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphin-6-amin]gold(I)chlorid (196)



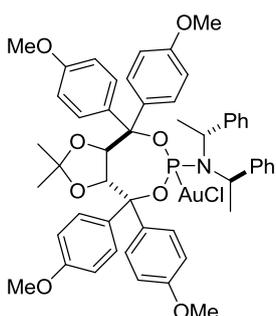
Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (80 mg, 0.20 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (60 μL , 0.60 mmol) mit Ligand **161** (150 mg, 200 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (188 mg, 96%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -7.6$ ($c = 1.03$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.83$ (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.79 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.24-7.17 (m, 8H), 7.11-6.95 (m, 12H), 6.47 (dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 4.99-4.89 (m, 2H), 2.38-2.27 (m, 2H), 2.10-2.01 (m, 2H), 1.38 (s, 3H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 0.22 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.4$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.3$ (d, $J = 7.1$ Hz), 144.7, 141.3 (d, $J = 6.1$ Hz), 139.1, 139.1, 129.7, 129.3, 129.2, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.1, 127.9, 127.7, 112.4, 86.7, 86.1 (d, $J = 5.1$ Hz), 82.8, 81.2 (d, $J = 11.1$ Hz), 61.1 (d, $J = 8.4$ Hz), 27.7, 27.6, 24.9, 12.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$, 2969, 2931, 2870, 1495, 1448, 1383, 1252, 1215, 1164, 1086, 1048, 1029, 995, 918, 887, 805, 741, 697, 664 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 979 [M^+] (4), 494 (7), 431 (5), 345 (3), 316 (28), 265 (3), 237 (65), 198 (32), 179 (100), 91 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{49}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1002.2724, gef.: 1002.2734.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-chlorphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (199)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (40 mg, 0.10 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (30 μ L, 0.30 mmol) mit Ligand **135** (86 mg, 0.10 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (85 mg, 78%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -16.4$ ($c = 0.41$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.57$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.37-7.34 (m, 4H), 7.21-7.10 (m, 11H), 7.05-6.99 (m, 7H), 6.24 (dd, $J = 8.7, 1.2$ Hz, 1H), 4.89-4.80 (br. s, 2H), 4.86 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 1.52 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.27 (s, 3H), 0.10 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 114.3$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.2, 143.1, 142.5, 140.8, 140.8, 139.0, 139.0, 136.6, 136.1, 135.7, 135.0, 134.6, 130.2, 129.5, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 128.6, 128.3, 128.2, 112.5, 85.5, 84.5$ (d, $J = 2.7$ Hz), 83.0, 80.6 (d, $J = 11.8$ Hz), 53.5 (d, $J = 9.0$ Hz), 27.3, 24.7, 20.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 2986, 2936, 2901, 1593, 1490, 1453, 1399, 1384, 1253, 1215, 1164, 1092, 1047, 1015, 1000, 972, 935, 890, 868, 814, 771, 750, 698$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1110$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}_5$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1110.0852, gef.: 1110.0856.

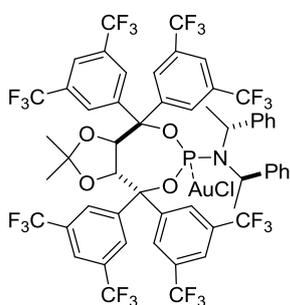
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl)-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (201)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (40 mg, 0.10 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (30 μ L, 0.30 mmol) mit Ligand **136** (84 mg, 0.10 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (100 mg, 94%) als ein weißer Schaum erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = -10.3$ ($c = 0.56$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.89$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.55-7.53 (m, 2H), 7.28-7.25 (m, 4H), 7.10 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.09 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.04-7.01 (m, 2H), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.80-6.77 (m, 4H), 6.55 (dd, $J = 8.6, 1.3$ Hz, 1H), 5.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.08-4.98 (br. m, 2H), 3.48 (s, 3H), 3.34 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 1.66 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.46 (s, 3H), 0.35 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 112.5$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.9, 160.5, 160.0, 159.8, 141.5$ (d, $J = 2.6$ Hz), 137.9 (d, $J = 7.6$ Hz), 137.1, 133.9 (d, $J = 6.1$ Hz), 131.1

(d, $J = 2.0$ Hz), 130.5, 129.7, 129.5, 128.7, 128.6, 128.6, 128.3, 127.8, 114.7, 114.2, 113.8, 113.2, 112.0, 86.4, 85.8 (d, $J = 3.2$ Hz), 83.5, 81.1 (d, $J = 10.8$ Hz), 55.3, 55.0, 54.8, 54.7, 53.4 (d, $J = 7.7$ Hz), 27.8, 25.1, 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2984, 2934, 2870, 2836, 1606, 1582, 1507, 1479, 1462, 1452, 1441, 1414, 1377, 1344, 1298, 1247, 1216, 1171, 1146, 1122, 1092, 1046, 1027, 1013, 995, 972, 962, 936, 909, 892, 871, 846, 830, 812, 803, 788, 769, 753, 719, 700, 679, 660$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1117 [M^+ + 2Na], 1094 [M^+ + Na]$; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₁H₅₄NNaO₈PAuCl [$M^+ + Na$]: 1094.2833, gef.: 1094.2837.

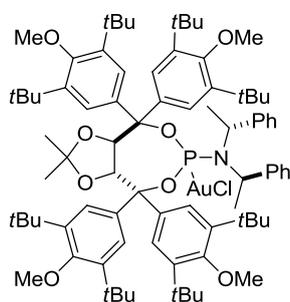
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (200)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (110 mg, 280 μ mol) und 2,2'-Thiodiethanol (84 μ L, 0.84 mmol) mit Ligand **138** (350 mg, 280 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (416 mg, 98%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -21.1$ ($c = 1.00$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.30$ (br. s, 2H), 8.25 (s, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.96 (br. s, 2H), 7.84 (s, 1H), 7.82 (s, 1H),

7.56 (s, 2H), 7.08-7.00 (m, 10H), 6.44 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.08-4.97 (m, 2H), 4.80 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 1.70 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.20 (s, 3H), -0.16 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 117.0$ ppm; ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆): $\delta = 145.7$ (d, $J = 8.1$ Hz), 144.6, 141.2 (d, $J = 5.7$ Hz), 139.5-139.4 (m, 3C), 133.4 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 133.2 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 132.9 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 132.7 (q, $J = 33.6$ Hz, 2C), 129.1, 128.9, 128.8, 128.1, 127.8, 127.2, 126.8, 126.0-125.8 (m, 1C), 125.0-124.9 (m, 2C), 124.7-124.6 (m, 2C), 124.2-124.0 (m, 3C), 123.8-123.6 (m, 2H), 123.3-123.2 (m, 2C), 122.4-122.2 (m, 3C), 120.6-120.3 (m, 1C), 114.4, 84.7, 83.5, 82.6, 80.2 (d, $J = 11.2$ Hz), 54.3 (d, $J = 8.3$ Hz), 26.5, 24.2, 20.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2998, 2926, 1623, 1499, 1467, 1448, 1372, 1343, 1275, 1217, 1174, 1130, 1096, 1066, 1018, 973, 903, 878, 857, 845, 826, 789, 750, 705, 681$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1518 [M^+ + Na]$; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₅H₃₈F₂₄NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 1518.1402, gef.: 1518.1412.

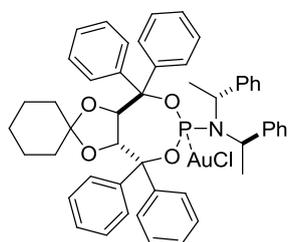
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butyl-4-methoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin)-gold(I)chlorid (203)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (159 mg, 400 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (120 μL , 1.20 mmol) mit Ligand **150** (516 mg, 400 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (602 mg, 99%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -12.7$ ($c = 0.97$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.29\text{-}7.31$ (br. m, 8H), 7.18 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.11-7.08 (m, 4H), 7.04-7.02 (m, 2H),

6.45 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.34-5.25 (br. m, 2H), 5.29 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 3.19 (s, 3H), 1.94 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.86-1.25 (m, 75H), 0.08 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 112.7$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.5$, 160.1, 159.5, 159.4, 144.2, 143.0, 142.8, 142.3, 141.4 (d, $J = 3.1$ Hz), 139.6 (d, $J = 8.1$ Hz), 139.1, 136.2 (d, $J = 6.6$ Hz), 133.5, 128.9, 128.6, 128.3, 128.0, 127.1, 126.8, 111.0, 87.6 (d, $J = 1.7$ Hz), 86.6 (d, $J = 1.2$ Hz), 83.2, 81.6 (d, $J = 9.9$ Hz), 66.1, 65.6, 64.0, 63.8, 53.4 (d, $J = 8.1$ Hz), 36.4, 36.0, 36.0, 32.5, 32.4, 32.3, 32.3, 32.2, 32.1, 32.0, 28.0, 23.6, 21.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960$, 2906, 2870, 1597, 1450, 1415, 1392, 1361, 1265, 1211, 1164, 1141, 1115, 1077, 1056, 1005, 966, 932, 906, 890, 871, 852, 829, 754, 697, 687 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1542$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{83}\text{H}_{118}\text{NNaO}_8\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1542.7841, gef.: 1542.7834.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetraphenyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)tetrahydrospiro[[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-2,1'-cyclohexan]-6-amin]gold(I)chlorid (208)

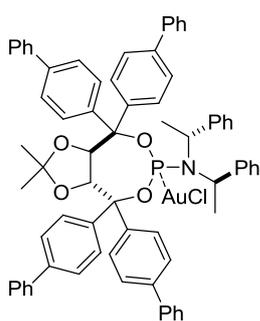


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μL , 0.90 mmol) mit Ligand **170** (228 mg, 300 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (298 mg, quant.) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +12.3$ ($c = 1.00$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.93\text{-}7.91$ (m, 2H),

7.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.31-7.03 (m, 22H), 6.44 (dd, $J = 8.6$, 1.2 Hz, 1H), 5.30 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.12-4.99 (m, 2H), 1.89-1.82 (m, 1H), 1.74-1.64 (m, 1H), 1.67 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.53-1.42 (m, 2H), 1.10-0.84 (m, 4H), 0.47-0.40 (m, 1H), 0.31-0.23 ppm (m, 1H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.7$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.5$, 145.4, 144.7, 141.4, 141.4, 141.3, 141.2, 139.1, 129.3, 129.2, 129.1, 128.8, 128.7, 128.5, 128.5, 128.4, 128.4, 128.3, 128.0, 127.8, 127.8, 113.0, 86.6,

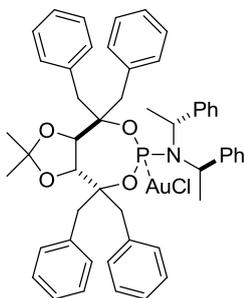
86.0 (d, $J = 3.7$ Hz), 82.4, 81.0 (d, $J = 11.1$ Hz), 53.5 (d, $J = 9.1$ Hz), 37.4, 34.9, 25.0, 24.2, 24.2, 21.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 2993, 2937, 2855, 1494, 1447, 1379, 1367, 1352, 1281, 1254, 1216, 1163, 1122, 1103, 1083, 1065, 1049, 1027, 997, 970, 939, 907, 862, 744, 695, 665$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1014$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₅₀H₅₀NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 1014.2724, gef.: 1014.2716.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetra(biphenyl-4-yl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (205)



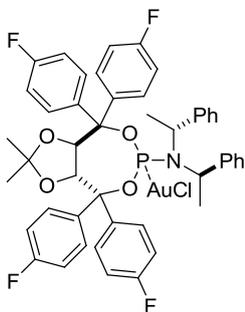
Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μ mol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μ L, 0.90 mmol) mit Ligand **146** (307 mg, 300 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (367 mg, 97%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -16.8$ ($c = 0.99$, CHCl₃); ¹H NMR (600 MHz, C₆D₆): $\delta = 8.09$ (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.94 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.77-7.73 (m, 2H), 7.72-7.70 (m, 4H), 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.54 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.51-7.49 (m, 4H), 7.44 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.32 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.21 (dt, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 4H), 7.17-7.02 (m, 14H), 6.62 (dd, $J = 8.5, 0.8$ Hz, 1H), 5.45 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 5.13 (br. s, 2H), 1.75 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.50 (s, 3H), 0.33 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 113.8$ ppm; ¹³C NMR (150 MHz, C₆D₆): $\delta = 144.3, 144.2, 143.6, 143.2, 142.8, 141.8, 141.5, 141.4, 141.3, 141.3, 140.7, 140.7, 140.2, 140.1, 137.6, 129.6, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 128.7, 128.6, 128.3, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.6, 127.4, 127.3, 126.7, 112.5, 86.4, 85.7$ (d, $J = 3.4$ Hz), 83.4, 81.5 (d, $J = 11.1$ Hz), 53.6 (d, $J = 8.3$ Hz), 27.7, 25.0, 21.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3030, 2991, 2935, 1486, 1449, 1402, 1383, 1350, 1282, 1252, 1215, 1163, 1142, 1121, 1089, 1052, 1038, 1023, 997, 970, 933, 890, 871, 848, 744, 721, 696, 665$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1278$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₇₁H₆₂NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 1278.3662, gef.: 1278.3651.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrabenzyl-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (211)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μL , 0.90 mmol) mit Ligand **149** (233 mg, 300 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (290 mg, 94%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +73.1$ ($c = 0.99$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.64$ (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.42-7.40 (m, 2H), 7.31-7.20 (m, 16H), 7.17-7.12 (m, 1H), 7.07-6.94 (m, 5H), 6.90-6.87 (m, 2H), 6.58 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 5.88 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 4.98 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 4.55 (dq, $J = 19.7, 6.8$ Hz, 2H), 4.41 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H), 4.36 (d, $J = 14.5$ Hz, 1H), 3.78 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 3.20 (d, $J = 14.1$ Hz, 1H), 3.10 (dd, $J = 14.6, 3.3$ Hz, 1H), 2.91 (dd, $J = 14.1, 6.4$ Hz, 1H), 2.82 (d, $J = 14.2$ Hz, 1H), 2.73 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H), 1.19 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.13 (s, 3H), 1.07 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 104.9$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.7$ (d, $J = 3.0$ Hz), 136.1, 135.9, 135.8, 135.7, 132.0, 131.6, 131.5, 131.4, 128.7, 128.6, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 128.1, 127.4, 127.2, 127.1, 126.5, 110.2, 84.0 (d, $J = 7.1$ Hz), 83.8 (d, $J = 4.0$ Hz), 78.8 (d, $J = 11.1$ Hz), 77.2, 52.7 (d, $J = 8.1$ Hz), 45.7 (d, $J = 3.0$ Hz), 45.2 (d, $J = 7.1$ Hz), 38.6 (d, $J = 4.0$ Hz), 38.2 (d, $J = 3.0$ Hz), 27.1, 26.6, 20.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3029, 2993, 2934, 2870, 1495, 1452, 1381, 1373, 1343, 1283, 1217, 1170, 1139, 1122, 1078, 1065, 1054, 1011, 968, 953, 930, 876, 859, 810, 746, 697, 666$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1030$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1030.3037, gef.: 1030.3034.

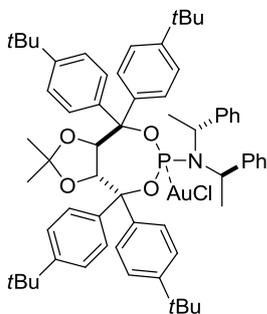
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-fluorphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (198)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (30 mg, 0.08 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (23 μL , 0.23 mmol) mit Ligand **134** (29 mg, 0.08 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (60 mg, 78%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -23.6$ ($c = 0.36$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.67$ -7.65 (m, 2H), 7.54-7.52 (m, 2H), 7.44-7.42 (m, 2H), 7.31-7.27 (m, 2H), 7.17-7.14 (m, 4H), 7.07-7.04 (m, 4H), 7.01-6.99 (m, 4H), 6.87-6.78 (m, 6H), 6.30 (dd, $J = 8.7, 1.4$ Hz, 1H), 4.94 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 4.91 (br. s, 2H), 1.57 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.32 (s, 3H), 0.12 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.8$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 164.4$ (d, $J = 34.5$ Hz), 163.7 (d, $J = 16.4$ Hz), 162.7 (d, $J = 33.3$ Hz), 162.1 (d, $J = 16.2$ Hz), 141.0 (d, $J = 3.0$ Hz),

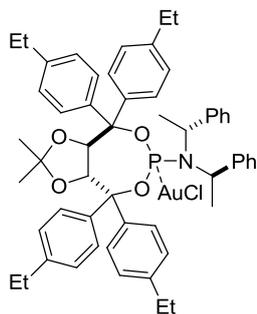
2C), 140.9, (dd, $J = 8.0, 3.1$ Hz), 140.3 (d, $J = 3.0$ Hz), 136.7 (dd, $J = 6.2, 2.8$ Hz), 134.4 (d, $J = 1.9$ Hz), 130.9 (d, $J = 7.9$ Hz), 130.0 (d, $J = 8.5$ Hz), 129.7 (d, $J = 8.2$ Hz), 128.7, 128.6, 128.3, 128.1, 116.2 (d, $J = 21.6$ Hz), 115.9 (d, $J = 21.7$ Hz), 115.4 (d, $J = 21.6$ Hz), 114.9 (d, $J = 21.6$ Hz), 112.3, 85.6, 84.5 (d, $J = 2.7$ Hz), 83.3, 80.8 (d, $J = 11.8$ Hz), 53.5 (d, $J = 8.3$ Hz), 27.4, 24.6, 20.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 2988, 2931, 2312, 1604, 1507, 1384, 1235, 1161, 1091, 1047, 1000, 935, 891, 870, 828, 763, 699$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1046$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₄₇H₄₂F₄NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 1046.2034, gef.: 1046.2029.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (206)



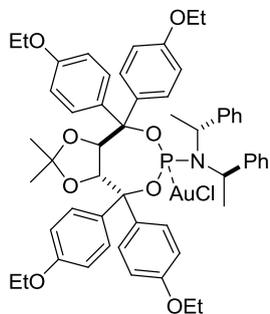
Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μ mol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μ L, 0.90 mmol) mit Ligand **148** (283 mg, 300 μ mol) umgesetzt und die Titelverbindung (346 mg, 98%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -11.4$ ($c = 1.02$, CHCl₃); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): $\delta = 7.91$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.74 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.37 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.30 (d, $J = 7.3$ Hz, 4H), 7.22-7.20 (m, 4H), 7.13-7.06 (m, 6H), 6.46 (dd, $J = 8.6, 1.3$ Hz, 1H), 5.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.17-5.05 (m, 2H), 1.76 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.52 (s, 3H), 1.35 (s, 9H), 1.33 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 1.12 (s, 9H), 0.18 ppm (s, 3H); ³¹P NMR (162 MHz, C₆D₆): $\delta = 113.4$ ppm; ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): $\delta = 152.2, 152.0, 151.1, 150.9, 142.6$ (d, $J = 7.9$ Hz), 142.0, 141.6 (d, $J = 3.6$ Hz, 2C), 138.5 (d, $J = 6.1$ Hz), 129.0, 128.9, 128.5, 128.3, 128.0, 127.9, 127.7, 125.9, 125.7, 125.3, 124.7, 112.1, 86.6, 85.7 (d, $J = 4.0$ Hz), 83.1, 81.8 (d, $J = 10.9$ Hz), 53.5 (d, $J = 9.9$ Hz), 34.7, 34.4, 34.4, 31.5, 31.5, 31.3, 31.3, 27.8, 24.5, 21.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2963, 2896, 2865, 1511, 1461, 1364, 1270, 1214, 1165, 1090, 1049, 1019, 997, 971, 934, 892, 872, 841, 752, 698$ cm⁻¹; MS (ESI): $m/z = 1198$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für C₆₃H₇₈NNaO₄PAuCl [$M^+ + Na$]: 1198.4915, gef.: 1198.4924.

[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-ethylphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (207)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μL , 0.90 mmol) mit Ligand **147** (250 mg, 300 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (312 mg, 98%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -13.0$ ($c = 0.81$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.90$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.2$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.29 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.22 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.14-7.00 (m, 12H), 6.51 (dd, $J = 8.6$, 1.3 Hz, 1H), 5.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 5.17-5.04 (m, 2H), 2.53 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.48 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.39 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.36 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.74 (d, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.47 (s, 3H), 1.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 1.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H), 0.24 ppm (s, 3H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.3$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4$, 145.2, 144.4, 144.1, 143.1 (d, $J = 7.9$ Hz), 142.3, 141.6 (d, $J = 3.5$ Hz, 2C), 139.0 (d, $J = 6.1$ Hz), 136.4 (d, $J = 2.0$ Hz), 129.4, 129.2, 128.8, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.2, 127.9, 127.8, 127.3, 112.1, 86.6, 86.0 (d, $J = 3.0$ Hz), 83.3, 81.4 (d, $J = 11.1$ Hz), 53.5 (d, $J = 8.9$ Hz), 28.9, 28.7, 28.6, 27.7, 24.9, 24.9, 21.0, 15.8, 15.7, 15.5, 15.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3053$, 3027, 2965, 2933, 2870, 1510, 1452, 1413, 1382, 1253, 1215, 1185, 1164, 1122, 1088, 1056, 1022, 997, 970, 934, 892, 870, 841, 789, 751, 698, 661 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1086$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1086.3663, gef.: 1086.3671.

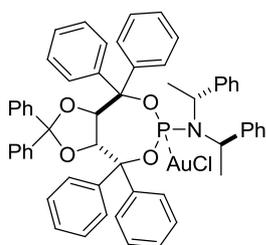
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(4-ethoxyphenyl)-2,2-dimethyl-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-tetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (202)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μL , 0.90 mmol) mit Ligand **137** (269 mg, 300 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (328 mg, 97%) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -7.4$ ($c = 0.92$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.91$ (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.73 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.68 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.26 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.11-7.08 (m, 4H), 7.04-7.03 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 6.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 6.81 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H), 6.54 (dd, $J = 8.5$, 1.3 Hz, 1H), 5.34 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 5.10-4.98 (m, 2H), 3.86-3.47 (m, 8H), 1.68 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.46 (s, 3H), 1.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.08 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.07 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.03 (t,

$J = 6.9$ Hz, 3H), 0.39 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 112.5$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.2, 159.9, 159.4, 159.2, 141.6$ (d, $J = 3.7$ Hz, 2C), 137.8 (d, $J = 8.0$ Hz), 137.0, 133.8 (d, $J = 6.2$ Hz), 131.0 (d, $J = 2.0$ Hz), 130.6, 129.7, 129.5, 128.8, 128.5, 128.3, 127.8, 115.1, 114.7, 114.3, 113.8, 112.1, 86.5, 86.0 (d, $J = 4.0$ Hz), 83.4, 81.2 (d, $J = 11.1$ Hz), 63.8, 63.6, 63.3, 63.3, 53.5 (d, $J = 8.9$ Hz), 27.8, 25.2, 20.9, 14.9, 14.7, 14.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 2982, 2935, 2875, 1608, 1581, 1508, 1477, 1452, 1383, 1350, 1303, 1249, 1215, 1176, 1163, 1143, 1119, 1088, 1046, 1025, 1013, 992, 970, 930, 889, 869, 839, 823, 806, 747, 718, 697, 685, 662$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1150$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{55}\text{H}_{62}\text{NNaO}_8\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1150.3459, gef.: 1150.3462.

[(3*aR*,8*aR*)-2,2,4,4,8,8-Hexaphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]tetrahydro-[1,3]dioxolo-[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)chlorid (209)

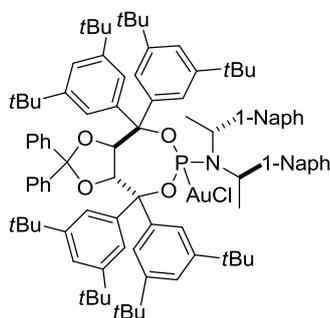


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (119 mg, 300 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (90 μL , 0.90 mmol) mit Ligand **171** (253 mg, 300 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (313 mg, 97%)

als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +46.9$ ($c = 0.50$, CHCl_3);

^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.84$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.72 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.69 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.39-7.22 (m, 10H), 7.14-6.97 (m, 13H), 6.82-6.64 (m, 10H), 5.53 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 5.11-4.99 (m, 2H), 1.63 ppm (d, $J = 7.1$ Hz, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.4$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.3$ (d, $J = 8.1$ Hz), 144.9, 143.2, 142.3, 141.4 (d, $J = 4.0$ Hz, 2C), 140.8 (d, $J = 6.1$ Hz), 138.3 (d, $J = 2.0$ Hz), 129.3, 129.3, 129.3, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.1, 128.1, 128.0, 127.9, 127.5, 127.0, 125.9, 125.3, 112.4, 86.7, 85.0, 82.9 (d, $J = 9.9$ Hz), 53.6 (d, $J = 8.5$ Hz), 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3061, 3033, 2991, 2926, 1601, 1493, 1448, 1379, 1282, 1217, 1142, 1101, 1084, 1052, 1026, 995, 970, 935, 917, 907, 858, 787, 746, 695, 665, 658$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1098$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{50}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1098.2724, gef.: 1098.2728.

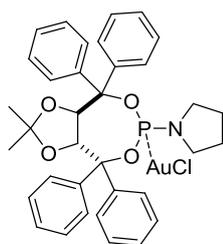
[(3*aR*,8*aR*)-4,4,8,8-Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)-*N,N*-bis(*R*)-1-(naphthalen-1-yl)-ethyl)-2,2-diphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-amin]gold(I)-chlorid (210)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (271 mg, 680 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (204 μL , 2.04 mmol) mit Ligand **172** (947 mg, 680 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (1.09 g, 98%) als ein weißer Schaum erhalten. Einkristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung des Komplexes in Chloroform erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

$[\alpha]_D^{20} = -112.0$ ($c = 0.56$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.12$ (br. s, 2H), 7.80 (br. s, 2H), 7.52–7.34 (m, 10H), 7.30–7.13 (m, 9H), 7.04–6.90 (m, 6H), 6.82 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 6.45 (m, 4H), 6.03 (br. s, 2H), 5.49 (d, $J = 9.3$ Hz, 1H), 2.14 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.47–1.22 (br. s, 18H), 1.18 (s, 18H), 1.12 (s, 18H), 1.12 ppm (s, 18H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): $\delta = 112.7$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.7$, 150.2, 149.9, 148.2, 144.4 (d, $J = 8.6$ Hz), 143.8, 143.8, 142.7, 141.5 (d, $J = 6.8$ Hz), 138.4 (d, $J = 2.1$ Hz), 136.0 (d, $J = 5.2$ Hz), 132.6, 130.4, 128.4, 128.2, 127.8, 126.9, 126.5, 125.4, 124.7, 124.6, 124.5, 124.0, 124.0, 123.1, 122.8, 122.4, 122.3, 121.7, 121.0, 109.8, 88.5 (d, $J = 3.5$ Hz), 86.5, 83.4, 81.1 (d, $J = 9.1$ Hz), 51.7 (d, $J = 5.1$ Hz), 34.9, 34.8, 34.7, 34.5, 31.5, 31.4, 31.3, 22.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3056$, 2954, 2904, 2867, 1599, 1477, 1451, 1393, 1362, 1249, 1201, 1097, 1077, 1025, 1003, 964, 901, 879, 797, 773, 729, 700 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 1623 [M^+] (17), 1003 (89), 822 (10), 585 (100), 431 (26), 403 (47), 155 (51); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{97}\text{H}_{118}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1646.8045, gef.: 1646.8036.

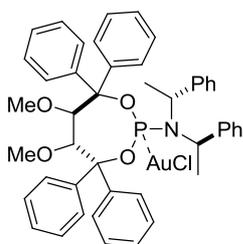
[1-((3*aR*,8*aR*)-2,2-Dimethyl-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3]dioxolo[4,5-*e*][1,3,2]dioxaphosphepin-6-yl)pyrrolidin]gold(I)chlorid (197)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (80 mg, 0.20 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (60 μL , 0.60 mmol) mit Ligand **162** (113 mg, 200 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (158 mg, 98%) als ein weißer Feststoff erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -146.5$ ($c = 0.51$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.76$ -7.72 (m, 4H), 7.55 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.31-7.22 (m, 3H), 7.14-6.97 (m, 9H), 6.05 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 5.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 3.02-2.95 (m, 2H), 2.83-2.77 (m, 2H), 1.21-1.01 (m, 4H), 0.90 (s, 3H),

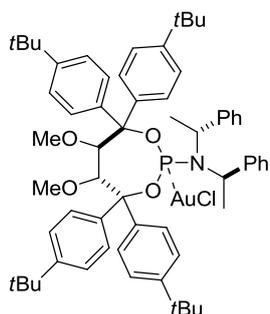
0.43 ppm (s, 3H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 105.2$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.2$ (d, $J = 3.0$ Hz), 143.6, 141.1 (d, $J = 7.1$ Hz), 140.1 (d, $J = 6.1$ Hz), 129.6, 129.4, 129.3, 129.0, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.5, 127.3, 114.4, 89.0 (d, $J = 12.6$ Hz), 86.7, 81.2 (d, $J = 2.0$ Hz), 80.6 (d, $J = 7.1$ Hz), 47.1 (d, $J = 10.2$ Hz), 27.0, 26.2, 25.9 ppm (d, $J = 10.1$ Hz); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 2977, 2927, 2875, 1493, 1445, 1381, 1372, 1345, 1238, 1202, 1166, 1135, 1114, 1087, 1050, 1031, 998, 965, 932, 895, 869, 796, 744, 728, 707, 695, 672, 656$ cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 370 (12), 312 (10), 265 (5), 237 (59), 207 (35), 179 (100), 105 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 820.1628, gef.: 820.1641.

[(5*R*,6*R*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetraphenyl-*N,N*-bis(*R*)-1-phenylethyl]-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin]gold(I)chlorid (212)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (705 mg, 1.77 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (530 μL , 5.30 mmol) mit Ligand **181** (1.26 g, 1.77 mmol) umgesetzt und die Titelverbindung (1.66 g, 99%) als ein weißer Feststoff erhalten. Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. Smp.: 231-232 $^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20} = -9.1$ ($c = 0.54$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.91$ (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 7.67 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.52 (dt, $J = 8.1, 1.0$ Hz, 4H), 7.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.24-7.17 (m, 6H), 7.12-7.02 (m, 14H), 5.62 (dd, $J = 7.6, 2.0$ Hz, 1H), 4.99-4.93 (m, 2H), 4.61 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 1.60 ppm (d, $J = 7.6$ Hz, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.7$ ppm; ^{13}C NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.5$ (d, $J = 7.1$ Hz), 144.3, 141.7 (d, $J = 6.1$ Hz), 141.4 (d, $J = 3.7$ Hz, 2C), 138.8 (d, $J = 2.0$ Hz), 129.6, 129.1, 129.1, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.5, 128.2, 128.2, 127.8, 127.7, 127.2, 89.5 (d, $J = 5.6$ Hz), 86.1, 84.6, 81.1 (d, $J = 11.1$ Hz), 60.2, 60.0, 53.3 (d, $J = 8.0$ Hz), 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3034, 2974, 2933, 2833, 1600, 1494, 1445, 1378, 1349, 1318, 1281, 1197, 1132, 1122, 1085, 1052, 1027, 1016, 1000, 961, 935, 912, 901, 859, 790, 767, 745, 725, 694, 679, 657$ cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 939 [M^+] (1), 757 (10), 254 (14), 223 (37), 210 (100), 167 (22), 105 (14), 77 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 962.2411, gef.: 962.2415.

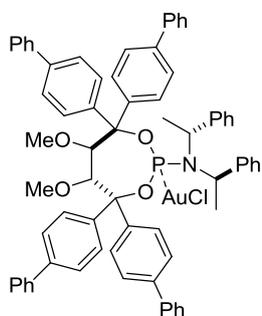
[(5*R*,6*R*)-4,4,7,7-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)-5,6-dimethoxy-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-amin]gold(I)chlorid (213**)**



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (199 mg, 500 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (150 μL , 1.50 mmol) mit Ligand **183** (466 mg, 500 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung (576 mg, 99%) als ein weißer Feststoff erhalten. Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Acetonitril mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu

entnehmen. Smp.: 183-185 $^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung); $[\alpha]_D^{20} = +6.4$ ($c = 0.56$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.99$ (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.76 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.58 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.55 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.43 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.16-7.15 (m, 2H), 7.11-7.03 (m, 10H), 5.53 (dd, $J = 7.4$, 1.8 Hz, 1H), 4.98 (dd, $J = 17.7$, 6.6 Hz, 2H), 4.92 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 3.42 (s, 3H), 2.67 (s, 3H), 1.70 (d, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.38 (s, 9H), 1.32 (s, 9H), 1.20 (s, 9H), 1.14 ppm (s, 9H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.7$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 151.9$, 151.8, 151.1, 150.7, 142.5 (d, $J = 6.0$ Hz), 141.6 (d, $J = 4.9$ Hz), 139.0 (d, $J = 6.2$ Hz), 136.4 (d, $J = 1.9$ Hz), 129.8, 129.0, 128.6, 128.4, 128.4, 128.3, 127.7, 127.5, 125.8, 125.3, 124.2, 90.6 (d, $J = 7.5$ Hz), 86.1, 82.7, 81.2 (d, $J = 9.7$ Hz), 59.9, 59.7, 53.2 (d, $J = 9.2$ Hz), 34.7, 34.6, 34.5, 34.4, 31.5, 31.4, 31.3, 30.2, 27.1, 21.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2961$, 2868, 1611, 1509, 1451, 1393, 1363, 1270, 1200, 1124, 1107, 1054, 1019, 999, 970, 950, 934, 870, 839, 816, 787, 765, 749, 697, 677 cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1202$ [$M^+ + \text{K}$], 1186 [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{78}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1186.4915, gef.: 1186.4916.

[(5*R*,6*R*)-4,4,7,7-Tetra(biphenyl-4-yl)-5,6-dimethoxy-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphoshepan-2-amin]gold(I)chlorid (214**)**

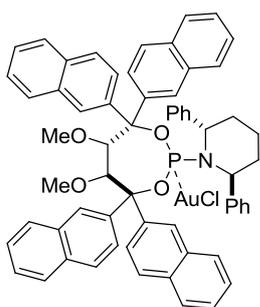


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (123 mg, 310 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (93 μL , 0.93 mmol) mit Ligand **182** (313 mg, 310 μmol) umgesetzt und die Titelverbindung als ein Schaum erhalten, welcher noch Verunreinigungen aufwies. Umkristallisation durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Chloroform mit Pentan lieferte den analytisch reinen Goldkomplex (151 mg, 39%).

$[\alpha]_D^{20} = -6.3$ ($c = 0.57$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.11$ (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.81 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.76-7.70 (m, 8H), 7.65 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.62

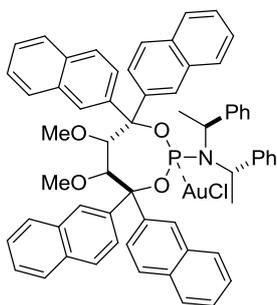
(d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.54-7.47 (m, 8H), 7.23-7.16 (m, 10H), 7.14-7.06 (m, 8H), 7.03-7.00 (m, 2H), 5.71 (dd, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 1H), 5.03 (br. s, 2H), 4.83 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 3.42 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 1.70 ppm (d, $J = 7.0$ Hz, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.1$ ppm; ^{13}C NMR (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.3$ (d, $J = 6.7$ Hz), 143.2, 142.6, 142.5, 141.6, 141.4 (d, $J = 2.7$ Hz), 141.2, 141.2, 141.0, 140.7, 140.7, 137.7, 129.8, 129.3, 129.2, 129.2, 129.1, 129.0, 128.9, 128.6, 128.6, 128.3, 127.9, 127.9, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 127.3, 127.1, 126.1, 89.8 (d, $J = 6.2$ Hz), 86.0, 84.2, 81.3 (d, $J = 9.7$ Hz), 60.3, 60.2, 53.9 (d, $J = 8.6$ Hz), 21.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3029, 2982, 2921, 2835, 1600, 1557, 1486, 1448, 1380, 1281, 1188, 1123, 1023, 1006, 955, 871, 845, 761, 748, 696$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1266$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{70}\text{H}_{62}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1266.3663, gef.: 1266.3658.

[(2*S*,6*S*)-1-((5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaphosphepan-2-yl)-2,6-diphenylpiperidin]gold(I)chlorid (218)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (159 mg, 400 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (120 μL , 0.400 mmol) mit Ligand **185** (Rohprodukt) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung die Titelverbindung (217 mg, 51%, über 2 Stufen) als ein gelber Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +44.6$ ($c = 1.04$, CH_2Cl_2); ^1H NMR (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.27$ (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.31 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.24 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.95 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.84-7.80 (m, 3H), 7.72 (dd, $J = 8.6, 1.7$ Hz, 1H), 7.67-7.55 (m, 8H), 7.47 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.38-7.35 (m, 3H), 7.32-7.24 (m, 9H), 7.22-7.19 (m, 1H), 7.14-7.12 (m, 1H), 7.10-7.07 (m, 2H), 7.03-7.00 (m, 4H), 5.93 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.89-4.85 (m, 2H), 3.21 (s, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.22-2.06 (m, 2H), 2.02-1.97 (m, 2H), 1.54-1.50 ppm (m, 2H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 111.4$ ppm; ^{13}C NMR (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.8$ (d, $J = 4.5$ Hz), 140.4, 139.6 (d, $J = 5.7$ Hz), 139.4 (d, $J = 5.8$ Hz, 2C), 137.1 (d, $J = 3.2$ Hz), 133.7, 133.6, 133.3, 133.3, 133.2, 133.1, 132.8, 130.0, 129.4, 129.2, 129.1, 128.9, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.9, 127.9, 127.7, 127.7, 127.6, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.7, 126.7, 126.3, 126.0, 92.0 (d, $J = 10.4$ Hz), 86.8, 82.0, 80.6 (d, $J = 9.7$ Hz), 59.9, 59.6, 56.8 (d, $J = 6.4$ Hz), 29.1, 20.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3022, 2934, 2820, 1599, 1505, 1476, 1446, 1380, 1353, 1272, 1176, 1112, 1031, 1016, 1007, 959, 937, 890, 858, 819, 792, 743, 695, 677, 661$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1174$ [$M^+ + \text{Na}$], 1190 [$M^+ + \text{K}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{63}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1174.3037, gef.: 1174.3036.

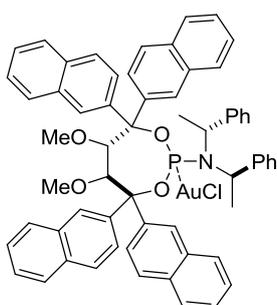
[(5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-*N,N*-bis((*S*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin]gold(I)chlorid (217)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (398 mg, 1.00 mmol) und 2,2'-Thiodiethanol (0.30 mL, 3.0 mmol) mit Ligand **188** (Rohprodukt) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung die Titelverbindung (508 mg, 45%, über 2 Stufen) als ein gelber Schaum erhalten. Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Acetonitril mit Pentan erhalten

werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = +23.3$ ($c = 1.00$, CH_2Cl_2); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.08$ (s, 1H), 8.60 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.11 (br. d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.93-7.91 (m, 2H), 7.87-7.85 (m, 3H), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 7.69-7.62 (m, 7H), 7.55 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.52 (dd, $J = 8.7, 1.9$ Hz, 1H), 7.38-7.24 (m, 7H), 7.22-7.19 (m, 1H), 7.11-7.09 (m, 1H), 6.99-6.92 (m, 10H), 5.96 (br. s, 1H), 5.22 (br. s, 1H), 5.04 (br. s, 2H), 3.37 (br. s, 3H), 2.44 (s, 3H), 1.67 ppm (d, $J = 7.1$ Hz, 6H); $^{31}\text{P NMR}$ (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.8$ ppm; $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.2$ (d, $J = 6.6$ Hz), 141.4 (d, $J = 3.1$ Hz), 140.4, 139.4 (d, $J = 5.9$ Hz), 136.4, 133.7, 133.6, 133.5, 133.4, 133.3, 133.0, 132.9, 130.0, 129.0, 128.8, 128.7, 128.7, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.8, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 127.2, 127.1, 127.0, 126.9, 126.9, 126.8, 126.7, 126.7, 126.6, 125.4, 91.2, 86.5, 81.3, 81.2 (d, $J = 7.2$ Hz), 60.3, 59.9, 53.3 (d, $J = 8.8$ Hz), 21.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3053, 2958, 2916, 2860, 2825, 1600, 1505, 1494, 1450, 1378, 1350, 1273, 1201, 1178, 1122, 1082, 1017, 1001, 962, 936, 904, 860, 812, 792, 766, 746, 698, 659$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1162$ [$M^+ + \text{Na}$], 1178 [$M^+ + \text{K}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1162.3037, gef.: 1162.3033.

[(5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-*N,N*-bis((*R*)-1-phenylethyl)-1,3,2-dioxaphosphhepan-2-amin]gold(I)chlorid (216)

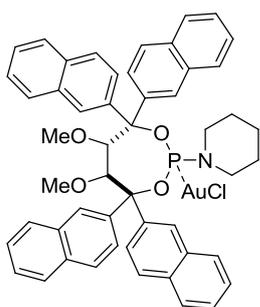


Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (159 mg, 400 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (120 μL , 0.40 mmol) mit Ligand **187** (Rohprodukt) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung die Titelverbindung (180 mg, 32%, über 2 Stufen) als ein gelber Schaum erhalten.

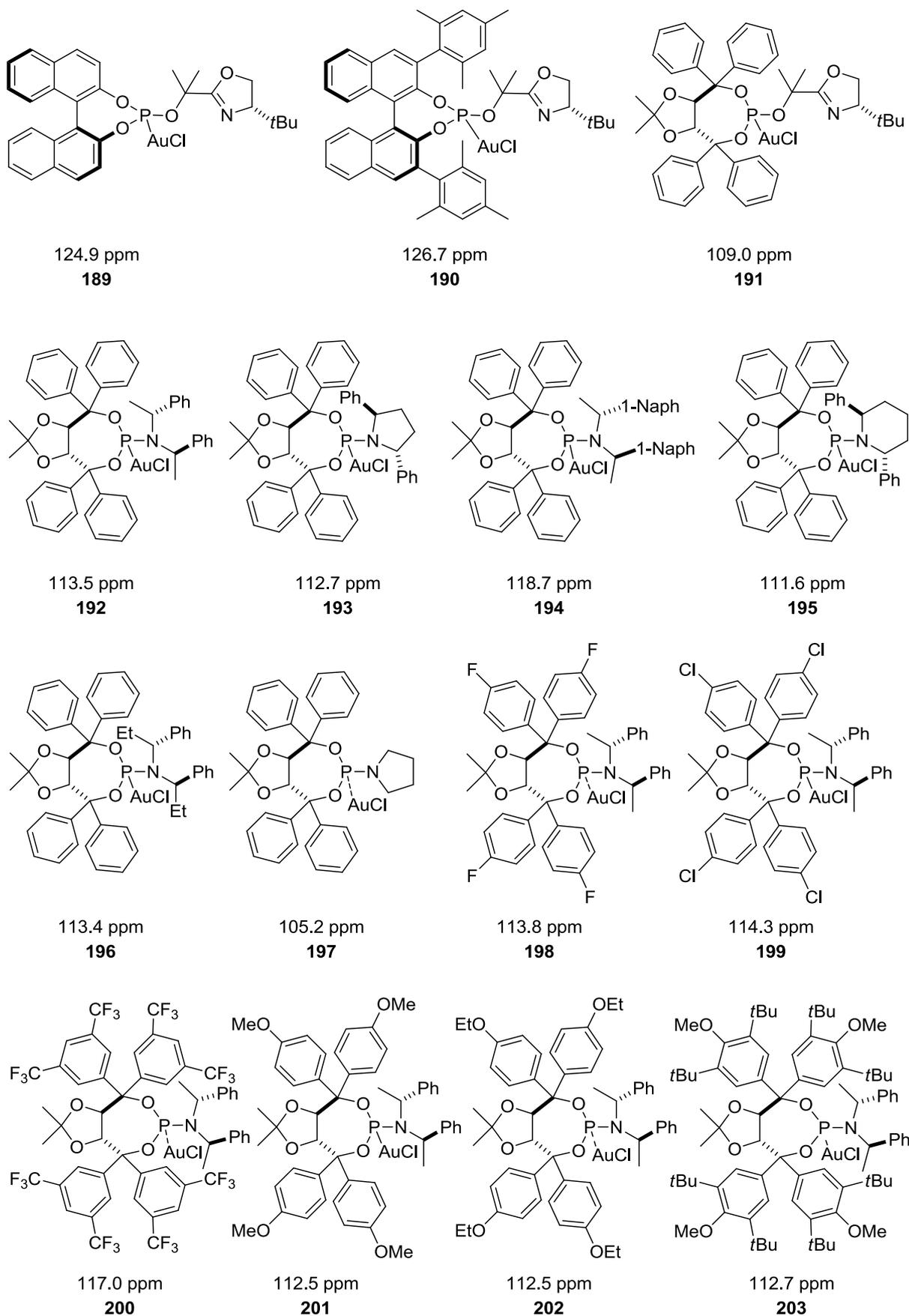
$[\alpha]_D^{20} = +68.7$ ($c = 0.65$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.38$ (s, 1H), 8.71 (s, 1H), 8.39 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.87-7.67 (m, 8H), 7.62-7.57 (m, 5H), 7.52-7.47 (m, 2H), 7.41-7.38 (m, 1H), 7.32-7.19 (m, 11H), 6.95-6.86 (m, 6H), 6.06 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.23 (d,

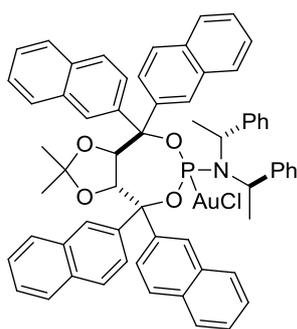
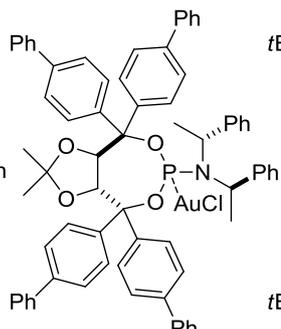
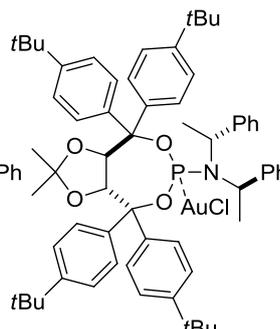
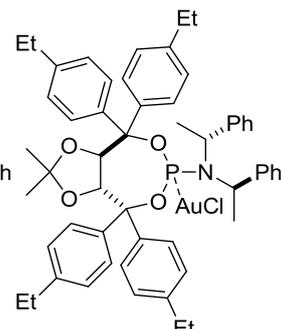
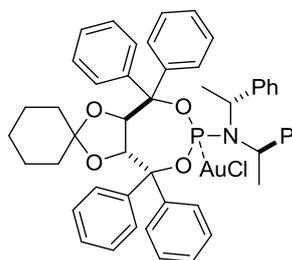
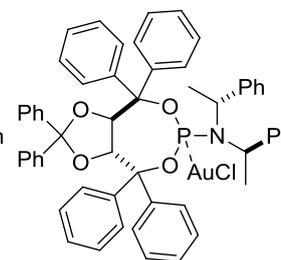
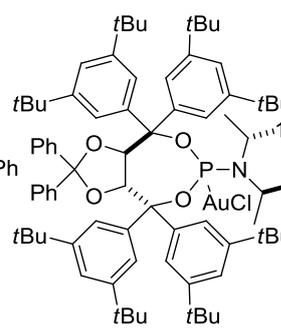
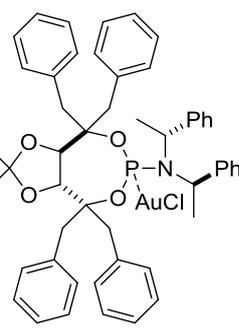
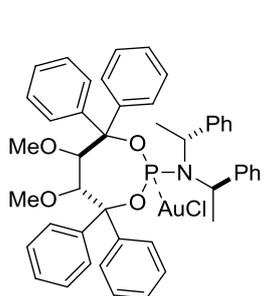
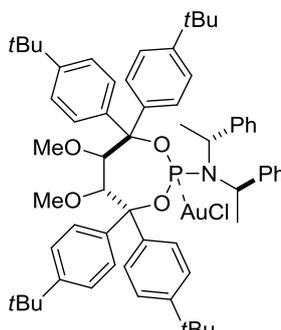
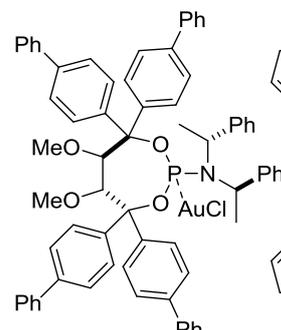
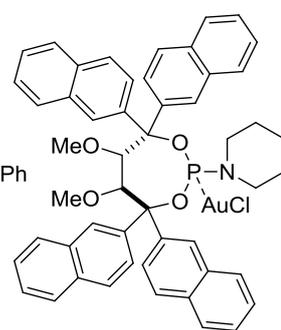
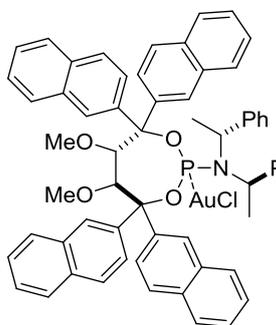
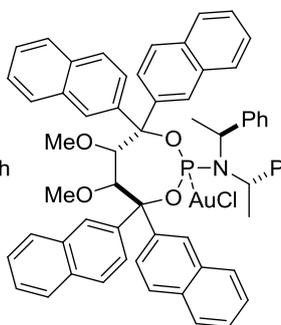
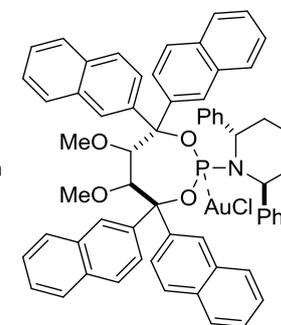
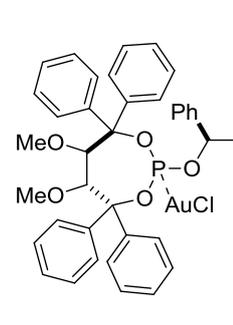
$J = 6.2$ Hz, 1H), 5.05-4.93 (m, 2H), 3.31 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 1.46 ppm (d, $J = 6.8$ Hz, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 113.7$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.3$ (d, $J = 4.9$ Hz), 141.5 (d, $J = 3.1$ Hz), 140.2, 139.1 (d, $J = 6.6$ Hz), 137.2 (d, $J = 3.0$ Hz), 133.8, 133.6, 133.4, 133.3, 133.0, 132.8, 130.0, 129.5, 129.3, 129.0, 128.9, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.7, 127.7, 127.6, 127.3, 127.3, 127.1, 127.1, 126.9, 126.8, 126.7, 126.5, 126.1, 91.7 (d, $J = 11.1$ Hz), 87.2 (d, $J = 1.8$ Hz), 82.2, 80.9 (d, $J = 9.1$ Hz), 60.0, 59.8, 53.8 (d, $J = 8.6$ Hz), 20.5 ppm (d, $J = 2.2$ Hz); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3055, 3017, 2967, 2921, 2830, 1599, 1505, 1448, 1377, 1353, 1273, 1200, 1177, 1120, 1004, 961, 935, 892, 859, 812, 791, 765, 743, 697, 678, 661$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1162$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{62}\text{H}_{54}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M + \text{Na}$]: 1162.3037, gef.: 1162.3042.

[1-((5*S*,6*S*)-5,6-Dimethoxy-4,4,7,7-tetra(naphthalin-2-yl)-1,3,2-dioxaphosphepan-2-yl)piperidin]gold(I)chlorid (215)



Gemäß AAV5 wurden Natriumtetrachloroaurat(III) Dihydrat (163 mg, 410 μmol) und 2,2'-Thiodiethanol (123 μL , 410 μmol) mit Ligand **186** (Rohprodukt) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung die Titelverbindung (248 mg, 68%, über 2 Stufen) als ein weißer Schaum erhalten. $[\alpha]_D^{20} = +98.4$ ($c = 0.99$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.01$ (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.16 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.84 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.80-7.76 (m, 2H), 7.69-7.51 (m, 12H), 7.36-7.20 (m, 8H), 5.65 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 5.23 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.05-2.94 (m, 2H), 2.99 (s, 3H), 2.83-2.73 (m, 2H), 2.68 (s, 3H), 1.07-0.85 ppm (m, 6H); ^{31}P NMR (162 MHz, C_6D_6): $\delta = 110.4$ ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.0$ (d, $J = 1.9$ Hz), 140.2, 139.0 (d, $J = 7.1$ Hz), 137.6 (d, $J = 6.7$ Hz), 134.0, 133.4, 133.4, 133.3, 133.2, 133.1, 132.8, 129.8, 129.6, 129.4, 128.9, 128.8, 128.7, 128.5, 128.3, 128.1, 127.9, 127.9, 127.8, 127.6, 127.4, 127.4, 127.3, 127.1, 127.1, 127.0, 126.9, 126.8, 126.6, 126.5, 126.3, 126.0, 92.0 (d, $J = 14.8$ Hz), 86.6, 80.1 (d, $J = 3.0$ Hz), 80.1 (d, $J = 12.1$ Hz), 59.4, 59.1, 46.4 (d, $J = 11.1$ Hz), 26.0 (d, $J = 5.1$ Hz), 24.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3053, 2930, 2845, 1599, 1505, 1442, 1371, 1273, 1205, 1164, 1114, 1040, 1008, 958, 941, 890, 858, 812, 794, 770, 742, 704, 659$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 1022$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{51}\text{H}_{46}\text{NNaO}_4\text{PAuCl}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 1022.2411, gef.: 1022.2419.

5.6.1 Übersicht über die ^{31}P NMR-Verschiebungen der einkernigen Gold(I)-Komplexe

114.9 ppm
204113.8 ppm
205113.4 ppm
206113.3 ppm
207113.7 ppm
208113.4 ppm
209112.7 ppm
210104.9 ppm
211113.7 ppm
212113.7 ppm
213113.1 ppm
214110.4 ppm
215113.7 ppm
216113.8 ppm
217111.4 ppm
218113.2 ppm
219

5.7 Darstellung der Enallene und Allendiene

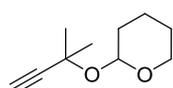
AAV6: Malonatalkylierung I

Zu einer Suspension von Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0 °C tropfenweise der entsprechende Malonsäurediester (11.0 mmol) gegeben und das Gemisch für 30 min bei 0 °C gerührt. Es entsteht eine klare, farblose Lösung. Anschließend wurde das entsprechende Bromid (10.0 mmol) als Lösung in THF (5 mL) zugegeben und die Reaktionsmischung innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH₄Cl-Lsg. (50 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes lieferte den monoalkylierten Malonsäurediester.

AAV7: Malonatalkylierung II

Eine Suspension von Natriumhydrid (185 mg, 7.70 mmol) in THF (70 mL) wurde bei 0 °C mit dem entsprechenden monoalkylierten Malonsäurediester (7.00 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend mit 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat (1.60 g, 9.10 mmol) als Lösung in THF (30 mL) und Natriumiodid (1.36 g, 9.10 mmol) versetzt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und danach mit ges. NH₄Cl-Lösung (50 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt.

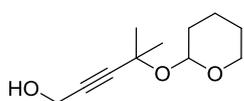
2-(2-Methylbut-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (221)



Eine Lösung von Pyridinium-*p*-toluolsulfonat (2.52 g, 10.0 mol) in CH₂Cl₂ (100 mL) wurde mit 2-Methyl-3-butin-2-ol **220** (19.6 mL, 200 mmol) und 3,4-Dihydro-2H-pyran (36.4 mL, 400 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Et₂O (200 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Destillation im Vakuum lieferte das gewünschte Produkt (30.5 g, 91%) als eine farblose Flüssigkeit. Sdp.: 62-63 °C (11 mbar);

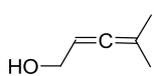
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.06$ (dd, $J = 5.3, 3.3$ Hz, 1H), 3.97-3.92 (m, 1H), 3.53-3.47 (m, 1H), 2.43 (s, 1H), 1.84-1.50 (m, 6H), 1.54 (s, 3H), 1.50 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 96.1, 86.4, 71.8, 70.8, 63.3, 31.9, 30.6, 29.8, 25.4, 20.4$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3294, 2985, 2940, 2869, 1466, 1454, 1441, 1380, 1362, 1230, 1187, 1160, 1123, 1109, 1075, 1033, 1021, 985, 950, 925, 871, 858, 818$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 169 [$M^+ + \text{H}$] (<1), 107 (6), 101 (21), 85 (100), 67 (94), 56 (37), 41 (30); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O}_2$ [$M^+ + \text{H}$]: 169.1229; gef.: 169.1227. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[96]

4-Methyl-4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)pent-2-in-1-ol (**222**)



Eine Lösung von 2-(2-Methylbut-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran **221** (29.1 g, 175 mmol) in THF (175 mL) wurde auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit $n\text{BuLi}$ (0.14 L, 0.29 mol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 30 min bei 0 °C gerührt und dann mit Paraformaldehyd (10.5 g, 0.350 mol) versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und mit 100 mL Phosphat-Puffer (nach Sørensen, pH 7) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Destillation im Vakuum lieferte das gewünschte Produkt (28.6 g, 83%) als eine farblose Flüssigkeit. Sdp.: 134 - 135 °C (8 mbar); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.08$ - 5.05 (m, 1H), 4.29-4.25 (m, 2H), 3.97-3.90 (m, 1H), 3.55-3.45 (m, 1H), 2.49 (br. s, 1H), 1.90-1.46 ppm (m, 12H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 95.6, 87.7, 82.4, 70.8, 62.8, 50.8, 31.8, 30.4, 29.9, 25.3, 20.0$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3414, 2982, 2939, 2867, 1440, 1380, 1361, 1248, 1159, 1123, 1109, 1073, 1058, 1021, 1007, 983, 943, 914, 903, 868, 853, 812$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 198 [M^+] (<1), 183 (3), 113 (13), 97 (46), 85 (100), 79 (18), 69 (38), 55 (16), 41 (73), 29 (15); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NaO}_3$ [$M^+ + \text{Na}$]: 221.1148; gef.: 221.1147. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[97]

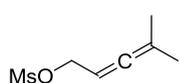
4-Methylpenta-2,3-dien-1-ol (**223**)



Eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (9.5 g, 0.25 mol) in Et_2O (150 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit einer Lösung von 4-Methyl-4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)pent-2-in-1-ol **222** (19.8 g, 100 mmol) in Et_2O (100 mL) versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wieder auf 0 °C abgekühlt. Die Reaktion wurde durch langsame Zugabe von

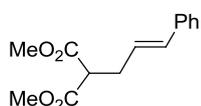
Wasser (20 mL) beendet und die entstandene weiße Suspension für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Filtration, Trocknung mit MgSO_4 und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck lieferten das Rohprodukt, welches nach Destillation im Vakuum das gewünschte Produkt (8.01 g, 82%) als eine farblose Flüssigkeit ergab. Sdp.: 26-28 °C ($5 \cdot 10^{-1}$ mbar); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.23\text{-}5.15$ (m, 1H), 4.06 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 1.72 ppm (d, $J = 2.9$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 200.5, 98.5, 89.8, 60.9, 20.5$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3316, 2981, 2936, 2910, 2868, 1968, 1732, 1444, 1408, 1363, 1238, 1189, 1075, 1002, 934, 799$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 98 [M^+] (11), 83 (46), 67 (56), 55 (31), 41 (100), 27 (19); HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ [M^+]: 98.0732; gef.: 98.0733. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[98]

4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat (224)



Eine Lösung von 4-Methylpenta-2,3-dien-1-ol **223** (1.18 g, 12.0 mmol), DMAP (135 mg, 1.20 mmol) und NEt_3 (2.5 mL, 18 mmol) in CH_2Cl_2 (60 mL) wurde auf 0 °C gekühlt und mit Methansulfonylchlorid (1.12 mL, 14.4 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt und dann mit 20 mL Wasser verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Eis versetzt und mit 1 M HCl (20 mL), sowie ges. NaHCO_3 -Lösung (25 mL) und ges. NaCl-Lösung (50 mL) gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt (1.89 g, 91%, gelbliche Flüssigkeit) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktion eingesetzt. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.20\text{-}5.13$ (m, 1H), 4.68 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.01 (s, 3H), 1.72 ppm (d, $J = 2.8$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 204.6, 98.2, 83.7, 69.4, 38.3, 19.9$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 2985, 2942, 2913, 2858, 1450, 1413, 1347, 1333, 1168, 909, 846, 790, 714$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 176 [M^+] (17), 97 (55), 79 (92), 69 (39), 55 (33), 41 (100), 27 (15); HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ [M^+]: 176.0507; gef.: 176.0507. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[99]

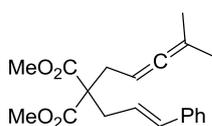
Dimethyl-2-cinnamylmalonat (226)



Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) und Dimethylmalonat **225** (1.26 mL, 11.0 mmol) mit Cinnamylbromid (1.47 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (1.83 g, 74%) als ein farbloses Öl.

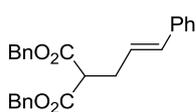
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34\text{--}7.27$ (m, 4H), 7.23–7.19 (m, 1H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.14 (dt, $J = 15.8, 6.9$ Hz, 1H), 3.74 (s, 6H), 3.53 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 2.81 ppm (dt, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.2, 136.9, 132.9, 128.4, 127.4, 126.2, 125.3, 52.5, 51.7, 32.2$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3026, 2954, 1732, 1494, 1435, 1335, 1264, 1227, 1199, 1150, 1025, 965, 744, 693$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 248 [M^+] (34), 216 (6), 188 (41), 157 (14), 129 (100), 117 (50), 91 (12), 77 (6), 59 (5), 51 (4), 39 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 271.0941; gef.: 271.0939. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[169]

Dimethyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (67)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (185 mg, 7.70 mmol), Dimethyl-2-cinnamylmalonat **226** (1.74 g, 7.00 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienylmethansulfonat **224** (1.60 g, 9.10 mmol) und Natriumiodid (1.36 g, 9.10 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 10:1) lieferte die Titelverbindung (2.01 g, 88%) als ein farbloses Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33\text{--}7.27$ (m, 4H), 7.23–7.19 (m, 1H), 6.44 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.04 (dt, $J = 15.7, 7.6$ Hz, 1H), 4.85–4.79 (m, 1H), 3.73 (s, 6H), 2.85 (dd, $J = 7.6, 1.1$ Hz, 2H), 2.61 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.68 ppm (d, $J = 2.7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.7, 170.9, 136.9, 133.8, 128.3, 127.2, 126.0, 123.8, 95.0, 82.6, 58.0, 52.1, 35.8, 32.7, 20.3$ ppm; IR (Film) $\tilde{\nu} = 3027, 2980, 2951, 2909, 1731, 1436, 1286, 1275, 1243, 1197, 1175, 1095, 1078, 1033, 966, 865, 814, 740, 692$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 [M^+] (12), 313 (5), 281 (11), 268 (25), 253 (34), 237 (15), 214 (45), 193 (29), 177 (100), 169 (14), 155 (19), 128 (24), 117 (90), 105 (17), 91 (59), 82 (26), 67 (19), 41 (26); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 351.1567; gef.: 351.1571. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[170]

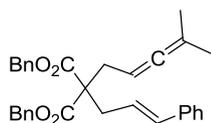
Dibenzyl-2-cinnamylmalonat (385)



Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) und Dibenzylmalonat **265** (2.70 mL, 11.0 mmol) mit Cinnamylbromid (1.47 mL, 10.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1 \rightarrow 9:1) lieferte die Titelverbindung (3.04 g, 76%) als ein farbloses Öl, das beim Abkühlen erstarrte. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36\text{--}7.27$ (m, 10H), 6.48 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.16 (dt, $J = 15.8, 7.1$ Hz, 1H), 5.20 (s, 4H), 3.67 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.89 ppm (t, $J = 7.1$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3):

$\delta = 168.5, 136.8, 135.2, 133.0, 128.5, 128.4, 128.3, 128.2, 127.4, 126.2, 125.1, 67.1, 52.0, 32.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3064, 3031, 2954, 1730, 1496, 1455, 1377, 1332, 1262, 1216, 1145, 1082, 1003, 966, 909, 846, 743, 694$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 400 [M^+] (1), 205 (11), 181 (2), 161 (5), 117 (5), 91 (100), 65 (3), 39 (1); HRMS (ESI): m/z ber. für C₂₆H₂₄NaO₄ [M^+ + Na]: 423.1567, gef.: 423.1564.

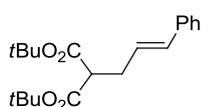
Dibenzyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (227)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (53 mg, 2.2 mmol), Dibenzyl-2-cinnamylmalonat **385** (801 mg, 2.00 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienylmethansulfonat **224** (458 mg, 2.60 mmol) und Natriumiodid (389 mg,

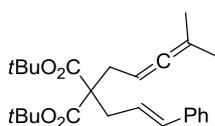
2.60 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 97:3) lieferte die Titelverbindung (779 mg, 81%) als eine farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.34-7.22$ (m, 15H), 6.40 (d, $J = 15.9$ Hz, 1H), 5.99 (dt, $J = 15.9, 7.6$ Hz, 1H), 5.18 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H), 5.12 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H), 4.86-4.80 (m, 1H), 2.91 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.69 ppm (d, $J = 2.9$ Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 203.9, 170.4, 137.0, 135.4, 133.9, 128.5, 128.4, 128.2, 128.1, 127.3, 126.2, 123.8, 95.2, 82.6, 67.0, 58.3, 35.8, 32.8, 20.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3064, 3032, 2979, 2937, 1729, 1497, 1455, 1374, 1270, 1239, 1167, 1095, 1076, 1028, 966, 907, 846, 816, 737, 693$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 480 [M^+] (1), 117 (8), 91 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₂H₃₂NaO₄ [M^+ + Na]: 503.2193, gef.: 503.2188.

Di-tert-butyl-2-cinnamylmalonat (386)

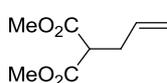


Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (175 mg, 7.30 mmol) und Di-tert-butylmalonat **266** (1.8 mL, 8.0 mmol) mit Cinnamylbromid (1.1 mL, 7.3 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels

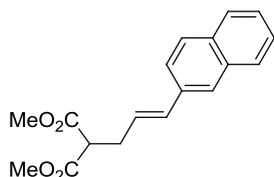
Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (1.83 g, 74%) als ein farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.33-7.26$ (m, 4H), 7.22-7.17 (m, 1H), 6.46 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.16 (dt, $J = 15.8, 7.1$ Hz, 1H), 3.30 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.71 (dt, $J = 7.3, 1.4$ Hz, 2H), 1.45 ppm (s, 18H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 168.3, 137.3, 132.3, 128.5, 127.2, 126.2, 126.1, 81.5, 53.8, 32.2, 27.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2978, 2934, 1726, 1495, 1478, 1456, 1393, 1368, 1334, 1285, 1249, 1138, 1031, 966, 849, 744, 693$ cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 332 [M^+] (1), 276 (8), 261 (2), 220 (100), 203 (9), 185 (5), 174 (63), 157 (3), 129 (31), 91 (6), 77 (1), 57 (79), 41 (15); HRMS (ESI): m/z ber. für C₂₀H₂₈NaO₄ [M^+ + Na]: 355.1880, gef.: 355.1878.

Di-tert-butyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (228)

Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (63 mg, 2.6 mmol), Di-tert-butyl-2-cinnamylmalonat **386** (793 mg, 2.39 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienylmethansulfonat **224** (546 mg, 3.10 mmol) und Natriumiodid (465 mg, 3.10 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 99:1 → 97:3) lieferte die Titelverbindung (827 mg, 84%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.31-7.26 (m, 4H), 7.22-7.17 (m, 1H), 6.43 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 6.05 (dt, J = 15.5, 7.7 Hz, 1H), 4.81-4.75 (m, 1H), 2.76 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.53 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 1.69 (d, J = 3.0 Hz, 6H), 1.46 ppm (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.8, 170.0, 137.3, 133.5, 128.4, 127.1, 126.1, 124.6, 94.7, 83.0, 81.2, 58.4, 34.5, 32.7, 27.9, 20.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2978, 2933, 1723, 1496, 1476, 1452, 1393, 1367, 1290, 1249, 1214, 1142, 1078, 1030, 966, 916, 892, 846, 748, 736, 693 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 300 (50), 283 (8), 256 (19), 239 (25), 219 (13), 200 (15), 183 (7), 165 (26), 152 (5), 117 (91), 91 (27), 67 (6), 57 (100), 41 (33); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 435.2506, gef.: 435.2509.

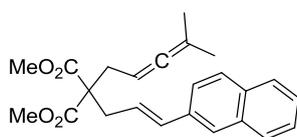
Dimethyl-2-allylmalonat (231)

Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (480 mg, 20.0 mmol) und Dimethylmalonat **225** (2.87 mL, 25.0 mmol) mit Allylbromid (1.69 mL, 20.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (2.46 g, 71%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 5.75 (ddt, J = 17.1, 10.2, 6.9 Hz, 1H), 5.10 (ddd, J = 17.1, 2.9, 1.4 Hz, 1H), 5.04 (dd, J = 10.2, 1.1 Hz, 1H), 3.72 (s, 6H), 3.45 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.63 ppm (t, J = 7.2 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 133.9, 117.6, 52.4, 51.3, 32.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 3003, 2956, 2846, 1734, 1644, 1436, 1341, 1272, 1237, 1197, 1155, 1121, 1060, 1026, 998, 923, 858, 805, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 172 [M^+] (1), 140 (8), 132 (4), 112 (100), 109 (64), 97 (25), 85 (6), 81 (89), 71 (24), 59 (42), 53 (42), 41 (35), 39 (21), 27 (20); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4$ [M^+ + H]: 173.0814, gef.: 173.0812. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[171]

(E)-Dimethyl-2-(3-(naphthalin-2-yl)allyl)malonat (232)

Palladiumacetat (56 mg, 0.25 mmol) und Tri-*ortho*-tolylphosphin (76 mg, 0.25 mmol) wurden in Triethylamin (1.40 mL, 10.0 mmol) auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden nacheinander Dimethyl-2-allylmalonat **231** (861 mg, 5.00 mmol) und 2-Bromnaphthalin (1.19 g,

5.75 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 24 h auf 80 °C erhitzt. Es wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Reaktionsmischung mit 1 M HCl (25 mL) sowie Methyl-*tert*-butylether (50 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 19:1 → 9:1) lieferte die Titelverbindung (1.49 g, quant.) als eine gelbliche Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81-7.76 (m, 3H), 7.70 (s, 1H), 7.56 (dd, *J* = 8.5, 1.7 Hz, 1H), 7.47-7.43 (m, 2H), 6.66 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.30 (dt, *J* = 15.8, 7.2 Hz, 1H), 3.77 (s, 6H), 3.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.90 ppm (dt, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.1, 134.3, 133.5, 132.9, 128.0, 127.8, 127.5, 126.1, 125.9, 125.7, 123.4, 52.4, 51.6, 32.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2953, 2845, 1731, 1627, 1597, 1505, 1434, 1342, 1268, 1227, 1197, 1151, 1086, 1019, 963, 907, 859, 815, 745, 730, 663 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 298 [*M*⁺] (61), 266 (3), 238 (24), 207 (9), 179 (100), 167 (62), 152 (21), 141 (10), 128 (4), 115 (4), 89 (5), 76 (2), 59 (3); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₁₈H₁₈NaO₄ [*M*⁺ + Na]: 321.1097, gef.: 321.1096.

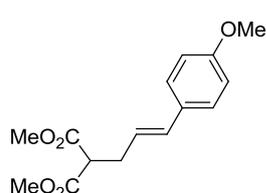
(E)-Dimethyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(3-(naphthalin-2-yl)allyl)malonat (236)

Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (53 mg, 2.2 mmol), (*E*)-Dimethyl-2-(3-(naphthalin-2-yl)allyl)malonat **232** (597 mg, 2.00 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (458 mg,

2.60 mmol) und Natriumiodid (390 mg, 2.60 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (560 mg, 72%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.80-7.74 (m, 3H), 7.65 (s, 1H), 7.54 (dd, *J* = 8.5, 1.7 Hz, 1H), 7.48-7.40 (m, 2H), 6.61 (d, *J* = 15.8 Hz, 1H), 6.18 (dt, *J* = 15.6, 7.7 Hz, 1H), 4.89-4.82 (m, 1H), 3.75 (s, 6H), 2.92 (dd, *J* = 7.6, 1.2 Hz, 2H), 2.65 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.70 ppm (d, *J* = 2.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 203.8, 171.2, 134.6, 134.0, 133.6, 132.9, 128.1, 127.9, 127.6, 126.2, 125.9, 125.7, 124.5, 123.6, 95.3, 82.7, 58.3, 52.4, 36.2, 33.1, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3055, 2980, 2951, 2852, 1732, 1627,

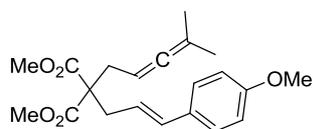
1597, 1507, 1436, 1363, 1322, 1279, 1242, 1199, 1177, 1095, 1078, 1042, 966, 894, 859, 809, 746 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 378 [M^+] (10), 363 (76), 318 (13), 303 (42), 275 (8), 264 (32), 243 (28), 205 (24), 177 (100), 167 (77), 152 (33), 141 (62), 128 (9), 105 (12), 91 (12), 59 (11), 41 (15); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 401.1723, gef.: 401.1719.

(E)-Dimethyl-2-(3-(4-methoxyphenyl)allyl)malonat (233)



Analog zur Darstellung von Verbindung **232** wurden Palladiumacetat (56 mg, 0.25 mmol), Tri-*ortho*-tolylphosphin (76 mg, 0.25 mmol), Triethylamin (1.40 mL, 10.0 mmol), Dimethyl-2-allylmalonat **231** (861 mg, 5.00 mmol) mit 4-Bromanisol (720 μL , 5.75 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) die Titelverbindung (1.48 g, quant.) als eine gelbliche Flüssigkeit erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 6.41 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 5.98 (dt, J = 15.8, 7.2 Hz, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.72 (s, 6H), 3.51 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.77 ppm (dt, J = 7.3, 1.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.1, 158.9, 132.1, 129.6, 127.2, 122.9, 113.7, 55.0, 52.3, 51.7, 32.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3004, 2954, 2838, 1732, 1607, 1576, 1510, 1435, 1336, 1288, 1244, 1174, 1151, 1110, 1029, 967, 908, 834, 803, 758, 733, 718, 662 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 [M^+] (52), 247 (4), 218 (23), 187 (9), 159 (47), 147 (100), 115 (14), 103 (4), 91 (15), 77 (4), 59 (3), 41 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NaO}_5$ [$M^+ + \text{Na}$]: 301.1046, gef.: 301.1046.

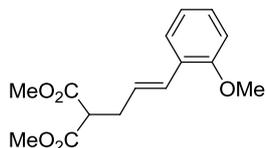
(E)-Dimethyl 2-(3-(4-methoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (237)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (40 mg, 1.7 mmol), (*E*)-Dimethyl-2-(3-(4-methoxyphenyl)allyl)malonat **233** (418 mg, 1.50 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (341 mg, 1.95 mmol) und Natriumiodid (292 mg, 1.95 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (323 mg, 60%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.24 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.38 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 5.88 (dt, J = 15.7, 7.7 Hz, 1H), 4.85-4.78 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.72 (s, 6H), 2.82 (dd, J = 7.6, 1.1 Hz, 2H), 2.60 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.67 ppm (d, J = 2.8 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.8, 171.2, 159.0, 133.3, 130.0, 127.3, 121.7, 113.9, 95.1, 82.7, 58.2, 55.2, 52.4, 36.0, 32.9, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2979, 2952, 2909, 2838, 1731, 1607, 1577, 1510, 1438, 1363, 1277, 1246, 1199, 1173, 1111, 1078, 1034, 968, 901, 857, 833, 805, 766, 715, 693, 666 cm^{-1} ;

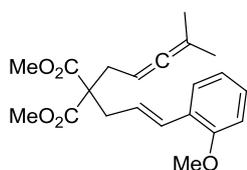
MS (EI): m/z (%): 358 [M^+] (4), 326 (1), 298 (3), 283 (13), 255 (3), 239 (4), 223 (8), 177 (15), 147 (29), 121 (100), 91 (10), 77 (3), 59 (3), 41 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{21}H_{26}NaO_5$ [$M^+ + Na$]: 381.1672, gef.: 381.1676.

(E)-Dimethyl-2-(3-(2-methoxyphenyl)allyl)malonat (234)



Analog zur Darstellung von Verbindung **232** wurden Palladiumacetat (56 mg, 0.25 mmol), Tri-*ortho*-tolylphosphin (76 mg, 0.25 mmol), Triethylamin (1.40 mL, 10.0 mmol), Dimethyl-2-allylmalonat **231** (861 mg, 5.00 mmol) mit 2-Bromanisol (708 μ L, 5.75 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1 \rightarrow 4:1) die Titelverbindung (581 mg, 42%) als eine gelbe Flüssigkeit erhalten. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37 (dd, J = 7.6, 1.9 Hz, 1H), 7.20 (dt, J = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 6.89 (br. t, J = 7.5 Hz, 1H), 6.84 (br. d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.80 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.13 (dt, J = 15.9, 7.2 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.75 (s, 6H), 3.54 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.82 ppm (dt, J = 7.5, 1.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 169.3, 156.4, 128.4, 127.7, 126.7, 126.1, 125.9, 120.6, 110.8, 55.4, 52.5, 51.9, 32.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3003, 2954, 2839, 1732, 1597, 1579, 1489, 1462, 1435, 1337, 1290, 1241, 1199, 1153, 1125, 1110, 1094, 1050, 1026, 974, 906, 868, 810, 753, 728 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 278 [M^+] (82), 247 (9), 218 (77), 187 (19), 171 (5), 159 (100), 147 (92), 131 (20), 121 (33), 115 (28), 103 (6), 91 (46), 77 (11), 59 (7), 39 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{15}H_{18}NaO_5$ [$M^+ + Na$]: 301.1046, gef.: 301.1041.

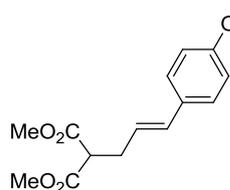
(E)-Dimethyl-2-(3-(2-methoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (238)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (40 mg, 1.7 mmol), (E)-Dimethyl-2-(3-(2-methoxyphenyl)allyl)malonat **234** (418 mg, 1.50 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (341 mg, 1.95 mmol) und Natriumiodid (292 mg, 1.95 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (445 mg, 83%) als eine gelbliche Flüssigkeit. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.36 (dd, J = 7.6, 1.7 Hz, 1H), 7.21-7.17 (m, 1H), 6.89 (dt, J = 7.5, 0.8 Hz, 1H), 6.83 (dd, J = 8.1, 0.8 Hz, 1H), 6.76 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.01 (dt, J = 15.9, 7.6 Hz, 1H), 4.86-4.79 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 3.72 (s, 6H), 2.86 (dd, J = 7.7, 1.3 Hz, 2H), 2.61 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.67 ppm (d, J = 2.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 203.8, 171.2, 156.4, 128.8, 128.3, 126.7, 126.3, 124.5, 120.5, 110.7, 95.1, 82.7, 58.3, 55.3, 52.3, 36.2, 32.8, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3027, 2977, 2951, 2838, 1732, 1598, 1579, 1489, 1462, 1436, 1363, 1289,

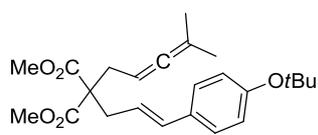
1242, 1200, 1175, 1112, 1079, 1051, 1028, 974, 910, 863, 816, 751, 727, 693 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 358 [M^+] (6), 343 (54), 326 (4), 298 (14), 283 (45), 267 (14), 239 (15), 223 (28), 216 (12), 199 (12), 185 (24), 177 (100), 158 (9), 147 (59), 121 (90), 91 (55), 77 (12), 59 (10), 41 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NaO}_5$ [$M^+ + \text{Na}$]: 381.1672, gef.: 381.1671.

(E)-Dimethyl-2-(3-(4-*tert*-butoxyphenyl)allyl)malonat (235)



Analog zur Darstellung von Verbindung **232** wurden Palladiumacetat (56 mg, 0.25 mmol), Tri-*ortho*-tolylphosphin (76 mg, 0.25 mmol), Triethylamin (1.40 mL, 10.0 mmol), Dimethyl-2-allylmalonat **231** (861 mg, 5.00 mmol) mit 1-Brom-4-*tert*-butoxybenzen (708 μL , 5.75 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) die Titelverbindung (1.47 g, 92%) als eine gelbe Flüssigkeit erhalten. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 15.9 Hz, 1H), 6.03 (dt, J = 15.9, 7.2 Hz, 1H), 3.74 (s, 6H), 3.51 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 2.78 (dt, J = 7.2, 1.0 Hz, 2H), 1.33 ppm (s, 9H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 154.9, 132.4, 132.2, 126.6, 124.1, 124.0, 78.6, 52.5, 51.8, 32.2, 28.8 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3032, 2976, 2954, 1751, 1735, 1603, 1505, 1435, 1413, 1390, 1365, 1342, 1236, 1198, 1157, 1103, 1026, 968, 945, 924, 895, 861, 809, 742, 701, 657 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 320 [M^+] (10), 305 (7), 264 (100), 233 (10), 204 (80), 173 (12), 145 (63), 133 (84), 115 (10), 91 (4), 77 (3), 57 (9), 41 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{NaO}_5$ [$M^+ + \text{Na}$]: 343.1516; gef.: 343.1511.

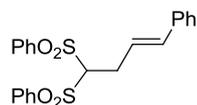
(E)-Dimethyl-2-(3-(4-*tert*-butoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (239)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (53 mg, 2.2 mmol), (*E*)-Dimethyl-2-(3-(4-*tert*-butoxyphenyl)allyl)malonat **235** (641 mg, 2.00 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (458 mg, 2.60 mmol) und Natriumiodid (390 mg, 2.60 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (688 mg, 86%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.20 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.90 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.39 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 5.91 (dt, J = 15.7, 7.6 Hz, 1H), 4.84-4.78 (m, 1H), 3.72 (s, 6H), 2.82 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 2H), 2.59 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.69 (d, J = 2.9 Hz, 6H), 1.33 ppm (s, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.8, 171.2, 154.8, 133.4, 132.4, 126.7, 124.1, 122.6, 95.2, 82.7, 58.2, 52.4, 35.9, 32.8, 28.9, 28.8, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977, 2953, 1779, 1733, 1602, 1505, 1436, 1390, 1365, 1239, 1200, 1160, 1105, 969, 924, 896, 861, 765, 732, 700 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 385 (8),

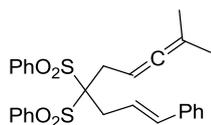
329 (27), 284 (16), 269 (41), 237 (14), 209 (23), 177 (90), 157 (8), 133 (59), 107 (100), 91 (15), 79 (12), 57 (14), 41 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{24}H_{32}NaO_5$ [M^+ + Na]: 423.2142; gef.: 423.2144.

4,4-Bis(phenylsulfonyl)-1-phenylbut-1-en (387)



Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (48 mg, 2.0 mmol), Natriumiodid (300 mg, 2.00 mmol) und Bis(phenylsulfonyl)methan (660 mg, 2.2 mmol) mit Cinnamylbromid (296 μ L, 2.00 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1 \rightarrow 4:1) lieferte die Titelverbindung (783 mg, 98%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.00-7.95 (m, 4H), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.59-7.54 (m, 4H), 7.31-7.20 (m, 5H), 6.31 (d, J = 15.6 Hz, 1H), 6.07 (dd, J = 15.6, 7.1 Hz, 1H), 4.55 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 3.13-3.08 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.0, 136.3, 134.6, 134.1, 129.7, 129.1, 128.5, 127.8, 126.3, 123.4, 83.8, 29.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3030, 2978, 2931, 1581, 1492, 1477, 1325, 1311, 1254, 1192, 1181, 1146, 1076, 1024, 996, 962, 934, 917, 843, 779, 762, 741, 727, 712, 686 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 412 [M^+] (1), 271 (45), 145 (2), 128 (100), 117 (11), 91 (6), 77 (18), 65 (1), 51 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{22}H_{20}NaO_4S_2$ [M^+ + Na]: 435.0695, gef.: 435.0699. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[172]

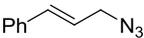
(E)-(8-Methyl-1-phenylnona-1,6,7-trien-4,4-diyl)bis(phenylsulfon) (229)



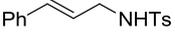
Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (57 mg, 2.4 mmol), 4,4-Bis(phenylsulfonyl)-1-phenylbut-1-en **387** (783 mg, 1.96 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (450 mg, 2.55 mmol) und Natriumiodid (383 mg, 2.55 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 4:1 \rightarrow 1:1) lieferte die Titelverbindung (254 mg, 27%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.10-8.07 (m, 4H), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.58-7.53 (m, 4H), 7.34-7.22 (m, 5H), 6.45 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.25 (dt, J = 15.8, 6.7 Hz, 1H), 5.28-5.21 (m, 1H), 3.25 (dd, J = 6.6, 1.5 Hz, 2H), 3.03 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 1.66 ppm (d, J = 2.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 204.4, 137.0, 136.7, 134.8, 134.5, 131.6, 128.5, 128.5, 127.7, 126.3, 121.5, 96.3, 90.9, 81.6, 32.7, 30.1, 20.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3064, 3024, 2981, 2909, 2853, 1598, 1583, 1496, 1478, 1447, 1406, 1363, 1328, 1309, 1252, 1180, 1142, 1076, 1024, 999, 966, 909, 866, 827, 794, 722, 686 cm^{-1} ; MS (ESI):

$m/z = 515$ [$M^+ + Na$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{28}H_{28}NaO_4S_2$ [$M^+ + Na$]: 515.1321, gef.: 515.1323.

(*E*)-(3-Azidoprop-1-enyl)benzol (**241**)

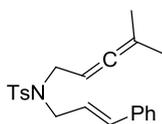
 Zu einer Lösung von Cinnamylbromid **240** (2.22 mL, 15.0 mmol) in Wasser/Aceton (60 mL, 1:3, v/v) wurde Natriumazid (1.95 g, 30.0 mmol) gegeben und das Gemisch für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluß daran wurden Dichlormethan (100 mL) und Wasser (20 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan) lieferte die Titelverbindung (2.38 g, 99%) als eine farblose Flüssigkeit. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.41-7.27$ (m, 5H), 6.65 (d, $J = 15.8$ Hz, 1H), 6.24 (dt, $J = 15.8, 6.6$ Hz, 1H), 3.94 ppm (dd, $J = 6.6, 0.8$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 134.5, 129.8, 128.6, 128.1, 126.6, 122.3, 52.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3281, 3030, 2917, 2101, 1673, 1599, 1494, 1449, 1268, 1071, 1028, 968, 754, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 159 [M^+] (41), 117 (100), 84 (41), 51 (33); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_9H_9N_3$ [M^+]: 159.0796, gef.: 159.0795. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[173]

N-Cinnamyl-4-methylbenzensulfonamid (**242**)

 Zu einer Lösung von (*E*)-(3-Azidoprop-1-enyl)benzen **241** (1.60 g, 10.0 mmol) in THF (25 mL) wurde Tributylphosphin (6.20 mL, 25.0 mmol) langsam zugetropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (3.81 g, 20.0 mmol) hinzugegeben und für 5 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. $NaHCO_3$ -Lsg. (25 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit EtOAc (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1 \rightarrow 4:1 \rightarrow 3:2) lieferte die Titelverbindung (1.22 g, 43%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.78$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.31-7.21 (m, 7H), 6.43 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.01 (dt, $J = 15.8, 6.3$ Hz, 1H), 4.72 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 3.75 (dt, $J = 6.2, 1.3$ Hz, 2H), 2.41 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 143.5, 137.1, 136.1, 133.0, 129.7, 128.5, 127.9, 127.2, 126.4, 124.1, 45.5, 21.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3274, 3029, 2922, 1598, 1494, 1448, 1425, 1323, 1305, 1210, 1184, 1154, 1092, 1072, 1045, 966, 869, 814, 742, 692, 663$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 287 [M^+]

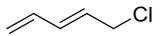
(8), 132 (100), 115 (14), 105 (33), 91 (21), 77 (8), 65 (7), 51 (3), 39 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{16}H_{17}NNaO_2S$ [$M^+ + Na$]: 310.0872, gef.: 310.0868. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[174]

***N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(4-methylpenta-2,3-dienyl)benzensulfonamid (106)**

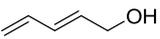


Zu einer Lösung von Triphenylphosphin (787 mg, 3.00 mmol) in THF (10 mL) wurde Di-*iso*-propyl-azodicarboxylat (DIAD, 580 μ L, 3.00 mmol) bei 0 °C langsam zugetropft. Anschließend wurden nacheinander *N*-Cinnamyl-4-methylbenzensulfonamid **242** (575 mg, 2.00 mmol) und 4-Methylpenta-2,3-dien-1-ol **223** (226 mg, 2.30 mmol) zugegeben und die entstandene Reaktionslösung für 1 h bei 0 °C und für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel adsorbiert. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1 \rightarrow 4:1) lieferte die Titelverbindung (559 mg, 76%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.35-7.24 (m, 7H), 6.47 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.01 (dt, J = 15.8, 6.7 Hz, 1H), 4.82-4.75 (m, 1H), 4.05 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 3.86 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 2.44 (s, 3H), 1.70 ppm (d, J = 2.9 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 203.3, 143.1, 137.7, 136.3, 133.8, 129.6, 128.5, 127.8, 127.1, 126.3, 123.8, 96.6, 84.2, 48.3, 46.5, 21.4, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3028, 2981, 2910, 2856, 1598, 1494, 1448, 1406, 1340, 1304, 1154, 1118, 1093, 1071, 1018, 990, 966, 931, 902, 844, 813, 751, 721, 692 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 367 [M^+] (2), 286 (13), 212 (3), 184 (17), 169 (6), 117 (100), 91 (26), 82 (7), 65 (6), 41 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{22}H_{25}NNaO_2S$ [$M^+ + Na$]: 390.1498, gef.: 390.1501.

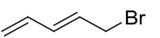
(*E*)-5-Chlorpenta-1,3-dien (261)

 1,4-Pentandien-3-ol **260** (2.91 mL, 30.0 mmol) wurde auf 0 °C abgekühlt und mit konz. Salzsäure (7.5 mL) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h stark gerührt und im Anschluss mit Pentan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (10 mL) und ges. $NaHCO_3$ -Lsg. (25 mL) gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und filtriert. Die Titelverbindung (2.44 g, 79%, E/Z = 94/6) wurde nach Destillation (145 mbar, 63-64 °C) als eine farblose Flüssigkeit erhalten. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.39-6.26 (m, 2H), 5.85-5.78 (m, 1H), 5.30-5.26 (m, 1H), 5.19-5.16 (m, 1H), 4.11 ppm (d, J = 7.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 135.5, 134.8, 128.7, 119.2, 44.8 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[114]

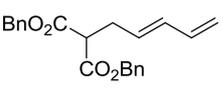
(E)-Penta-2,4-dien-1-ol (263)

 Zu einer Suspension von LiAlH₄ (2.31 g, 60.0 mmol) in Et₂O (100 mL) bei 0 °C wurde tropfenweise 2,4-Pentadiensäure **262** (2.94 g, 30.0 mmol) als Lösung in Et₂O (100 mL) zugegeben. Es wurde für 1 h bei 0 °C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und mit dest. Wasser (10 mL) versetzt. Nach Trocknung über MgSO₄ und Filtration wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und die Titelverbindung (2.48 g, 98%) als eine farblose Flüssigkeit erhalten. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 6.38-6.20 (m, 2H), 5.88 (dt, *J* = 15.2, 5.7 Hz, 1H), 5.19 (dd, *J* = 17.0, 1.7 Hz, 1H), 5.07 (dd, *J* = 10.1, 1.7 Hz, 1H), 4.16 ppm (d, *J* = 5.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 136.3, 132.7, 131.6, 117.3, 62.9 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[115]

(E)-5-Brompenta-1,3-dien (264)

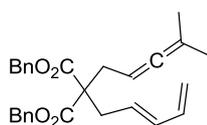
 (*E*)-Penta-2,4-dien-1-ol **263** (1.20 g, 14.3 mmol) wurde in Et₂O (30 mL) gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurde Phosphortribromid (1.34 mL, 14.3 mmol) zugegeben und die entstandene Reaktionslösung für 45 min gerührt. Die Reaktion wurde durch vorsichtige Zugabe von ges. NaHCO₃-Lsg. (25 mL) beendet und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O (3 x 25 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde die Titelverbindung (1.95 g, 93%) als eine gelbe Flüssigkeit erhalten. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 6.39-6.23 (m, 2H), 5.83 (dt, *J* = 13.9, 7.9 Hz, 1H), 5.26 (d, *J* = 16.2 Hz, 1H), 5.15 (d, *J* = 10.2, 1H), 4.01 ppm (d, *J* = 7.9 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 135.5, 135.2, 129.1, 119.4, 32.8 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[116]

(E)-Dibenzyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (267)

 Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) und Dibenzylmalonat **265** (2.70 mL, 11.0 mmol) mit (*E*)-5-Chlorpenta-1,3-dien **261** (1.03 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1 → 9:1) lieferte die Titelverbindung (2.21 g, 65%) als eine farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.27 (m, 10H), 6.24 (dt, *J* = 16.8, 10.3 Hz, 1H), 6.14-6.04 (m, 1H), 5.61 (dt, *J* = 15.0, 7.2 Hz, 1H), 5.15 (s, 4H), 5.14-5.01 (m, 2H), 3.54 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 2.72 ppm (dt, *J* = 7.5, 1.0 Hz, 2H); ¹³C NMR

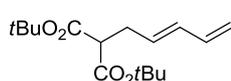
(75 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.5, 136.4, 135.2, 133.9, 129.2, 128.5, 128.3, 128.2, 116.6, 67.1, 51.8, 31.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3066, 3035, 2956, 1730, 1498, 1455, 1377, 1337, 1261, 1218, 1189, 1141, 1081, 1004, 953, 906, 825, 749, 696$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 350 [M^+] (1), 91 (100), 79 (2), 65 (5), 41 (1); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 373.1410, gef.: 373.1413.

(E)-Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (269)



Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (45 mg, 1.9 mmol), (*E*)-Dibenzyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **267** (603 mg, 1.72 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (392 mg, 2.23 mmol) und Natriumiodid (334 mg, 2.23 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 99:1 \rightarrow 19:1) lieferte die Titelverbindung (601 mg, 81%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{--}7.28$ (m, 5H), 7.26–7.23 (m, 5H), 6.21 (dt, $J = 16.9, 10.3$ Hz, 1H), 6.01 (dd, $J = 15.1, 10.5$ Hz, 1H), 5.45 (dt, $J = 15.1, 7.6$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 5.07 (d, $J = 12.4$ Hz, 2H), 5.05 (d, $J = 16.9$ Hz, 1H), 4.99 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 4.78–4.71 (m, 1H), 2.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 2.60 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 1.63 ppm (d, $J = 2.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.9, 170.4, 136.6, 135.4, 135.1, 128.5, 128.2, 128.1, 127.8, 116.3, 95.2, 82.5, 66.9, 58.1, 35.3, 32.7, 20.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3066, 3034, 2935, 1729, 1498, 1455, 1374, 1270, 1237, 1168, 1078, 1028, 1004, 972, 906, 823, 733, 695, 663$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 339 (1), 295 (2), 135 (1), 91 (100), 67 (4), 53 (1), 41 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 453.2036, gef.: 453.2041. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[78b]

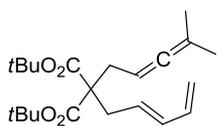
(E)-Di-tert-butyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (268)



Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) und Di-tert-butylmalonat **266** (2.47 mL, 11.0 mmol) mit (*E*)-5-Chlorpenta-1,3-dien **261** (1.03 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (2.09 g, 74%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.27$ (dt, $J = 16.9, 10.3$ Hz, 1H), 6.10 (dd, $J = 15.2, 10.4$ Hz, 1H), 5.64 (dt, $J = 14.9, 7.3$ Hz, 1H), 5.10 (d, $J = 16.9$ Hz, 1H), 4.99 (d, $J = 10.1$ Hz, 1H), 3.20 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.57 (dt, $J = 7.4, 0.8$ Hz, 2H), 1.44 ppm (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 168.2, 136.7, 133.4, 130.2, 116.0, 81.5, 53.6, 31.7, 27.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2978, 2934, 1727, 1604, 1479, 1457, 1393, 1368, 1343, 1255, 1136,$

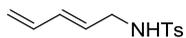
1003, 953, 901, 848, 745 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 282 [M^+] (1), 226 (8), 209 (5), 191 (2), 170 (67), 153 (8), 135 (5), 124 (68), 79 (23), 57 (100), 41 (19); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 305.1723, gef.: 305.1720.

(E)-Di-tert-butyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat (270)



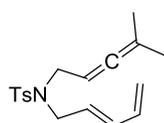
Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (43 mg, 1.8 mmol), (E)-Di-tert-butyl-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **268** (458 g, 1.62 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (372 mg, 2.11 mmol) und Natriumiodid (316 mg, 2.11 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 98:2) lieferte die Titelverbindung (490 mg, 83%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 6.28 (dt, J = 16.7, 10.3 Hz, 1H), 6.09 (dd, J = 15.0, 10.5 Hz, 1H), 5.52 (dt, J = 15.1, 7.6 Hz, 1H), 5.08 (d, J = 16.9, 1H), 4.98 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 4.76-4.69 (m, 1H), 2.63 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 2.47 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 1.67 (d, J = 2.8 Hz, 6H), 1.44 ppm (s, 18H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.8, 170.0, 136.8, 134.7, 128.7, 115.8, 94.7, 82.9, 81.2, 58.3, 35.1, 32.6, 27.9, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977, 2931, 1727, 1476, 1456, 1393, 1368, 1290, 1251, 1211, 1163, 1145, 971, 847, 736 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 362 [M^+] (1), 250 (59), 233 (20), 215 (27), 204 (13), 189 (16), 165 (25), 143 (17), 119 (11), 98 (36), 91 (12), 82 (70), 67 (33), 57 (100), 41 (38), 29 (19); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 385.2349, gef.: 385.2344.

(E)-4-Methyl-N-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid (271)

 Eine Suspension von Kaliumcarbonat (2.36 g, 17.1 mmol) und Tosylamin (3.24 g, 18.9 mmol) in Aceton (25 mL) wurde mit (E)-5-Chlorpenta-1,3-dien **261** (1.76 g, 17.1 mmol) versetzt und für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NaCl-Lsg. (50 mL) beendet und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1 \rightarrow 4:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (1.56 g, 38%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.74 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.19 (dt, J = 16.8, 10.2 Hz, 1H), 6.07 (dd, J = 15.1, 10.5 Hz, 1H), 5.51 (dt, J = 15.2, 6.3 Hz, 1H), 5.11 (d, J = 16.3 Hz, 1H), 5.04 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 5.00 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 3.59 (dt, J = 6.3, 0.8 Hz, 2H), 2.40 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.3, 136.9, 135.6, 133.5, 129.6, 127.9, 127.1, 117.9, 44.8, 21.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3274, 3040, 2925, 2865, 1599, 1495, 1416, 1320, 1305, 1289, 1185, 1152, 1091, 1041, 1003, 979, 953,

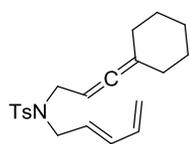
906, 840, 812, 706, 661 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 237 [M^+] (13), 172 (8), 155 (11), 139 (5), 107 (2), 91 (56), 82 (100), 65 (23), 55 (17), 39 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+]: 237.0824, gef.: 237.0824. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[175]

(E)-4-Methyl-N-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-N-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid (103)



Analog zur Darstellung von Verbindung **106** wurden Triphenylphosphin (787 mg, 3.00 mmol), Di-*iso*-propyl-azodicarboxylat (DIAD, 580 μL , 3.00 mmol) und 4-Methylpenta-2,3-dien-1-ol **223** (226 mg, 2.40 mmol) mit (*E*)-4-Methyl-*N*-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid **271** (475 mg, 2.00 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) die Titelverbindung (438 mg, 69%) als ein weißer Feststoff erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.25 (dt, J = 16.9, 10.3 Hz, 1H), 6.09 (dd, J = 15.1, 10.4 Hz, 1H), 5.50 (dt, J = 14.8, 6.8 Hz, 1H), 5.14 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 5.07 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 4.75-4.68 (m, 1H), 3.88 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 3.77 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.64 ppm (d, J = 2.8 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.3, 143.1, 137.7, 135.9, 134.6, 129.6, 128.0, 127.2, 117.7, 96.7, 84.3, 48.0, 46.6, 21.5, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2983, 2922, 2854, 1597, 1493, 1438, 1408, 1342, 1334, 1304, 1289, 1265, 1213, 1183, 1155, 1129, 1090, 1052, 1013, 998, 973, 957, 936, 903, 817, 802, 793, 748, 720, 702, 659 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 317 [M^+] (2), 250 (29), 236 (29), 184 (14), 91 (23), 67 (100), 41 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NNaO}_2\text{S}$ [M^+ + Na]: 340.1342, gef.: 340.1344. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[78a]

(E)-N-(3-Cyclohexylydenallyl)-4-methyl-N-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid (273)



Analog zur Darstellung von Verbindung **106** wurden Triphenylphosphin (787 mg, 3.00 mmol), Di-*iso*-propyl-azodicarboxylat (DIAD, 580 μL , 3.00 mmol) und 3-Cyclohexylydenprop-2-en-1-ol **272** (332 mg, 2.40 mmol) mit (*E*)-4-Methyl-*N*-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid **271** (475 mg, 2.00 mmol) umgesetzt und nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) die Titelverbindung (439 mg, 61%) als ein weißer Feststoff erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.70 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 6.25 (dt, J = 16.9, 10.3 Hz, 1H), 6.09 (dd, J = 15.1, 10.5 Hz, 1H), 5.49 (dt, J = 14.9, 6.9 Hz, 1H), 5.14 (d, J = 16.6 Hz, 1H), 5.07 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 7.74-4.68 (m, 1H), 3.89 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 3.78 (d, J = 6.9 Hz, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.08-

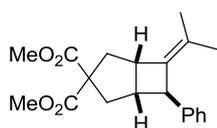
2.03 (m, 4H), 1.59-1.46 ppm (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 200.1, 143.1, 137.8, 136.0, 134.7, 129.6, 127.9, 127.2, 117.7, 103.8, 84.0, 47.8, 46.8, 31.3, 27.2, 25.9, 21.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2926, 2853, 1598, 1494, 1446, 1341, 1304, 1289, 1156, 1091, 1016, 969, 907, 813, 729, 657$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 357 [M^+] (2), 250 (26), 202 (7), 184 (12), 155 (19), 139 (3), 122 (33), 107 (5), 91 (22), 79 (8), 67 (100), 41 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 380.1655, gef.: 380.1651. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[78a]

5.8 Cycloadditionsprodukte

AAV8: Enantioselektive, Gold(I)-katalysierte [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition

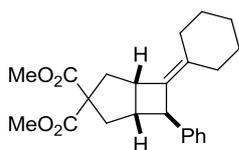
Eine Lösung des chiralen Gold(I)-Komplexes **213** (3.3 mg, 2.8 μmol , 5.5 mol%) und Silber-tetrafluoroborat (0.50 mg, 2.5 μmol , 5.0 mol%) in CH_2Cl_2 (1 mL) wurde für 10 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mittels einer Kanüle, die mit einem PTFE Filter (Perfect-Flow[®], 0.45 μm Porengröße, \varnothing 13 mm) versehen war, zu einer Lösung des Enallens (0.05 mmol) in CH_2Cl_2 gegeben. Die resultierende farblose Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz (DC, GC- oder HPLC-Kontrolle) gerührt und dann ohne weitere Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt.

Dimethyl-6-phenyl-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (**68**)

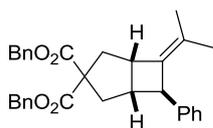


Die Umsetzung von Dimethyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-malonat **67** (16.4 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (14.9 mg, 91%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.30\text{--}7.25$ (m, 2H), $7.20\text{--}7.13$ (m, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.70–3.67 (m, 1H), 3.62–3.55 (m, 1H), 2.77 (dd, $J = 13.8, 1.7$ Hz, 1H), 2.70 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 2.63–2.57 (m, 1H), 2.35 (dd, $J = 13.3, 7.7$ Hz, 1H), 2.23 (dd, $J = 13.7, 8.8$ Hz, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.29 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.7, 171.9, 144.9, 134.0, 129.1, 128.3, 126.9, 125.7, 62.6, 52.7, 52.3, 51.8, 44.6, 44.4, 40.1, 38.9, 18.8, 18.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2951, 2909, 1731, 1601, 1494, 1433, 1370, 1331, 1248, 1204, 1173, 1158, 1094, 1063, 1027, 1002, 967, 922, 869, 795, 756, 718, 699$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 [M^+] (94), 313 (37), 296 (24), 268 (100), 253 (58), 236 (10), 225 (20), 209 (39), 193 (35), 177 (14), 169 (79), 145 (95), 129 (99), 117 (45), 91 (43), 77 (13), 65 (11), 59 (21), 41 (14); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 351.1567, gef.: 351.1569. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_R = 4.79$ min und 5.57 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[59]

Dimethyl-6-cyclohexyliden-7-phenylbicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (245)

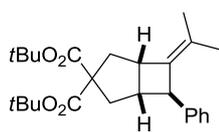
Die Umsetzung von Dimethyl-2-cinnamyl-2-(3-cyclohexylidenallyl)-malonat **230** (18.4 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (17.1 mg, 93%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29\text{--}7.25$ (m, 2H), 7.20–7.14 (m, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.63–3.55 (m, 1H), 2.77 (dd, $J = 14.0, 2.0$ Hz, 1H), 2.63 (dd, $J = 13.6, 1.1$ Hz, 1H), 2.60–2.55 (m, 1H), 2.39 (dd, $J = 13.4, 8.2$ Hz, 1H), 2.22 (dd, $J = 13.6, 8.6$ Hz, 1H), 2.11–1.96 (m, 2H), 1.69–1.20 ppm (m, 9H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.9, 172.1, 145.3, 136.6, 130.9, 128.3, 126.9, 125.7, 62.7, 52.8, 52.5, 51.3, 45.1, 43.9, 40.2, 39.6, 29.4, 29.2, 27.3, 27.0, 26.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3025, 2925, 2852, 1731, 1600, 1493, 1448, 1433, 1330, 1257, 1244, 1199, 1170, 1097, 1069, 1058, 1029, 1003, 961, 921, 894, 852, 819, 793, 739, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 368 [M^+] (88), 325 (14), 308 (100), 277 (31), 249 (36), 217 (90), 209 (65), 183 (40), 167 (35), 145 (54), 117 (23), 91 (31); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 391.1878, gef.: 391.1880. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , O 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 208 nm): $t_{\text{R}} = 5.56$ min und 6.28 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[59]

Dibenzyl-6-phenyl-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (243)

Die Umsetzung von Dibenzyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-malonat **227** (24.0 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (23.5 mg, 98%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.28\text{--}7.20$ (m, 12H), 7.12–7.09 (m, 3H), 5.13 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 12.5$ Hz, 1H), 5.05 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 4.94 (d, $J = 12.4$ Hz, 1H), 3.65 (br. s, 1H), 3.53 (br. s, 1H), 2.75 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H), 2.68 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 2.58–2.53 (m, 1H), 2.35 (dd, $J = 13.3, 7.8$ Hz, 1H), 2.22 (dd, $J = 13.7, 8.6$ Hz, 1H), 1.47 (s, 3H), 1.21 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.0, 171.3, 144.9, 135.5, 134.1, 129.0, 128.5, 128.5, 128.3, 128.2, 127.8, 127.0, 125.7, 67.2, 67.1, 63.0, 51.8, 44.7, 44.4, 40.1, 39.0, 18.8, 18.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 3030, 2926, 2853, 1728, 1601, 1494, 1453, 1370, 1330, 1229, 1202, 1173, 1151, 1116, 1095, 1059, 1028, 1000, 972, 908, 883, 842, 790, 734, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 480 (3) [M^+], 389 (42), 343 (5), 253 (6), 167 (5), 129 (15), 91 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 503.2192, gef.: 503.2190. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt

(250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \O 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 6.24$ min und 6.86 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[59]

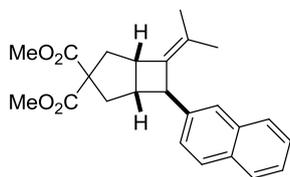
Di-*tert*-butyl-6-phenyl-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (244)



Die Umsetzung von Di-*tert*-butyl-2-cinnamyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **228** (20.6 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (19.3 mg, 94%) als einen farblosen Feststoff. ^1H NMR

(400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.29\text{--}7.25$ (m, 2H), 7.19–7.13 (m, 3H), 3.77 (br. s, 1H), 3.54 (br. s, 1H), 2.62 (dd, $J = 13.5, 2.0$ Hz, 1H), 2.58–2.53 (m, 1H), 2.50 (dd, $J = 13.9, 2.0$ Hz, 1H), 2.35 (dd, $J = 13.3, 8.2$ Hz, 1H), 2.11 (dd, $J = 13.8, 8.7$ Hz, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.46 (s, 9H), 1.44 (s, 9H), 1.23 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 171.6, 170.8, 145.3, 135.2, 128.3, 127.8, 127.1, 125.6, 81.2, 80.7, 64.6, 51.8, 45.1, 44.2, 39.9, 38.6, 27.8, 18.8, 18.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058, 3027, 3004, 2954, 2979, 2954, 2934, 2906, 1741, 1721, 1601, 1493, 1477, 1452, 1392, 1364, 1330, 1296, 1284, 1270, 1257, 1218, 1167, 1142, 1115, 1098, 1074, 1064, 1051, 1036, 1022, 998, 971, 939, 911, 900, 883, 852, 807, 785, 761, 739, 721, 698$ cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 412 [M^+] (4), 356 (29), 300 (100), 285 (28), 255 (35), 239 (11), 209 (16), 184 (28), 169 (17), 155 (10), 129 (27), 117 (28), 91 (16), 57 (51), 41 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{NaO}_4$ [$M^+ + \text{Na}$]: 435.2506, gef.: 435.250. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak AD-RH, \O 4.6 mm, Acetonitril:Wasser = 55:45, 1.0 mL/min, 11.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 6.24$ min und 6.86 min.

Dimethyl-6-(naphthalin-2-yl)-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (247)

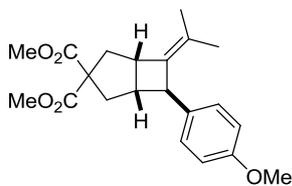


Die Umsetzung von (*E*)-Dimethyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(3-(naphthalin-2-yl)allyl)malonat **236** (18.9 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (16.5 mg, 87%) als einen farblosen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80\text{--}7.76$ (m, 3H), 7.58

(s, 1H), 7.46–7.38 (m, 2H), 7.34 (dd, $J = 8.5, 1.7$ Hz, 1H), 3.85 (br. s, 1H), 3.73 (s, 6H), 3.66 (br. s, 1H), 2.82 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 2.74 (d, $J = 13.3$ Hz, 1H), 2.70–2.64 (m, 1H), 2.37 (dd, $J = 13.4, 7.6$ Hz, 1H), 2.25 (dd, $J = 13.7, 8.8$ Hz, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.31 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 172.8, 172.0, 142.3, 133.9, 133.6, 132.1, 129.5, 128.2, 127.6, 127.5, 126.0, 125.8, 125.1, 124.8, 62.6, 52.8, 52.4, 52.0, 44.5, 40.2, 39.0, 18.9,$

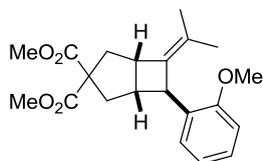
18.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3053, 3008, 2958, 2917, 2851, 1753, 1730, 1630, 1596, 1507, 1431, 1369, 1328, 1309, 1287, 1273, 1243, 1230, 1195, 1177, 1154, 1138, 1121, 1088, 1068, 1056, 1027, 1006, 951, 930, 893, 879, 862, 846, 818, 798, 777, 758, 741, 709, 685, 654 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 378 [M^+] (100), 363 (29), 346 (8), 318 (37), 303 (37), 275 (27), 259 (24), 243 (26), 234 (12), 219 (68), 194 (31), 179 (60), 167 (22), 145 (32), 113 (5), 91 (2), 59 (7), HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 401.1723, gef.: 401.1727. Enantiomerenüberschuss: 98%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 5.24 min und 5.88 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.

Dimethyl-6-(4-methoxyphenyl)-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (248)



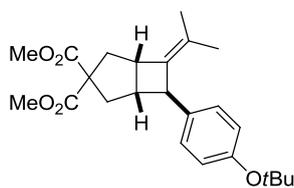
Die Umsetzung von (*E*)-Dimethyl-2-(3-(4-methoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **237** (17.9 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (16.8 mg, 94%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.10 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 6.82 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 3.78 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.63 (br. s, 1H), 3.57 (br. s, 1H), 2.74 (dd, J = 13.8, 1.6 Hz, 1H), 2.69 (dd, J = 13.6, 1.4 Hz, 1H), 2.58-2.52 (m, 1H), 2.33 (dd, J = 13.4, 7.5 Hz, 1H), 2.21 (dd, J = 13.6, 8.8 Hz, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.29 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.8, 172.0, 157.7, 137.2, 134.5, 128.9, 128.2, 127.9, 113.8, 62.6, 55.2, 52.8, 52.4, 51.0, 44.8, 44.3, 40.1, 39.0, 29.7, 18.9, 18.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2951, 2910, 2851, 1730, 1609, 1582, 1509, 1433, 1370, 1332, 1299, 1242, 1204, 1174, 1158, 1108, 1092, 1064, 1035, 1002, 983, 917, 822, 807, 754, 686 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 358 [M^+] (86), 343 (26), 327 (4), 298 (29), 283 (24), 267 (7), 255 (37), 239 (16), 223 (23), 199 (98), 174 (28), 159 (55), 145 (100), 121 (49), 113 (25), 91 (24), 77 (13), 59 (23), 41 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NaO}_5$ [M^+ + Na]: 381.1672, gef.: 381.1667. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak AS-RH, Ø 4.6 mm, Acetonitril:Wasser = 50:50, 0.5 mL/min, 4.2 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 24.52 min und 26.36 min.

Dimethyl-6-(2-methoxyphenyl)-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (249)



Die Umsetzung von (*E*)-Dimethyl-2-(3-(2-methoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **238** (36.0 mg, 100 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (31.9 mg, 89%) als eine farblose Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.16 (dt, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.10 (dd, J = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 6.90-6.81 (m, 2H), 3.92 (br. s, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.51-3.42 (m, 1H), 2.85 (dd, J = 13.7, 1.8 Hz, 1H), 2.70 (dd, J = 13.5, 1.3 Hz, 1H), 2.48-2.40 (m, 1H), 2.32 (dd, J = 13.4, 7.8 Hz, 1H), 2.23 (dd, J = 13.7, 8.9 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.35 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 173.0, 172.0, 157.0, 132.9, 132.2, 129.1, 126.8, 126.6, 120.0, 110.0, 62.7, 55.3, 52.7, 52.3, 45.9, 44.1, 43.6, 40.2, 38.9, 19.3, 18.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2952, 2908, 2839, 1732, 1598, 1585, 1488, 1456, 1435, 1370, 1326, 1281, 1239, 1205, 1176, 1158, 1116, 1090, 1065, 1051, 1029, 1004, 970, 934, 919, 870, 794, 753, 725, 698, 655 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 358 [M^+] (97), 343 (46), 326 (17), 311 (5), 298 (71), 283 (51), 267 (33), 255 (47), 239 (27), 223 (33), 214 (20), 199 (100), 173 (19), 159 (69), 145 (95), 131 (22), 121 (46), 91 (42), 77(10), 59 (12), 41 (9); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NaO}_5$ [M^+ + Na]: 381.1672, gef.: 381.1668. Enantiomerenüberschuss: 97%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μ m, \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 4.78 min und 5.10 min.

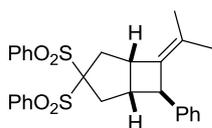
Dimethyl-6-(4-*tert*-butoxyphenyl)-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan-3,3-dicarboxylat (250)



Die Umsetzung von (*E*)-Dimethyl-2-(3-(4-*tert*-butoxyphenyl)allyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **239** (20 mg, 50.0 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (17.2 mg, 86%) als einen farblosen Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 3.63 (br. s, 1H), 3.59-3.52 (m, 1H), 2.76-2.65 (m, 2H), 2.62-2.54 (m, 1H), 2.33 (dd, J = 13.4, 7.6 Hz, 1H), 2.22 (dd, J = 13.6, 8.7 Hz, 1H), 1.58 (s, 3H), 1.32 (s, 9H), 1.28 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 172.8, 172.0, 153.1, 139.8, 134.4, 128.9, 127.5, 127.3, 124.0, 78.1, 62.6, 52.8, 52.4, 51.2, 44.6, 44.3, 40.2, 39.0, 28.8, 18.9, 18.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2975, 2952, 2912, 2857, 1733, 1605, 1504, 1434, 1390, 1365, 1334, 1250, 1236, 1205, 1162, 1092, 1065, 1015, 923, 897, 861, 835, 794, 755, 693, 660 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 400 [M^+] (15), 344 (55), 329 (17), 313 (5), 284 (54),

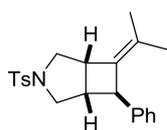
269 (21), 241 (21), 209 (13), 185 (50), 160 (13), 145 (100), 133 (18), 107 (13), 91 (7), 77 (3), 57 (9), 41 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{24}H_{32}NaO_5 [M^+ + Na]$: 423.2142, gef.: 423.2143. Enantiomerenüberschuss: 98%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak AS-RH, \varnothing 4.6 mm, Methanol:Wasser = 90:10, 1.0 mL/min, 11.8 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 18.75 min und 19.59 min.

6-Phenyl-3,3-bis(phenylsulfonyl)-7-(propan-2-yliden)bicyclo[3.2.0]heptan (246)



Die Umsetzung von (*E*)-(8-Methyl-1-phenylnona-1,6,7-trien-4,4-diyl)bis(phenylsulfon) **229** (28.9 mg, 50.0 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (17.3 mg, 60%) als einen farblosen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.10-8.06 (m, 2H), 8.05-8.00 (m, 2H), 7.75-7.69 (m, 2H), 7.65-7.55 (m, 4H), 7.32-7.27 (m, 2H), 7.22-7.15 (m, 3H), 3.68 (s, 1H), 3.67-3.59 (m, 1H), 2.91-2.75 (m, 5H), 1.58 (s, 3H), 1.28 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 143.6, 137.5, 135.9, 134.6, 134.4, 134.2, 131.1, 130.9, 128.7, 128.6, 128.5, 127.3, 126.2, 98.6, 53.5, 45.7, 45.1, 38.8, 37.8, 19.0, 18.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3026, 2970, 2913, 1733, 1601, 1584, 1494, 1478, 1447, 1371, 1327, 1309, 1245, 1180, 1143, 1078, 1049, 1026, 999, 907, 846, 787, 752, 726, 685 cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 492 [M^+] (33), 350 (100), 307 (3), 225 (15), 209 (89), 193 (40), 169 (77), 129 (35), 91 (18), 65 (3), 41 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{28}H_{28}NaO_4S_2 [M^+ + Na]$: 515.1321, gef.: 515.1322. Enantiomerenüberschuss: 81%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μ m, \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 92.5:7.5 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 17.53 min und 18.29 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[59]

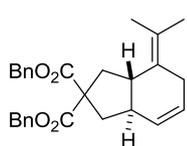
(1*S*,5*S*,6*R*)-6-Phenyl-7-(propan-2-yliden)-3-tosyl-3-azabicyclo[3.2.0]heptan (107)



Die Umsetzung von *N*-Cinnamyl-4-methyl-*N*-(4-methylpenta-2,3-dienyl)benzoesulfonamid **106** (18.4 mg, 50.0 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (9.6 mg, 52%) als einen weißen Feststoff. Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Cycloadduktes in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.72 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.30-7.28 (m, 2H), 7.20-7.15 (m, 3H), 3.81 (br. s, 1H), 3.67 (dd, J = 10.0, 2.0 Hz, 2H), 3.44 (br. s, 1H), 2.70-2.63 (m, 2H), 2.59-2.54 (m, 1H), 2.44 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.27 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$):

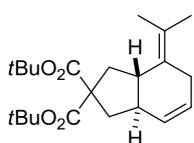
δ = 143.7, 143.5, 132.3, 131.8, 129.5, 128.5, 128.1, 127.1, 126.1, 53.8, 53.0, 51.8, 43.7, 42.8, 21.5, 18.9, 18.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3025, 2977, 2964, 2917, 2886, 2865, 1729, 1596, 1494, 1469, 1450, 1398, 1368, 1335, 1320, 1303, 1291, 1247, 1216, 1185, 1157, 1120, 1087, 1051, 1021, 1003, 970, 915, 860, 839, 818, 807, 756, 717, 706, 698, 663 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 367 (32) [M^+], 212 (100), 195 (7), 183 (22), 169 (26), 129 (16), 91 (45), 68 (14), 42 (24); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+]: 367.1606, gef.: 367.1606. Enantiomerenüberschuss: 95%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 11.94 min und 15.84 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[59]

Dibenzyl-7-(propan-2-yliden)-3,3a,7,7a-tetrahydro-1H-inden-2,2(6H)-dicarboxylat (274)



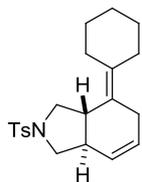
Die Umsetzung von (*E*)-Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **269** (30.5 mg, 71.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (29.0 mg, 95%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.36-7.30 (m, 6H), 7.30-7.25 (m, 4H), 5.87 (d, J = 9.8 Hz, 1H), 5.78-5.71 (m, 1H), 5.15-5.13 (m, 4H), 3.08-3.00 (m, 1H), 2.93-2.61 (m, 3H), 2.31-2.78 (m, 3H), 1.83-1.74 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.67 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 172.4, 135.6, 135.5, 129.1, 128.5, 128.2, 128.0, 127.9, 123.9, 67.1, 67.1, 58.6, 48.1, 44.2, 39.6, 37.3, 31.5, 21.9, 21.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3091, 3065, 3033, 2925, 2860, 1729, 1498, 1455, 1374, 1285, 1239, 1182, 1163, 1126, 1101, 1081, 1041, 1029, 1003, 952, 907, 835, 807, 736, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 430 [M^+] (1), 293 (8), 247 (6), 202 (6), 161 (5), 133 (10), 91 (100), 65 (3), 41 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 453.2036, gef.: 453.2040. Enantiomerenüberschuss: 85%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 98:2, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 208 nm): t_{R} = 8.25 min und 8.78 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^{[78b][59]}

Di-*tert*-butyl-7-(propan-2-yliden)-3,3a,7,7a-tetrahydro-1*H*-inden-2,2(6*H*)-dicarboxylat (275)



Die Umsetzung von (*E*)-Di-*tert*-butyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-(penta-2,4-dienyl)malonat **270** (36.3 mg, 100 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (35.1 mg, 97%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.85 (d, J = 10.0 Hz, 1H), 5.75-5.67 (m, 1H), 2.89-2.74 (m, 3H), 2.56-2.47 (m, 1H), 2.19-2.01 (m, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.66-1.61 (m, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.44 ppm (s, 18H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 172.0, 129.6, 128.3, 127.7, 123.7, 80.9, 80.8, 59.7, 48.0, 44.1, 39.3, 37.1, 31.4, 27.9, 21.9, 21.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977, 2932, 2862, 1723, 1477, 1456, 1392, 1367, 1338, 1289, 1272, 1257, 1170, 1142, 1104, 1086, 1035, 1010, 990, 906, 886, 848, 812, 756, 737, 678, 658 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 362 [M^+] (1), 306 (9), 289 (9), 250 (100), 233 (24), 203 (71), 189 (24), 157 (24), 134 (72), 117 (33), 105 (11), 91 (11), 67 (4), 57 (71), 41 (20); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 385.2349, gef.: 385.2346. Enantiomerenüberschuss: 77%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm CelluCoat RP, \varnothing 4.6 mm, Methanol:Wasser = 75:25, 1.0 mL/min, 21.9 MPa, 298 K, UV, 210 nm): t_R = 21.49 min und 23.60 min.

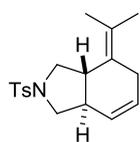
(3a*S*,7a*R*)-4-Cyclohexyliden-2-tosyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-isoindol (276)



Die Umsetzung von (*E*)-*N*-(3-Cyclohexylidenallyl)-4-methyl-*N*-(penta-2,4-dienyl)-benzensulfonamid **273** (17.9 mg, 50.0 μ mol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (15.7 mg, 88%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 5.75 (br. s, 2H), 3.97 (dd, J = 9.2, 6.0 Hz, 1H), 3.62 (dd, J = 9.0, 7.2 Hz, 1H), 3.28 (dd, J = 10.7, 9.4 Hz, 1H), 2.92-2.80 (m, 3H), 2.42 (s, 3H), 2.28-1.97 (m, 6H), 1.57-1.43 ppm (m, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.2, 134.7, 134.4, 129.7, 129.1, 127.3, 125.7, 121.6, 52.4, 50.3, 46.5, 43.0, 32.0, 31.0, 30.3, 28.5, 27.8, 26.7, 21.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3030, 2923, 2851, 1597, 1494, 1446, 1342, 1304, 1289, 1162, 1130, 1109, 1090, 1062, 1034, 1015, 850, 815, 775, 722, 679, 661 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 357 [M^+] (6), 202 (55), 173 (11), 155 (18), 105 (18), 91 (100), 79 (11), 65 (14), 42 (61); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+]: 357.1763, gef.: 357.1765. Enantiomerenüberschuss: 90%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, \varnothing 4.6 mm, *n*-Heptan:Ethanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 17.59 min und

18.91 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[78a]

(3a*S*,7a*R*)-4-(Propan-2-yliden)-2-tosyl-2,3,3a,4,5,7a-hexahydro-1*H*-isoindol (104)



Die Umsetzung von (*E*)-4-Methyl-*N*-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-*N*-(penta-2,4-dienyl)benzensulfonamid **103** (15.9 mg, 50.0 μmol) gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (14.3 mg, 90%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.31 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 5.75 (s, 2H), 3.96 (dd, J = 9.5, 6.3 Hz, 1H), 3.63 (dd, J = 9.1, 7.3 Hz, 1H), 3.34 (dd, J = 11.1, 9.6 Hz, 1H), 2.87 (dd, J = 11.3, 9.3 Hz, 1H), 2.86-2.67 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 2.28-2.10 (m, 2H), 1.65 (s, 3H), 1.61 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.2, 134.7, 129.7, 129.0, 127.3, 125.7, 125.1, 125.1, 52.1, 50.4, 46.8, 42.8, 31.1, 21.8, 21.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3029, 2923, 2859, 1597, 1493, 1452, 1398, 1376, 1339, 1305, 1288, 1263, 1217, 1159, 1108, 1089, 1063, 1029, 1014, 911, 844, 814, 778, 728, 707, 673, 656 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 317 [M^+] (5), 197 (4), 162 (31), 155 (14), 133 (17), 119 (13), 105 (19), 91 (65), 79 (7), 65 (10), 55 (5), 42 (100), 30 (31); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{NNaO}_2\text{S}$ [M^+ + Na]: 340.1342, gef.: 340.1345. Enantiomerenüberschuss: 91%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:Ethanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 20.95 min und 23.38 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[78a]

5.9 Darstellung der 1,6-Enine

5.9.1 O-verbrückte 1,6-Enine

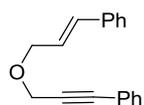
AAV9: Darstellung der O-verbrückten 1,6-Enine

Dihydropyran (2.70 mL, 30.0 mmol) wurde in THF (15 mL) versetzt und die Lösung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde *t*BuLi (12 mL, 20 mmol, 1.7 M in Pentan) langsam zugetropft und die resultierende Reaktionslösung für 1 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 3 h bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Im Anschluss wurde wieder auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und Benzophenon (3.64 g, 20.0 mmol) hinzugegeben und das Gemisch für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt.

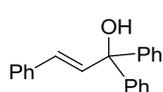
Das Rohprodukt wurde in DMF (40 mL) gelöst und die Lösung auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Anschließend wurde Natriumhydrid (528 mg, 22.0 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden nacheinander Propargylbromid (2.07 mL, 24.0 mmol) und Natriumiodid (3.60 g, 24.0 mmol) hinzugefügt und die braune Reaktionslösung für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL) und Wasser (20 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes ergab die 1,6-Enine.

AAV10: Sonogashira-Kreuzkupplung

6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran (912 mg, 3.00 mmol), Phenyl-iodid (437 μL , 3.90 mmol), Kupferiodid (57 mg, 0.30 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg, 0.150 mmol) wurden in DMF (3 mL) vorlegt und mit Diisopropylamin (6 mL) versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (15 mL) und EtOAc (15 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2-Dimethylaminoethanthiol Hydrochlorid (25 mL, 1% in Wasser) gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie lieferte die arylierten 1,6-Enine.

(E)-(3-(Cinnamyloxy)prop-1-ynyl)benzen (82)

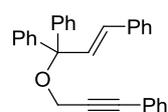
Zu einer Suspension von NaH (360 mg, 15.0 mmol) in DMF (20 mL) wurde bei 0 °C 3-Phenylprop-2-yn-1-ol **284** (1.23 mL, 10.0 mmol) gegeben. Nach 30 min wurde (E)-(3-Bromprop-1-enyl)benzol **240** (1.78 mL, 12.0 mmol) zugetropft und die resultierende Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (20 mL) beendet und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 99:1 → 98:2) ergab die Titelverbindung (2.43 g, 98%) als eine leicht gelbliche Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.47-7.43 (m, 2H), 7.23-7.20 (m, 2H), 7.12-7.08 (m, 2H), 7.06-7.01 (m, 1H), 6.99-6.95 (m, 3H), 6.57 (d, *J* = 16.0 Hz, 1H), 6.18 (dt, *J* = 16.0, 6.0 Hz, 1H), 4.22 (s, 2H), 4.13 ppm (dd, *J* = 6.0, 1.5 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 137.2, 132.8, 132.0, 128.8, 128.6, 128.5, 127.8, 126.8, 126.1, 123.4, 86.6, 86.4, 70.2, 57.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3027, 2848, 1724, 1703, 1678, 1598, 1489, 1443, 1354, 1255, 1203, 1157, 1099, 1070, 1027, 964, 915, 828, 754, 689 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 247 [*M*⁺] (3), 218 (95), 203 (22), 115 (100), 105 (30), 91 (15), 77 (14), 63 (6), 51 (5), 39 (4); HRMS (CI): *m/z* ber. für C₁₈H₁₇O [*M*⁺ + H]: 249.1279, gef.: 249.1280. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[120]

(E)-1,1,3-Triphenylprop-2-en-1-ol (286)

Cer(III)chlorid (1.48 g, 6.00 mmol) wurde für 3 h bei 140 °C im Vakuum getrocknet und im Anschluss bei 0 °C THF (20 mL) zugegeben. Die resultierende Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach bei 0 °C mit Phenyllithium (3.3 mL, 6.0 mmol, 1.8 M in Dibutylether) versetzt. Es wurde für 90 min bei 0 °C gerührt und anschließend bei -78 °C eine Lösung von Chalkon **285** (833 mg, 4.00 mmol) in THF (5 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt und durch Zugabe von 10%-iger Essigsäure (40 mL) beendet. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO₃-Lsg. (50 mL) und ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 9:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (832 mg, 73%) als einen weißen Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.51-7.45 (m, 6H), 7.42-7.27 (m, 9H),

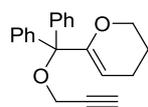
6.88 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H), 6.70 ppm (d, $J = 15.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 146.0, 136.6, 135.2, 129.2, 128.5, 128.2, 127.7, 127.3, 126.9, 126.7, 79.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3547, 3440, 3082, 3057, 3025, 1599, 1578, 1491, 1446, 1334, 1266, 1180, 1159, 1100, 1064, 1030, 1002, 972, 929, 905, 849, 828, 777, 747, 737, 719, 693, 665, 655$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 286 [M^+] (7), 181 (7), 105 (100), 91 (3), 77 (15), 65 (1), 51 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}$ [M^+]: 286.1358, gef.: 286.1357. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[121]

(*E*)-(1-(3-Phenylprop-2-inyloxy)prop-2-en-1,1,3-triyl)tribenzol (**287**)



Eine Suspension von Natriumhydrid (50.4 mg, 2.10 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C mit (*E*)-1,1,3-Triphenylprop-2-en-1-ol **286** (573 mg, 2.00 mmol) versetzt und das Gemisch für 20 min gerührt. Anschließend wurden nacheinander (3-Chlorprop-1-ynyl)benzen (289 μL , 2.10 mmol), 15-Krone-5 (421 μL , 2.10 mmol) und Tetrabutylammoniumiodid (TBAI, 776 mg, 2.1 mmol) hinzugefügt und die entstandene Reaktionsmischung für 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 19:1) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (605 mg, 61%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.54\text{-}7.27$ (m, 20H), 6.96 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 6.68 (d, $J = 16.2$ Hz, 1H), 4.30 ppm (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 144.2, 137.1, 132.5, 132.1, 132.0, 129.0, 128.7, 128.7, 128.6, 128.3, 128.2, 127.9, 127.8, 127.1, 123.2, 86.9, 85.6, 85.4, 53.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 3026, 2910, 2859, 1676, 1598, 1490, 1446, 1370, 1315, 1264, 1179, 1157, 1094, 1067, 1045, 1029, 1001, 970, 936, 914, 843, 754, 735, 690$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 423$ [$M^+ + \text{Na}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{NaO}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 423.1719, gef.: 423.1721.

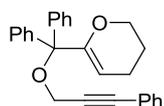
6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (**290**)



Gemäß AAV9 wurden Dihydropyran **288** (2.70 mL, 30.0 mmol), *t*BuLi (12 mL, 20 mmol, 1.7 M in Pentan), Benzophenon (3.64 g, 20.0 mmol), Natriumhydrid (528 mg, 22.0 mmol), Natriumiodid (3.60 g, 24.0 mmol) und Propargylbromid (2.07 mL, 24.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan: Et_2O = 199:1 \rightarrow 99:1) lieferte die Titelverbindung (4.32 g, 71%) als einen

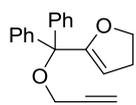
weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.62\text{--}7.59$ (m, 4H), 7.13–7.10 (m, 4H), 7.06–7.02 (m, 2H), 5.13 (t, $J = 3.9$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.53 (dd, $J = 5.2, 5.1$ Hz, 2H), 2.06 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 1.73–1.69 (m, 2H), 1.33–1.27 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.6, 142.7, 129.1, 127.8, 127.4, 100.9, 86.3, 81.4, 73.4, 66.0, 54.1, 22.2, 20.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3288, 3058, 3025, 2929, 2866, 1661, 1598, 1490, 1464, 1447, 1368, 1344, 1330, 1283, 1236, 1216, 1181, 1147, 1090, 1060, 1033, 1011, 947, 915, 900, 844, 812, 794, 771, 748, 700, 670$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 304 [M^+] (1), 276 (3), 250 (18), 221 (4), 199 (7), 183 (18), 158 (23), 122 (21), 105 (100), 91 (17), 77 (36), 55 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 327.1355, gef.: 327.1355.

6-(Diphenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (291)



Gemäß AAV10 wurden 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **290** (912 mg, 3.00 mmol), Phenyliodid (437 μL , 3.90 mmol), Kupferiodid (57 mg, 0.30 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg, 0.150 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan: $\text{Et}_2\text{O} = 99:1$) lieferte die Titelverbindung (1.11 g, 97%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.70\text{--}7.67$ (m, 4H), 7.44–7.41 (m, 2H), 7.18–7.14 (m, 4H), 7.09–7.05 (m, 2H), 6.95–6.93 (m, 3H), 5.23 (t, $J = 3.8$ Hz, 1H), 4.37 (s, 2H), 3.57 (dd, $J = 5.3, 5.1$ Hz, 2H), 1.77–1.72 (m, 2H), 1.36–1.30 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.6, 142.8, 132.1, 129.2, 128.5, 128.3, 127.9, 127.5, 123.8, 100.8, 87.5, 86.3, 85.5, 66.0, 54.8, 22.3, 20.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 2980, 2951, 2931, 2867, 1659, 1596, 1574, 1490, 1460, 1444, 1368, 1344, 1280, 1235, 1212, 1180, 1148, 1090, 1062, 1033, 1005, 927, 913, 900, 877, 842, 798, 779, 765, 753, 700, 686, 668$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 380 [M^+] (10), 350 (34), 335 (6), 303 (19), 275 (87), 249 (56), 231 (9), 191 (16), 165 (23), 141 (14), 115 (100), 105 (75), 91 (29), 77 (22), 55 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 403.1668, gef.: 403.1672.

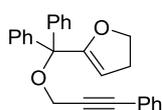
5-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-2,3-dihydrofuran (388)



Gemäß AAV9 wurden 2,3-Dihydrofuran (2.27 mL, 30.0 mmol), *t*BuLi (12 mL, 20 mmol, 1.7 M in Pentan), Benzophenon (3.64 g, 20.0 mmol), Natriumhydrid (528 mg, 22.0 mmol), Natriumiodid (3.60 g, 24.0 mmol) und Propargylbromid (2.07 mL, 24.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (5.73 g, 99%) als eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.59\text{--}7.56$ (m, 4H), 7.12–7.08 (m, 4H), 7.05–7.00 (m, 2H), 4.76 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 4.21 (d, $J = 2.4$ Hz, 2H), 3.90

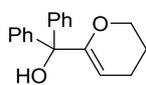
(t, $J = 9.3$ Hz, 2H), 2.10 (dt, $J = 9.3, 2.6$ Hz, 2H), 2.07 ppm (t, $J = 2.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.3, 142.7, 128.7, 128.0, 127.7, 101.5, 83.8, 81.4, 73.6, 70.4, 54.4, 29.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3288, 3060, 3026, 2970, 2925, 2862, 1679, 1646, 1598, 1490, 1447, 1367, 1318, 1202, 1180, 1153, 1059, 1033, 1008, 978, 931, 897, 842, 751, 698, 667$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 290 [M^+] (1), 247 (9), 203 (4), 185 (24), 178 (10), 165 (19), 129 (16), 105 (100), 91 (14), 77 (35), 69 (2), 51 (5), 39 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 313.1199, gef.: 313.1198.

5-(Diphenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methyl)-2,3-dihydrofuran (296)



Gemäß AAV10 wurden 5-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-2,3-dihydrofuran **388** (581 mg, 2.00 mmol), Phenyliodid (291 μL , 2.60 mmol), Kupferiodid (38 mg, 0.20 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan: $\text{Et}_2\text{O} = 99:1$) lieferte die Titelverbindung (707 mg, 96%) als ein farbloses Öl. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.66-7.64$ (m, 4H), 7.44-7.40 (m, 2H), 7.14-7.11 (m, 4H), 7.07-7.02 (m, 2H), 6.95-6.92 (m, 3H), 4.84 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 4.51 (s, 2H), 3.95 (t, $J = 9.2$ Hz, 2H), 2.13 ppm (dt, $J = 9.2, 2.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.4, 142.8, 132.1, 128.8, 128.5, 128.3, 128.0, 127.8, 123.8, 101.5, 87.5, 85.6, 83.8, 70.5, 55.2, 29.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060, 3025, 2917, 2860, 1646, 1598, 1489, 1447, 1370, 1329, 1260, 1212, 1181, 1153, 1086, 1055, 1032, 1009, 977, 953, 931, 899, 841, 812, 753, 698, 690, 674$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 366 [M^+] (14), 336 (93), 289 (14), 261 (46), 235 (49), 178 (21), 165 (34), 155 (19), 129 (24), 115 (100), 105 (99), 91 (30), 77 (39); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 389.1512, gef.: 389.1511.

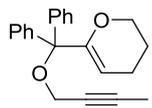
(3,4-Dihydro-2H-pyran-6-yl)diphenylmethanol (289)



Gemäß AAV9 wurden Dihydropyran **288** (362 μL , 4.00 mmol), $n\text{BuLi}$ (2.5 mL, 4.0 mmol, 1.6 M in Hexan) und Benzophenon (729 mg, 4.00 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (604 mg, 57%) als einen farblosen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42-7.39$ (m, 4H), 7.33-7.24 (m, 6H), 4.38 (t, $J = 3.9$ Hz, 1H), 4.07 (dd, $J = 5.8, 4.5$ Hz, 2H), 2.06 (dt, $J = 6.4, 3.9$ Hz, 2H), 1.89-1.83 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6, 144.3, 127.7, 127.7, 127.2, 101.4, 80.7, 66.7, 22.1, 20.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3552, 3058, 3026, 2931, 2847, 1708, 1667, 1599, 1492, 1447, 1344, 1285, 1233, 1173, 1151, 1084, 1060, 1032, 1018, 975, 946, 918, 892, 840, 793, 748, 698, 671$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 266 [M^+] (49), 248 (33), 235 (6), 220 (6), 189 (31), 165 (9), 160 (20), 146 (19), 117

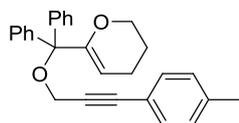
(6), 105 (100), 84 (8), 77 (38), 69 (1), 55 (7), 39 (1); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{18}H_{18}NaO_2$ [$M^+ + Na$]: 289.1199, gef.: 289.1197. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[176]

6-((But-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (297)

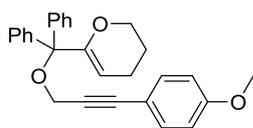


Gemäß AAV9 wurden (3,4-Dihydro-2H-pyran-6-yl)diphenylmethanol **289** (579 mg, 2.18 mmol), 1-Brombut-2-in (220 μ L, 2.40 mmol) und Natriumhydrid (58 mg, 2.4 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (379 mg, 55%) als eine gelbliche Flüssigkeit. 1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.41-7.38 (m, 4H), 7.31-7.21 (m, 6H), 5.00 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 3.97-3.95 (m, 4H), 2.13-2.09 (m, 2H), 1.86 (t, J = 2.4 Hz, 3H), 1.85-1.82 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 153.9, 142.8, 128.5, 127.9, 127.4, 102.5, 86.2, 81.5, 76.3, 66.6, 54.3, 22.5, 20.8, 3.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058, 2920, 2865, 1661, 1598, 1490, 1446, 1367, 1344, 1282, 1236, 1215, 1184, 1148, 1089, 1060, 1031, 1009, 952, 915, 897, 845, 792, 767, 746, 698, 668 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 318 [M^+] (<1), 273 (3), 250 (41), 213 (13), 194 (19), 183 (39), 165 (22), 136 (12), 105 (100), 91 (24), 77 (36), 53 (19); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{22}H_{22}NaO_2$ [$M^+ + Na$]: 341.1512, gef.: 341.1511.

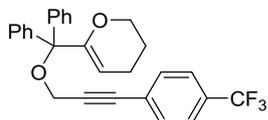
6-(Diphenyl(3-*p*-tolylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (294)



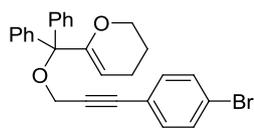
Gemäß AAV10 wurden 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **290** (912 mg, 3.00 mmol), 1-Iod-4-methylbenzen (850 mg, 3.90 mmol), Kupferiodid (57 mg, 0.30 mmol) und $PdCl_2(PPh_3)_2$ (105 mg, 0.150 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:Et₂O = 99:1) lieferte die Titelverbindung (1.12 g, 95%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.71-7.69 (m, 4H), 7.39 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.19-7.16 (m, 4H), 7.09-7.03 (m, 2H), 6.78 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 5.26 (t, J = 3.8 Hz, 1H), 4.40 (s, 2H), 3.58 (dd, J = 5.0, 5.0 Hz, 2H), 1.96 (s, 3H), 1.77-1.73 (m, 2H), 1.36-1.30 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 154.6, 142.9, 138.2, 132.1, 129.3, 129.2, 128.5, 128.3, 127.9, 127.4, 120.8, 100.8, 86.8, 86.3, 85.7, 66.0, 54.9, 22.3, 21.2, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3054, 2979, 2951, 2920, 2860, 1659, 1598, 1509, 1489, 1446, 1369, 1345, 1317, 1279, 1235, 1213, 1180, 1148, 1089, 1066, 1033, 1007, 926, 914, 900, 878, 843, 812, 777, 765, 751, 701, 673, 662 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 394 [M^+] (22), 379 (7), 364 (57), 349 (10), 317 (27), 289 (97), 271 (10), 249 (43), 197 (21), 165 (26), 129 (100), 119 (26), 105 (67), 91 (32), 77 (23), 55 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{28}H_{26}NaO_2$ [$M^+ + Na$]: 417.1825, gef.: 417.1825.

6-((3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (295)

Gemäß AAV10 wurden 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **290** (609 mg, 2.00 mmol), 4-Iodanisol (609 mg, 2.60 mmol), Kupferiodid (38 mg, 0.20 mmol) und PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:Et₂O = 99:1) lieferte die Titelverbindung (780 mg, 95%) als eine farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.73-7.71 (m, 4H), 7.41 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.20-7.16 (m, 4H), 7.11-7.06 (m, 2H), 6.57 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.28 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H), 4.43 (s, 2H), 3.59 (dd, *J* = 5.0, 5.0 Hz, 2H), 3.16 (s, 3H), 1.79-1.75 (m, 2H), 1.39-1.32 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 160.2, 154.9, 143.1, 133.8, 129.5, 128.7, 128.5, 128.1, 127.6, 116.0, 114.4, 100.9, 86.4, 86.1, 85.8, 66.2, 55.1, 54.8, 22.5, 20.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3054, 2951, 2931, 2861, 1660, 1606, 1568, 1511, 1490, 1446, 1370, 1345, 1293, 1281, 1249, 1214, 1174, 1108, 1090, 1064, 1031, 1009, 927, 914, 900, 878, 831, 801, 778, 766, 751, 702, 673, 662 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 410 [*M*⁺] (40), 393 (8), 380 (69), 352 (9), 333 (27), 324 (4), 305 (69), 250 (20), 222 (18), 197 (19), 165 (22), 145 (100), 135 (36), 115 (15), 105 (52), 91 (29), 77 (17), 55 (7); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₈H₂₆NaO₃ [*M*⁺ + Na]: 433.1774, gef.: 433.1778.

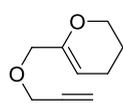
6-(Diphenyl(3-(4-(trifluormethyl)phenyl)prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (292)

Gemäß AAV10 wurden 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **290** (609 mg, 2.00 mmol), 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol (382 μL, 2.60 mmol), Kupferiodid (38 mg, 0.20 mmol) und PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:Et₂O = 99:1) lieferte die Titelverbindung (896 mg, quant.) als einen weißen Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.69-7.66 (m, 4H), 7.19-7.15 (m, 6H), 7.10-7.05 (m, 4H), 5.18 (t, *J* = 3.9 Hz, 1H), 4.36 (s, 2H), 3.58 (dd, *J* = 5.2, 5.0 Hz, 2H), 1.77-1.73 (m, 2H), 1.36-1.30 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 154.6, 142.7, 132.2, 129.2, 128.3, 127.9, 127.6, 125.3 (q, *J* = 4.0 Hz, 1 C), 100.9, 90.0, 86.4, 84.0, 66.1, 54.7, 22.2, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3061, 2930, 2848, 1672, 1598, 1571, 1489, 1464, 1442, 1391, 1348, 1304, 1276, 1256, 1236, 1170, 1109, 1059, 1029, 1000, 984, 965, 929, 896, 866, 818, 754, 715, 690 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 448 [*M*⁺] (6), 418 (15), 371 (9), 343 (75), 302 (8), 249 (61), 183 (88), 165 (24), 115 (12), 105 (100), 91 (28), 77 (27), 55 (13); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₈H₂₃F₃NaO₂ [*M*⁺ + Na]: 471.1542, gef.: 471.1540.

6-((3-(4-Bromphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (293)

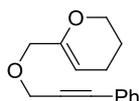
Gemäß AAV10 wurden 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **290** (609 mg, 2.00 mmol), 1-Brom-4-iodbenzol (736 mg, 2.60 mmol), Kupferiodid (38 mg, 0.20 mmol) und

PdCl₂(PPh₃)₂ (70 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan:Et₂O = 99:1 → 98:2) lieferte die Titelverbindung (878 mg, 96%) als einen weißen Feststoff. ¹H NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 7.67-7.64 (m, 4H), 7.18-7.12 (m, 4H), 7.08-6.96 (m, 6H), 5.18 (t, *J* = 3.8 Hz, 1H), 4.32 (s, 2H), 3.56 (dd, *J* = 5.0, 5.0 Hz, 2H), 1.76-1.70 (m, 2H), 1.35-1.27 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆): δ = 154.6, 142.7, 133.4, 131.7, 129.2, 128.2, 127.9, 127.5, 125.3, 122.6, 122.5, 100.8, 88.6, 86.3, 84.4, 66.0, 54.7, 22.2, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3055, 3023, 2969, 2936, 2918, 2878, 2859, 1662, 1486, 1474, 1445, 1393, 1369, 1345, 1328, 1281, 1262, 1236, 1221, 1178, 1151, 1093, 1067, 1032, 1009, 995, 935, 915, 899, 877, 845, 829, 812, 788, 777, 769, 753, 741, 699, 681, 666 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 458 [*M*⁺] (7), 428 (16), 381 (9), 353 (44), 274 (16), 249 (58), 193 (51), 165 (35), 141 (16), 115 (21), 105 (100), 91 (34), 77 (35), 55 (16); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₇H₂₃BrNaO₂ [*M*⁺ + Na]: 481.0774, gef.: 481.0779.

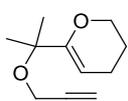
6-((Prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (389)

Gemäß AAV9 wurde Dihydropyran **288** (1.36 mL, 15.0 mmol), *t*BuLi (5.9 mL, 10 mmol, 1.7 M in Pentan), *para*-Formaldehyd (300 mg, 10.0 mmol), Natriumhydrid (264 mg, 11.0 mmol), Natriumiodid (1.80 g, 12.0 mmol) und

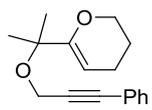
Propargylbromid (1.04 mL, 12.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:Et₂O = 19:1 → 9:1) lieferte die Titelverbindung (882 mg, 58%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 4.71 (t, *J* = 3.7 Hz, 1H), 3.98 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.95-3.93 (m, 2H), 3.67 (dd, *J* = 5.2, 5.0 Hz, 2H), 2.02 (t, *J* = 2.3 Hz, 1H), 1.72-1.68 (m, 2H), 1.40-1.34 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 151.1, 99.4, 80.4, 74.4, 69.8, 65.9, 56.9, 22.4, 20.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3285, 2931, 2851, 1673, 1465, 1442, 1392, 1348, 1304, 1276, 1237, 1170, 1111, 1071, 1059, 1031, 966, 934, 890, 867, 818, 775, 716 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 152 [*M*⁺] (2), 123 (21), 107 (4), 98 (100), 94 (34), 83 (37), 67 (12), 55 (62), 53 (12), 39 (42), 29 (16); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₉H₁₂O₂ [*M*⁺]: 152.0837, gef.: 152.0836.

6-((3-Phenylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (301)

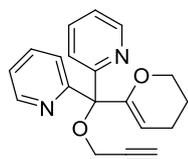
Gemäß AAV10 wurden 6-((Prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **389** (304 mg, 2.00 mmol), Phenyliodid (291 μ L, 2.60 mmol), Kupferiodid (38 mg, 0.20 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (70 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan: Et_2O = 99:1 \rightarrow 19:1) lieferte die Titelverbindung (448 mg, 98%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.39-7.37 (m, 2H), 6.96-6.93 (m, 3H); 4.78 (t, J = 3.8 Hz, 1H), 4.28 (s, 2H); 4.06 (br. s, 2H); 3.71 (dd, J = 5.2, 5.0 Hz, 2H), 1.75-1.71 (m, 2H), 1.42-1.36 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 151.3, 132.0, 128.5, 128.4, 123.5, 99.3, 86.5, 86.4, 70.0, 65.6, 57.9, 22.5, 22.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 2928, 2860, 1661, 1615, 1491, 1447, 1404, 1369, 1320, 1286, 1236, 1216, 1166, 1146, 1124, 1105, 1089, 1061, 1033, 1016, 949, 935, 915, 896, 841, 812, 794, 770, 748, 723, 699, 670 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 228 [M^+] (10), 198 (11), 170 (13), 155 (6), 141 (9), 123 (12), 115 (100), 103 (8), 98 (83), 83 (17), 77 (8), 55 (24), 43 (26); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 251.1042, gef.: 251.1042.

6-(2-(Prop-2-inyloxy)propan-2-yl)-3,4-dihydro-2H-pyran (390)

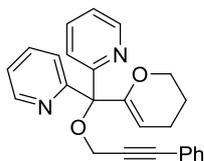
Gemäß AAV9 wurde Dihydropyran **288** (1.36 mL, 15.0 mmol), $t\text{BuLi}$ (5.9 mL, 10 mmol, 1.7 M in Pentan), Aceton (735 μ L, 10.0 mmol), Natriumhydrid (264 mg, 11.0 mmol), Natriumiodid (1.80 g, 12.0 mmol) und Propargylbromid (1.04 mL, 12.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan: Et_2O = 19:1) lieferte die Titelverbindung (326 mg, 18%) als eine gelbe Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 4.71 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 4.00 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.63 (dd, J = 5.0, 5.0 Hz, 2H), 2.03 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 1.74-1.68 (m, 2H), 1.38-1.31 (m, 2H), 1.34 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 155.6, 96.5, 82.3, 77.0, 72.9, 65.9, 51.6, 25.3, 22.4, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3293, 2979, 2931, 2851, 1662, 1467, 1448, 1436, 1379, 1360, 1345, 1294, 1264, 1221, 1205, 1155, 1098, 1053, 997, 965, 911, 883, 866, 844, 796, 766 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 180 [M^+] (2), 165 (18), 152 (1), 137 (4), 126 (34), 111 (38), 94 (22), 83 (11), 79 (37), 70 (14), 55 (44), 43 (100), 39 (47), 27 (18); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ [M^+]: 180.1150, gef.: 180.1151.

6-(2-(3-Phenylprop-2-inyloxy)propan-2-yl)-3,4-dihydro-2H-pyran (298)

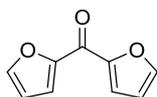
Gemäß AAV10 wurden 6-(2-(Prop-2-inyloxy)propan-2-yl)-3,4-dihydro-2H-pyran **390** (317 mg, 1.76 mmol), Phenyliodid (256 μL , 2.29 mmol), Kupferiodid (34 mg, 0.18 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (63 mg, 90 μmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan: Et_2O = 99:1 \rightarrow 19:1) lieferte die Titelverbindung (209 mg, 46%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.46-7.41 (m, 2H), 7.30-7.26 (m, 3H), 4.88 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 4.24 (s, 2H), 4.03 (dd, J = 5.1, 5.1 Hz, 2H), 2.09-2.06 (m, 2H), 1.83-1.78 (m, 2H), 1.42 ppm (s, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.8, 131.7, 128.1, 128.1, 123.2, 97.5, 86.9, 84.8, 66.2, 52.1, 25.0, 22.3, 20.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2977, 2930, 2849, 1661, 1598, 1571, 1490, 1468, 1442, 1377, 1359, 1345, 1293, 1263, 1221, 1204, 1171, 1153, 1098, 1051, 996, 962, 910, 883, 868, 846, 798, 754, 690 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 256 [M^+] (5), 241 (32), 226 (1), 213 (7), 198 (14), 185 (4), 170 (24), 155 (11), 142 (12), 126 (39), 115 (100), 105 (14), 89 (11), 70 (11), 55 (21), 43 (29), 29 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 279.1356, gef.: 279.1357.

2,2'-((3,4-Dihydro-2H-pyran-6-yl)(prop-2-inyloxy)methylen)dipyridin (391)

Gemäß AAV9 wurden Dihydropyran **288** (660 μL , 7.30 mmol), $t\text{BuLi}$ (2.9 mL, 4.9 mmol, 1.7 M in Pentan), Dipyridin-2-ylmethanon (894 mg, 4.85 mmol), Natriumhydrid (128 mg, 5.34 mmol), Natriumiodid (873 mg, 5.82 mmol) und Propargylbromid (0.50 mL, 5.8 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Pentan: Et_2O = 19:1 \rightarrow 4:1) lieferte die Titelverbindung (940 mg, 63%) als ein orangenes Öl. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 8.52-8.50 (m, 2H), 7.67-7.62 (m, 4H), 7.17-7.13 (m, 2H), 4.88 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 4.39 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.97 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 2.45 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 2.13-2.09 (m, 2H), 1.86-1.80 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 160.7, 153.2, 148.6, 136.2, 123.6, 122.5, 104.3, 73.3, 66.7, 54.3, 22.5, 20.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3293, 3054, 2928, 2866, 1662, 1585, 1570, 1464, 1429, 1370, 1345, 1293, 1235, 1194, 1164, 1102, 1063, 1014, 994, 953, 904, 846, 797, 747, 706, 671 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 306 [M^+] (1), 251 (100), 233 (22), 223 (82), 200 (8), 185 (19), 169 (5), 144 (3), 117 (5), 78 (29), 55 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 329.1260, gef.: 329.1259.

2,2'-((3,4-Dihydro-2H-pyran-6-yl)(3-phenylprop-2-ynoxy)methylen)dipyridin (300)

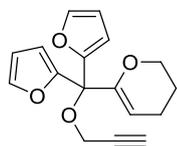
Gemäß AAV10 wurden 2,2'-((3,4-Dihydro-2H-pyran-6-yl)(prop-2-ynoxy)methylen)dipyridin **391** (940 mg, 3.07 mmol), Phenyliodid (447 μL , 3.98 mmol), Kupferiodid (58 mg, 0.31 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (108 mg, 150 μmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 7:3 \rightarrow 1:1 \rightarrow 3:7) lieferte die Titelverbindung (800 mg, 67%) als einen braunen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.45-8.43 (m, 2H), 7.97 (td, J = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 7.45-7.42 (m, 2H), 7.10 (ddd, J = 8.0, 7.5, 1.9 Hz, 2H), 6.96-6.93 (m, 3H), 6.57 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.1 Hz, 2H), 5.14 (s, 2H), 5.06 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 3.73 (dd, J = 5.1, 5.1 Hz, 2H), 1.83-1.79 (m, 2H), 1.44-1.39 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 161.6, 154.3, 148.2, 135.4, 132.1, 128.4, 128.3, 128.1, 124.2, 121.9, 103.7, 88.5, 87.8, 85.1, 66.1, 55.5, 22.3, 20.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3052, 2927, 2851, 1663, 1585, 1571, 1490, 1463, 1430, 1370, 1345, 1293, 1259, 1235, 1193, 1163, 1102, 1064, 1013, 994, 952, 905, 845, 754, 723, 691 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 382 [M^+] (10), 325 (16), 304 (21), 276 (23), 251 (89), 223 (100), 210 (8), 195 (12), 185 (69), 170 (17), 115 (60), 89 (9), 78 (39), 55 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 405.1573, gef.: 405.1571.

Difuran-2-ylmethanon (392)

Eine Lösung von Furan (1.16 mL, 16.0 mmol) in THF (20 mL) wurde bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit $n\text{BuLi}$ (10 mL, 16 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt und nach vollständiger Zugabe über einen Zeitraum von 3 h auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. Anschließend wurde auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und Chlorameisensäuredimethylamid (734 μL , 8.00 mmol) tropfenweise hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 3 h auf Raumtemperatur erwärmt, die Reaktion durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (20 mL) beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt (1.29 g, 99%) wurde als eine orange Flüssigkeit erhalten und konnte ohne weitere Reinigung eingesetzt werden. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.71 (dd, J = 1.8, 0.8 Hz, 2H), 7.53 (dd, J = 3.5, 0.8 Hz, 2H), 6.63 ppm (dd, J = 3.5, 1.8 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CD_2Cl_2): δ = 168.7, 151.8, 147.2, 119.7, 112.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3138, 1626, 1571, 1460, 1392, 1307, 1236, 1221, 1160, 1146, 1080, 1029, 1011, 972, 962, 921, 883, 836, 750 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 162 [M^+] (86), 134 (5), 105 (4), 95 (100), 78 (12), 67 (8), 51 (6), 39 (24); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$

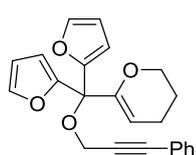
[M^+]: 162.0317, gef.: 162.0316. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[177]

6-(Difuran-2-yl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (393)



Gemäß AAV9 wurden Dihydropyran **288** (1.09 mL, 12.0 mmol), *t*BuLi (5.0 mL, 8.0 mmol, 1.7 M in Pentan), Difuran-2-ylmethanon **392** (1.29 g, 8.00 mmol), Natriumhydrid (211 mg, 8.80 mmol), Natriumiodid (1.44 g, 9.60 mmol) und Propargylbromid (0.83 mL, 9.6 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (2.21 g, 53%) als ein orangenes Öl. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.44 (dd, J = 1.8, 0.9 Hz, 2H), 6.47 (dd, J = 3.3, 0.9 Hz, 2H), 6.38 (dd, J = 3.3, 1.8 Hz, 2H), 5.16 (t, J = 3.9 Hz, 1H), 4.12 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 4.00 (dd, J = 5.8, 5.0 Hz, 2H), 2.31 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 2.17-2.12 (m, 2H), 1.88-1.80 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 151.9, 151.1, 142.6, 110.8, 110.2, 99.8, 80.1, 77.7, 73.3, 66.6, 53.4, 22.1, 20.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3289, 3118, 2930, 2869, 1670, 1497, 1465, 1448, 1435, 1371, 1345, 1286, 1242, 1219, 1192, 1154, 1144, 1085, 1063, 1014, 968, 912, 883, 851, 814, 789, 735 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 284 [M^+] (6), 245 (12), 229 (43), 214 (5), 201 (22), 189 (6), 173 (10), 160 (7), 147 (8), 122 (15), 95 (100), 91 (7), 81 (10), 63 (4), 55 (36), 39 (14); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NaO}_4$ [M^+ + Na]: 307.0941, gef.: 307.0941.

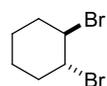
6-(Difuran-2-yl(3-phenylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran (299)



Gemäß AAV10 wurden 6-(Difuran-2-yl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2H-pyran **393** (1.19 g, 4.20 mmol), Phenyljodid (615 μL , 5.50 mmol), Kupferjodid (80 mg, 0.42 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (147 mg, 210 μmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (526 mg, 35%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): δ = 7.36-7.34 (m, 2H), 7.10 (dd, J = 1.8, 0.9 Hz, 2H), 6.94-6.92 (m, 3H), 6.57 (dd, J = 3.3, 0.8 Hz, 2H), 6.08 (dd, J = 3.3, 1.8 Hz, 2H), 5.46 (t, J = 3.8 Hz, 1H), 4.50 (s, 2H), 3.64 (dd, J = 5.0, 5.0 Hz, 2H), 1.83-1.78 (m, 2H), 1.39-1.34 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): δ = 153.1, 152.1, 142.5, 132.1, 128.4, 128.3, 128.2, 111.0, 110.4, 99.5, 86.9, 85.5, 78.3, 66.4, 54.5, 22.4, 20.4 ppm; IR (neat): $\tilde{\nu}$ = 3119, 3057, 2927, 2866, 1670, 1598, 1490, 1464, 1443, 1369, 1345, 1285, 1241, 1219, 1192, 1154, 1143, 1085, 1064, 1016, 968, 912, 883, 851, 812, 789, 755, 737, 690 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 360 [M^+] (3), 330 (28), 301 (35), 277 (50), 265 (12), 249 (21), 229 (17), 201 (7), 182 (27),

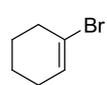
153 (52), 131 (13), 115 (100), 95 (42), 89 (13), 77 (14), 63 (8), 55 (45), 39 (12); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{23}H_{20}NaO_4 [M^+ + Na]$: 383.1254, gef.: 383.1257.

1,2-Dibromcyclohexan (303)

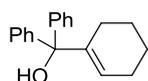


Zu einer Lösung von Cyclohexen **302** (12.7 mL, 125 mmol) in $CHCl_3$ (15 mL) wurde bei 0 °C Brom (18.2 g, 114 mmol) als Lösung in $CHCl_3$ (50 mL) über einen Zeitraum von 1 h getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend die Reaktionslösung mit ges. $Na_2S_2O_3$ -Lsg. (25 mL) und ges. NaCl-Lsg. (30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Destillation im Vakuum (10 mbar, 96-98 °C) des Rohproduktes lieferte die Titelverbindung (24.6 g, 89%) als eine farblose Flüssigkeit. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.46-4.44 (m, 2H), 2.51-2.41 (m, 2H), 1.95-1.77 (m, 4H), 1.56-1.46 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 55.2, 32.0, 22.4 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[178]

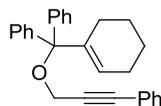
1-Bromcyclohex-1-en (304)



Natriumamid (29.8 g, 763 mmol) wurde in THF (300 mL) vorgelegt und die Suspension auf -40 °C abgekühlt. Anschließend wurde *tert*-Butanol (41.0 mL, 428 mmol) über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde innerhalb von 1 h 1,2-Dibromcyclohexan **303** (24.6 g, 102 mmol) als Lösung in $CHCl_3$ (50 mL) hinzugefügt und die entstandene Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Alle unlöslichen Salze wurden abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Et_2O (200 mL) aufgenommen und mit Wasser (50 mL) und ges. NaCl-Lsg. (50 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über $MgSO_4$ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Destillation im Vakuum (20 mbar, 62-64 °C) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (3.5 g, 21%) als eine farblose Flüssigkeit. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.05-6.02 (m, 1H), 2.44-2.39 (m, 2H), 2.11-2.04 (m, 2H), 1.78-1.69 (m, 2H), 1.65-1.56 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 128.8, 122.3, 35.1, 27.4, 24.5, 21.1 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[179]

Cyclohexenyldiphenylmethanol (305)

Gemäß AAV9 wurden 1-Bromcyclohex-1-en **304** (2.42 g, 15.0 mmol), *t*BuLi (6.3 mL, 10 mmol, 1.6 M in Pentan) und Benzophenon (1.82 g, 10.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (2.64 g, quant.) als einen weißen Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45\text{--}7.29$ (m, 10H), 5.48–5.46 (m, 1H), 2.81 (br. s, 1H), 2.19–2.06 (m, 4H), 1.76–1.63 ppm (m, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.4, 141.8, 127.6, 127.6, 126.8, 126.4, 83.1, 25.5, 25.2, 22.8, 22.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3480, 3060, 2925, 2857, 1598, 1491, 1445, 1318, 1179, 1156, 1129, 1080, 1052, 1031, 1001, 971, 937, 920, 898, 876, 833, 800, 753, 729, 722, 697, 666$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 264 [M^+] (47), 246 (3), 209 (3), 183 (42), 173 (8), 158 (12), 133 (4), 105 (100), 91 (18), 81 (5), 77 (39), 67 (3), 51 (4), 41 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{NaO}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 287.1406, gef.: 287.1404.

(Cyclohexenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methylen)dibenzen (307)

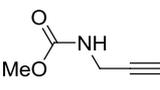
Gemäß AAV9 wurden Cyclohexenyldiphenylmethanol **305** (529 mg, 2.00 mmol), Natriumhydrid (58 mg, 2.4 mmol), Natriumiodid (450 mg, 3.00 mmol) und (3-Bromprop-1-ynyl)benzen **306** (585 mg, 3.00 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan: $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 19:1 \rightarrow 4:1$) lieferte die Titelverbindung (122 mg, 16%) als eine gelbliche Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.63\text{--}7.60$ (m, 4H), 7.46–7.41 (m, 3H), 7.14–7.11 (m, 2H), 7.06–7.00 (m, 2H), 6.96–6.93 (m, 4H), 6.21–6.19 (m, 1H), 4.14 (s, 2H), 2.01–1.93 (m, 2H), 1.44–1.34 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.6, 138.7, 132.1, 128.8, 128.5, 128.5, 128.1, 127.2, 123.7, 88.7, 87.2, 85.6, 53.8, 26.2, 25.7, 23.2, 22.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 3033, 2927, 2855, 1597, 1489, 1458, 1443, 1366, 1259, 1206, 1180, 1156, 1137, 1052, 1031, 1009, 971, 915, 840, 803, 773, 754, 702, 690, 676$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 378 [M^+] (6), 301 (38), 273 (20), 247 (12), 196 (20), 167 (20), 105 (100), 91 (27), 77 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NaO}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 401.1876, gef.: 401.1874.

5.9.2 N-verbrückte 1,6-Enine**AAV11: N-Alkylierung**

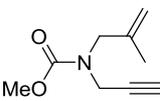
Eine Lösung von Benzyl-prop-2-ynylcarbammat (378 mg, 2.00 mmol) und Allylbromid (261 μL , 3.00 mmol) in einer Mischung aus THF/DMF (10 mL, 1:1, v/v) wurde bei 0 °C mit Natriumhydrid (58 mg, 2.4 mmol) versetzt. Die Reaktion wurde für 2 h bei Raumtemperatur

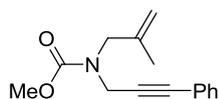
gerührt und anschließend ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie gereinigt.

Methyl-prop-2-inylcarbammat (394)

 Eine Lösung von Propargylamin **335** (640 μL , 10.0 mmol) in 1,4-Dioxan (10 mL) wurde bei 0 °C mit ges. NaHCO_3 -Lsg. (10 mL) und Chlorameisensäuremethylester (966 μL , 12.5 mmol) versetzt. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde mit Et_2O (20 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 4:1 \rightarrow 1:1) lieferte die Titelverbindung (1.13 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 4.93 (br. s, 1H), 3.97 (br. s, 2H), 3.69 (s, 3H), 2.23 ppm (t, J = 2.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 156.5, 79.7, 71.5, 52.4, 30.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3294, 2955, 1698, 1520, 1463, 1427, 1355, 1331, 1230, 1194, 1146, 1125, 1070, 1041, 996, 921, 878, 779 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 113 [M^+] (3), 98 (100), 81 (17), 59 (10), 54 (27), 52 (13), 42 (6), 39 (69), 28 (28); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}_2$ [M^+ + H]: 113.0477, gef.: 113.0476. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[180]

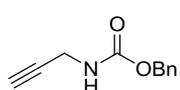
Methyl-2-methylallyl(prop-2-ynyl)carbammat (395)

 Gemäß AAV11 wurden Methyl-prop-2-inylcarbammat **394** (1.03 g, 9.10 mmol), Methallylbromid (1.10 mL, 10.9 mmol) und Natriumhydrid (262 mg, 10.9 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (1.28 g, 84%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 4.89 (s, 1H), 4.84 (s, 1H), 4.02 (br. s, 2H), 3.93 (s, 2H), 3.72 (s, 3H), 2.17 (t, J = 2.5 Hz, 1H), 1.69 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 156.5, 140.5, 112.6, 79.1, 71.5, 52.8, 51.8, 35.5, 19.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3295, 3250, 3078, 2957, 2870, 1699, 1658, 1462, 1401, 1377, 1357, 1235, 1192, 1121, 1046, 998, 940, 906, 834, 770, 664 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 167 [M^+] (11), 152 (100), 136 (6), 126 (20), 122 (7), 112 (7), 108 (32), 96 (6), 79 (6), 68 (5), 59 (15), 42 (30), 29 (10); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NO}_2$ [M^+]: 168.1025, gef.: 168.1026.

Methyl-2-methylallyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbamat (350)

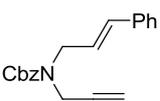
Gemäß AAV10 wurden Methyl-2-methylallyl(prop-2-ynyl)carbamat **395** (836 mg, 5.00 mmol), Phenyliodid (729 μL , 6.50 mmol), Kupferiodid (95 mg, 0.50 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (175 mg, 250 μmol) umgesetzt. Die

Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (1.02 g, 84%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 7.42-7.38 (m, 2H), 7.29-7.26 (m, 3H), 4.92 (br. s, 1H), 4.90 (br. s, 1H), 4.28 (br. s, 2H), 4.00 (br. s, 2H), 3.76 (s, 3H), 1.74 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 156.6, 140.7, 131.7, 128.2 (2C), 123.0 (3C), 112.5, 84.6, 83.7, 52.8, 51.9, 36.4, 19.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3079, 2956, 1701, 1598, 1490, 1461, 1443, 1399, 1376, 1357, 1339, 1292, 1234, 1191, 1070, 1028, 995, 968, 924, 902, 834, 756, 713, 690, 664 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 243 [M^+] (15), 228 (69), 188 (26), 168 (7), 156 (19), 141 (22), 128 (12), 115 (100), 103 (15), 89 (14), 77 (7), 59 (15), 55 (27), 51 (5), 42 (42), 39 (17), 29 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 266.1151, gef.: 266.1150.

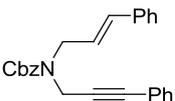
Benzyl-prop-2-ynylcarbamat (336)

Zu einer Lösung von Propargylamin **335** (16 mL, 0.25 mol) und NaHCO_3 (42 g, 0.50 mol) in einer Mischung aus Ethanol/Wasser (500 mL, 1:1, v/v) wurde bei 0 $^\circ\text{C}$ Benzylchloroformat (46 mL, 0.28 mol) über einen Zeitraum von 1 h getropft. Anschließend wurde für 1 h bei 0 $^\circ\text{C}$ und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser (200 mL) und Methyl-*tert*-butylether (250 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Methyl-*tert*-butylether (2 x 250 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum ($7 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei 120 $^\circ\text{C}$ für 3 h getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 4:1 \rightarrow 1:1) ergab die Titelverbindung (47.1 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 7.36-7.29 (m, 5H), 5.14 (s, 2H), 4.85 (s, 1H), 3.99 (dd, J = 5.7, 2.6 Hz, 2H), 2.23 ppm (t, J = 2.6 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 155.8, 136.5, 128.5, 128.2, 128.1, 79.7, 71.6, 67.2, 31.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3294, 3065, 3033, 2953, 1697, 1586, 1513, 1454, 1424, 1350, 1325, 1239, 1138, 1080, 1044, 979, 915, 824, 776, 736, 695 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 189 [M^+] (8), 128 (14), 108 (88), 91 (100), 79 (30), 65 (20), 51 (10), 39 (21); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ [M^+]: 189.0790, gef.: 189.0792. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[136]

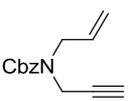
Benzyl-cinnamyl(prop-2-ynyl)carbamat (396)


 Gemäß AAV11 wurden Benzyl-prop-2-ynylcarbamat **336** (568 mg, 3.00 mmol), (*E*)-(3-Bromprop-1-ynyl)benzol **240** (887 μL , 4.50 mmol) und Natriumhydrid (86.4 mg, 3.60 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (916 mg, quant.) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 7.35-7.17 (m, 10H), 6.50 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.11 (dt, J = 15.8, 6.4 Hz, 1H), 5.16 (s, 2H), 4.15 (dd, J = 6.4, 1.1 Hz, 2H), 4.11 (br. s, 2H), 2.19 ppm (t, J = 2.4 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 155.6, 136.7, 136.7, 133.3, 128.6, 128.5, 128.0, 127.9, 127.7, 126.5, 124.4, 79.3, 71.9, 67.6, 48.4, 35.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3291, 3061, 3029, 2949, 1695, 1496, 1450, 1412, 1364, 1346, 1224, 1177, 1113, 1079, 1028, 965, 908, 876, 846, 808, 767, 734, 692 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 305 [M^+] (1), 214 (100), 170 (9), 141 (29), 133 (39), 115 (48), 91 (97), 77 (3), 65 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 328.1308, gef.: 328.1309.

Benzyl-cinnamyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbamate (348)

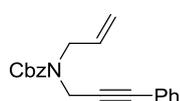

 Gemäß AAV10 wurden Benzyl-cinnamyl(prop-2-ynyl)carbamate **396** (916 mg, 3.00 mmol), Phenyliodid (437 μL , 3.90 mmol), Kupferiodid (57 mg, 0.30 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (105 mg, 0.150 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1 \rightarrow 9:1) lieferte die Titelverbindung (979 mg, 86%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 7.34-7.13 (m, 15H), 6.51 (d, J = 15.8 Hz, 1H), 6.15 (dt, J = 15.8, 6.4 Hz, 1H), 5.15 (s, 2H), 4.30 (s, 2H), 4.18 ppm (dd, J = 6.4, 1.1 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 155.7, 136.8, 133.2, 131.8, 128.6, 128.5, 128.3, 128.2, 128.0, 127.9, 127.7, 126.5, 124.7, 122.9, 84.7, 84.1, 67.6, 48.6, 36.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3030, 2952, 1697, 1598, 1489, 1450, 1410, 1364, 1345, 1223, 1176, 1112, 1079, 1070, 1028, 1002, 965, 940, 910, 877, 843, 806, 753, 734, 689 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 381 [M^+] (<1), 290 (16), 246 (12), 229 (11), 217 (92), 203 (7), 179 (6), 115 (71), 91 (100), 65 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 404.1621, gef.: 404.1624.

Benzyl-allyl(prop-2-ynyl)carbamate (345)


 Gemäß AAV11 wurden Benzyl-prop-2-ynylcarbamate **336** (378 mg, 2.00 mmol), Allylbromid (261 μL , 3.00 mmol) und Natriumhydrid (58 mg, 2.4 mmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (451 mg, 98%) als eine farblose Flüssigkeit.

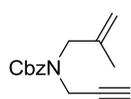
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 7.38-7.28 (m, 5H), 5.81 (ddt, J = 16.7, 10.7, 5.9 Hz, 1H), 5.23-5.17 (m, 2H), 5.18 (s, 2H), 4.11 (br. d, J = 1.4 Hz, 2H), 4.04 (br. dt, J = 5.9, 1.3 Hz, 2H), 2.20 ppm (t, J = 2.5 Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 155.6, 136.7, 133.0, 128.5, 128.0, 127.8, 117.6, 79.2, 71.8, 67.5, 48.8, 35.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3295, 3068, 3033, 2938, 1696, 1645, 1498, 1454, 1411, 1366, 1288, 1233, 1190, 1141, 1097, 1029, 990, 926, 868, 822, 767, 735, 696, 667 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 229 [M^+] (9), 138 (10), 122 (3), 91 (100), 77 (3), 65 (10), 41 (9); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 252.0995, gef.: 252.0994.

Benzyl-allyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbammat (346)



Gemäß AAV10 wurden Benzyl-allyl(prop-2-ynyl)carbammat **345** (424 mg, 1.84 mmol), Phenyliodid (227 μL , 2.02 mmol), Kupferiodid (35 mg, 0.18 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (65 mg, 90 μmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (368 mg, 65%) als ein gelbliches Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 7.42-7.28 (m, 10H), 5.87 (ddt, J = 16.8, 10.6, 6.0 Hz, 1H), 5.27-5.19 (m, 2H), 5.21 (s, 2H), 4.34 (br. s, 2H), 4.04 ppm (br. dt, J = 6.0, 1.3 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 155.6, 136.7, 133.2, 131.7, 128.4, 128.2, 128.2, 127.9, 127.8, 122.9, 117.4, 84.5, 83.8, 67.4, 48.9, 36.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3033, 2949, 1698, 1645, 1598, 1489, 1453, 1409, 1365, 1337, 1288, 1232, 1188, 1140, 1096, 1070, 1028, 989, 914, 869, 821, 754, 735, 690 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 305 [M^+] (2), 214 (50), 170 (8), 142 (3), 128 (5), 115 (28), 103 (13), 91 (100), 77 (3), 68 (15), 41 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 328.1308, gef.: 328.1310.

Benzyl-2-methylallyl(prop-2-ynyl)carbammat (397)



Gemäß AAV11 wurden Benzyl-prop-2-ynylcarbammat **336** (378 mg, 2.00 mmol), Methallylbromid (302 μL , 3.00 mmol) und Natriumhydrid (58 mg, 2.4 mmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (486 mg, quant.) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 7.38-7.28 (m, 5H), 5.19 (s, 2H), 4.90 (s, 1H), 4.86 (s, 1H), 4.08 (br. s, 2H), 3.99 (s, 2H), 2.19 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 1.70 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): δ = 155.8, 140.4, 136.6, 128.4, 127.9, 127.8, 112.7, 79.1, 71.6, 67.5, 51.9, 35.5, 19.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3294, 3068, 3035, 2919, 1697, 1657, 1497, 1454, 1411, 1367, 1293, 1228, 1191, 1178, 1114, 1081, 1044, 1029, 986, 940, 905, 822, 767, 734, 696, 672 cm^{-1} ;

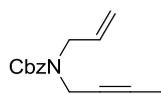
MS (EI): m/z (%): 243 [M^+] (7), 152 (13), 136 (2), 108 (9), 91 (100), 79 (3), 65 (9), 55 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{15}H_{17}NNaO_2$ [$M^+ + Na$]: 266.1152, gef.: 266.1151.

Benzyl-2-methylallyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbamat (347)

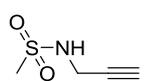
Gemäß AAV10 wurden Benzyl-2-methylallyl(prop-2-ynyl)carbamat **397** (475 mg, 1.95 mmol), Phenyliodid (240 μ L, 2.15 mmol), Kupferiodid (37 mg, 0.20 mmol) und $PdCl_2(PPh_3)_2$ (68 mg, 0.10 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (518 mg, 83%) als ein farbloses Öl. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 60 °C): δ = 7.42-7.28 (m, 10H), 5.22 (s, 2H), 4.93 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.31 (br. s, 2H), 4.05 (s, 2H), 1.74 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 60 °C): δ = 155.9, 140.7, 136.8, 131.7, 128.5, 128.2, 127.9, 127.8, 123.0, 112.7, 84.6, 83.8, 67.5, 52.1, 36.5, 19.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3065, 3034, 2936, 1698, 1657, 1598, 1571, 1489, 1452, 1409, 1366, 1293, 1227, 1177, 1112, 1070, 1044, 1028, 986, 907, 822, 754, 734, 690, 655 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 319 [M^+] (1), 228 (42), 184 (26), 156 (7), 141 (5), 115 (39), 103 (11), 91 (100), 82 (6), 65 (10), 55 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{21}H_{21}NNaO_2$ [$M^+ + Na$]: 342.1465, gef.: 342.1465.

Benzyl-allylcarbamat (398)

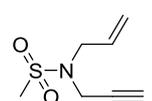
Analog zur Darstellung von Verbindung **336** wurden Allylamin (750 μ L, 10.0 mmol), Benzylchloroformat (1.76 mL, 10.5 mmol) und $NaHCO_3$ (1.68 g, 20.0 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 3:1) lieferte die Titelverbindung (1.91 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit, die beim Abkühlen erstarrte. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 60 °C): δ = 7.39-7.30 (m, 5H), 5.86 (ddt, J = 17.1, 10.4, 5.4 Hz, 1H), 5.20 (ddt, J = 17.1, 3.1, 1.6 Hz, 1H), 5.13 (s, 2H), 5.12 (ddt, J = 10.4, 2.8, 1.4 Hz, 1H), 4.80 (s, 1H), 3.82 ppm (tt, J = 5.8, 1.4 Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 60 °C): δ = 156.3, 136.8, 134.6, 128.5, 128.0, 128.0, 116.0, 66.8, 43.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3422, 3334, 3066, 3034, 2952, 1698, 1645, 1517, 1455, 1420, 1341, 1241, 1134, 1063, 1027, 990, 918, 824, 776, 736, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 191 [M^+] (8), 130 (11), 117 (2), 108 (71), 91 (100), 79 (14), 65 (14), 51 (5), 41 (13), 27 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{11}H_{13}NNaO_2$ [$M^+ + Na$]: 214.0839, gef.: 214.0838. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[181]

Benzyl-allyl(but-2-ynyl)carbamat (349)

Gemäß AAV11 wurden Benzyl-allylcarbamat **398** (956 mg, 5.00 mmol), 1-Brombut-2-in (587 μ L, 6.50 mmol) und Natriumhydrid (240 mg, 10.0 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 19:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (1.22 g, quant.) als eine gelbliche Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 7.38-7.27 (m, 5H), 5.80 (ddt, J = 17.1, 10.2, 5.9 Hz, 1H), 5.21-5.14 (m, 2H), 5.17 (s, 2H), 4.05 (br. d, J = 1.7 Hz, 2H), 4.01 (dt, J = 5.9, 1.3 Hz, 2H), 1.80 ppm (t, J = 2.4 Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): δ = 155.7, 136.9, 133.3, 128.4, 127.9, 127.8, 117.1, 79.5, 74.3, 67.3, 48.6, 36.1, 3.3 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3034, 2920, 1698, 1645, 1498, 1455, 1412, 1365, 1288, 1234, 1191, 1140, 1096, 1029, 991, 929, 872, 822, 768, 752, 736, 697 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 243 [M^+] (3), 152 (12), 130 (3), 114 (5), 91 (100), 77 (3), 65 (11), 53 (11), 41 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2$ [M^+ + Na]: 266.1152, gef.: 214.1151.

***N*-(Prop-2-ynyl)methansulfonamid (399)**

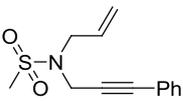
Eine Lösung von Propargylamin **335** (640 μ L, 10.0 mmol) und Pyridin (890 μ L, 11.0 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei 0 $^\circ\text{C}$ mit Methansulfonsäurechlorid (774 μ L, 10.0 mmol) umgesetzt. Es wurde für 1 h bei 0 $^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend mit ges. NH_4Cl -Lsg. (10 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 4:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (512 mg, 38%) als einen weißen Feststoff. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 5.11 (br. s, 1H), 3.94 (dd, J = 6.2, 2.5 Hz, 2H), 3.08 (s, 3H), 2.37 ppm (t, J = 2.5 Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 78.9, 73.2, 41.3, 32.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3615, 3276, 3023, 2935, 1615, 1432, 1412, 1308, 1140, 1069, 998, 969, 924, 823, 754 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 132 [M^+] (1), 79 (10), 65 (10), 54 (100), 52 (15), 43 (8), 39 (27), 28 (42); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}_2\text{S}$ [M^+ + H]: 134.0276, gef.: 134.0277. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[182]

***N*-Allyl-*N*-(prop-2-ynyl)methansulfonamid (400)**

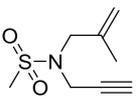
Gemäß AAV11 wurden *N*-(Prop-2-ynyl)methansulfonamid **399** (666 mg, 5.00 mmol), Allylbromid (653 μ L, 7.50 mmol) und Natriumhydrid (144 mg, 6.00 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE =

4:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (788 mg, 91%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.81$ (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.6$ Hz, 1H), 5.37 (ddt, $J = 17.1, 2.8, 1.4$ Hz, 1H), 5.30 (ddt, $J = 10.0, 2.4, 1.2$ Hz, 1H), 4.07 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.89 (br. d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 2.95 (s, 3H), 2.36 ppm (t, $J = 2.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 131.6, 119.9, 76.9, 74.3, 48.9, 38.1, 35.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3274, 3015, 2985, 2932, 1421, 1341, 1322, 1262, 1147, 1089, 1065, 993, 964, 931, 893, 783$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 173 [M^+] (1), 146 (15), 132 (3), 108 (7), 94 (100), 79 (16), 67 (82), 54 (24), 39 (85), 28 (9); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ [M^+]: 173.0510 , gef.: 173.0512 .

***N*-Allyl-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)methansulfonamid (352)**

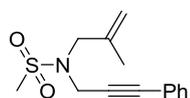
 Gemäß AAV10 wurden *N*-Allyl-*N*-(prop-2-ynyl)methansulfonamid **400** (693 mg, 4.00 mmol), Phenyliodid (583 μL , 5.20 mmol), Kupferiodid (76 mg, 0.40 mmol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (140 mg, 0.200 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (680 mg, 68%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44$ – 7.30 (m, 5H), 5.87 (ddt, $J = 16.9, 10.2, 6.4$ Hz, 1H), 5.42 (ddt, $J = 17.1, 2.8, 1.4$ Hz, 1H), 5.33 (ddt, $J = 10.1, 2.4, 1.2$ Hz, 1H), 4.29 (s, 2H), 3.96 (br. d, $J = 6.4$ Hz, 2H), 3.00 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 132.0, 131.6, 128.8, 128.4, 121.9, 119.9, 86.1, 82.3, 49.3, 38.3, 36.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3083, 3020, 2929, 2855, 1490, 1442, 1420, 1340, 1323, 1258, 1147, 1063, 1028, 992, 961, 930, 894, 781, 756, 690$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 249 [M^+] (1), 170 (47), 143 (45), 128 (17), 115 (100), 103 (7), 89 (13), 77 (5), 63 (8), 41 (23); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 272.0716 , gef.: 272.0717 .

***N*-(2-Methylallyl)-*N*-(prop-2-ynyl)methansulfonamid (401)**

 Gemäß AAV11 wurden *N*-(Prop-2-ynyl)methansulfonamid **400** (400 mg, 3.00 mmol), Methallylbromid (363 μL , 3.60 mmol) und Natriumhydrid (79 mg, 3.3 mmol) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:MTBE = 4:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (544 mg, 97%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.02$ (s, 1H), 4.99 (s, 1H), 3.99 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.78 (s, 2H), 2.93 (s, 3H), 2.36 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 1.74 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.9, 115.2, 77.1, 74.3, 52.2, 38.1, 35.1, 19.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3270, 3081, 2979, 2921, 1657, 1442, 1322, 1252, 1149, 1092, 1019, 963, 898, 787, 740, 672, 665$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 187 [M^+] (1), 172 (20), 146 (20), 132 (6), 108 (64), 93 (21), 79 (54), 68 (100), 55

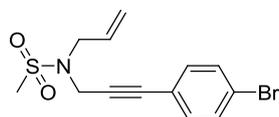
(40), 39 (90), 29 (24); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_8H_{13}NNaO_2S$ [$M^+ + Na$]: 210.0559, gef.: 210.0559.

***N*-(2-Methylallyl)-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)methansulfonamid (354)**

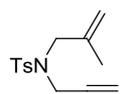


Gemäß AAV10 wurden *N*-(2-Methylallyl)-*N*-(prop-2-ynyl)methansulfonamid **401** (483 mg, 2.58 mmol), Phenyliodid (376 μ L, 3.35 mmol), Kupferiodid (50 mg, 0.26 mmol) und $PdCl_2(PPh_3)_2$ (91 mg, 0.13 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (376 mg, 55%) als eine farblose Flüssigkeit. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.43-7.40 (m, 2H), 7.36-7.30 (m, 3H), 5.09 (s, 1H), 5.05 (s, 1H), 4.24 (s, 2H), 3.86 (s, 2H), 3.00 (s, 3H), 1.80 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ = 139.2, 131.7, 128.9, 128.5, 122.0, 115.6, 86.1, 82.2, 52.6, 38.1, 36.2, 19.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2977, 2918, 1490, 1442, 1343, 1329, 1256, 1152, 1091, 1018, 961, 904, 786, 758, 692 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 263 [M^+] (1), 248 (13), 184 (27), 168 (8), 156 (22), 141 (24), 128 (11), 115 (100), 103 (9), 91 (13), 79 (5), 63 (6), 55 (13), 42 (23); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{14}H_{17}NNaO_2S$ [$M^+ + Na$]: 286.0872, gef.: 286.0873.

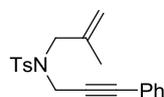
***N*-Allyl-*N*-(3-(4-bromphenyl)prop-2-ynyl)methansulfonamid (353)**



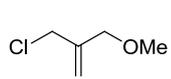
Gemäß AAV10 wurden *N*-Allyl-*N*-(prop-2-ynyl)methansulfonamid **400** (209 mg, 1.21 mmol), 1-Brom-4-iodbenzol (444 mg, 1.57 mmol), Kupferiodid (23 mg, 0.12 mmol) und $PdCl_2(PPh_3)_2$ (42 mg, 60 μ mol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (176 mg, 44%) als einen weißen Feststoff. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.46 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 5.85 (ddt, J = 16.9, 10.2, 6.5 Hz, 1H), 5.39 (dd, J = 17.1, 1.3 Hz, 1H), 5.32 (dd, J = 9.5, 0.6 Hz, 1H), 4.27 (s, 2H), 3.94 (br. d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.98 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 133.0, 131.9, 131.7, 123.2, 120.8, 120.0, 84.9, 83.6, 49.3, 38.4, 36.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3083, 3017, 2977, 2929, 2860, 1644, 1586, 1485, 1419, 1395, 1341, 1325, 1258, 1151, 1070, 1011, 992, 962, 931, 896, 824, 783, 740 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 328 [M^+] (1), 248 (29), 222 (21), 208 (5), 193 (59), 169 (100), 141 (82), 114 (50), 88 (15), 68 (14), 41 (43); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{13}H_{14}BrNNaO_2S$ [$M^+ + Na$]: 349.9821, gef.: 349.9821.

4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(prop-2-ynyl)benzensulfonamid (402)

Gemäß AAV11 wurden 4-Methyl-*N*-(prop-2-ynyl)benzensulfonamid **381** (837 mg, 4.00 mmol), Methallylbromid (504 μ L, 5.00 mmol) und Natriumhydrid (120 mg, 5.00 mmol) in DMSO (25 mL) umgesetzt. Säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 9:1) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (1.01 g, 96%) als einen farblosen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.98-4.96 (m, 2H), 4.05 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.73 (s, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.96 (t, J = 2.4 Hz, 1H), 1.76 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.5, 139.1, 136.0, 129.4, 127.8, 115.5, 76.3, 73.7, 52.4, 35.4, 21.5, 19.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3277, 3078, 3032, 2982, 2920, 2855, 1657, 1598, 1495, 1442, 1347, 1330, 1306, 1185, 1160, 1097, 1018, 898, 814, 766, 709, 695, 658 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 263 [M^+] (2), 248 (9), 222 (9), 198 (10), 184 (7), 170 (1), 155 (69), 139 (7), 108 (70), 91 (100), 81 (19), 65 (26), 55 (10), 39 (25), 29 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2\text{S}$ [M^+ + Na]: 286.0872, gef.: 286.0871. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[183]

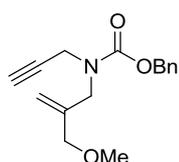
4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)benzensulfonamid (351)

Gemäß AAV10 wurden 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(prop-2-ynyl)benzensulfonamid **402** (0.23 g, 0.87 mmol), Phenyljodid (127 μ L, 1.13 mmol), Kupferjodid (17 mg, 90 μ mol) und $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (31 mg, 40 μ mol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (137 mg, 46%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.78 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.31-7.20 (m, 5H), 7.05-7.01 (m, 2H), 5.01 (s, 2H), 4.25 (s, 2H), 3.80 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.81 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ = 143.4, 139.3, 136.0, 131.4, 129.5, 128.3, 128.1, 127.8, 122.2, 115.5, 85.7, 81.6, 52.7, 36.4, 21.4, 19.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3080, 2972, 2918, 2860, 1655, 1598, 1490, 1443, 1348, 1306, 1162, 1119, 1096, 1018, 963, 902, 814, 757, 708, 692, 658 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 339 [M^+] (4), 324 (21), 184 (57), 168 (9), 156 (48), 141 (31), 129 (13), 115 (100), 91 (58), 78 (6), 65 (16), 42 (40); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NNaO}_2\text{S}$ [M^+ + Na]: 362.1185, gef.: 362.1186. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[184]

3-Chlor-2-(methoxymethyl)prop-1-en (337)

3-Chlor-2-(chloromethyl)prop-1-en (11.6 mL, 100 mmol) wurde in MeOH (100 mL) vorgelegt und die Lösung auf 70 °C erwärmt. Anschließend wurde

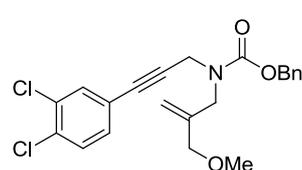
Natriummethanolat (21.6 g, 400 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung für 1 h bei 70 °C gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von Wasser (100 mL) beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die wässrige Phase wurde mit Pentan (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (Pentan:Et₂O = 100:0 → 98:2) des Rohproduktes ergab die Titelverbindung (5.10 g, 41%, 53% brsm) als eine farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 5.30 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 5.23 (q, *J* = 1.1 Hz, 1H), 4.09 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 4.02 (s, 2H), 3.35 ppm (s, 3H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 141.9, 116.7, 72.6, 58.2, 45.1 ppm. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[137]

Benzyl-2-(methoxymethyl)allyl(prop-2-ynyl)carbammat (338)

Gemäß AAV11 wurden Benzyl-prop-2-ynylcarbammat **336** (1.89 g, 10.0 mmol), 3-Chlor-2-(methoxymethyl)prop-1-en **337** (1.45 g, 12.0 mmol) und Natriumhydrid (264 mg, 11.0 mmol) umgesetzt. Die säulenchromatographische

Reinigung (Hexan:MTBE = 9:1 → 4:1) des Rohproduktes ergab die

Titelverbindung (2.48 g, 91%) als eine farblose Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 60 °C): δ = 7.38-7.28 (m, 5H), 5.18 (s, 3H), 5.06 (s, 1H), 4.10 (s, 2H), 4.06 (s, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.29 (s, 3H), 2.20 ppm (t, *J* = 2.4 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, 60 °C): δ = 155.8, 141.2, 136.7, 128.4, 128.0, 127.9, 114.1, 79.1, 73.7, 71.8, 67.6, 58.0, 48.7, 36.0 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3291, 3067, 3033, 2983, 2931, 2893, 2820, 1698, 1587, 1534, 1498, 1453, 1411, 1367, 1353, 1290, 1229, 1193, 1107, 994, 946, 909, 877, 824, 768, 735, 696, 675 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 273 [*M*⁺] (1), 198 (2), 138 (24), 128 (1), 106 (7), 91 (100), 77 (6), 65 (8), 55 (5), 39 (5); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₁₆H₁₉NNaO₃ [*M*⁺ + Na]: 296.1257, gef.: 296.1256.

Benzyl-3-(3,4-dichlorophenyl)prop-2-ynyl(2-(methoxymethyl)allyl)carbammat (334)

Gemäß AAV10 wurden Benzyl-2-(methoxymethyl)allyl(prop-2-ynyl)carbammat **338** (2.45 g, 8.96 mmol), 1,2-Dichlor-4-iodbenzol (2.69 g, 9.86 mmol), Kupferiodid (85.4 mg, 450 μmol), Triethylamin (1.72 mL, 13.4 mmol) und PdCl₂(PPh₃)₂ (157 mg,

220 μmol) in DMF (10 mL) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 19:1 \rightarrow 9:1) lieferte die Titelverbindung (3.56 g, 95%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60°C): δ = 7.47 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 7.39-7.30 (m, 6H), 7.20 (dd, J = 8.3, 1.4 Hz, 1H), 5.20 (s, 3H), 5.09 (s, 1H), 4.31 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.88 (s, 2H), 3.30 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60°C): δ = 155.8, 141.3, 136.7, 133.4, 132.9, 132.6, 130.8, 130.3, 128.5, 128.1, 127.9, 122.9, 114.1, 86.9, 81.6, 73.7, 67.6, 58.0, 49.1, 36.9 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3033, 2982, 2926, 2891, 2819, 1700, 1586, 1546, 1498, 1457, 1408, 1367, 1351, 1227, 1193, 1106, 1031, 993, 910, 879, 819, 767, 752, 734, 696, 683 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 418 [M^+] (1), 326 (21), 282 (28), 253 (7), 223 (5), 183 (16), 91 (100), 64 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NNaO}_3\text{Cl}_2$ [M^+ + Na]: 440.0791, gef.: 440.0793.

5.10 Cycloisomerisierungsprodukte

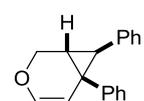
AAV12: Cycloisomerisierung der *O*-verbrückten 1,6-Enine

Eine Lösung des chiralen Gold(I)-Komplexes **212** (5.2 mg, 5.5 μmol , 5.5 mol%) und Silbertriflimid (1.9 mg, 5.0 μmol , 5.0 mol%) in Toluol (1 mL) wurde für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Suspension mittels einer Kanüle, die mit einem PTFE-Filter (Perfect-Flow[®], 0.45 μm Porengröße, \varnothing 13 mm) versehen war, zu einer Lösung des 1,6-Enins (0.10 mmol) in Toluol (4 mL) gegeben. Die resultierende farblose Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz (DC, GC- oder HPLC-Kontrolle) gerührt und dann ohne weitere Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt.

AAV13: Cycloisomerisierung der *N*-verbrückten 1,6-Enine

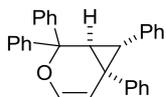
Eine Lösung des chiralen Gold(I)-Komplexes **217** (6.3 mg, 5.5 μmol , 5.5 mol%) und Silbertetrafluoroborat (0.96 mg, 5.0 μmol , 5.0 mol%) in Toluol (1 mL) wurde für 10 min bei Raumtemperatur und 5 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde die Suspension mittels einer Kanüle, die mit einem PTFE-Filter (Perfect-Flow[®], 0.45 μm Porengröße, \varnothing 13 mm) versehen war, zu einer Lösung des 1,6-Enins (0.10 mmol) in Toluol (1 mL) bei 0 °C gegeben. Die resultierende farblose Reaktionslösung wurde bis zum vollständigen Umsatz (DC, GC- oder HPLC-Kontrolle) gerührt und dann ohne weitere Aufarbeitung säulenchromatographisch gereinigt.

(1*R*,6*R*,7*S*)-6,7-Diphenyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en (*ent*-83)

 Die Umsetzung von (*E*)-(3-(Cinnamyloxy)prop-1-ynyl)benzol **82** (24.8 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (17.8 mg, 72%) als einen farblosen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = -29.0$ ($c = 0.51$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.35\text{-}7.33$ (m, 2H), 7.20-7.14 (m, 2H), 7.13-7.01 (m, 4H), 6.85-6.82 (m, 2H), 6.39 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.47 (dd, $J = 6.0, 0.9$ Hz, 1H), 4.29 (dd, $J = 10.4, 1.1$ Hz, 1H), 3.98 (dd, $J = 10.4, 2.1$ Hz, 1H), 3.02 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 2.24 ppm (d, $J = 5.7$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 140.9, 140.3, 138.0, 130.1, 128.4, 128.0, 127.9, 126.6, 125.9, 111.6, 61.3, 37.7, 31.4, 30.0$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3081, 3058, 3026, 2949, 2926, 2873, 1633, 1600, 1580, 1493, 1456, 1445, 1427, 1394, 1361, 1341, 1312, 1292, 1267, 1253, 1226, 1206, 1157, 1109, 1086, 1074, 1053, 1026, 990, 902, 849, 811, 792, 765, 756, 722, 695$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 248 [M^+] (67), 233 (4), 219 (9), 204 (9), 191 (3), 171 (3), 157 (43), 144 (100), 128 (8), 115 (20),

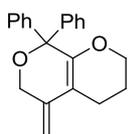
108 (7), 91 (20), 77 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{18}H_{16}O$ [M^+]: 248.1201, gef.: 248.1201. Enantiomerenüberschuss: 83%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μ m, \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 6.91 min und 8.54 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[126]

(1*S*,6*R*,7*R*)-2,2,6,7-Tetraphenyl-3-oxabicyclo[4.1.0]hept-4-en (317)



Die Umsetzung von (*E*)-(1-(3-Phenylprop-2-inyloxy)prop-2-en-1,1,3-triyl)tribenzol **287** (40.0 mg, 100 μ mol) bei 0 °C gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (25.6 mg, 64%) als einen farblosen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = +178.2$ ($c = 0.61$, $CHCl_3$); 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.66$ -7.62 (m, 4H), 7.19-7.13 (m, 2H), 7.11-6.82 (m, 12H), 6.73-6.71 (m, 2H), 6.27 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.47 (dd, $J = 6.0, 0.9$ Hz, 1H), 3.32 (d, $J = 6.2$ Hz, 1H), 3.04 ppm (d, $J = 6.2$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 145.9, 145.6, 139.7, 139.4, 137.7, 129.4, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.3, 128.1, 127.8, 127.5, 127.1, 126.7, 126.2, 111.6, 78.9, 40.5, 39.8, 34.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3026, 2924, 2853, 1638, 1601, 1493, 1446, 1417, 1386, 1329, 1261, 1231, 1182, 1157, 1096, 1057, 1028, 1000, 982, 935, 906, 857, 821, 812, 756, 740, 693, 656$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 400 [M^+] (73), 382 (50), 356 (20), 344 (2), 309 (30), 291 (24), 267 (21), 256 (59), 233 (100), 220 (88), 191 (70), 178 (29), 165 (90), 152 (29), 133 (23), 105 (26), 91 (73), 77 (25), 65 (7), 51 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $C_{30}H_{24}NaO$ [$M^+ + Na$]: 423.1719, gef.: 423.1725. Enantiomerenüberschuss: 93%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralcel OJ-3R, 5 μ m, \varnothing 4.6 mm, Acetonitril:Wasser = 60:40, 1.0 mL/min, 9.9 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 10.60 min und 11.32 min.

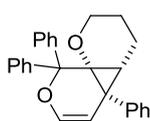
5-Methylen-8,8-diphenyl-2,3,4,5,6,8-hexahydropyrano[3,4-*b*]pyran (319)



Die Umsetzung von 6-(Diphenyl(prop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **290** (60.8 mg, 200 μ mol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (57.3 mg, 94%) als eine farblose Flüssigkeit. 1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.65$ -7.60 (m, 4H), 7.20-7.07 (m, 6H), 4.63-4.62 (m, 1H), 4.47-4.46 (m, 1H), 4.24-4.22 (m, 2H), 3.50-3.47 (m, 2H), 1.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.30-1.24 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 154.0, 144.0, 141.7, 129.4, 127.8, 127.7, 107.2, 100.3, 82.7, 65.8, 65.1, 21.9, 19.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3085, 3058, 3025, 2951, 2931, 2895, 2849, 1638, 1490, 1447, 1389, 1344, 1313, 1276, 1247, 1210, 1187, 1156, 1113, 1073, 1047, 1032, 1016, 1001, 971, 934, 907, 863,$

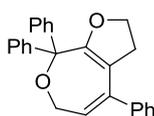
809, 752, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 304 [M^+] (88), 227 (82), 213 (5), 199 (22), 185 (25), 165 (12), 129 (7), 105 (100), 91 (9), 77 (32), 65 (4), 40 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 327.1356, gef.: 327.1355.

(4a*R*,4b*R*,8a*R*)-4b,8,8-triphenyl-2,3,4,4a,4b,8-hexahydrocyclopropa[1,2-*b*:1,3-*c'*]dipyran (308)



Die Umsetzung von 6-(Diphenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **291** (38.0 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (29.3 mg, 77%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +259.0$ ($c = 0.28$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.24$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.30-7.22 (m, 4H), 7.20-7.08 (m, 5H), 5.81 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 5.27 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.13-3.08 (m, 1H), 2.14 (dt, $J = 12.6, 2.5$ Hz, 1H), 2.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 1H), 1.57 (dd, $J = 14.8, 6.0$ Hz, 1H), 1.40-1.30 (m, 1H), 0.50-0.29 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.5, 143.2, 139.9, 138.0, 131.0, 130.2, 128.7, 128.5, 128.4, 128.3, 127.9, 127.8, 127.7, 127.3, 126.7, 116.8, 77.9, 74.4, 64.7, 33.7, 28.2, 21.3, 18.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3025, 2953, 2929, 2866, 1636, 1599, 1494, 1465, 1446, 1394, 1330, 1314, 1283, 1240, 1228, 1216, 1180, 1156, 1123, 1083, 1073, 1052, 1030, 1004, 980, 924, 910, 881, 848, 824, 812, 752, 740, 718, 696, 661$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 380 [M^+] (72), 363 (54), 349 (32), 321 (12), 303 (28), 289 (9), 275 (49), 213 (53), 200 (33), 165 (100), 115 (50), 105 (40), 91 (43), 77 (37), 55 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 403.1668, gef.: 403.1674. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak OD-3, 5 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 5.3 MPa, 298 K, UV, 210 nm): $t_R = 5.45$ min und 8.23 min.

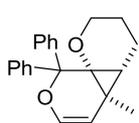
4,8,8-Triphenyl-2,3,6,8-tetrahydrofuro[2,3-*c*]oxepin (320)



Die Umsetzung von 5-(Diphenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methyl)-2,3-dihydrofuran **296** (36.6 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (33.5 mg, 92%) als eine farblose Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.79$ -7.76 (m, 4H), 7.23-7.19 (m, 4H), 7.15-7.09 (m, 7H), 5.86 (t, $J = 5.8$ Hz, 1H), 4.05 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 3.75 (t, $J = 9.3$ Hz, 2H), 2.24 ppm (t, $J = 9.3$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 160.8, 145.7, 142.3, 140.7, 129.1, 128.5, 128.3, 128.3, 128.1, 127.9, 127.7, 127.2, 111.0, 87.3, 68.2, 61.9, 34.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3056, 3024, 2951, 2856, 1632, 1596, 1490, 1445, 1371, 1329, 1315, 1275, 1199, 1151, 1099, 1074, 1057, 1029, 1015, 1000, 962, 934,$

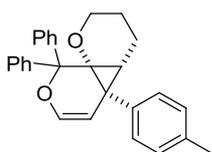
921, 893, 838, 811, 752, 696, 672, 664 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 366 [M^+] (67), 351 (2), 322 (1), 275 (100), 261 (17), 215 (7), 199 (13), 183 (7), 165 (18), 128 (15), 105 (37), 91 (12), 77 (22); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 389.1512, gef.: 389.1512.

(4aR,4bR,8aR)-4b-methyl-8,8-diphenyl-2,3,4,4a,4b,8-hexahydrocyclopropa[1,2-b:1,3-c']dipyran (318)



Die Umsetzung von 6-((But-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **297** (31.8 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (25.8 mg, 81%) als einen farblosen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = -104.0$ ($c = 0.25$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43\text{--}7.41$ (m, 2H), 7.33–7.22 (m, 8H), 5.69 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 5.14 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.29 (ddd, $J = 11.0, 3.9, 3.2$ Hz, 1H), 2.06 (ddd, $J = 12.6, 11.0, 2.4$ Hz, 1H), 1.75–1.63 (m, 2H), 1.48 (dd, $J = 7.0, 2.0$ Hz, 1H), 1.34 (s, 3H), 1.37–1.26 (m, 1H), 1.09–1.01 ppm (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 144.0, 142.1, 137.2, 129.9, 127.9, 127.4, 127.3, 127.3, 126.9, 116.1, 77.9, 71.3, 64.5, 24.7, 24.2, 21.9, 15.5, 12.5$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3057, 3026, 2927, 2872, 1639, 1599, 1490, 1446, 1385, 1340, 1293, 1246, 1229, 1220, 1196, 1156, 1137, 1111, 1082, 1052, 1042, 1013, 1001, 973, 908, 881, 853, 829, 800, 766, 746, 728, 696, 668$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 318 [M^+] (78), 301 (90), 287 (37), 273 (15), 259 (22), 241 (63), 213 (84), 178 (15), 165 (100), 151 (82), 138 (61), 91 (29), 77 (20), 55 (14), 41 (20); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 341.1513, gef.: 341.1512. Enantiomerenüberschuss: 34%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak OD-3, 5 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.5:0.5 (v/v), 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_R = 2.56$ min und 2.80 min.

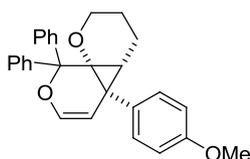
(4aR,4bR,8aR)-8,8-diphenyl-4b-(*p*-tolyl)-2,3,4,4a,4b,8-hexahydrocyclopropa[1,2-b:1,3-c']dipyran (311)



Die Umsetzung von 6-(Diphenyl(3-*p*-tolylprop-2-inyloxy)methyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **294** (39.5 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (29.0 mg, 74%) als einen farblosen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = +264.8$ ($c = 0.50$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.24$ (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 7.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.21–7.06 (m, 6H), 5.83 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 5.31 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.13 (d, $J = 11.0$ Hz, 1H), 2.16 (dt, $J = 12.9, 2.0$ Hz, 1H), 2.14 (s, 3H), 2.03 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 1.63 (dd, $J = 14.9, 5.5$ Hz, 1H), 1.45–1.31 (m, 1H), 0.59–0.34 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.5, 143.2, 137.9, 136.8, 135.9, 130.9, 130.2,$

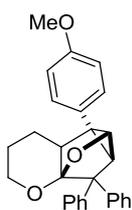
129.4, 128.4, 128.3, 127.8, 127.8, 127.7, 127.3, 117.1, 77.9, 74.4, 64.7, 33.3, 28.1, 21.4, 21.1, 18.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3059, 3027, 2959, 2955, 2870, 1635, 1598, 1515, 1487, 1465, 1446, 1439, 1399, 1377, 1345, 1318, 1284, 1245, 1234, 1211, 1180, 1156, 1116, 1091, 1055, 1028, 1002, 973, 926, 911, 879, 854, 827, 814, 756, 740, 723, 698, 685, 659 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 394 [M^+] (100), 377 (84), 363 (42), 335 (19), 317 (25), 289 (55), 227 (65), 214 (43), 188 (20), 165 (88), 141 (16), 115 (35), 105 (26), 91 (38), 77 (19), 55 (10); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NaO}_2$ [M^+ + Na]: 417.1825, gef.: 417.1828. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IB, Nr.: IB00CE-LG011, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 4.6 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 5.91 min und 7.16 min.

(4a*R*,4b*R*,8a*R*)-4b-(4-methoxyphenyl)-8,8-diphenyl-2,3,4,4a,4b,8-hexahydrocyclopropa-[1,2-*b*:1,3-*c'*]dipyran (312)

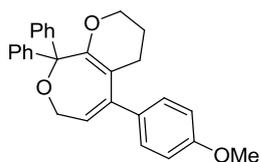


Die Umsetzung von 6-((3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **295** (41.1 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (30.4 mg, 74%) als einen farblosen Feststoff.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ = +211.2 (c = 0.89, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): δ = 8.25 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.66-7.60 (m, 4H), 7.33-7.29 (m, 2H), 7.22-7.11 (m, 4H), 6.86 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 5.84 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 5.31 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 3.34 (s, 3H), 3.17-3.13 (m, 1H), 2.17 (dt, J = 12.7, 2.3 Hz, 1H), 2.03 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 1.62 (dd, J = 14.8, 6.0 Hz, 1H), 1.44-1.33 (m, 1H), 0.59-0.48 (m, 1H), 0.43-0.37 ppm (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): δ = 158.8, 144.5, 143.3, 137.8, 131.9, 131.7, 128.5, 128.4, 127.8, 127.8, 127.7, 127.3, 117.2, 114.2, 77.9, 74.4, 64.8, 54.7, 33.0, 28.1, 21.4, 18.1 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3060, 3034, 2953, 2930, 2868, 2834, 1635, 1611, 1577, 1513, 1492, 1463, 1446, 1396, 1330, 1316, 1290, 1245, 1215, 1175, 1158, 1107, 1087, 1052, 1034, 1002, 980, 911, 881, 849, 826, 811, 795, 752, 740, 696, 660 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 410 [M^+] (100), 393 (95), 379 (45), 351 (22), 333 (21), 305 (46), 275 (18), 243 (76), 230 (54), 204 (33), 165 (85), 145 (18), 115 (27), 105 (24), 91 (32), 77 (24), 55 (11); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{NaO}_3$ [M^+ + Na]: 433.1774, gef.: 433.1779. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak OD-3, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 5.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 10.22 min und 12.17 min.

Cyclopropan (403)

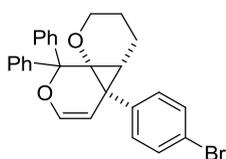
Die Umsetzung von 6-((3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **295** (41.1 mg, 0.100 mmol) gemäß AAV12 jedoch in CH₂Cl₂ anstatt von Toluol ergab das Cyclopropan **403** (22.2 mg, 54%) als einen weißen Schaum. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.22-7.15 (m, 4H), 7.07-7.02 (m, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.04 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 4.04-3.98 (m, 1H), 3.73 (dd, *J* = 10.7, 4.5 Hz, 1H), 3.33 (s, 3H), 2.14 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 1.96 (dd, *J* = 11.7, 5.4 Hz, 1H), 1.53-1.43 (m, 1H), 1.41-1.35 (m, 1H), 1.18-1.00 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 158.9, 143.7, 143.3, 129.6, 129.5, 129.0, 128.9, 128.4, 128.2, 127.9, 126.7, 126.1, 114.3, 106.2, 65.2, 59.0, 57.2, 54.8, 41.1, 34.4, 33.2, 23.6, 21.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3058, 2947, 2836, 1602, 1578, 1517, 1492, 1464, 1446, 1383, 1350, 1323, 1288, 1267, 1245, 1206, 1177, 1140, 1109, 1094, 1073, 1060, 1035, 1015, 992, 982, 939, 915, 898, 866, 838, 824, 795, 761, 743, 697, 659 cm⁻¹; MS (EI): *m/z* (%): 410 [*M*⁺] (59), 393 (21), 381 (100), 337 (19), 305 (12), 243 (16), 165 (11), 121 (13), 105 (9), 91 (12), 77 (8), 55 (3); HRMS (ESI): *m/z* ber. für C₂₈H₂₆NaO₃ [*M*⁺ + Na]: 433.1774, gef.: 433.1779. Enantiomerenüberschuss: 32%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm, Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 80:20, 1.0 mL/min, 5.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm): *t_R* = 6.59 min und 7.53 min.

4-(4-Methoxyphenyl)-8,8-diphenyl-2,3,6,8-tetrahydrofuro[2,3-*c*]oxepin (404)

Die Umsetzung von 6-((3-(4-Methoxyphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **295** (41.1 mg, 0.100 mmol) in MeOH gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (39.0 mg, 95%) als einen weißen Feststoff. ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.21-7.18 (m, 3H), 7.09-6.99 (m, 5H), 6.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 5.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.30 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.55 (dd, *J* = 5.1, 5.1 Hz, 2H), 3.30 (s, 3H), 1.89 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 1.39-1.33 ppm (m, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ = 159.5, 159.1, 146.8, 146.5, 133.4, 129.5, 128.8, 128.5, 128.3, 127.4, 126.8, 126.7, 113.7, 111.6, 87.9, 66.2, 61.7, 54.7, 25.8, 22.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3054, 3033, 2993, 2975, 2930, 2868, 2832, 1629, 1604, 1585, 1504, 1490, 1462, 1446, 1435, 1365, 1330, 1302, 1284, 1240, 1206, 1178, 121, 1109, 1076, 1053, 1043, 1029, 1007, 979, 960, 933, 902, 879, 859, 844, 813, 766, 750, 711, 699,

681 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 410 [M^+] (100), 319 (94), 306 (42), 278 (16), 228 (22), 200 (15), 165 (19), 105 (35), 91 (9), 77 (20); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_3$ [$M^+ + \text{H}$]: 411.1955, gef.: 411.1954.

(4a*R*,4b*R*,8a*R*)-4b-(4-bromphenyl)-8,8-diphenyl-2,3,4,4a,4b,8-hexahydrocyclopropa-[1,2-*b*:1,3-*c'*]dipyran (313)

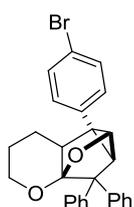


Die Umsetzung von 6-((3-(4-Bromphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **293** (45.9 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (31.7 mg, 69%) als einen farblosen Feststoff.

Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung des Cyclopropan

313 in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = +228.7$ ($c = 1.30$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 8.14\text{-}8.12$ (m, 2H), 7.59-7.57 (m, 2H), 7.35-7.25 (m, 6H), 7.20-7.09 (m, 4H), 5.79 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 3.04 (dt, $J = 11.5, 3.6$ Hz, 1H), 2.11-2.05 (m, 1H), 1.94 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 1.42-1.23 (m, 2H), 0.32-0.27 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.2, 143.0, 138.7, 138.3, 132.7, 131.9, 130.0, 128.4, 128.3, 127.9, 127.9, 127.7, 127.4, 120.8, 116.1, 77.8, 74.3, 64.7, 33.0, 28.2, 21.3, 17.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3031, 3019, 2955, 2922, 2878, 1636, 1598, 1486, 1444, 1434, 1391, 1347, 1337, 1312, 1280, 1268, 1234, 1212, 1179, 1156, 1120, 1097, 1083, 1068, 1048, 1036, 1008, 984, 972, 926, 911, 882, 872, 844, 820, 771, 753, 745, 728, 717, 698, 676, 659$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 458 [M^+] (72), 441 (58), 427 (31), 381 (18), 353 (43), 291 (33), 215 (19), 178 (15), 165 (100), 141 (15), 115 (17), 105 (17), 91 (12), 77 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NaO}_2\text{Br}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 481.0774, gef.: 481.0779. Enantiomerenüberschuss: 99%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IB, Nr.: IB00CE-LG011, 5 μm , Ø 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_R = 6.59$ min und 7.02 min.

Cyclopropan (322)



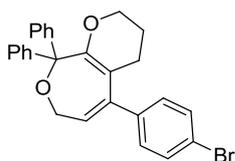
Die Umsetzung von 6-((3-(4-Bromphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **293** (91.8 mg, 200 μmol) in Aceton gemäß AAV12 ergab das Cyclopropan **322** (10.2 mg, 11%) als einen farblosen Feststoff. Einkristalle

konnten durch Überschichten einer Lösung des Cyclopropan in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.81$ (dd, $J = 8.5, 1.3$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 8.4, 1.2$ Hz, 2H),

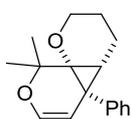
7.23-7.12 (m, 6H), 7.06-7.02 (m, 2H), 6.48 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 3.97 (ddd, $J = 12.6, 10.9, 2.7$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 3.71 (ddd, $J = 10.9, 3.7, 0.7$ Hz, 1H), 2.03 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 1.84 (dd, $J = 11.5, 5.4$ Hz, 1H), 1.39-1.24 (m, 2H), 1.14-0.97 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.3, 142.9, 137.2, 131.8, 129.4, 128.9, 128.9, 128.5, 128.4, 128.3, 128.0, 126.8, 126.3, 120.2, 106.1, 65.2, 59.0, 57.5, 40.3, 35.4, 33.1, 23.5, 21.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3061, 2944, 2888, 1599, 1493, 1447, 1435, 1399, 1350, 1325, 1308, 1291, 1270, 1213, 1191, 1139, 1117, 1103, 1092, 1076, 1059, 1041, 1015, 1006, 992, 932, 921, 901, 869, 835, 809, 772, 758, 700, 657$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 460 [M^+] (47), 443 (21), 431 (100), 387 (33), 353 (26), 306 (39), 291 (16), 252 (9), 215 (33), 178 (17), 165 (28), 152 (12), 91 (30), 77 (13), 43 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NaO}_2\text{Br}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 481.0774, gef.: 481.0776.

4-(4-Bromphenyl)-8,8-diphenyl-2,3,6,8-tetrahydrofuro[2,3-c]oxepin (321)



Die Umsetzung von 6-((3-(4-Bromphenyl)prop-2-inyloxy)diphenylmethyl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **293** (91.8 mg, 200 μmol) in Aceton gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (25.1 mg, 27%) als einen weißen Schaum. Einkristalle konnten durch Überschichten einer Lösung der Titelverbindung in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. ^1H NMR (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.68$ -7.67 (m, 4H), 7.21-7.16 (m, 6H), 7.05 (tt, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 5.70 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.19 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 3.49 (dd, $J = 5.2, 5.2$ Hz, 2H), 1.67 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 1.32-1.26 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 159.5, 146.4, 145.4, 139.9, 131.3, 130.0, 128.8, 128.3, 128.2, 127.4, 127.0, 121.4, 110.4, 88.1, 66.1, 61.4, 25.7, 22.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3050, 2974, 2949, 2929, 2899, 2851, 1626, 1599, 1586, 1483, 1463, 1446, 1434, 1397, 1369, 1337, 1323, 1297, 1272, 1238, 1197, 1179, 1136, 1100, 1073, 1052, 1031, 1007, 981, 954, 915, 890, 877, 844, 811, 757, 748, 706, 697, 667, 660$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 460 [M^+] (100), 369 (98), 326 (7), 381 (18), 278 (7), 215 (8), 165 (20), 141 (10), 115 (9), 105 (35), 77 (14); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NaO}_2\text{Br}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 481.0774, gef.: 481.0777.

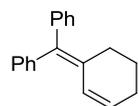
(4*aR*,4*bR*,8*aR*)-8,8-dimethyl-4*b*-phenyl-2,3,4,4*a*,4*b*,8-hexahydrocyclopropa[1,2-*b*:1,3-*c'*]dipyran (316)



Die Umsetzung von 6-(2-(3-Phenylprop-2-inyloxy)propan-2-yl)-3,4-dihydro-2*H*-pyran **298** (25.6 mg, 100 μmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (17.2 mg, 67%) als einen farblosen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = -33.6$ ($c = 0.50, \text{CHCl}_3$);

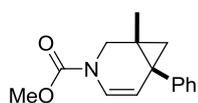
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.41\text{--}7.38$ (m, 2H), 7.23–7.19 (m, 2H), 7.12–7.07 (m, 1H), 5.86 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.11 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 3.33–3.28 (m, 1H), 2.94 (ddd, $J = 12.3$, 10.6, 1.8 Hz, 1H), 1.79–1.72 (m, 1H), 1.73 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.67 (s, 3H), 1.54–1.44 (m, 1H), 1.49 (s, 3H), 0.61–0.55 (m, 1H), 0.44–0.32 ppm (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 139.8$, 137.0, 131.4, 128.6, 126.6, 113.9, 72.1, 71.9, 65.2, 28.6, 24.8, 21.8, 21.2, 18.7 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060$, 3025, 2972, 2930, 2857, 1635, 1602, 1496, 1446, 1407, 1374, 1358, 1337, 1319, 1281, 1265, 1238, 1223, 1200, 1161, 1124, 1097, 1084, 1072, 1057, 1043, 1020, 999, 964, 917, 875, 865, 822, 763, 740, 720, 700, 664 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 256 [M^+] (76), 241 (100), 225 (28), 213 (42), 197 (23), 186 (18), 169 (11), 157 (16), 141 (29), 128 (31), 115 (47), 102 (14), 91 (28), 83 (10), 77 (33), 65 (10), 55 (32), 51 (14), 41 (49), 29 (16); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 279.1355, gef.: 279.1357. Enantiomerenüberschuss: 94%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak OD-3, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 99.9:0.1 (v/v), 1.0 mL/min, 4.5 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 3.39$ min und 4.56 min.

(Cyclohex-2-enyldenmethylen)dibenzen (330)



Die Umsetzung von (Cyclohexenyl(3-phenylprop-2-inyloxy)methylen)dibenzen **307** (18.9 mg, 0.050 mmol) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (10.2 mg, 82%) als eine farblose Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.27\text{--}7.24$ (m, 2H), 7.17–7.09 (m, 6H), 7.07–7.01 (m, 2H), 6.50 (dt, $J = 10.1$, 2.2 Hz, 1H), 5.69 (dt, $J = 10.1$, 4.0 Hz, 1H), 2.45–2.42 (m, 2H), 1.97–1.93 (m, 2H), 1.59–1.53 ppm (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, C_6D_6): $\delta = 142.9$, 142.7, 137.6, 133.3, 131.4, 130.8, 130.5, 128.8, 128.3, 128.1, 126.8, 126.7, 29.5, 26.2, 23.6 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058$, 3025, 2928, 2865, 1662, 1597, 1491, 1442, 1318, 1217, 1074, 1030, 969, 922, 870, 756, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 246 [M^+] (100), 231 (6), 217 (23), 202 (17), 191 (11), 178 (6), 167 (22), 155 (13), 141 (6), 128 (5), 115 (9), 101 (6), 91 (7), 77 (4). Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[185]

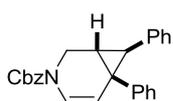
(1*R*,6*R*)-Methyl-1-methyl-6-phenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (359)



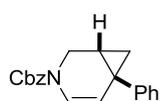
Die Umsetzung von Methyl-2-methylallyl(3-phenylprop-2-inyl)carbamat **350** (24.3 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (18.0 mg, 74%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +219.0$ ($c = 0.90$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): $\delta = 7.32\text{--}7.28$ (m, 2H), 7.24–7.21 (m, 3H), 6.52

(br. s, 1H), 5.31 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 4.22 (br. s, 1H), 3.79 (s, 3H), 3.03 (d, $J = 12.6$ Hz, 1H), 1.36 (dd, $J = 4.6, 0.6$ Hz, 1H), 1.23 (d, $J = 4.6$ Hz, 1H), 0.88 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 154.6, 141.8, 129.2, 128.2, 126.3, 121.3, 116.3, 52.9, 45.2, 31.6, 28.9, 24.2, 19.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3026, 2953, 2919, 2868, 1707, 1647, 1602, 1495, 1443, 1407, 1373, 1357, 1301, 1243, 1192, 1170, 1137, 1120, 1089, 1052, 1023, 999, 975, 914, 844, 765, 748, 702, 660$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 243 [M^+] (100), 228 (44), 215 (5), 201 (10), 184 (12), 168 (20), 156 (18), 141 (10), 128 (9), 115 (15), 103 (4), 91 (8), 77 (6), 59 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 266.1151, gef.: 266.1152. Enantiomerenüberschuss: 93%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 98:2, 1.0 mL/min, 4.3 MPa, 298 K, UV, 233 nm): $t_{\text{R}} = 7.02$ min und 7.86 min.

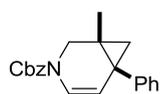
(1R,6R,7S)-Benzyl-6,7-diphenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (355)



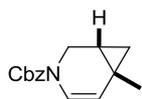
Die Umsetzung von Benzyl-cinnamyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbamat **348** (38.1 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (20.1 mg, 53%) als einen gelblichen Feststoff. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23.5$ ($c = 0.35$, CHCl_3); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 7.44\text{--}7.32$ (m, 5H), 7.19–7.02 (m, 8H), 6.78–6.75 (m, 2H), 6.68 (br. s, 1H), 5.45 (br. s, 1H), 5.30–5.24 (m, 2H), 4.48 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 3.62 (br. s, 1H), 2.59 ppm (s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 154.1, 139.7, 137.4, 136.3, 129.8, 128.6, 128.3, 128.2, 128.2, 128.1, 127.7, 126.5, 125.8, 121.0, 115.4, 67.8, 39.1, 38.8, 32.8, 29.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3028, 2951, 2867, 1702, 1644, 1601, 1496, 1455, 1446, 1408, 1395, 1339, 1299, 1232, 1156, 1098, 1073, 1048, 1029, 1010, 1001, 976, 907, 867, 800, 784, 759, 730, 693$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 381 [M^+] (53), 336 (10), 290 (2), 246 (46), 218 (12), 168 (4), 141 (2), 115 (4), 91 (100), 65 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 404.1621, gef.: 404.1621. Enantiomerenüberschuss: 96%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 8.93$ min und 10.51 min.

(1R,6R)-Benzyl-6-phenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (357)

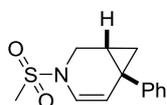
Die Umsetzung von Benzyl-allyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbammat **346** (30.5 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (22.0 mg, 72%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +134.1$ ($c = 0.65$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 7.34\text{--}7.19$ (m, 9H), 7.16–7.12 (m, 1H), 6.58 (br. s, 1H), 5.40 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H), 5.20–5.13 (m, 2H), 4.19 (d, $J = 11.2$ Hz, 1H), 3.40 (br. s, 1H), 1.72 (br. s, 1H), 1.47 (dd, $J = 8.7, 4.7$ Hz, 1H), 1.06 ppm (dd, $J = 6.0, 4.7$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 154.1, 144.2, 136.4, 128.6, 128.5, 128.2, 128.0, 126.9, 126.1, 121.7, 113.5, 67.7, 39.5, 27.4, 22.1, 21.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3030, 2955, 2869, 1702, 1645, 1602, 1496, 1446, 1411, 1394, 1338, 1299, 1230, 1178, 1127, 1102, 1069, 1027, 1014, 958, 911, 862, 835, 808, 777, 748, 731, 694$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 305 [M^+] (20), 260 (10), 170 (20), 143 (14), 128 (6), 91 (100), 77 (2), 65 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 328.1308, gef.: 328.1306. Enantiomerenüberschuss: 98%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, $n\text{Heptan:2-Propanol} = 95:5$, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 233 nm): $t_R = 8.22$ min und 9.49 min.

(1R,6R)-Benzyl-1-methyl-6-phenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (356)

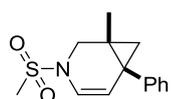
Die Umsetzung von Benzyl-2-methylallyl(3-phenylprop-2-ynyl)carbammat **347** (31.9 mg, 100 μmol) bei -20 °C gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (28.5 mg, 89%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +180.4$ ($c = 1.41$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 7.30\text{--}7.18$ (m, 7H), 7.15–7.09 (m, 3H), 6.46 (br. s, 1H), 5.22 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 5.16–5.09 (m, 2H), 4.16 (br. s, 1H), 2.95 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 1.26 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 1.15 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 0.78 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 153.9, 141.7, 136.4, 129.1, 128.5, 128.1, 128.1, 128.0, 126.3, 121.2, 116.4, 67.6, 45.2, 31.6, 28.8, 24.2, 19.0$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3062, 3029, 2946, 2868, 1703, 1645, 1602, 1496, 1446, 1407, 1339, 1301, 1241, 1230, 1169, 1133, 1112, 1084, 1051, 1022, 1000, 976, 948, 909, 868, 840, 792, 761, 747, 694$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 319 [M^+] (15), 274 (5), 228 (10), 184 (18), 157 (6), 115 (4), 91 (100), 77 (2), 65 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 342.1465, gef.: 342.1462. Enantiomerenüberschuss: 95%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, $n\text{Heptan:2-Propanol} = 90:10$, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 233 nm): $t_R = 6.44$ min und 9.52 min.

(1*R*,6*S*)-Benzyl-6-methyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (358)

Die Umsetzung von Benzyl-allyl(but-2-ynyl)carbamat **349** (24.3 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (17.8 mg, 73%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_D^{20} = +66.4$ ($c = 0.79$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): $\delta = 7.36$ -7.28 (m, 5H), 6.47 (br. s, 1H), 5.22-5.15 (m, 3H), 4.08 (br. d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 3.33 (br. s, 1H), 1.31 (br. s, 1H), 1.19 (s, 3H), 0.75 (dd, $J = 8.4, 4.2$ Hz, 1H), 0.68 ppm (dd, $J = 5.2, 4.6$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): $\delta = 154.2, 136.6, 128.5, 128.1, 128.0, 121.0, 115.2, 67.5, 39.7, 24.5, 23.3, 21.8, 13.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3066, 2951, 2869, 1706, 1651, 1497, 1456, 1415, 1396, 1340, 1291, 1247, 1222, 1123, 1071, 1028, 972, 947, 872, 763, 714, 697$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 243 [M^+] (7), 198 (8), 184 (3), 152 (3), 108 (17), 91 (100), 81 (7), 65 (9), 53 (2), 39 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 266.1151, gef.: 266.1153. Enantiomerenüberschuss: 38%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 98:2, 1.0 mL/min, 4.3 MPa, 298 K, UV, 233 nm): $t_R = 8.64$ min und 9.55 min.

(1*R*,6*R*)-3-(Methylsulfonyl)-6-phenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en (361)

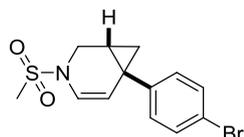
Die Umsetzung von *N*-Allyl-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)methansulfonamid **352** (24.9 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (21.8 mg, 87%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = +69.6$ ($c = 1.09$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27$ -7.22 (m, 2H), 7.20-7.13 (m, 3H), 6.26 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 1H), 5.49 (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1H), 3.97 (ddd, $J = 11.6, 1.4, 1.1$ Hz, 1H), 3.32 (dd, $J = 11.6, 2.7$ Hz, 1H), 2.83 (s, 3H), 1.81-1.76 (m, 1H), 1.49 (dd, $J = 8.3, 4.9$ Hz, 1H), 1.21 ppm (dd, $J = 6.1, 4.9$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.5, 128.5, 126.8, 126.3, 120.6, 114.5, 40.6, 37.3, 28.6, 21.8, 20.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3078, 3013, 2930, 2870, 1635, 1601, 1578, 1497, 1450, 1399, 1374, 1337, 1282, 1257, 1156, 1119, 1097, 1065, 1042, 989, 948, 914, 879, 860, 830, 804, 762, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 249 [M^+] (63), 170 (100), 153 (12), 143 (89), 128 (57), 115 (25), 103 (7), 91 (11), 77 (7), 65 (11), 41 (14); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 272.0716, gef.: 272.0717. Enantiomerenüberschuss: 93%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, Nr.: IC30CD-OD004, 3 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 90:10, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 222 nm): $t_R = 19.90$ min und 21.00 min.

(1*R*,6*R*)-1-Methyl-3-(methylsulfonyl)-6-phenyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en (360)

Die Umsetzung von *N*-(2-Methylallyl)-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)methansulfonamid **354** (26.3 mg, 100 μmol) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gemäß AAV13 ergab die Titelver-

bindung (24.3 mg, 92%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_D^{20} = +101.5$ ($c = 0.58$,

CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27\text{--}7.22$ (m, 2H), 7.19–7.14 (m, 3H), 6.21 (dd, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 5.33 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.91 (dd, $J = 11.4, 0.8$ Hz, 1H), 2.96 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 2.85 (s, 3H), 1.33 (s, 2H), 0.81 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 141.1, 129.0, 128.2, 126.5, 120.2, 117.1, 46.4, 37.5, 32.6, 28.3, 23.2, 18.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3025, 2928, 2870, 1640, 1602, 1496, 1466, 1446, 1397, 1340, 1282, 1252, 1154, 1127, 1110, 1069, 1037, 1017, 1000, 991, 962, 911, 877, 839, 764, 749, 703, 696\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 263 [M^+] (57), 184 (100), 169 (24), 157 (28), 141 (14), 129 (20), 115 (20), 103 (5), 91 (15), 77 (10), 65 (4), 55 (4), 39 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 286.0872, gef.: 286.0871. Enantiomerenüberschuss: 89%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, Nr.: IC30CD-OD004, 3 μm , O 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 90:10, 1.0 mL/min, 4.4 MPa, 298 K, UV, 228 nm): $t_R = 15.38$ min und 16.59 min.

(1*R*,6*R*)-6-(4-Bromphenyl)-3-(methylsulfonyl)-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en (363)

Die Umsetzung von *N*-Allyl-*N*-(3-(4-bromphenyl)prop-2-ynyl)methansulfonamid **353** (32.8 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die

Titelverbindung (30.7 mg, 94%) als einen weißen Feststoff. Einkristalle

konnten durch Überschichten einer Lösung des Cyclopropan in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die kristallographischen Daten sind dem Anhang zu entnehmen. $[\alpha]_D^{20} = +70.0$ ($c = 0.53$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 6.34 (dd, $J = 8.2, 0.9$ Hz, 1H), 5.48 (dd, $J = 8.2, 0.8$ Hz, 1H), 4.04 (ddd, $J = 11.5, 1.6, 0.9$ Hz, 1H), 3.38 (dd, $J = 11.5, 2.7$ Hz, 1H), 2.91 (s, 3H), 1.85–1.80 (m, 1H), 1.52 (ddd, $J = 8.8, 5.0, 0.5$ Hz, 1H), 1.30 ppm (dd, $J = 6.0, 5.2$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 142.6, 131.6, 128.7, 121.0, 120.2, 113.7, 40.5, 37.4, 28.6, 21.4, 20.6$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3113, 3073, 3026, 2930, 2871, 1650, 1490, 1470, 1449, 1416, 1331, 1281, 1168, 1119, 1075, 1047, 1026, 990, 952, 907, 864, 832, 782, 765, 715, 703, 660\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 328 [M^+] (14), 248 (100), 221 (15), 186 (4), 168 (74), 142 (41), 115 (17), 102 (6), 89 (3), 79 (4), 63 (4), 41 (6); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{BrNNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 349.9821, gef.: 349.9825. Enantiomerenüberschuss: 95%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm CelluCoat

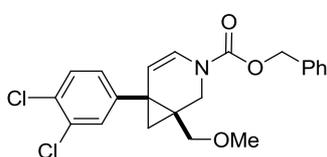
RP, 5 μm , \O 4.6 mm, Methanol:Wasser = 85:15, 1.0 mL/min, 18.1 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 4.89$ min und 5.31 min.

(1R,6R)-1-Methyl-6-phenyl-3-tosyl-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en (362)



Die Umsetzung von 4-Methyl-*N*-(2-methylallyl)-*N*-(3-phenylprop-2-ynyl)-benzensulfonamid **351** (33.9 mg, 100 μmol) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (31.2 mg, 92%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +91.4$ ($c = 0.51$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.27 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.21-7.16 (m, 2H), 7.14-7.10 (m, 1H), 7.07-7.04 (m, 2H), 6.32 (dd, $J = 8.0, 0.9$ Hz, 1H), 5.27 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 3.86 (dd, $J = 11.5, 0.6$ Hz, 1H), 2.71 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 1.14 (dd, $J = 4.8, 0.9$ Hz, 1H), 0.95 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H), 0.71 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 143.7, 141.2, 135.0, 129.8, 129.0, 128.1, 127.1, 126.4, 120.5, 117.3, 46.4, 32.6, 28.2, 23.4, 21.6, 18.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3060, 3027, 2921, 2863, 1640, 1600, 1495, 1446, 1396, 1349, 1306, 1280, 1253, 1168, 1128, 1108, 1091, 1066, 1037, 1016, 1000, 988, 959, 910, 877, 839, 814, 751, 708, 697, 673$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 339 [M^+] (71), 184 (100), 170 (32), 129 (12), 115 (11), 91 (21), 77 (4), 65 (5), 39 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 362.1185, gef.: 362.1185. Enantiomerenüberschuss: 96%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \O 4.6 mm, *n*-Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.3 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 8.86$ min und 9.75 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[184]

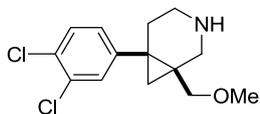
(1S,6R)-Benzyl-6-(3,4-dichlorphenyl)-1-(methoxymethyl)-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat (333)



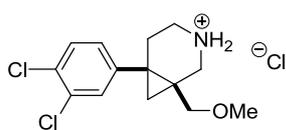
Die Umsetzung von Benzyl-3-(3,4-dichlorphenyl)prop-2-ynyl(2-(methoxymethyl)allyl)carbammat **334** (418 mg, 1.00 mmol) in Toluol (5 mL) gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (367 mg, 88%) als eine farblose Flüssigkeit. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +179.0$ ($c = 1.00$, MeOH); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): $\delta = 7.41$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.39-7.31 (m, 6H), 7.14 (dd, $J = 8.3, 2.1$ Hz, 1H), 6.62 (br. s, 1H), 5.23 (s, 2H), 5.16 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 4.28 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 3.43 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 3.11 (s, 3H), 3.09 (d, $J = 14.6$ Hz, 1H), 2.97 (d, $J = 10.2$ Hz, 1H), 1.44 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 1.29 ppm (d, $J = 5.1$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 $^\circ\text{C}$): $\delta = 154.0, 141.6, 136.3, 132.3, 131.5, 130.9, 130.1, 128.8, 128.6, 128.3, 128.1, 122.4, 114.1, 75.2, 67.8, 58.7, 42.1, 29.7, 27.8, 22.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3067, 3034, 2982, 2926, 2891,$

2830, 1705, 1647, 1592, 1554, 1497, 1470, 1448, 1411, 1389, 1339, 1304, 1233, 1193, 1171, 1100, 1056, 1029, 1002, 951, 908, 884, 850, 823, 804, 783, 762, 729, 696, 676 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 418 [M^+] (1), 328 (8), 282 (13), 250 (4), 91 (100), 65 (5), 45 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NNaO}_3\text{Cl}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 440.0791, gef.: 440.0791. Enantiomerenüberschuss: 95%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr IA00CE-LH028, 5 μm , \varnothing 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 70:30, 1.0 mL/min, 4.5 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_R = 5.76 min und 11.31 min.

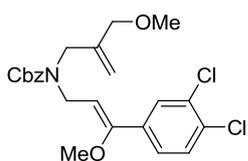
(1*S*,6*R*)-6-(3,4-Dichlorphenyl)-1-(methoxymethyl)-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en
(-)-GSK1360707 (331)



Eine Lösung von (1*S*,6*R*)-Benzyl-6-(3,4-dichlorphenyl)-1-(methoxymethyl)-3-azabicyclo[4.1.0]hept-4-en-3-carboxylat **333** (325 mg, 780 μmol) in einer Mischung aus Ethylacetat/Methanol (10 mL, 1/1, v/v) wurde mit Palladium (2.1 mg, 20 μmol) und Natriumcarbonat (83 mg, 0.78 mmol) versetzt. Anschließend wurde für 30 h unter 1 atm Wasserstoff bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit ges. NaHCO_3 -Lsg. (25 mL) und Et_2O (25 mL) aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (3 x 25 mL) extrahiert. Nach Trocknung über MgSO_4 , Filtration und Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck wurde (-)-GSK1360707 (202 mg, 91%) als eine farblose Flüssigkeit erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -7.5$ ($c = 0.58$, CCl_4); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43$ (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.17 (dd, $J = 8.4, 2.1$ Hz, 1H), 3.32 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 3.12 (s, 3H), 3.08 (d, $J = 12.9$ Hz, 1H), 2.94 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 2.83 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 2.79-2.72 (m, 1H), 2.69-2.62 (m, 1H), 2.03-1.91 (m, 1H), 1.87-1.78 (m, 1H), 1.72 (br. s, 1H), 1.03-0.99 ppm (m, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.5, 132.0, 131.3, 130.1, 130.0, 128.8, 77.1, 58.6, 47.5, 42.8, 33.5, 28.9, 25.9, 19.7$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2922, 2891, 2852, 2824, 1675, 1638, 1594, 1552, 1469, 1393, 1376, 1321, 1259, 1192, 1132, 1098, 1029, 954, 872, 820, 800, 770, 733, 707, 674$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 286 [M^+] (17), 254 (53), 240 (13), 221 (37), 213 (97), 189 (40), 176 (19), 154 (19), 115 (15), 100 (67), 68 (44), 43 (45); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OCl}_2$ [$M^+ + \text{H}$]: 286.0759, gef.: 286.0757. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[132]

(-)-GSK1360707 Hydrochlorid (342)

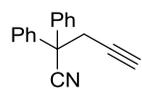
Zu einer Lösung von (-)-GSK1360707 **331** (202 mg, 710 μmol) in Et_2O (20 mL) wurde bei 0 °C Salzsäure (1.4 mL, 1.4 mmol, 1.0 M in Et_2O) gegeben. Es wurde für 10 min bei 0 °C und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand am Hochvakuum getrocknet. Die Titelverbindung (229 mg, quant.) wurde als ein weißer Feststoff erhalten. $[\alpha]_D^{20} = -27.8$ ($c = 1.05$, CHCl_3); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.18$ (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 7.76 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.44 (dd, $J = 8.3, 2.0$ Hz, 1H), 3.45 (d, $J = 13.1$ Hz, 1H), 3.16-3.09 (m, 2H), 3.05 (s, 3H), 2.99 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 2.83-2.74 (m, 1H), 2.61 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 2.21-2.07 (m, 1H), 2.06 (dt, $J = 14.5, 4.1$ Hz, 1H), 1.30 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H), 1.26 ppm (d, $J = 6.0$ Hz, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 143.5, 131.4, 130.7, 130.3, 129.6, 129.3, 76.4, 57.9, 43.7, 38.3, 28.7, 26.9, 22.1, 19.0$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 2928, 2807, 2769, 2749, 2653, 2627, 2541, 2440, 1592, 1552, 1472, 1395, 1380, 1197, 1134, 1100, 1029, 950, 886, 818, 772, 710, 677$ cm^{-1} ; MS (ESI): $m/z = 286$ [$M - \text{Cl}$], 607 [$2M - \text{Cl}$]; HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{NOCl}_4$ [$M^+ + \text{Cl}$]: 356.0148, gef.: 356.0151. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[131]

(Z)-Benzyl-3-(3,4-dichlorophenyl)-3-methoxyallyl(2-(methoxymethyl)allyl)carbammat (344)

Die Umsetzung von Benzyl-3-(3,4-dichlorophenyl)prop-2-ynyl(2-(methoxymethyl)allyl)carbammat **334** (41.8 mg/100 μmol) mit $(\text{PhO})_3\text{PAuCl}$ (3.0 mg, 5.5 μmol) und AgBF_4 (0.96 mg, 5.0 μmol) in einer Mischung aus CH_2Cl_2 /Methanol (4 mL, 1/1, v/v) gemäß AAV12 ergab die Titelverbindung (22 mg, 53%, 95% brsm) als ein farbloses Öl. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 7.50$ (br. s, 1H), 7.41 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.38-7.29 (m, 5H), 7.23 (br. d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 5.31 (br. s, 1H), 5.20-5.14 (m, 1H), 5.17 (s, 2H), 5.05 (s, 1H), 4.13 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 3.96 (s, 2H), 3.87 (s, 2H), 3.49 (s, 3H), 3.29 ppm (s, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 60 °C): $\delta = 156.2, 155.1, 141.4, 136.6, 135.1, 132.7, 132.2, 130.4, 128.4, 128.0, 127.9, 127.8, 125.4, 113.4, 111.0, 73.6, 67.2, 58.9, 58.0, 49.4, 42.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 3033, 2930, 2844, 2820, 1697, 1654, 1587, 1553, 1497, 1464, 1412, 1380, 1366, 1297, 1221, 1183, 1115, 1089, 1027, 977, 933, 910, 825, 767, 752, 734, 696, 676$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 449 [M^+] (<1), 364 (12), 358 (21), 314 (98), 282 (7), 215 (19), 180 (8), 145 (12), 112 (3), 91 (100), 65 (7), 55 (29), 45 (17); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{NNaO}_4\text{Cl}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 472.1053, gef.: 472.1052.

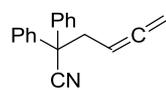
5.11 Darstellung der Substrate für die enantioselektive, Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von Aminoallen

2,2-Diphenylpent-4-innitril (**365**)



Di-*iso*-propylamin (4.89 mL, 34.8 mmol) in THF (40 mL) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit *n*BuLi (21 mL, 33 mmol, 1.6 M in *n*Hexan) versetzt. Nach vollständiger Zugabe wurde für 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 10 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Lösung von Diphenylacetonitril **364** (5.8 g, 30 mmol) in THF (15 mL) langsam zugetropft (gelbe Reaktionslösung). Nach weiteren 15 min wurde Propargylbromid (2.82 mL, 37.5 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung innerhalb von 14 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von ges. NH_4Cl -Lsg. (50 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 4:1 \rightarrow 7:3) lieferte die Titelverbindung (6.94 g, quant.) als ein gelbes Öl. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.44\text{--}7.32$ (m, 10H), 3.26 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 2.14 ppm (t, $J = 2.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.8, 128.8, 128.3, 127.0, 121.6, 78.2, 73.2, 51.1, 30.8$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3292, 3062, 3027, 1598, 1493, 1449, 1432, 1337, 1190, 1053, 1034, 1002, 912, 844, 753, 696, 658\text{ cm}^{-1}$; MS (EI): m/z (%): 231 [M^+] (5), 192 (100), 177 (4), 165 (55), 152 (3), 139 (2), 126 (1), 115 (4), 101 (2), 89 (1), 77 (2), 63 (2), 51 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}$ [M^+]: 231.1048, gef.: 231.1047. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

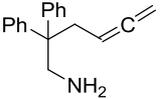
2,2-Diphenylhexa-4,5-diennitril (**366**)



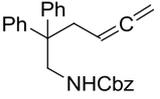
2,2-Diphenylpent-4-innitril **365** (6.94 g, 30.0 mmol), Di-*iso*-propylamin (8.65 mL, 60.0 mmol), Kupfer(I)bromid (1.43 g, 10.0 mmol) und *para*-Formaldehyd (1.80 g, 60.0 mmol) wurden in 1,4-Dioxan (45 mL) für 14 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktion wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, durch Zugabe von ges. Na_2CO_3 -Lsg. (45 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl -Lsg. (100 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Filtration und die Entfernung des Lösungsmittels unter reduziertem Druck lieferte das Rohprodukt, welches nach Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 4:1) die Titelverbindung (5.05 g, 68%) als ein gelbes Öl ergab. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42\text{--}7.27$ (m, 10H), 5.05 (tt, $J = 7.6, 6.6$ Hz, 1H), 4.67 (dt, $J = 6.6,$

2.5 Hz, 2H), 3.10 ppm (dt, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 210.4, 139.5, 128.8, 128.0, 127.1, 121.9, 84.4, 75.4, 52.0, 39.4$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 3022, 1956, 1598, 1494, 1449, 1034, 851, 753, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 245 [M^+] (30), 230 (17), 218 (6), 203 (4), 193 (74), 177 (7), 165 (100), 152 (4), 129 (50), 115 (8), 103 (18), 91 (9), 77 (4), 63 (4), 53 (13); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ [M^+]: 245.1204, gef.: 245.1203. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

2,2-Diphenylhexa-4,5-dien-1-amin (367)

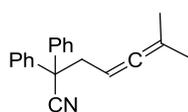
 Zu einer Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (2.32 g, 61.2 mmol) in Et_2O (100 mL) bei 0 °C wurde eine Lösung von 2,2-Diphenylhexa-4,5-diennitril **366** (5.05 g, 20.4 mmol) in Et_2O (20 mL) langsam zugetropft. Die entstandene Reaktionsmischung wurde 3.5 h bei 0 °C gerührt und anschließend nacheinander mit Wasser (3.25 mL), 15%-iger NaOH (3.25 mL) und Wasser (3.25 mL) versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit Et_2O (150 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt (5.01 g, 98%) wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{--}7.27$ (m, 4H), 7.24–7.16 (m, 6H), 4.69–4.62 (m, 1H), 4.59–4.56 (m, 2H), 3.38 (s, 2H), 2.88 (dt, $J = 7.7, 2.5$ Hz, 2H), 1.22 ppm (br. s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.5, 145.8, 128.2, 128.1, 126.2, 85.5, 73.9, 51.8, 48.7, 36.3$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3387, 3085, 3055, 3025, 2918, 2858, 1953, 1598, 1878, 1494, 1444, 1115, 839, 754, 696$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 249 [M^+] (6), 232 (2), 219 (13), 204 (12), 178 (11), 165 (13), 152 (4), 141 (20), 115 (10), 103 (4), 91 (41), 77 (5), 69 (8), 30 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}$ [M^+]: 249.1518, gef.: 249.1515. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

Benzyl-2,2-diphenylhexa-4,5-dienylcarbammat (368)

 2,2-Diphenylhexa-4,5-dien-1-amin **367** (1.0 g, 4.0 mmol) und NaHCO_3 (504 mg, 6.00 mmol) in einer Mischung aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (30 mL, 2:1, v/v) wurden bei 0 °C mit Benzylchlorformat (0.80 mL, 4.8 mmol) versetzt. Die entstandene Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C und 1 h bei Raumtemperatur stark gerührt. Es wurde mit CH_2Cl_2 (25 mL) und Wasser (10 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 20 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die

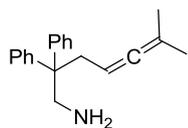
Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (1.12 g, 72%) als eine farblose Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38\text{--}7.28$ (m, 9H), $7.26\text{--}7.15$ (m, 6H), 5.05 (s, 2H), 7.73 (pent., $J = 7.2$ Hz, 1H), $4.53\text{--}4.46$ (m, 2H), $4.40\text{--}4.34$ (m, 1H), 3.99 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.85 ppm (dt, $J = 7.5, 2.3$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 209.9, 156.2, 144.9, 136.5, 128.5, 128.3, 128.1, 128.1, 128.0, 126.5, 85.0, 73.8, 66.7, 50.5, 47.8, 37.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3428, 3088, 3058, 3030, 2947, 1954, 1721, 1599, 1509, 1497, 1455, 1445, 1403, 1358, 1220, 1143, 1072, 1029, 1003, 910, 844, 755, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 383 [M^+] (1), 292 (16), 231 (16), 219 (28), 204 (6), 165 (6), 141 (24), 115 (5), 91 (100), 77 (2), 65 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 406.1777 , gef.: 406.1773 . Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

6-Methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-diennitril (405)



Zu einer Suspension von Natriumhydrid (264 mg, 11.0 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0°C Diphenylacetonitril **364** (1.93 g, 10.0 mmol) als Lösung in THF (10 mL) gegeben. Die entstandene Reaktionslösung wurde für 30 min bei 0°C gerührt und anschließend mit 4-Methylpenta-2,3-dienyl-methansulfonat **224** (2.29 g, 13.0 mmol) und Natriumiodid (1.95 g, 13.0 mmol) versetzt. Es wurde für 14 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit ges. NH_4Cl -Lsg. (50 mL) verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Methyl-*tert*-butylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (2.73 g, quant.) als eine farblose Flüssigkeit. Die analytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindung sind in Referenz 155b zu finden.

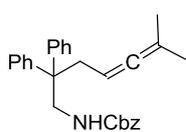
6-Methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dien-1-amin (406)



Analog zur Darstellung von Verbindung **367** wurde 6-Methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-diennitril **405** (2.73 g, 10.0 mmol) mit Lithiumaluminiumhydrid (1.14 g, 30.0 mmol) umgesetzt. Die Titelverbindung (2.34 g, 84%) wurde ohne weitere Reinigung des Rohproduktes als ein weißer Feststoff erhalten. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31\text{--}7.26$ (m, 4H), $7.22\text{--}7.17$ (m, 6H), $4.58\text{--}4.49$ (m, 1H), 3.40 (s, 2H), 2.83 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 1.59 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H), 0.88 ppm (br. s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.2, 146.1, 128.2, 128.0, 126.0, 94.2, 84.3, 51.8, 48.9, 37.2,$

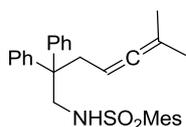
20.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3086, 3057, 3029, 2977, 2907, 2852, 1598, 1494, 1444, 1406, 1362, 1309, 1219, 1189, 1156, 1086, 1033, 1012, 905, 800, 754, 697 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 277 [M^+] (9), 260 (15), 247 (19), 231 (10), 217 (13), 205 (26), 178 (20), 160 (27), 152 (8), 129 (7), 110 (12), 97 (35), 91 (86), 77 (10), 67 (16), 51 (4), 41 (22), 30 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}$ [M^+]: 277.1830, gef.: 277.1830. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

Benzyl-6-methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dienylcarbammat (369)



Analog zur Darstellung von Verbindung **368** wurden 6-Methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dien-1-amin **406** (555 mg, 2.00 mmol) und NaHCO_3 (252 mg, 3.00 mmol) mit Benzylchloroformat (0.40 mL, 2.4 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (778 g, 95%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.37-7.13 (m, 15H), 5.03 (s, 2H), 4.66-4.59 (m, 1H), 4.22-4.17 (m, 1H), 3.99 (d, J = 6.3 Hz, 2H), 2.79 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 1.51 ppm (d, J = 2.8 Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.6, 156.2, 145.1, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 126.4, 94.5, 83.9, 66.7, 50.5, 48.0, 38.1, 20.2 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3433, 3057, 3029, 2935, 1718, 1599, 1513, 1497, 1446, 1358, 1222, 1142, 1074, 1029, 1002, 910, 755, 734, 698 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 411 [M^+] (1), 320 (8), 294 (4), 276 (9), 247 (32), 205 (13), 165 (9), 105 (11), 91 (100), 65 (6), 41 (5); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 434.2091, gef.: 434.2090. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

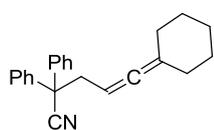
2,4,6-Trimethyl-N-(6-methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dienyl)benzonsulfonamid (371)



Eine Lösung von 6-Methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dien-1-amin **406** (555 mg, 2.00 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wurde bei 0 °C mit Mesitylen-2-sulfonsäurechlorid (525 mg, 2.40 mmol) und Triethylamin (430 μL , 3.00 mmol) versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 0 °C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde ges.- NaHCO_3 -Lsg. (15 mL) hinzugefügt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (3 x 15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:Et₂O = 9:1) lieferte die Titelverbindung (823 g, 90%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.26-7.17 (m, 6H), 7.08-7.04 (m, 4H), 6.89 (s, 2H), 4.46-4.39 (m, 1H), 3.99 (t,

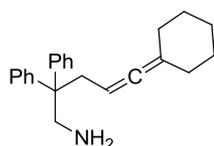
$J = 6.3$ Hz, 1H), 3.48 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.79 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.36 (s, 6H), 2.29 (s, 3H), 1.51 ppm (d, $J = 2.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.7, 144.4, 142.1, 139.1, 131.9, 128.3, 127.9, 126.7, 94.6, 83.3, 49.9, 49.4, 38.3, 22.5, 20.9, 20.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3333, 3057, 3029, 2978, 2936, 2853, 1603, 1565, 1495, 1445, 1403, 1330, 1247, 1225, 1187, 1157, 1082, 1057, 1030, 1004, 964, 910, 852, 804, 771, 757, 733, 699, 658$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 459 [M^+] (1), 342 (21), 276 (100), 260 (9), 247 (73), 212 (27), 194 (81), 183 (60), 165 (20), 119 (93), 105 (20), 91 (54), 77 (7), 41 (12); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 482.2124, gef.: 482.2127.

5-Cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-enitril (407)

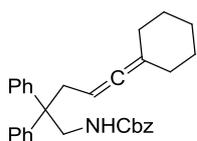


Analog zur Darstellung von Verbindung **405** wurden Natriumhydrid (155 mg, 6.45 mmol), Diphenylacetonitril **364** (1.14 g, 5.87 mmol), Natriumiodid (1.06 g, 7.04 mmol) und 3-Cyclohexylidenallyl-methansulfonat (1.52 g, 7.04 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 9:1) lieferte die Titelverbindung (1.84 g, quant.) als eine gelbliche Flüssigkeit. Die analytischen und spektroskopischen Daten dieser Verbindung sind in Referenz 155b zu finden.

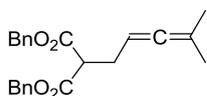
5-Cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin (408)



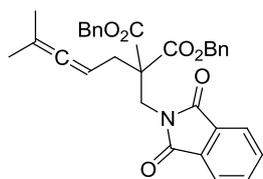
Analog zur Darstellung von Verbindung **367** wurde 5-Cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-enitril **407** (1.84 g, 5.87 mmol) mit Lithiumaluminiumhydrid (670 mg, 17.6 mmol) umgesetzt. Die Titelverbindung (1.84 g, 99%) wurde ohne weitere Reinigung des Rohproduktes als ein weißer Feststoff erhalten. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.31\text{-}7.25$ (m, 4H), 7.22-7.17 (m, 6H), 4.56-4.50 (m, 1H), 3.39 (s, 2H), 2.83 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.03-1.98 (m, 4H), 1.57-1.45 (m, 6H), 0.87 ppm (br. s, 2H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 199.9, 146.2, 128.3, 128.0, 126.0, 101.6, 84.1, 51.9, 48.9, 37.7, 31.4, 27.4, 26.1$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3086, 3057, 3027, 2926, 2852, 2966, 1662, 1598, 1494, 1445, 1344, 1264, 1238, 1032, 798, 754, 698$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 317 [M^+] (25), 287 (25), 243 (7), 217 (20), 205 (42), 195 (56), 165 (58), 137 (47), 117 (22), 91 (100), 79 (30), 67 (21), 55 (13), 41 (14), 30 (91); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}$ [M^+]: 317.2143, gef.: 317.2141. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

Benzyl-5-cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-enylcarbamat (370)

Analog zur Darstellung von Verbindung **368** wurden 5-Cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-en-1-amin **408** (629 mg, 2.00 mmol) und NaHCO₃ (252 mg, 3.00 mmol) mit Benzylchloroformat (0.40 mL, 2.4 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes durch Säulenchromatographie (Hexan:EtOAc = 9:1) lieferte die Titelverbindung (847 mg, 94%) als eine gelbliche Flüssigkeit. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.38-7.28 (m, 9H), 7.23-7.20 (m, 6H), 5.05 (s, 2H), 4.65 (br. s, 1H), 4.44 (br. s, 1H), 4.01 (d, J = 5.9 Hz, 2H), 2.82 (d, J = 7.5 Hz, 2H), 1.92-1.92 (m, 4H), 1.53-1.44 ppm (m, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 200.4, 156.3, 145.2, 136.6, 128.5, 128.2, 128.1, 126.4, 101.8, 83.8, 66.7, 50.6, 48.0, 38.6, 31.2, 27.4, 26.1 ppm; IR (Film) $\tilde{\nu}$ = 3437, 3060, 3031, 2927, 2852, 1719, 1599, 1509, 1496, 1445, 1404, 1358, 1310, 1218, 1140, 1072, 1027, 1002, 977, 908, 851, 770, 754, 730, 695 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 451 (1) [M^+], 287 (32), 205 (12), 167 (7), 141 (4), 117 (6), 91 (100), 79 (8); HRMS (ESI): m/z ber. für C₃₁H₃₃NNaO₂ [M^+ + Na]: 474.2404; gef.: 474.2408. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

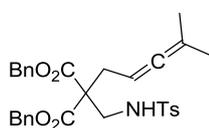
Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (372)

Gemäß AAV7 wurden Natriumhydrid (195 mg, 8.10 mmol), Dibenzylmalonat **265** (2.98 mL, 12.2 mmol), 4-Methylpenta-2,3-dienylmethansulfonat **224** (1.42 g, 8.10 mmol) und Natriumiodid (1.21 g, 8.10 mmol) umgesetzt. Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 19:1) lieferte die Titelverbindung (1.70 g, 58%) als ein farbloses Öl. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.16 (m, 10H), 5.09 (d, J = 12.4 Hz, 2H), 5.05 (d, J = 12.4 Hz, 2H), 4.97-4.92 (m, 1H), 3.51 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 2.52 (dt, J = 7.6, 1.6 Hz, 2H), 1.53 ppm (d, J = 2.9 Hz, 6H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 201.8, 168.8, 135.4, 128.5, 128.3, 128.1, 97.6, 85.5, 67.1, 51.6, 28.2, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3034, 2980, 2937, 2909, 1731, 1498, 1455, 1376, 1331, 1265, 1216, 1142, 1081, 1020, 966, 908, 824, 734, 695 cm⁻¹; MS (EI): m/z (%): 273 (1), 229 (2), 107 (3), 91 (100), 77 (2), 65 (5), 55 (2), 41 (2); HRMS (ESI): m/z ber. für C₂₃H₂₄NaO₄ [M^+ + Na]: 387.1567, gef.: 387.1572.

Dibenzyl-2-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)methyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat (374)

Gemäß AAV6 wurden Natriumhydrid (132 mg, 5.50 mmol) und Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **372** (1.82 g, 5.00 mmol) mit Phthalimidomethylbromid **373** (1.32 g, 5.50 mmol) in DMF (15 mL) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels

Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 4:1) lieferte die Titelverbindung (2.42 g, 92%) als eine farblose Flüssigkeit. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.84 (dd, J = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.73 (dd, J = 5.5, 3.0 Hz, 2H), 7.33-7.24 (m, 10H), 5.32-5.25 (m, 1H), 5.16 (s, 4H), 4.40 (s, 2H), 2.60 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 1.67 ppm (d, J = 2.7 Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 203.8, 169.2, 168.1, 135.2, 134.1, 131.7, 128.4, 128.1, 128.0, 123.4, 95.3, 82.5, 67.5, 58.0, 39.4, 31.3, 20.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3066, 3034, 2939, 1776, 1716, 1610, 1498, 1467, 1455, 1427, 1392, 1375, 1350, 1305, 1278, 1220, 1194, 1157, 1117, 1079, 1046, 1026, 977, 908, 823, 794, 717, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 523 [M^+] (1), 432 (6), 388 (8), 241 (4), 160 (57), 91 (100), 65 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{29}\text{NNaO}_6$ [M^+ + Na]: 546.1887, gef.: 546.1891.

Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-((4-methylphenylsulfonamido)methyl)malonat (375)

Zu einer Lösung von Dibenzyl-2-((1,3-dioxoisindolin-2-yl)methyl)-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)malonat **374** (524 mg, 1.00 mmol) in MeOH (10 mL) wurde bei 0 °C Hydrazin Monohydrat (73 μL , 1.5 mmol) gegeben.

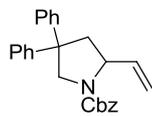
Die resultierende Reaktionslösung wurde für 2 h bei 0 °C und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit EtOAc (5 mL) und ges. NaHCO_3 -Lsg. (10 mL) verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit EtOAc (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Hexan:EtOAc = 1:1) des Rohproduktes lieferte das primäre Amin (120 mg, 31%, 96% brsm), welches direkt weiter umgesetzt wurde.

Analog zur Darstellung von Verbindung **376** wurden das primäre Amin aus der Vorstufe (116 mg, 294 μmol), *para*-Toluolsulfonsäurechlorid (86 mg, 0.45 mmol), Dimethylaminopyridin (3.7 mg, 30 μmol) und Triethylamin (83 μL , 0.60 mmol) umgesetzt. Die Reinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Hexan:MTBE = 4:1 \rightarrow 1:1) lieferte die Titelverbindung (161 mg, quant.) als ein farbloses Öl. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.69 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.32-7.22 (m, 12H), 5.09 (s, 4H), 4.76-4.70 (m, 1H), 3.41 (d, J = 7.1 Hz,

2H), 2.64 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.42 (s, 1H), 2.41 (s, 3H), 1.54 ppm (d, $J = 2.9$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 203.7, 169.5, 143.5, 136.8, 135.0, 129.7, 128.6, 128.4, 128.1, 127.1, 96.0, 81.2, 67.6, 58.3, 45.6, 32.7, 21.5, 20.2$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3278, 3064, 3034, 2922, 2853, 1730, 1598, 1497, 1455, 1376, 1332, 1291, 1263, 1213, 1186, 1160, 1089, 1055, 1003, 952, 906, 813, 735, 695, 661$ cm^{-1} ; MS (ED): m/z (%): 274 (10), 155 (8), 91 (100); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NNaO}_6\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 570.1921, gef.: 570.1925.

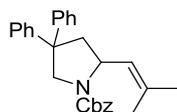
5.12 Hydroaminierungsprodukte

Benzyl-4,4-diphenyl-2-vinylpyrrolidin-1-carboxylat (376)



Die Umsetzung von Benzyl-2,2-diphenylhexa-4,5-dienylcarbammat **368** (19.2 mg, 50.0 μmol), Gold(I)-Komplex **212** (2.63 mg, 2.75 μmol) und AgBF_4 (0.50 mg, 2.5 μmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) bei Raumtemperatur gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (16.9 mg, 88%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.43\text{--}7.12$ (m, 15H), 5.85–5.72 (m, 1H), 5.34–5.01 (m, 4H), 4.78 (dd, $J = 11.6$, 1.8 Hz, 1H), 4.22–4.08 (m, 1H), 3.72 (dd, $J = 11.4$, 7.1 Hz, 1H), 2.89–2.81 (m, 1H), 2.50–2.39 ppm (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.4$, 145.2, 144.6, 139.0, 136.9, 128.6, 128.5, 128.2, 128.1, 127.6, 126.7, 126.5, 126.4, 126.3, 115.6, 66.8, 59.4, 56.1, 52.9, 45.5 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3061$, 3030, 2952, 2882, 1695, 1598, 1496, 1446, 1406, 1354, 1310, 1269, 1209, 1161, 1135, 1099, 1063, 1029, 1003, 983, 918, 769, 752, 735, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 383 [M^+] (5), 266 (6), 248 (4), 238 (15), 220 (13), 165 (5), 129 (12), 91 (100), 77 (2), 68 (46), 41 (10); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 406.1777, gef.: 406.1774. Nur ein Rotamer beschrieben. Enantiomerenüberschuss: 19%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , Ø 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.5 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_R = 14.57$ min und 18.62 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

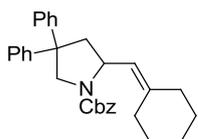
Benzyl-2-(2-methylprop-1-enyl)-4,4-diphenylpyrrolidin-1-carboxylat (377)



Die Umsetzung von Benzyl-6-methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dienylcarbammat **369** (20.6 mg, 50.0 μmol), Gold(I)-Komplex **212** (2.63 mg, 2.75 μmol) und AgBF_4 (0.50 mg, 2.5 μmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) bei Raumtemperatur gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (14.0 mg, 68%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42\text{--}7.15$ (m, 15H), 5.33–5.00 (m, 3H), 4.77–4.58 (m, 1H), 4.45–4.24 (m, 1H), 3.71–3.64 (m, 1H), 2.85–2.73 (m, 1H), 2.42–2.28 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.62 ppm (s, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.3$, 145.7, 145.0, 136.9, 133.2, 128.5, 128.2, 128.0, 127.6, 126.8, 126.4, 126.3, 125.6, 66.8, 55.9, 54.4, 52.5, 44.7, 25.6, 17.8 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3058$, 3031, 2964, 2927, 1695, 1598, 1496, 1446, 1409, 1352, 1308, 1269, 1213, 1194, 1095, 1061, 1030, 1004, 975, 919, 873, 841, 768, 753, 696 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 411 [M^+] (17), 356 (18), 320 (59), 312 (8), 276 (33), 248 (42), 233 (47), 205 (45), 157 (13), 115 (5), 91 (100), 77 (4), 65 (7), 41 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 434.2091,

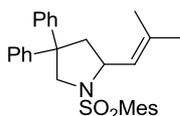
gef.: 434.2094. Enantiomerenüberschuss: 59%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \O 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 13.16 min und 17.88 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

Benzyl-2-(cyclohexylidenmethyl)-4,4-diphenylpyrrolidin-1-carboxylat (378)



Die Umsetzung von Benzyl-5-cyclohexyliden-2,2-diphenylpent-4-enylcarbamat **370** (22.4 mg, 50.0 μmol), Gold(I)-Komplex **212** (2.63 mg, 2.75 μmol) und AgBF_4 (0.50 mg, 2.5 μmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) bei Raumtemperatur gemäß AAV8 ergab die Titelverbindung (17.5 mg, 78%) als eine farblose Flüssigkeit. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.42-7.15 (m, 15H), 5.31-5.00 (m, 3H), 4.76-4.58 (m, 1H), 4.51-4.34 (m, 1H), 3.73-3.64 (m, 1H), 2.83-2.73 (m, 1H), 2.43-2.30 (m, 1H), 2.20-1.84 (m, 4H), 1.70-1.28 ppm (m, 6H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 156.3, 145.7, 145.0, 140.5, 137.1, 128.6, 128.5, 128.3, 128.0, 127.6, 126.8, 126.5, 126.4, 123.4, 66.7, 56.0, 53.7, 52.6, 46.0, 36.8, 28.9, 27.4 ppm; IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3088, 3060, 3029, 2926, 2852, 1698, 1496, 1484, 1446, 1410, 1355, 1309, 1269, 1213, 1194, 1157, 1134, 1097, 1060, 1029, 1004, 985, 918, 847, 753, 697, 663 cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 451 [M^+] (1), 356 (81), 330 (5), 312 (73), 288 (9), 245 (4), 205 (19), 167 (21), 136 (8), 115 (5), 91 (100), 79 (4), 65 (4), 41 (3); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NNaO}_2$ [$M^+ + \text{Na}$]: 474.2403, gef.: 474.2404. Enantiomerenüberschuss: 60%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (250 mm Chiralpak IA, Nr.: IA00CE-LH028, 5 μm , \O 4.6 mm, *n*Heptan:2-Propanol = 95:5, 1.0 mL/min, 4.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): t_{R} = 13.04 min und 23.64 min. Die analytischen und spektroskopischen Daten sind im Einklang mit den bereits publizierten Werten.^[155b]

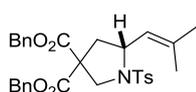
1-(Mesitylsulfonyl)-2-(2-methylprop-1-enyl)-4,4-diphenylpyrrolidin (379)



Die Umsetzung von 2,4,6-Trimethyl-*N*-(6-methyl-2,2-diphenylhepta-4,5-dienyl)benzensulfonamid **371** (45.9 mg, 100 μmol), Gold(I)-Komplex **213** (6.4 mg, 5.5 μmol) und AgBF_4 (1.0 mg, 5.0 μmol) in Toluol (2 mL) bei 0 $^\circ\text{C}$ gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (43.4 mg, 91%) als einen weißen Feststoff. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -47.9$ ($c = 0.50$, CHCl_3); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.31-7.07 (m, 10H), 6.78 (s, 2H), 4.72 (dd, $J = 10.6, 1.5$ Hz, 1H), 4.41-4.36 (m, 1H), 4.31 (ddd, $J = 9.1, 9.1, 6.2$ Hz, 1H), 3.74 (d, $J = 10.6$ Hz, 1H), 2.65 (ddd, $J = 12.3, 6.2, 1.5$ Hz, 1H), 2.44 (s, 6H), 2.34 (dd,

$J = 12.3, 9.0$ Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.39 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.18 ppm (d, $J = 1.0$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 145.7, 144.7, 141.7, 139.8, 135.5, 134.4, 131.4, 128.5, 128.4, 126.7, 126.6, 126.5, 126.5, 124.3, 57.4, 56.5, 52.5, 45.9, 25.3, 22.8, 20.8, 17.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059, 3026, 2970, 2934, 1603, 1566, 1495, 1447, 1406, 1376, 1321, 1274, 1221, 1200, 1187, 1151, 1107, 1071, 1055, 1028, 1002, 977, 911, 851, 786, 774, 754, 733, 700, 670$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 459 [M^+] (8), 276 (14), 248 (100), 233 (53), 205 (46), 157 (15), 119 (14), 96 (38), 72 (7), 55 (3), 41 (7); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NNaO}_2\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 482.2124, gef.: 482.2130. Enantiomerenüberschuss: 90%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, Nr.: IC30CD-OD004, 3 μm , Ø 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 85:15, 1.0 mL/min, 5.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 6.42$ min und 8.29 min.

Dibenzyl-5-(2-methylprop-1-enyl)-1-tosylpyrrolidin-3,3-dicarboxylat (**380**)



Die Umsetzung von Dibenzyl-2-(4-methylpenta-2,3-dienyl)-2-((4-methylphenylsulfonamido)methyl)malonat **375** (54.8 mg, 100 μmol), Gold(I)-Komplex **213** (6.4 mg, 5.5 μmol) und AgBF_4 (1.0 mg, 5.0 μmol) in Toluol (2 mL) bei 0 °C gemäß AAV13 ergab die Titelverbindung (47.7 mg, 87%) als einen weißen Feststoff. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.62$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.32-7.29 (m, 6H), 7.24 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H), 7.21-7.18 (m, 4H), 5.11 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 5.05 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 5.03 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 5.00-4.92 (m, 1H), 4.93 (d, $J = 12.2$ Hz, 1H), 4.41-4.35 (m, 1H), 3.99 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 2.67 (dd, $J = 13.2, 7.3$ Hz, 1H), 2.41 (s, 3H), 2.07 (dd, $J = 13.2, 7.8$ Hz, 1H), 1.62 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.60 ppm (d, $J = 1.2$ Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 169.0, 168.7, 143.2, 134.9, 134.8, 134.7, 129.3, 128.6, 128.5, 128.4, 128.2, 128.2, 128.1, 128.0, 127.7, 124.4, 67.7, 58.2, 57.6, 53.6, 40.1, 25.6, 21.5, 17.9$ ppm; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3063, 3033, 2962, 2927, 2855, 1733, 1598, 1497, 1455, 1376, 1346, 1247, 1203, 1161, 1089, 1065, 1029, 963, 905, 814, 748, 696, 662$ cm^{-1} ; MS (EI): m/z (%): 392 (100), 348 (9), 257 (8), 212 (2), 166 (5), 91 (98), 65 (4); HRMS (ESI): m/z ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{NNaO}_6\text{S}$ [$M^+ + \text{Na}$]: 570.1921, gef.: 570.1920. Enantiomerenüberschuss: 91%. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels HPLC durch Vergleich mit dem Racemat bestimmt (150 mm Chiralpak IC-3, Nr.: IC30CD-OD004, 3 μm , Ø 4.6 mm, n Heptan:2-Propanol = 85:15, 1.0 mL/min, 5.7 MPa, 298 K, UV, 220 nm): $t_{\text{R}} = 31.09$ min und 40.12 min.

5.13 Theoretische Berechnungen

Die in *Kapitel 3.4.5* beschriebenen theoretischen Berechnungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Gopakumar Gopinadhanpillai aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Walter Thiel durchgeführt.

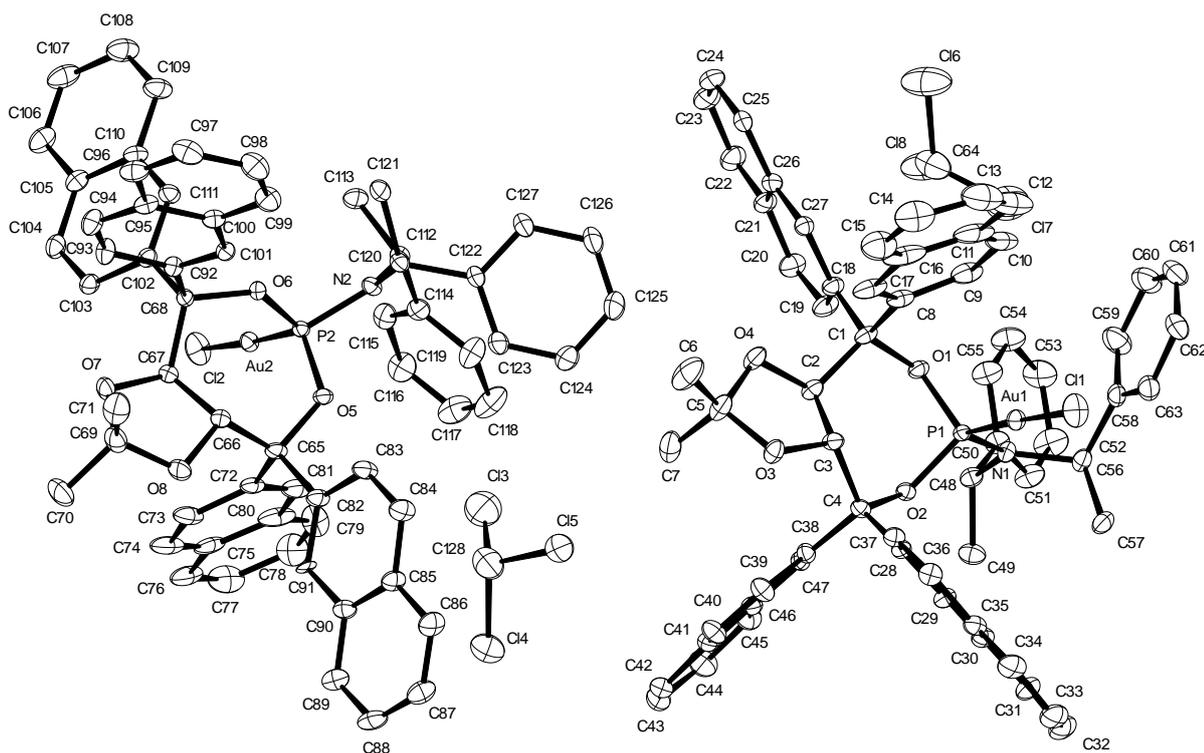
Computational Methodologies:

All computations are done at BP86/def2-SVP level. For the Gold atom, an effective core potential (ECP) has been modeled using the def2-ECP basis set. The resolution-of-identity (RI) approximation was applied in conjunction with the approximate auxiliary basis sets to speed-up the computations. Relevant stationary points are characterized as minima or first order saddle point by evaluation harmonic vibrational frequencies at the same level. In order to account for the entropic and thermal contributions, total energies are expressed as free energies (ΔG) in kcal/mol at standard pressure (1 bar) and 0 degree celsius. The solvent environment for toluene, has been modeled using the conductor-like screening model (COSMO). Relevant stationary points are subjected to fully relaxed geometry optimization within the framework of the aforementioned solvation model. All computations are performed with Turbomole version-6.3 program package.

6 Anhang

6.1 Kristallographische Daten

6.1.1 Kristallographische Daten der Verbindung 204 (6410)

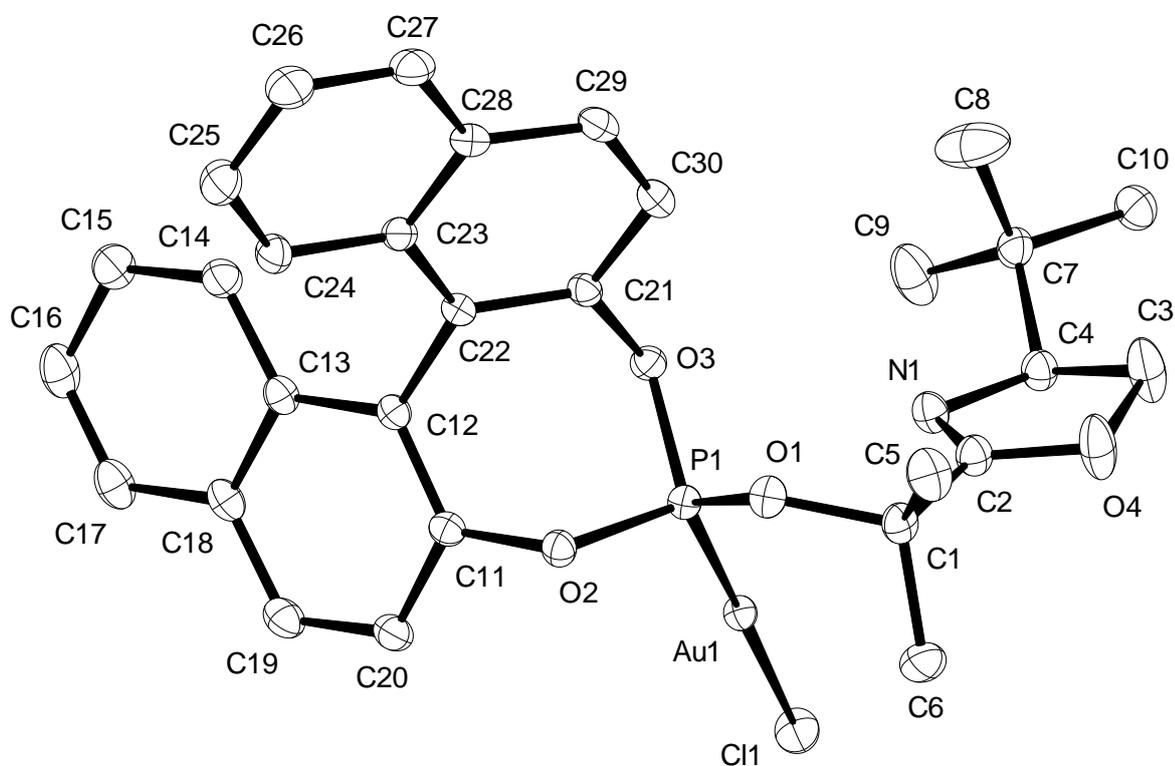


Kristalldaten

Summenformel	$C_{64}H_{55}AuCl_4NO_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1271.83 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P 1, (Nr. 1)	
Gitterkonstanten	$a = 11.5572(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 89.728(1)^\circ$.
	$b = 13.3834(3) \text{ \AA}$	$\beta = 89.704(1)^\circ$.

	$c = 18.4482(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 74.033(1)^\circ$.
Volumen	$2743.33(11) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.540 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	2.956 mm^{-1}	
F(000)	1280 e	
Kristallgröße	$0.42 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
θ -Grenzen für Datensammlung	2.95 bis 33.23° .	
Indexbereich	$-17 \leq h \leq 17, -20 \leq k \leq 20, -28 \leq l \leq 27$	
Gemessene Reflexe	51505	
Unabhängige Reflexe	33702 [$R_{\text{int}} = 0.0291$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	32110	
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	95.6 %	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1.00 und 0.75	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	33702 / 3 / 1354	
Goodness-of-fit auf F^2	1.028	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0364$	$wR^2 = 0.0918$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0391$	$wR^2 = 0.0940$
Absoluter Strukturparameter	0.036(3)	
Restelektronendichte	$3.360 \text{ und } -2.696 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

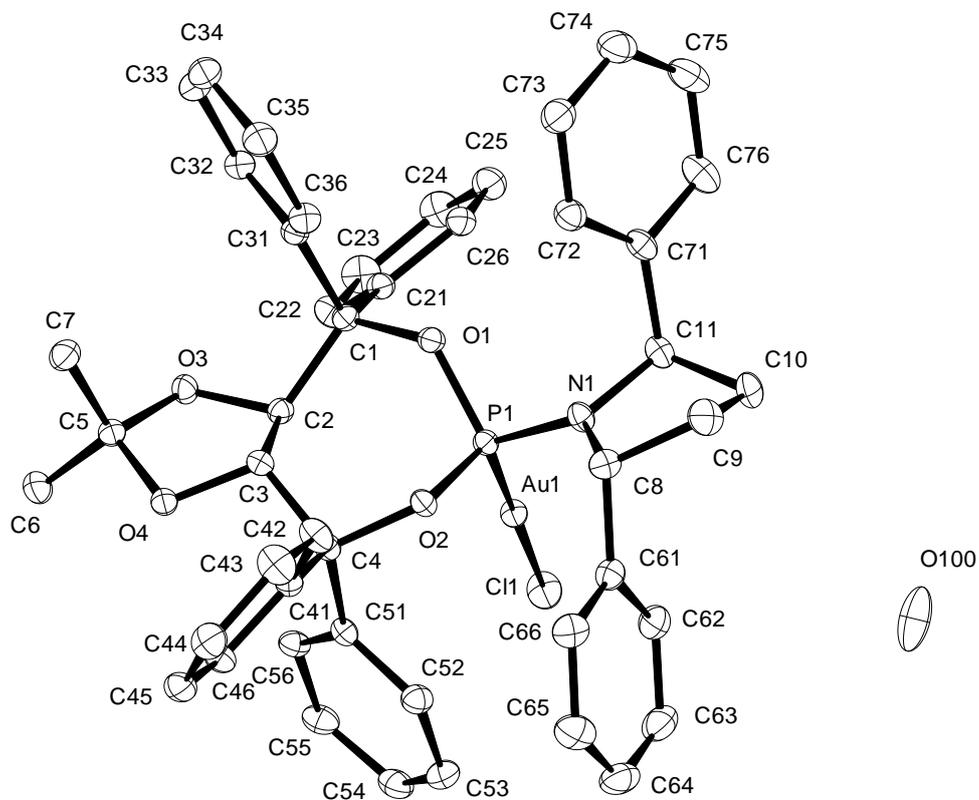
6.1.2 Kristallographische Daten zur Verbindung 189 (6450)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{30}H_{30}AuClNO_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$731.94 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 7.71790(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 15.6256(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 23.7616(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2865.57(6) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.697 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	5.318 mm ⁻¹	
F(000)	1440 e	
Kristallgröße	0.34 x 0.25 x 0.08 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	2.94 bis 37.93°.	
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13, -26 ≤ k ≤ 26, -41 ≤ l ≤ 41	
Gemessene Reflexe	105558	
Unabhängige Reflexe	15183[R _{int} = 0.0383]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	14689	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.65 und 0.18	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	15183 / 0 / 348	
Goodness-of-fit auf F ²	1.167	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0247	wR ² = 0.0686
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0260	wR ² = 0.0695
Absoluter Strukturparameter	0.059(3)	
Restelektronendichte	1.159 und -3.419 e · Å ⁻³	

6.1.3 Kristallographische Daten der Verbindung 193 (6514)

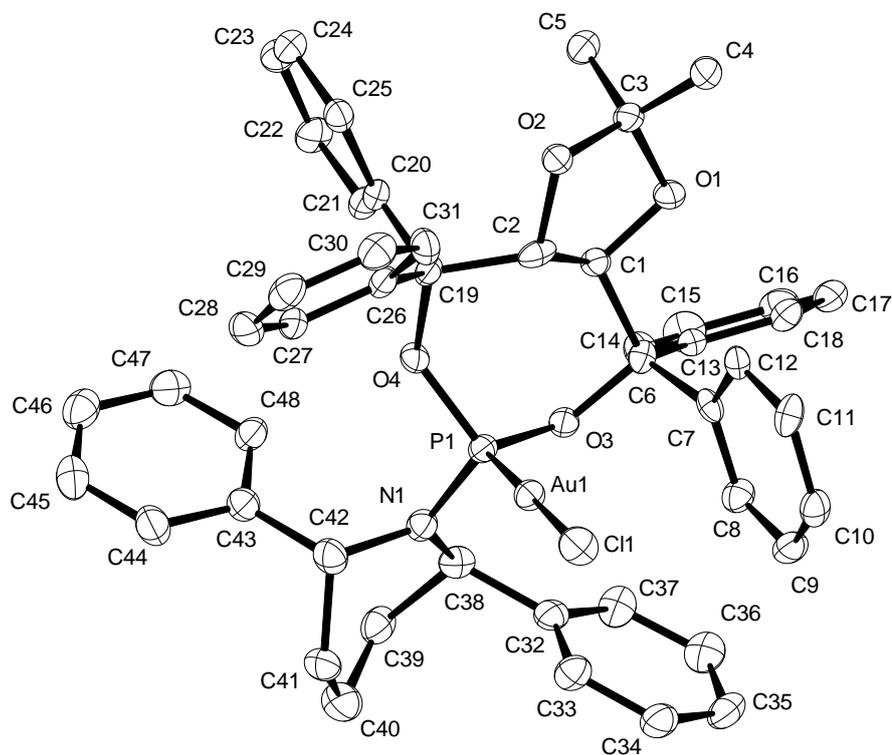


Kristalldaten

Summenformel	$C_{47}H_{44}AuClNO_4P \cdot 0.5 H_2O$	
Farbe	farblos	
Molmasse	958.22 g mol ⁻¹	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	P6 ₁ , (Nr. 169)	
Gitterkonstanten	$a = 24.78580(10) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 24.78580(10) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 11.79500(10) \text{ Å}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	6275.30(6) Å ³	
Z	6	
Berechnete Dichte	1.521 Mg · m ⁻³	

Absorptionskoeffizient	3.664 mm ⁻¹	
F(000)	2880 e	
Kristallgröße	0.20 x 0.18 x 0.14 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	3.05 bis 36.34°.	
Indexbereich	-41 ≤ h ≤ 41, -41 ≤ k ≤ 41, -16 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	214319	
Unabhängige Reflexe	19608 [R _{int} = 0.0449]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	18244	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.99 und 0.67	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	19608 / 1 / 507	
Goodness-of-fit auf F ²	1.097	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0302	wR ² = 0.0756
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0344	wR ² = 0.0775
Absoluter Strukturparameter	-0.014(3)	
Restelektronendichte	1.818 und -2.254 e · Å ⁻³	

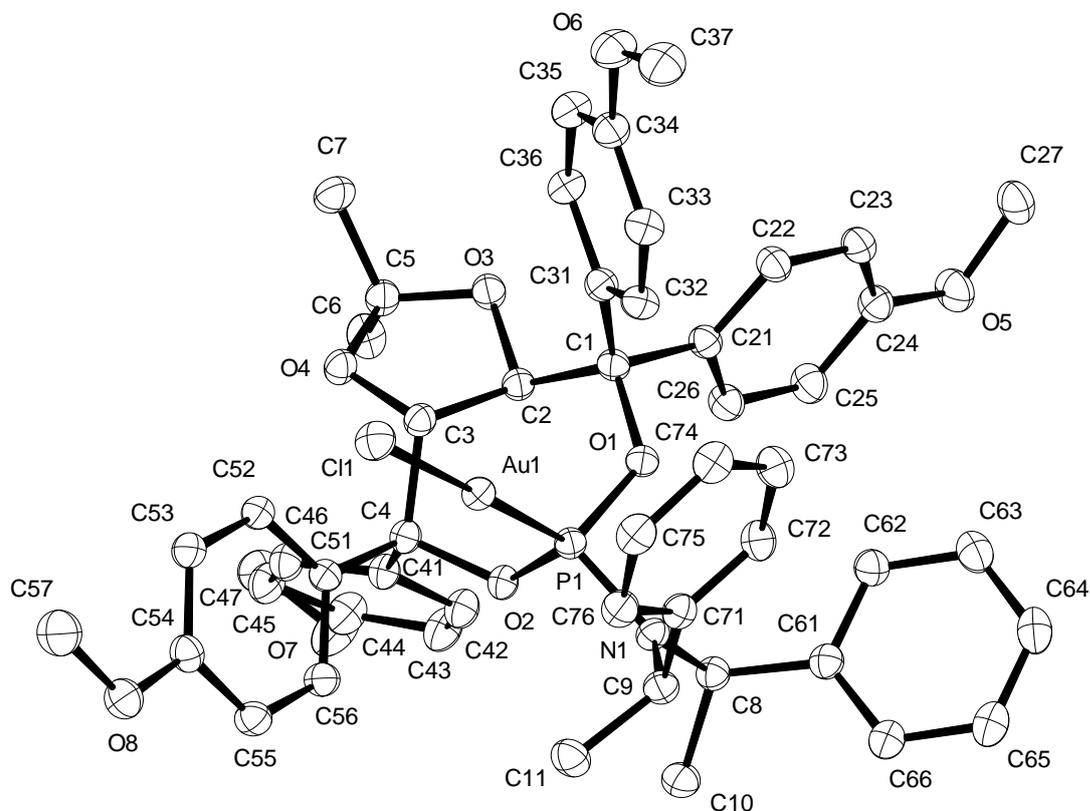
6.1.4 Kristallographische Daten der Verbindung 195 (6801)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{48}H_{46}AuClNO_4P$	
Farbe	rot	
Molmasse	$964.24 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Hexagonal	
Raumgruppe	$P6_1$, (Nr. 169)	
Gitterkonstanten	$a = 25.1009(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 25.1009(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 11.7143(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volumen	$6391.83(18) \text{ \AA}^3$	
Z	6	
Berechnete Dichte	$1.503 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	
Absorptionskoeffizient	3.597 mm^{-1}	

F(000)	2904 e	
Kristallgröße	0.3 x 0.2 x 0.1 mm ³	
θ -Grenzen für Datensammlung	3.80 bis 29.99°.	
Indexbereich	-34 ≤ h ≤ 35, -35 ≤ k ≤ 35, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	245951	
Unabhängige Reflexe	12425 [$R_{\text{int}} = 0.1828$]	
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	9906	
Vollständigkeit für $\theta = 27.50^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.84 und 0.50	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F^2	
Daten / Einschränkungen / Parameter	12425 / 1 / 507	
Goodness-of-fit auf F^2	1.033	
R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0424$	$wR^2 = 0.0800$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0689$	$wR^2 = 0.0909$
Absoluter Strukturparameter	-0.031(6)	
Restelektronendichte	1.995 und -1.155 e · Å ⁻³	

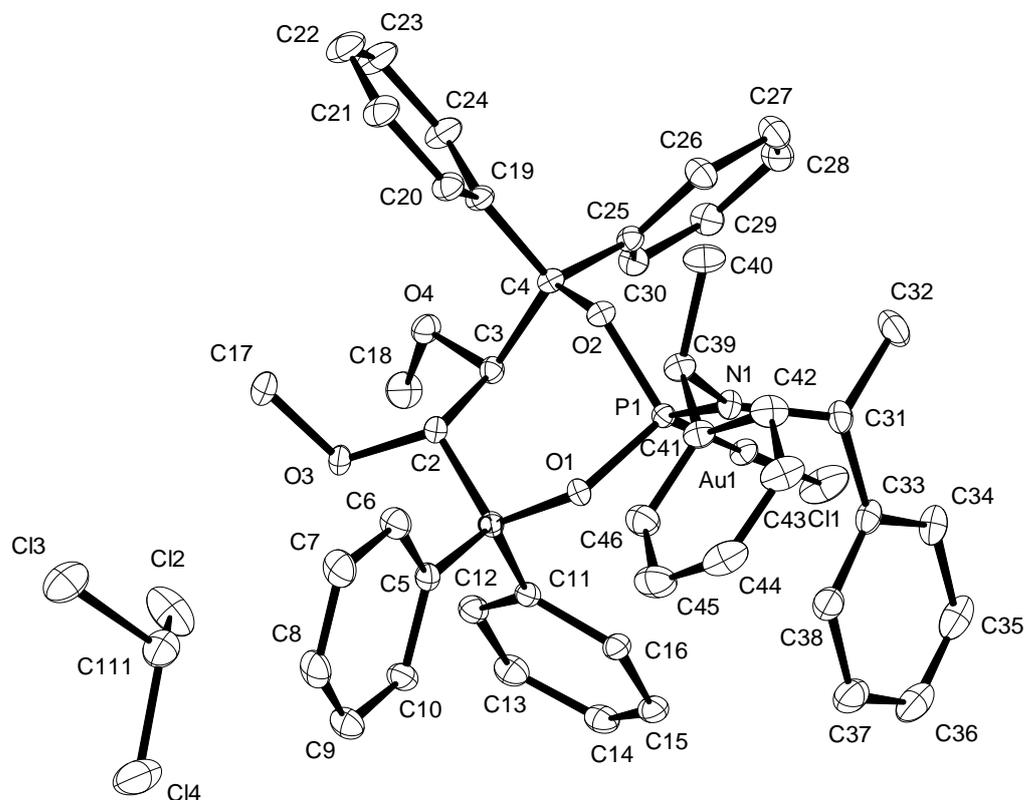
6.1.5 Kristallographische Daten der Verbindung 201 (6691)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{51}H_{54}AuClNO_8P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1072.34 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 10.4646(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.6711(17) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 24.258(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$4485.8(7) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.588 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	3.432 mm ⁻¹	
F(000)	2168 e	
Kristallgröße	0.03 x 0.02 x 0.02 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	1.43 bis 36.68°.	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -28 ≤ k ≤ 28, -40 ≤ l ≤ 40	
Gemessene Reflexe	169929	
Unabhängige Reflexe	21529 [R _{int} = 0.0361]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	20489	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	97.5 %	
Absorptionskorrektur	Empirisch	
Max. und min. Transmission	0.05 und 0.02	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	21529 / 0 / 576	
Goodness-of-fit auf F ²	1.124	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0267	wR ² = 0.0639
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0303	wR ² = 0.0708
Absoluter Strukturparameter	-0.014(2)	
Restelektronendichte	1.739 und -1.344 e · Å ⁻³	

6.1.6 Kristallographische Daten der Verbindung 212 (6720)

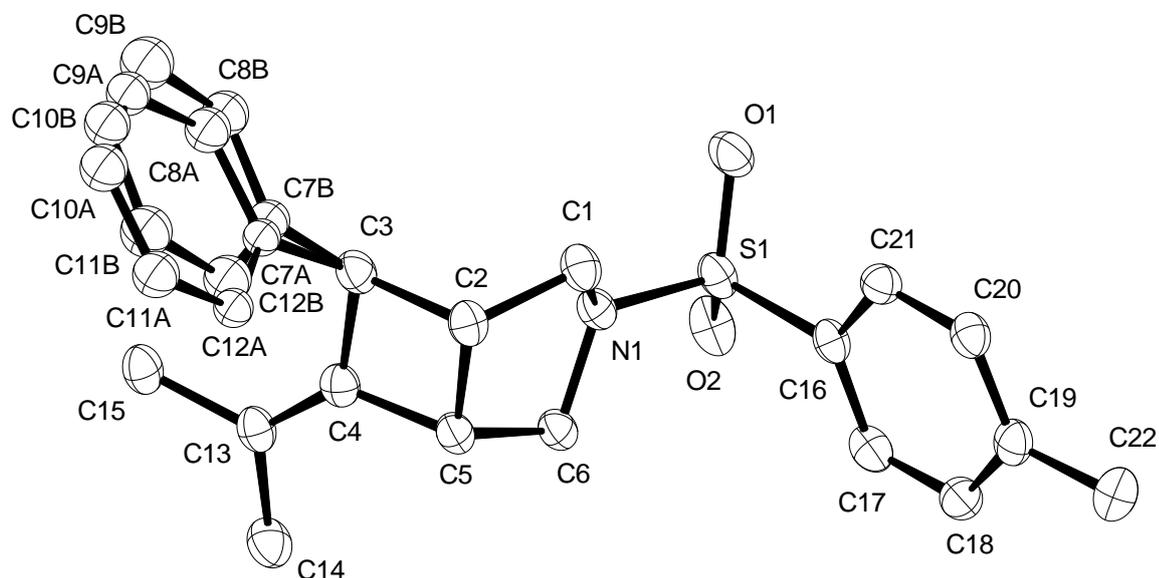


Kristalldaten

Summenformel	$C_{47}H_{47}AuCl_4NO_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1059.59 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$, (Nr. 4)	
Gitterkonstanten	$a = 10.3792(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.1477(18) \text{ \AA}$	$\beta = 106.941(2)^\circ$.
	$c = 11.5800(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2201.5(4) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.598 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	3.665 mm ⁻¹	
F(000)	1060 e	
Kristallgröße	0.04 x 0.02 x 0.02 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	3.65 bis 33.14°.	
Indexbereich	-15 ≤ h ≤ 15, -29 ≤ k ≤ 29, -17 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	73413	
Unabhängige Reflexe	16746 [R _{int} = 0.0220]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	16457	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.94 und 0.87	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	16746 / 1 / 527	
Goodness-of-fit auf F ²	1.044	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0141	wR ² = 0.0346
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0146	wR ² = 0.0348
Absoluter Strukturparameter	-0.0082(4)	
Restelektronendichte	1.508 und -0.698 e · Å ⁻³	

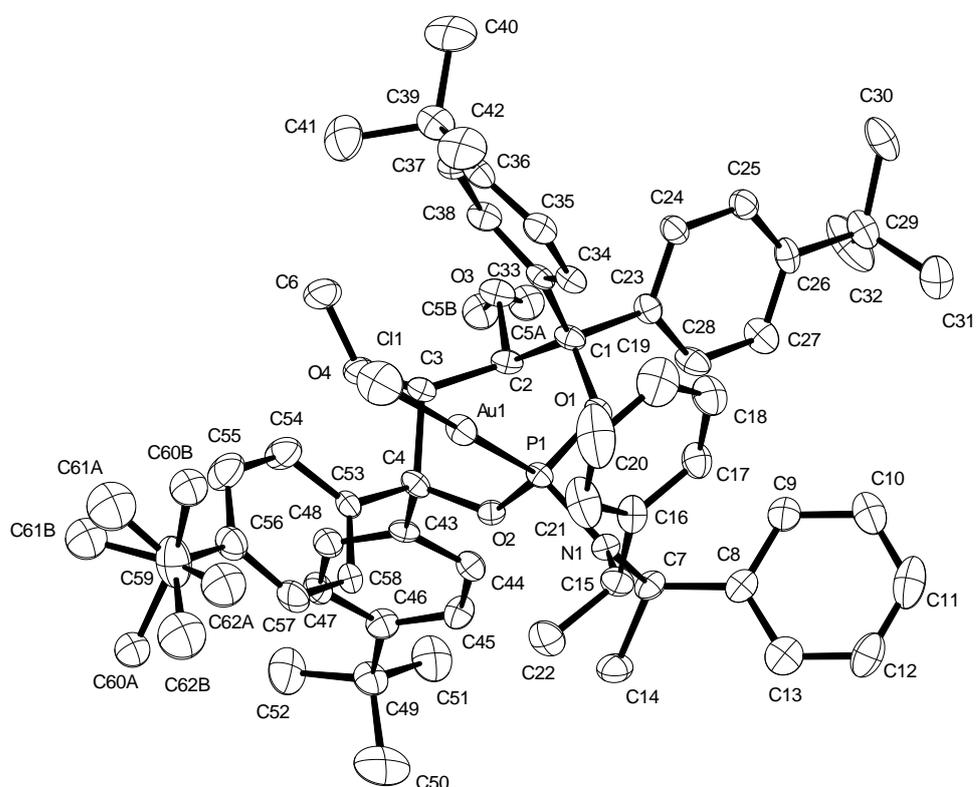
6.1.7 Kristallographische Daten der Verbindung 107 (6834)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{22}H_{26}NO_2S$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$368.50 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 7.5455(3) \text{ Å}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.4979(6) \text{ Å}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 17.2744(8) \text{ Å}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1889.71(14) \text{ Å}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.295 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	1.640 mm ⁻¹	
F(000)	788 e	
Kristallgröße	0.505 x 0.228 x 0.226 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	3.98 bis 66.87°.	
Indexbereich	-8 ≤ h ≤ 8, -17 ≤ k ≤ 17, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	43184	
Unabhängige Reflexe	3328 [R _{int} = 0.0360]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	3300	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.77 und 0.56	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3328 / 0 / 233	
Goodness-of-fit auf F ²	1.096	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0287	wR ² = 0.0755
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0290	wR ² = 0.0758
Absoluter Strukturparameter	0.010(14)	
Extinktionskoeffizient	0.00078(17)	
Restelektronendichte	0.221 und -0.408 e · Å ⁻³	

6.1.8 Kristallographische Daten der Verbindung 213 (7029)

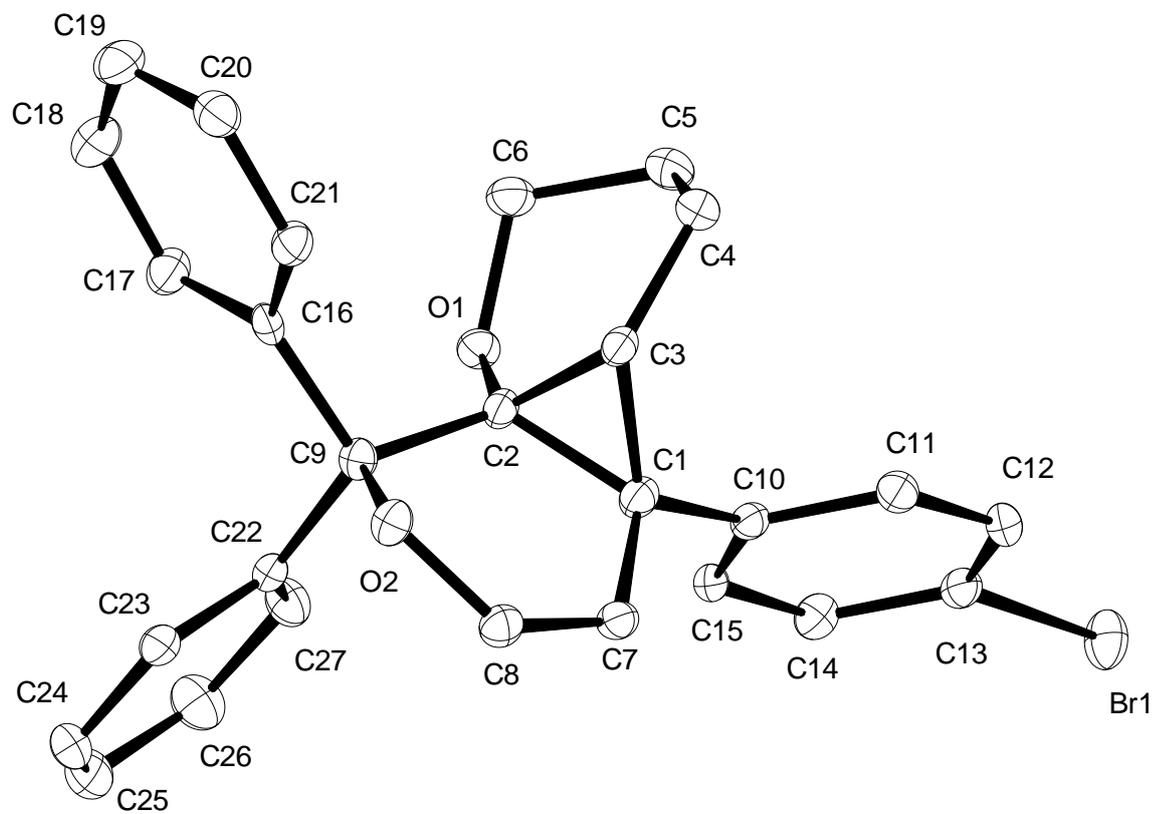


Kristalldaten

Summenformel	$C_{62}H_{78}AuClNO_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1164.64 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 11.3398(15) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 20.632(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 24.048(3) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$5626.2(13) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.375 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	2.737 mm ⁻¹	
F(000)	2400 e	
Kristallgröße	0.02 x 0.02 x 0.01 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	1.30 bis 30.82°.	
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16, -29 ≤ k ≤ 29, -34 ≤ l ≤ 34	
Gemessene Reflexe	158764	
Unabhängige Reflexe	17484 [R _{int} = 0.1487]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	11988	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	100.0 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.98 und 0.94	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	17484 / 0 / 647	
Goodness-of-fit auf F ²	1.048	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0446	wR ² = 0.0832
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0895	wR ² = 0.1004
Absoluter Strukturparameter	-0.004(5)	
Restelektronendichte	1.226 und -1.356 e · Å ⁻³	

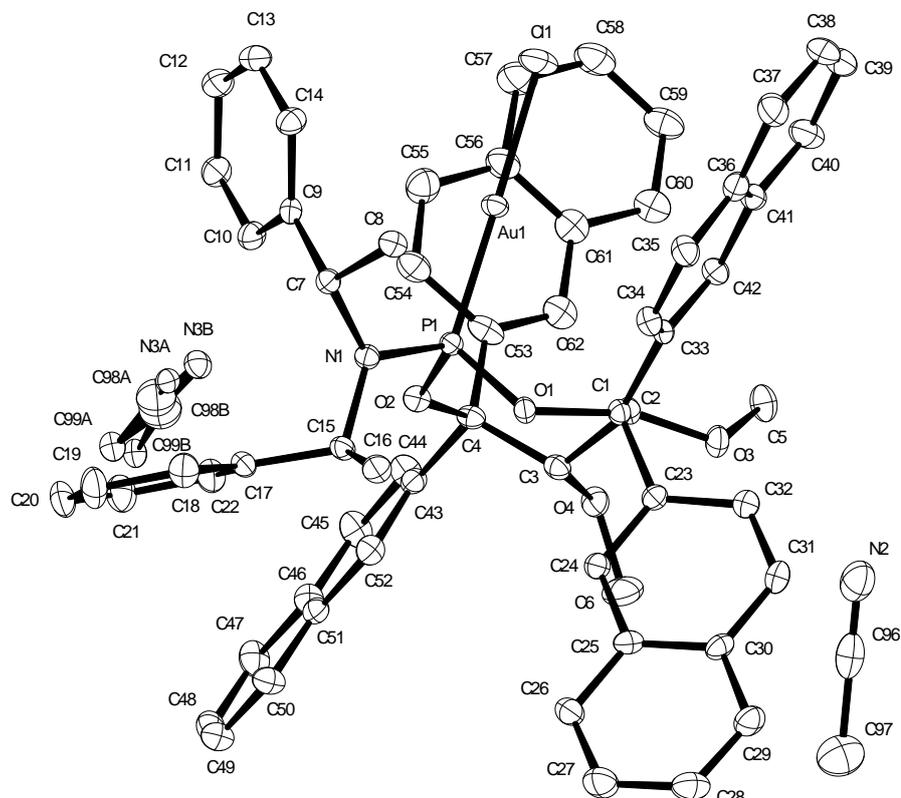
6.1.9 Kristallographische Daten der Verbindung 313 (7061)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{27}H_{23}BrO_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$459.36 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	1.54184 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$, (Nr. 4)	
Gitterkonstanten	$a = 8.2326(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 9.9596(3) \text{ \AA}$	$\beta = 101.4700(10)^\circ$.
	$c = 12.9633(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1041.68(5) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.465 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	2.851 mm ⁻¹	
F(000)	472 e	
Kristallgröße	0.41 x 0.05 x 0.04 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	3.48 bis 66.73°.	
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 10, 0 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	3391	
Unabhängige Reflexe	3391 [R _{int} = 0.0000]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	3269	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.91 und 0.54	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3391 / 0 / 271	
Goodness-of-fit auf F ²	1.097	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0285	wR ² = 0.0706
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0296	wR ² = 0.0710
Absoluter Strukturparameter	-0.032(14)	
Restelektronendichte	0.401 und -0.331 e · Å ⁻³	

6.1.10 Kristallographische Daten der Verbindung 217 (7381)

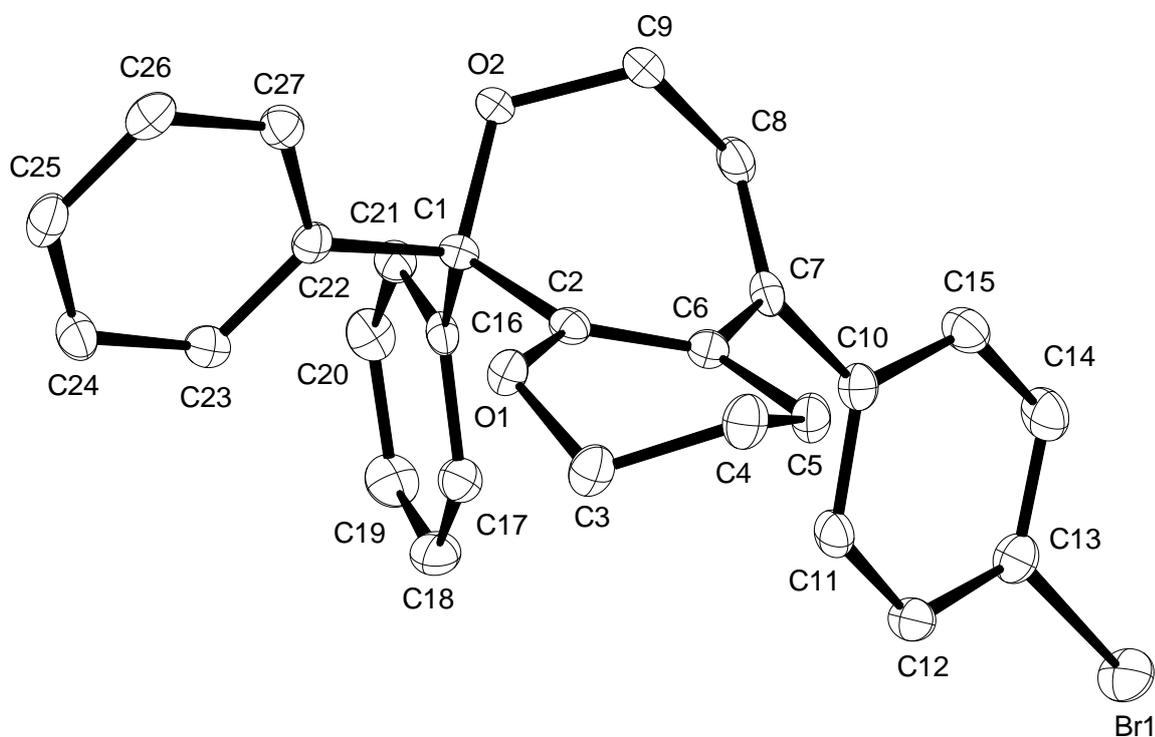


Kristalldaten

Summenformel	$C_{66}H_{60}AuClN_3O_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$1222.56 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$, (Nr. 4)	
Gitterkonstanten	$a = 12.383(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 14.152(4) \text{ \AA}$	$\beta = 111.160(4)^\circ$.
	$c = 16.719(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$2732.3(13) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.486 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	2.824 mm ⁻¹	
F(000)	1240 e	
Kristallgröße	0.14 x 0.10 x 0.10 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	1.31 bis 30.51°.	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -20 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	76227	
Unabhängige Reflexe	16641 [R _{int} = 0.0701]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	14979	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.80 und 0.65	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	16641 / 52 / 719	
Goodness-of-fit auf F ²	1.054	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0321	wR ² = 0.0768
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0397	wR ² = 0.0802
Absoluter Strukturparameter	-0.013(3)	
Restelektronendichte	1.515 und -1.188 e · Å ⁻³	

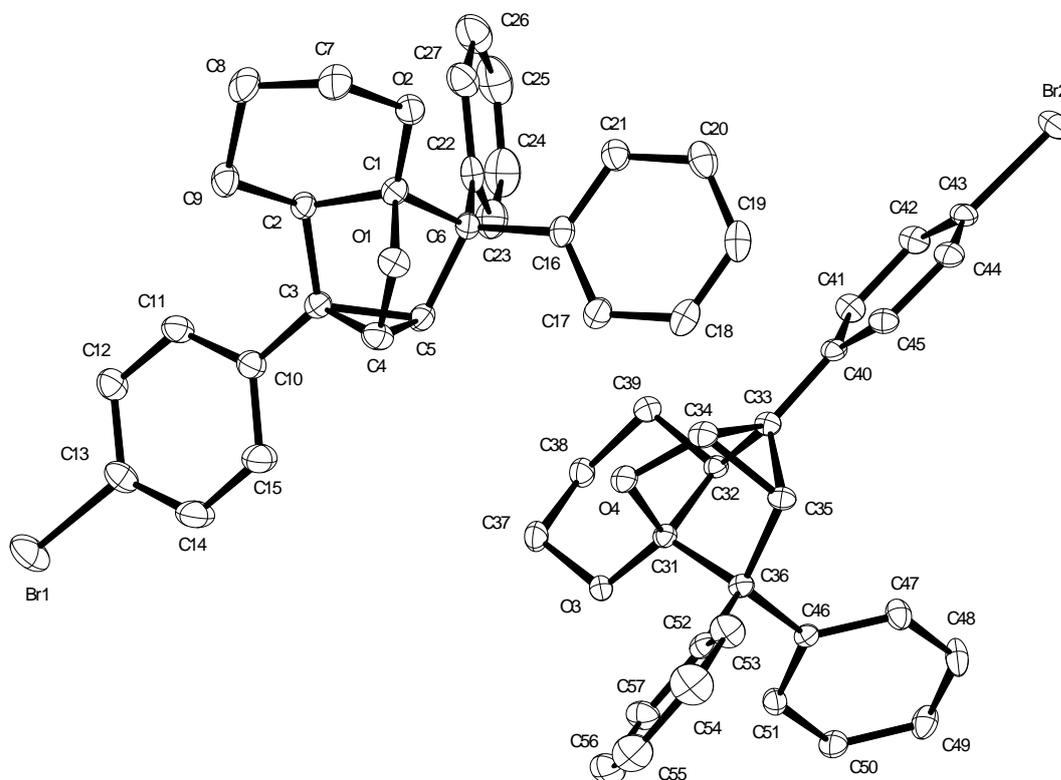
6.1.11 Kristallographische Daten der Verbindung 321 (7336)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{27}H_{23}BrO_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$459.36 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	1.54184 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1, (Nr. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 9.0137(13) \text{ Å}$	$\alpha = 105.241(3)^\circ$.
	$b = 11.1334(16) \text{ Å}$	$\beta = 101.586(3)^\circ$.
	$c = 11.4146(16) \text{ Å}$	$\gamma = 98.300(3)^\circ$.
Volumen	$1058.9(3) \text{ Å}^3$	
Z	2	
Berechnete Dichte	$1.441 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	2.805 mm ⁻¹	
F(000)	472 e	
Kristallgröße	0.41 x 0.28 x 0.18 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	4.15 bis 66.94°.	
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	45630	
Unabhängige Reflexe	3651 [R _{int} = 0.0358]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	3646	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	96.9 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.67 und 0.41	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	3651 / 0 / 271	
Goodness-of-fit auf F ²	1.078	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0260	wR ² = 0.0654
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0260	wR ² = 0.0654
Restelektronendichte	0.257 und -0.568 e · Å ⁻³	

6.1.12 Kristallographische Daten der Verbindung 322 (7356)

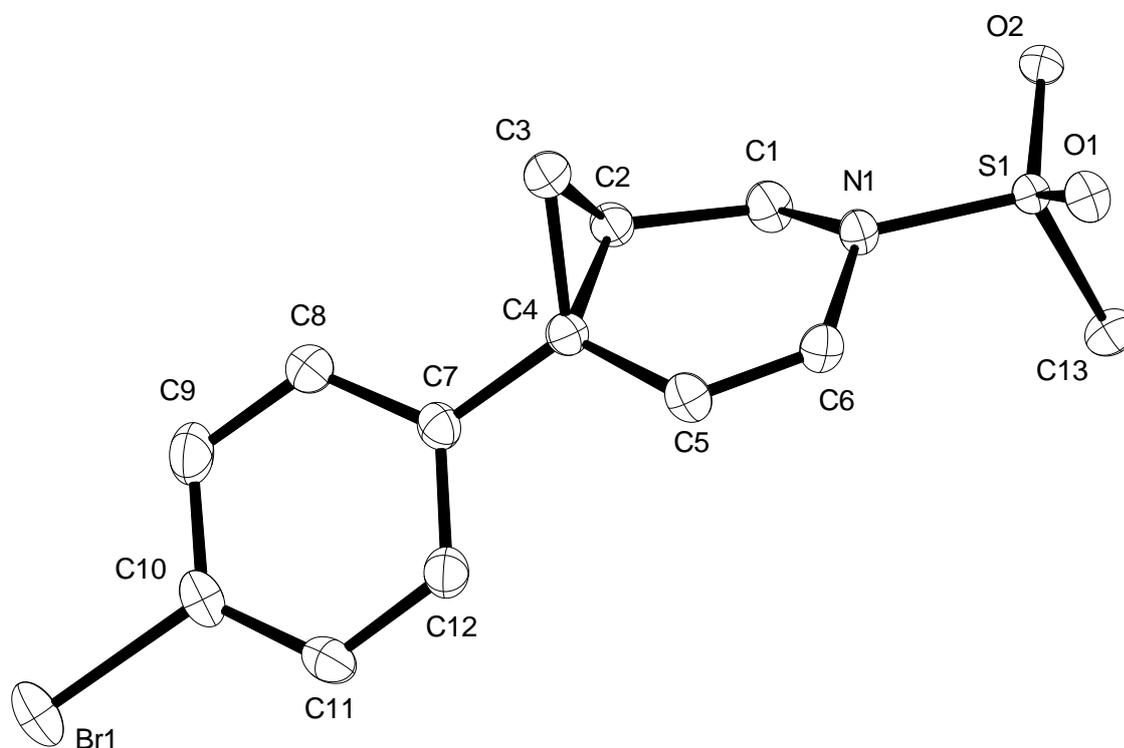


Kristalldaten

Summenformel	$C_{27}H_{23}BrO_2$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$459.36 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P1, (Nr. 2)	
Gitterkonstanten	$a = 8.6829(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 96.907(2)^\circ$.
	$b = 12.0278(13) \text{ \AA}$	$\beta = 93.178(2)^\circ$.
	$c = 20.525(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 102.549(2)^\circ$.
Volumen	$2069.8(4) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.474 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	2.008 mm ⁻¹	
F(000)	944 e	
Kristallgröße	0.34 x 0.06 x 0.05 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	1.75 bis 31.00°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -29 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	60748	
Unabhängige Reflexe	13139 [R _{int} = 0.0498]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	10159	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	100.40%	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.91 und 0.64	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	13139 / 0 / 541	
Goodness-of-fit auf F ²	1.019	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0393	wR ² = 0.0892
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0596	wR ² = 0.0969
Absoluter Strukturparameter	-0.032(14)	
Restelektronendichte	0.934 und -0.865 e · Å ⁻³	

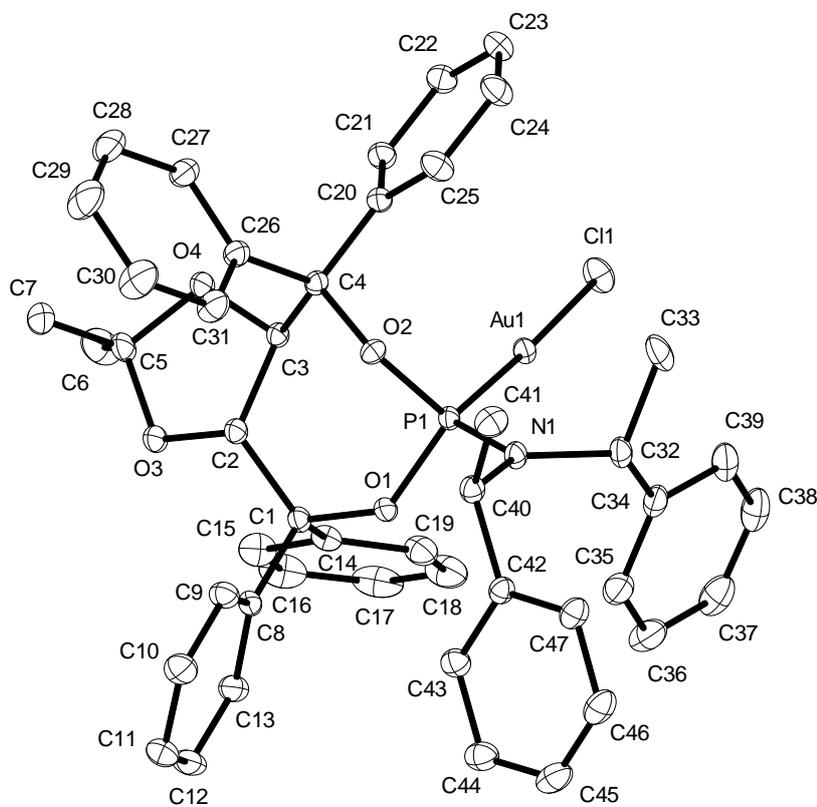
6.1.13 Kristallographische Daten der Verbindung 363 (7528)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{13}H_{14}BrNO_2S$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$328.22 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	1.54184 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 5.2727(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 8.7836(4) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 28.3603(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$1313.46(11) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.660 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	5.704 mm ⁻¹	
F(000)	664 e	
Kristallgröße	0.22 x 0.20 x 0.12 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	3.12 bis 66.96°.	
Indexbereich	-6 ≤ h ≤ 5, -10 ≤ k ≤ 10, -33 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	57116	
Unabhängige Reflexe	2331 [R _{int} = 0.0402]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	2326	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Gaussian	
Max. und min. Transmission	0.58 und 0.29	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	2331 / 0 / 164	
Goodness-of-fit auf F ²	1.129	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0196	wR ² = 0.0491
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0196	wR ² = 0.0491
Absoluter Strukturparameter	-0.002(16)	
Restelektronendichte	0.238 und -0.523 e · Å ⁻³	

6.1.14 Kristallographische Daten der Verbindung 192 (6351)

**Kristalldaten**

Summenformel	$C_{47}H_{46}AuClNO_4P$	
Farbe	farblos	
Molmasse	$952.23 \text{ g mol}^{-1}$	
Temperatur	100 K	
Wellenlänge	0.71073 \AA	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$, (Nr. 19)	
Gitterkonstanten	$a = 10.5607(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.5963(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 22.0553(1) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volumen	$4098.52(5) \text{ \AA}^3$	
Z	4	
Berechnete Dichte	$1.543 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

Absorptionskoeffizient	3.729 mm ⁻¹	
F(000)	1912 e	
Kristallgröße	0.22 x 0.16 x 0.14 mm ³	
θ-Grenzen für Datensammlung	2.96 bis 36.35°.	
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17, -29 ≤ k ≤ 29, -36 ≤ l ≤ 36	
Gemessene Reflexe	137519	
Unabhängige Reflexe	19567 [R _{int} = 0.0409]	
Reflexe mit I > 2σ(I)	18930	
Vollständigkeit für θ = 27.50°	99.7 %	
Absorptionskorrektur	Halbempirisch aus Äquivalenten	
Max. und min. Transmission	1. 0 und 0.7755	
Verfeinerungsmethode	Vollmatrix, kleinste Fehlerquadrate auf F ²	
Daten / Einschränkungen / Parameter	19567 / 0 / 500	
Goodness-of-fit auf F ²	1.043	
R [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0231	wR ² = 0.0531
R-Werte (alle Daten)	R ₁ = 0.0246	wR ² = 0.0539
Absoluter Strukturparameter	0.007(2)	
Restelektronendichte	0.888 und -1.826 e · Å ⁻³	

6.2 Abkürzungsverzeichnis

[α]	spezifischer Drehwert
°C	Grad Celsius
Å	Angström, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
Ac	Acetyl
ACDC	<i>Asymmetric Counteranion Directed Catalysis</i>
Äq.	Äquivalente
aq.	wässrig
Ar	Aryl.
atm	Atmosphäre
bar	Bar
BarF	Tetrakis(3,5-bis-trifluormethylphenyl)borat
ber	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BINOL	1,1'-Bi-2-naphthol
Bn	Benzyl
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
<i>br</i>	breit
brsm	<i>based on recovered starting material</i>
bzw.	beziehungsweise
<i>c</i>	Konzentration
Cbz	Benzyloxycarbonyl
CI	chemische Ionisation
cm ⁻¹	1/Zentimeter
COD	Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
<i>dr</i>	<i>diastereomeric ration</i> (Diastereomerenverhältnis)
dba	Dibenzylidenaceton
DEAD	Diethylazodicarboxylat
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHP	Dihydropyran
DINOL	2,2-Dimethyl- $\alpha, \alpha', \alpha', \alpha'$ -tetra(2-naphthyl)dioxolan-4,5-dimethanol

DIAD	Di- <i>iso</i> -propylazadicarboxylat
DIOP	<i>O</i> -Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
DIP	Diisopinocampheylboran
DIPAMP	1,2-Bis[(2-methoxyphenyl)(phenylphosphino)]ethan
DMAc	Dimethylacetamid
DMAP	4-(Dimethylamino)-pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dppm	1,1'-Bis(diphenylphosphino)methan
DTBM	3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methoxy
<i>ee</i>	<i>enantiomeric excess</i> (Enantiomerenüberschuss)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
<i>ent</i>	entgegen
ESI	Elektronenspray-Ionisation
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (und andere)
eV	Elektronenvolt
Et	Ethyl
g	Gramm
gef.	gefunden
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HMPA	Hexamethylphosphoramid
HPLC	Hochdruckflüssigkeitschromatographie
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
K	Kelvin
kat.	katalytisch
kcal	Kilokalorie
l.	linear
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
m	molar
m	Multipllett

<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zu Ladung
Mbs	<i>para</i> -Methoxybenzensulfonyl
Me	Methyl
MeOBIPHEP	Bis(diphenylphosphino)-6,6'-dimethoxy-1,1'-biphenyl
Mes	Mesityl
mg	Milligramm
MHz	(Mega)Hertz, $1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Min	Minute
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MPa	(Mega)Pascal, $1 \text{ MPa} = 1 \text{ N/mm}^2$
MS	Massenspektrometrie, Molekularsieb
Ms	Methylsulfonat
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
Naph	Naphthyl
n.b.	nicht bestimmt
nm	Nanometer
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernresonanzspektroskopie)
Ns	Nosyl
Ø	Durchmesser
OPNB	<i>para</i> -Nitrobenzoat
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
Piv	Pivaloat
ppm	<i>parts per million</i>
PPTS	Pyridinium- <i>p</i> -toluolsulfonat
PTSA	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
q	Quartett
qi	Quintett
quant.	quantitativ
R	organischer Rest
<i>R</i>	rechts (lat. <i>rectus</i>) bei chiralen Verbindungen
<i>rac</i>	racemisch

Ref.	Referenz
RT	Raumtemperatur
S	links (lat. <i>sinister</i>) bei chiralen Verbindungen
SEGPHOS	4,4'-Bi-1,3-benzodioxol-5,5'-diylbis(diphenylphosphan)
T	Tesla
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetraphenyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
TBAI	Tetrabutylammoniumiodid
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Temp.	Temperatur
<i>tert</i>	tertiär
Tf	Triflourmethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylen-1,2-diamin
TOF	<i>Turnover frequency</i>
TMS	Trimethylsilyl
Ts	Tosyl
t_R	Retentionszeit
UV	Ultraviolett
v/v	bezogen auf Volumenanteile
verz.	verzweigt
vgl.	vergleiche
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
δ	chemische Verschiebung
λ	Wellenlänge
μg	Mikrogramm
μL	Mikroliter
μm	Mikrometer
μm	mikromolar

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. J. Berzelius, *Ann. Chim. et Phys.* **1836**, *61*, 146-151.
- [2] a) W. Ostwald, *Physikal. Zeit.* **1902**, *3*, 312-323; b) W. Ostwald, *Nature* **1902**, *65*, 522-526.
- [3] G. Bredig, P. S. Fiske, *Biochem Z.* **1913**, *46*, 7-23.
- [4] a) G. Natta, *Makromol. Chem.* **1961**, *43*, 68-75; b) G. Natta, L. Porri, S. Valenti, *Makromol. Chem.* **1963**, *67*, 225-228.
- [5] H. Nozaki, S. Moruito, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *22*, 5239-5244.
- [6] a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, *7*, 942-943; b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1445-1446.
- [7] T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [8] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [9] H. U. Blaser, E. Schmidt, *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [10] a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **1994**; b) I. Ojima, *Asymmetric Synthesis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2000**.
- [11] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis, Vol. 1-3*, Springer, Berlin, **1999**.
- [12] Übersetzung aus dem Englischen (Henrik Teller): „*Chelating chiral diphosphines are often used as ligands of organometallic complexes. However, monophosphines or more generally ligands with one phosphorus linked to one or several heteroatoms, may also be useful*“ F. Lagasse, H. B. Kagan, *Chem. Pharm. Bull.* **2000**, *48*, 315-324.
- [13] a) M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6333-6336; b) M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *112*, 3889-3890.
- [14] C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961-962.
- [15] M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11539-11540.
- [16] a) S. L. Beaucage, M. H. Caruthers, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1859-1862; b) R. Eritja, *Int. J. Pept. Res. Ther.* **2007**, *13*, 53-68; c) S. Müller, J. Wolf, S. A. Ivanov, *Curr. Org. Synth.* **2004**, *1*, 293-307.

- [17] a) C. A. Tollman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348; b) M. Regitz, *Houben-Weyl: Organische Phosphorverbindungen*, Thieme, Stuttgart, **1962**.
- [18] B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346-353.
- [19] C. R. Smith, D. Mans, T. V. RajanBabu, *Org. Synth.* **2008**, *85*, 238-247.
- [20] A. Alexakis, D. Polet, S. Rosset, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5660-5667.
- [21] D. Pena, A. J. Minnaard, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14552-14553.
- [22] L. Lefort, J. A. F. Boogers, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1733-1735.
- [23] a) J. F. Teichert, B. L. Feringa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2486-2528; b) M. T. Reetz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2556-2588.
- [24] a) L. A. Arnold, R. Naasz, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5841-5842; b) L. A. Arnold, R. Naasz, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7244-7254.
- [25] E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2647-2650.
- [26] a) B. M. Trost, D. L. V. Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 395-422; B. M. Trost, M. L. Crawley, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2921-2944.
- [27] a) A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796-2823; b) S. R. Harutyunyan, T. den Hartog, K. Geurts, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2824-2852.
- [28] G. Helmchen, A. Dahnz, P. Dübon, M. Schelwies, R. Weihofen, *Chem. Commun.* **2007**, 675-691.
- [29] C. A. Kiener, C. Shu, C. Incarvito, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14272-14273.
- [30] a) C. Nájera, M. D. Retamosa, J. M. Sansano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6055-6058; b) M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossio, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 988-996 c) M. Martín-Rodríguez, C. Nájera, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossio, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 14224-14233.
- [31] C. Nájera, M. de Gracia Retamosa, M. Martín-Rodríguez, J. M. Sansano, A. de Cózar, F. P. Cossio, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 5622-5634.
- [32] P. F. Frankland, D. F. Twiss, *J. Chem. Soc.* **1904**, 1666-1667.
- [33] D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1807-1822.

- [34] a) D. Seebach, A. K. Beck, A. Heckel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 92-138; b) H. Pellissier, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10279-10317; c) H. Pellissier, *Privileged Chiral Ligands and Catalysts*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**.
- [35] a) Y. Takemoto, S. Kuraoka, N. Hamaue, K. Aue, H. Hiramatsu, C. Iwata, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 14177-14188; b) F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 551-554; c) K. Mori, F. Toda, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 281-282; d) F. Toda, Y. Tohi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1238-1240; e) F. Toda, H. Miyamoto, H. Ohta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 1601-1604.
- [36] a) F. Toda, K. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4299-4302; b) F. Toda, K. Tanaka, O. Kakinoki, T. Kawakami, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3783-3784; c) F. Toda, H. Miyamoto, K. Takeda, R. Matsugawa, N. Maruyama, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6208-6211; d) F. Toda, H. Miyamoto, T. Tamashima, M. Kondo, Y. Ohashi, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2690-2693.
- [37] a) Y. Hayashi, S. Niihata, K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1990**, 2091-2094; b) K. Narasaka, K. Hayashi, Y. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4529-4542; c) T. A. Engler, M. A. Letavic, F. Takusagawa, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6731-6734.
- [38] a) A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenbach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2321-2336; b) D. Seebach, A. K. Beck, B. Schmidt, Y. M. Wang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4363-4384; c) B. Weber, D. Seebach, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7473-7484.
- [39] H. W. Lam, *Synthesis* **2011**, 2011-2043.
- [40] M. R. Albicker, N. Cramer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9139-9142.
- [41] a) N. F. Pelz, A. R. Woodward, H. E. Burks, J. D. Sieber, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16328-16329; b) A. R. Woodward, H. E. Burks, L. M. Chan, J. P. Morken, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5505-5507.
- [42] a) R. T. Yu, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12370-12371; b) D. M. Dalton, K. M. Oberg, R. T. Yu, E. E. Lee, S. Perreault, M. E. Oinen, M. L. Pease, G. Malik, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15717-15728.
- [43] a) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657-1712; b) M. Bandini, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1358-1367; c) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5232-5241; d) A. S. K. Hashmi, M. Bührle, *Aldrichimica Acta* **2010**, *43*, 27-33; e) C. Nevado, *Chimia* **2010**, *64*, 247-251; f) A. Das, S. M. Abu Sohel, R.-S. Liu, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 960-979; g) S. M. Abu Sohel, R.-S. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2269-2281; h) A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3208-3221; i) A.

- Arcadi, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3266-3325; j) N. T. Patil, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3395-3442; k) Z. Li, C. Brouwer, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3239-3265; l) H. C. Chen, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 3885-3903; m) R. Skouta, C.-J. Li, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4917-4938; n) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1766-1775; o) J. Muzart, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5815-5849; p) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351-3378; q) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326-3350; r) A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 3180-3211; s) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410-3449; t) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395-403; u) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333-346; v) A. R. Chianese, S. J. Lee, M. R. Gagné, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4042-4059; w) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896-7936; x) S. Ma, S. Yu, Z. Gu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 200-203; y) A. S. K. Hashmi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6990-6993; z) A. Höffmann-Röder, N. Krause, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *23*, 387-391.
- [44] M. J. S. Dewar, K. M. Merz Jr., *Organometallics* **1985**, *4*, 1967-1972.
- [45] O. Eisenstein, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4308-4320.
- [46] F. P. Fanizzi, F. P. Intini, L. Maresca, G. Natile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 309-312.
- [47] A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210-3214.
- [48] a) A. S. K. Hashmi, A. M. Schuster, F. Rominger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8247-8249; b) A. S. K. Hashmi, T. Dondeti Ramamurthi, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 971-975; c) X. Zeng, R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 942-945.
- [49] G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8644-8648.
- [50] a) N. Krause, C. Winter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1994-2009; b) A. Pradal, P. Toullec, V. Michelet, *Synthesis* **2011**, 1501-1514; c) A.-L. Lee, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. B.* **2011**, *107*, 369-389; d) N. D. Shapiro, F. D. Toste, *Synlett* **2010**, 675-691; e) S. Sengupta, X. Shi, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 609-619.
- [51] a) R. J. Puddephatt, in *Comprehensive Coordination Chemistry: The Synthesis, Reactions, Properties and Applications of Coordination Compounds*, Bd. 5 (Hrsg.: R. D. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. Mc Cleverty), Oxford, **1987**, 861-923; b) M. Melnink, R. V. Ravish, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, *70*, 157-257; c) A. Grohmann, H.

- Schmidbaur, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Bd. 3 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), **1995**, 1-56.
- [52] Y. Ito, M. Sawamura, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6405-6406.
- [53] M. P. Muñoz, J. Adrio, J. C. Carretero, A. M. Echavarren, *Organometallics* **2005**, *24*, 1293-1300.
- [54] C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2005**, 3451-3453.
- [55] M. J. Johansson, D. J. Gorin, S. T. Staben, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18002-18003.
- [56] a) T. Saito, T. Yokozawa, T. Ishizaki, T. Moroi, N. Sayo, T. Miura, H. Kumobayashi, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 264-267; b) H. Shimizu, I. Nagasaki, K. Matsumura, N. Sayo, T. Saito, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1385-1393 und Referenzen darin.
- [57] T. Ohshima, H. Tadaoka, K. Hori, N. Sayo, K. Mashima, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2060-2066 und Referenzen darin.
- [58] a) B. H. Lipshutz, A. Lower, K. Noson, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4045-4048; b) B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Christman, A. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8779-8789.
- [59] M. R. Luzung, P. Mauleón, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12402-12403.
- [60] C. Liu, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1935-1938.
- [61] R. L. LaLonde, B. D. Sherry, E. J. Kang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2452-2453.
- [62] J. H. Kim, S.-W. Park, S. R. Park, S. Lee, E. J. Kang, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1982-1986.
- [63] O. Kanno, W. Kuriyama, Z. J. Wang, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9919-9922.
- [64] C. H. Cheon, O. Kanno, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13248-13251.
- [65] C.-M. Chao, D. Beltrami, P. Y. Toullec, V. Michelet, *Chem. Commun.* **2009**, 6988-6990.
- [66] A. Pradal, C.-M. Chao, D. Beltrami, P. Y. Toullec, V. Michelet, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1021-1029.
- [67] G. L. Hamilton, E. J. Kang, M. Mba, F. D. Toste, *Science* **2007**, *317*, 496-499.
- [68] R. L. LaLonde, Z. J. Wang, M. Mba, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 598-601.
- [69] S. Mayer, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4193-4195.

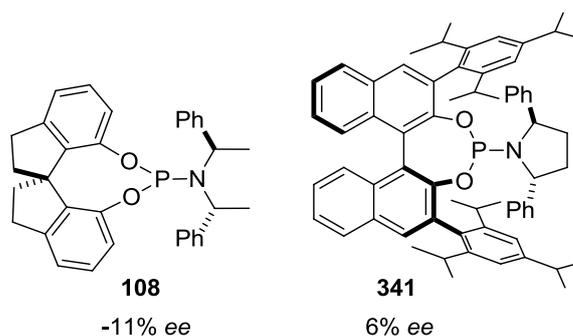
- [70] G. Jiang, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9471-9474.
- [71] G. Jiang, R. Halder, Y. Fang, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9752-9755.
- [72] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416-2419.
- [73] A. Arnanz, C. González-Arellano, A. Juan, G. Villaverde, A. Corma, M. Iglesias, F. Sánchez, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3001-3003.
- [74] C. Bartolomé, D. García-Cuadrado, Z. Ramiro, P. Espinet, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9758-9764.
- [75] Y.-M. Wang, C. N. Kuzniewski, V. Rauniyar, C. Hoong, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12972-12975.
- [76] S. Flügge, *Dissertation*, TU Dortmund, **2009**.
- [77] K. Miki, K. Ohe, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8505-8513.
- [78] a) I. Alonso, B. Trillo, F. López, S. Montserrat, G. Ujaque, L. Castedo, A. Lledós, J. L. Mascareñas, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13020-13030; b) A. Z. Gonzáles, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 200-203.
- [79] H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949-1953.
- [80] A. Z. González, D. Benitez, E. Thatchouk, W. A. Goddard, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5500-5507.
- [81] R. Prétôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 323-325.
- [82] a) A. K. H. Knöbel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429-1431; b) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2879-2888.
- [83] a) J. V. Allen, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 277-282; b) L. N. Pridgen, G. Miller, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 1223-1230.
- [84] P. Wipf, J.-K. Jung, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6319-6337.
- [85] a) S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259; b) W. C. P. Tsang, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2001**, *20*, 5658-5669.
- [86] T. Akiyama, PCT Int. Appl. WO2004099675, **2004**.
- [87] a) A. K. Beck, P. Gysi, L. La Vecchia, D. Seebach, *Org. Synth.* **1999**, *76*, 12-17; b) D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788-1799 und Referenzen darin.
- [88] A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournieux, A. van den Heuvel, J.-M. Levêque, F. Mazé, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 4011-4027.

- [89] Zum Vergleich siehe: D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Wang, D. Hunziker, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2171-2209.
- [90] A. Alexakis, S. Gille, F. Prian, S. Rosset, K. Ditrich, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 1449-1451.
- [91] S. Pache, C. Botuha, R. Franz, E. P. Kündig, J. Einhorn, *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 2436-2451.
- [92] B. Gerald, S. Sangji, D. J. O'Leavy, J. A. Porco Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7754-7755.
- [93] a) E. Weber, N. Dörpinghaus, I. Goldberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1566-1568; b) J. Irurre, C. Alonso-Alija, J. F. Piniella, A. Alvarez-Larena, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1591-1596.
- [94] F. Toda, K. Tanaka, Z. Stein, I. Goldberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2359-2361.
- [95] A. K. Al-Sa' Ady, C. A. McAuliffe, R. V. Parish, J. A. Sandeank, *Inorg. Synth.* **1985**, 191-194.
- [96] F. Chávez, R. Godínez, *Synth. Commun.* **1992**, 22, 159-164.
- [97] M. Murakami, S. Kadowaki, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3953-3956.
- [98] A. Doutheau, A. Saba, J. Goré, *Synth. Commun.* **1982**, 12, 557-563.
- [99] T. Makino, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 395-405.
- [100] S. Kolczewski, O. Roche, L. Steward, J. Wichmann, T. Woltering, (Roche) WO2010/026110 A2, **2010**.
- [101] M. M. Sá, M. D. Ramos, L. Fernandes, *Tetrahedron* **2006**, 62, 11652-11656.
- [102] a) F. Compostella, S. Ronchi, L. Panza, S. Mariotti, L. Mori, G. De Libero, F. Ronchetti, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 5587-5595; b) M. Bindl, L. Jean, J. Herrmann, R. Müller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 12310-12319.
- [103] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28 und Referenzen darin.
- [104] Für kationische Gold(I)-Zentren stabilisiert durch Stickstoff-Liganden siehe: N. A. Malik, P. J. Sadler, S. Neidle, G. L. Taylor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 711-712.
- [105] C. Nieto-Oberhuber, S. López, E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, 11, 5916-5923.
- [106] N. Mezailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, 7, 4133-4136.
- [107] a) R. Hoffmann, A. Inamura, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1499-1509; b) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 1-9.

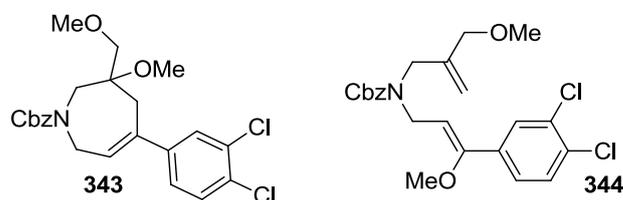
- [108] Siehe experimenteller Teil Kapitel 5.6.
- [109] a) F.-B. Xu, Q.-S. Li, L.-Z. Wu, X.-B. Leng, Z.-C. Li, X.-S. Zeng, Y. L. Chow, Z.-Z. Zhang, *Organometallics* **2003**, *22*, 633-640; b) Q.-S. Li, C.-Q. Wan, R.-Y. Zou, F.-B. Xu, H.-B. Song, X.-J. Wan, Z.-Z. Zhang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1888-1890; c) E. Herrero-Gómez, C. Nieto-Oberhuber, S. López, J. Benet-Buchholz, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5455-5459; d) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 13569-13573.
- [110] Zur Anwendung eines TADDOL-Liganden mit einem Bis(acetat)rückgrat in einer Baeyer-Villiger Oxidation siehe: T. Kanger, K. Kriis, A. Paju, T. Pehk, M. Lopp, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 4475-4482.
- [111] Theoretische Rechnungen zum Übergangszustand der [2+2]-Cycloaddition von Enallen unter Verwendung des chiralen Gold(I)-Komplexes **213** sind in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Walter Thiel Gegenstand der aktuellen Forschung.
- [112] Aus diesem Grund führen nur elektronenreiche Aromaten am Olefinterminus zur Bildung des gewünschten Produkts. Elektronenarme Aromaten wie 4-CF₃-Ph, die nicht in der Lage sind das Benzylkation hinreichend zu stabilisieren, inhibieren die Produktbildung.
- [113] a) M. Alcarazo, T. Stork, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2542-2546; b) T. Stork, *Dissertation*, TU Dortmund, **2010**.
- [114] M. Kimura, A. Ezoe, M. Mori, Y. Tamaru, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 201-209.
- [115] J. Llaveria, Á. Beltrán, M. M. Díaz-Requejo, M. I. Matheu, S. Castellón, P. J. Pérez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7092-7095.
- [116] M. N. Paddon-Row, A. I. Longshaw, A. C. Willis, M. S. Sherburn, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 126-134.
- [117] D. Benitez, E. Tkatchouk, A. Z. González, W. A. Goddard III, F. D. Toste, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4798-4801.
- [118] Die Bildung des delokalisierten Kations muss Teil des Mechanismus sein, da ansonsten keine sehr guten Enantioselektivitäten in der [4+3]-Cycloaddition von racemischen Allendienen erhalten werden können. Für ein Beispiel siehe: I. Alonso, H. Faustino, F. López, J. L. Mascareñas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11496-11500.
- [119] P. Mauleón, R. M. Zeldin, A. Z. González, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6348-6349.

- [120] A. J. Bartlett, T. Laird, W. D. Ollis, *J. Chem. Soc. Perk. Trans. I* **1975**, 1315-1320.
- [121] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392-4398.
- [122] T. Nishimura, T. Kawamoto, M. Nagaosa, H. Kumamoto, T. Hayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1638-1641.
- [123] a) G. Ndebeka, S. Raynal, P. Caubère, R. A. Bartsch, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5394-5396; b) P. Caubère, C. Coudert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1290-1291.
- [124] a) S. F. Kirsch, *Synthesis* **2008**, 3183-3204; b) L. Zhang, J. Sun, J. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271-2296; c) Z. Zhang, G. Zhu, X. Tong, F. Wang, X. Xie, J. Wang, L. Jiang, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1457-1478; d) G. C. Lloyd-Jones, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 215-236; e) C. Aubert, O. Buisine, M. Malacria, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 813-834; f) M. Méndez, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 15-28; g) E. I. Negishi, C. Copéret, S. M. Ma, S. Y. Liou, F. Liu, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 365-393; h) I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Y. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 635-662.
- [125] B. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471-1477.
- [126] J. Blum, H. Beer-Kraft, Y. Badrieh, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5567-5569.
- [127] a) M. Méndez, M. P. Muñoz, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10511-10520; b) M. Méndez, M. P. Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549-11550; c) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Bunuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402-2406.
- [128] a) www.deutsches-depressionsportal.de/infocenter/depri-fakten-zahlen.php; b) www.depressionsliga.de/index.php/die-depression-in-zahlen.html; Stand: 1.12.2011.
- [129] a) M.-L. Wong, J. Lichio, *Nat. Rev. Drug. Discov.* **2004**, *3*, 136-151; b) C. B. Nemerhoff, *J. Psychiatr. Res.* **2007**, *41*, 189-206; c) R. H. Belmaker, G. Agam, *N. Engl. J. Med.* **2008**, *358*, 55-68; d) M. Schubert-Zsilavec, H. Stark, *Pharm. Unserer Zeit* **2004**, *33*, 282-287 und Referenzen darin.
- [130] F. Micheli, P. Cavanni, D. Andreotti, R. Arban, R. Benedetti, B. Bertani, M. Bettati, L. Bettelini, G. Bonanomi, S. Braggio, R. Carletta, A. Checchia, M. Corsi, E. Fazzolari, S. Fontana, C. Marchioro, E. Merlo-Pich, M. Negri, B. Oliosi, E. Ratti, K. D. Read, M. Roscic, I. Sartori, S. Spada, G. Tedesco, L. Tarsi, S. Terreni, F. Visentini, A. Zocchi, L. Zonzini, R. Di Fabio, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 4989-5001.

- [131] B. Bertani, R. Di Fabio, F. Micheli, G. Tedesco, S. Terrani (GlaxoSmithKline), WO 2008031772A1, **2008**.
- [132] V. I. Elizin, K. A. Harvey, H. Kim, M. Salmons, M. J. Sharp, E. A. Tabet, M. A. Toczko, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 912-917.
- [133] N. M. Deschamps, V. I. Elitzin, B. Liu, M. B. Mitchell, M. J. Sharp, E. A. Tabet, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 712-715.
- [134] Die Ausbeuten in Abbildung 1 und im experimenteller Teil in Ref. 133 sind inkonsistent. Auf Grundlage der in den Synthesevorschriften angegebenen Ausbeuten wurde eine Gesamtausbeute von 45% berechnet, wohingegen die Autoren 58% berichten.
- [135] Für erste erfolgreiche Anwendungen von PtCl₂ in der Cycloisomerisierung siehe: a) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6785-6786; b) A. Fürstner, H. Szillat, F. Stelzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11863-11869; c) A. Fürstner, H. Szillat, B. Gabor, R. Mynott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8305-8314.
- [136] T. Masquelin, D. Obrecht, *Synthesis* **1995**, *3*, 276-284.
- [137] R. M. Wilson, R. K. Thaji, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1745-1747.
- [138] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46-49.
- [139] R. Robles-Machín, J. Adrio, J. E. Carretero, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 5023-5026.
- [140] Für eine generelle Diskussion des Einflusses der *N*-Schutzgruppe in der Cycloisomerisierung von 1,6-Eninen des Typs **334** siehe: V. Elitzin, B. Liu, M. Sharp, E. Tabet, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3518-3520.
- [141] Wie Produktinhibierung durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen an Methansulfonsäure in der Gold(I)-Katalyse überwunden wurde, zeigten: L. Cui, C. Li, L. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9178-9181.
- [142] a) M. Bartók, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1663-1705; b) T. Tanaka, M. Hayashi, *Synthesis* **2008**, 3361-3376.
- [143] Die absolute Konfiguration des Produktes wurde durch den Vergleich der in Ref. 132 angegebenen Drehwerte bestimmt.
- [144] Biindan **108** und Phosphoramidit **341** lieferten das Azabicyclo[4.10]hepten **333** in -11% bzw. 6% Enantiomerenüberschuss.



- [145] Umfangreiche spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass es sich im Fall der Verbindung 15 in *Schema 2* der Publikation: H. Teller, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7764-7767; nicht um den tertiären Ether **343** handelt, sondern der Enoether **344** synthetisiert wurde.



- [146] G. R. Cook, L. G. Beholz, J. R. Stille, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3575-3584.
- [147] Voller Umsatz von **349** wurde nach 9 h bei Raumtemperatur erreicht, wohingegen die Phenyl-substituierten Alkine **346-348** nach 30-60 min umgesetzt waren.
- [148] Für eine generelle mechanistische Betrachtung siehe: C. Bruneau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2328-2334 und Referenzen darin.
- [149] Für BP86 siehe: a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A.* **1988**, *38*, 3098-3100; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B.* **1986**, *33*, 8822-8824.
- [150] Für def2-SVP siehe: a) A. Schäfer, H. Horn, A. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571-2577; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; c) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- [151] Für symmetrische kationische Gold(I)-Alkin-Komplexe siehe: S. Flügge, A. Annop, R. Goddard, W. Thiel, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8558-8565.
- [152] B. List, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5573-5590.
- [153] F. Bellina, R. Rossi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7213-7256.
- [154] a) T. E. Müller, M. Beller, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 675-704; b) J. Seayad, A. Tillack, C. G. Hartung, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 795-813; c) S. Hong, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686; d) K. C. Hultsch, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1819-1824.

- [155] a) Z. Zhang, C. Liu, R. E. Kinder, X. Han, H. Qian, R. A. Widenhoefer, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9066-9073; b) Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2887-2889.
- [156] a) P. Crabbé, H. Fillion, D. André, J.-L. Luche, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 859-860; b) P. Crabbé, D. André, H. Fillion, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 893-896.
- [157] T. Tsujihara, T. Shinohara, K. Takenaka, S. Takizawa, K. Onitsuka, M. Hatanaka, H. Sasai, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9274-9279.
- [158] Dr. Xiaowei Miao, *Postdoc-Report*, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr **2011**.
- [159] E. Weber, N. Dörpinghaus, C. Wimmer, Z. Stein, H. Krupitsky, I. Goldberg, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6825-6833.
- [160] A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVeccia, *Chimia* **1991**, *45*, 238-244.
- [161] H. Brunner, L. E. Zang, *Z. Naturforsch.* **1993**, *48*, 1723-1726.
- [162] D. Seebach, A. K. Beck, R. Dahinden, M. Hoffmann, F. N. M. Kühnle, *Croatica Chem. Acta* **1996**, *69*, 459-484.
- [163] B. Miller, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 1964-1969.
- [164] K. Shishido, K. Takahashi, Y. Oshio, K. Fukumoto, T. Kametani, T. Honda, *Heterocycles* **1988**, *27*, 495-508.
- [165] D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 954-974.
- [166] D. Seebach, R. Dahinden, R. E. Marti, A. K. Beck, D. A. Plattner, F. N. M. Kühnle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1788-1799.
- [167] K. Shishido, K. Takahashi, K. Fukamoto, T. Kametani, T. Honda, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5704-5714.
- [168] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 61-77.
- [169] A. J. Blacker, M. L. Clarke, M. S. Loft, M. F. Mahon, M. E. Humphries, J. M. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 353-360.
- [170] T. Makino, K. Itoh, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 395-405.
- [171] G. J. Laidig, L. S. Hegedus, *Synthesis* **1995**, 527-532.
- [172] G. Giambastiani, G. Poli, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9608-9609.
- [173] A. Hassner, R. Fibiger, D. Andisik, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 4237-4244.
- [174] D. A. Alonso, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9455-9461.
- [175] A. Lei, X. Lu, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2357-2360.

-
- [176] A. Lebouc, J. Delaunay, O. Riobe, *Synthesis* **1979**, 610-613.
- [177] P. Lucas, N. E. Mehdi, H. A. Ho, D. Bélanger, L. Breau, *Synthesis* **2000**, 1253-1258.
- [178] H. R. Snyder, L. A. Brooks, *Org. Synth.* **1943**, 2, 171-173.
- [179] F. D. Simone, J. Andrès, R. Torosantucci, J. Waser, *Org. Lett.* **2009**, 11, 1023-1026.
- [180] K. R. Hornberger, C. L. Hamblett, J. L. Leighton, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12894-12895.
- [181] G. C. Tsui, F. Menard, M. Lautens, *Org. Lett.* **2010**, 12, 2456-2459.
- [182] H. M. Peng, J. Zhao, X. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, 351, 1371-1377.
- [183] T. Kataoka, M. Yoshimatsu, Y. Noda, T. Sato, H. Shimizu, M. Hori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 121-129.
- [184] S. Y. Kim, Y. K. Chung, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1281-1284.
- [185] E. A. Braude, J. A. Coles, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2014-2019.
- [186] Der angegebene Wert basiert auf einer „Natural Population Analysis“ und impliziert eine Abnahme der Elektronen um 0.05 e des betreffenden Kohlenstoffatoms.

CURRICULUM VITAE

Persönliche Angaben

Name: Teller
Vorname: Henrik
Geburtsdatum /-ort: 02.01.1984 in Güstrow
Nationalität: Deutsch



Ausbildung

- 11.2008 – 12.2011** **Promotion**
Synthese chiraler, einzähniger Phosphoramidit-Liganden und deren Anwendung in der homogenen, enantioselektiven Gold(I)-Katalyse
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr
Betreuer: Prof. Dr. A. Fürstner
- 03.2008 – 09.2008** **Master Arbeit**
Titanbisbinaphtholat-katalysierte, enantioselektive Aminolyse von *meso*-Aziridinen
Universität Leipzig
Betreuer: Prof. Dr. C. Schneider
- 10.2006 – 09.2008** **Master of Science in Chemie (M.Sc.), „mit Auszeichnung bestanden“**
Universität Leipzig
- 03.2006 – 07.2006** **Bachelor Arbeit**
Beiträge zur Totalsynthese von (+)-Peloruside A
Universität Leipzig
Betreuer: Prof. Dr. C. Schneider
- 10.2003 – 09.2006** **Bachelor of Science in Chemie (B.Sc.), „sehr gut“**
Universität Leipzig
- 08.1994 – 06.2003** John – Brinckman – Gymnasium (Abitur: „1,3“), Güstrow
- 09.1990 – 06.1994** Richard – Wossidlo Grund- und Realschule, Güstrow

Stipendien und Auszeichnungen

09.2011	2. Junges Chemie Symposium Ruhr (Posterpreis)
seit 06.2009	Kekulé – Stipendium des VCI
03.2007 – 08.2007	ISAP – Programm des DAAD
06.2005	Brandschutzehrengabe des Landes Mecklenburg-Vorpommern

Publikationen

H. Teller, A. Fürstner, Concise Synthesis of the Antidepressive Drug Candidate GSK1360707 by a Highly Enantioselective Gold-catalyzed Cycloisomerization Reaction, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 7764-7767. Ein Kommentar dazu erschien in *Synfacts* **2011**, *9*, 940.

H. Teller, S. Flügge, R. Goddard, A. Fürstner: Enantioselective Gold Catalysis: Opportunities Provided by Monodentate Phosphoramidite Ligands with an Acyclic TADDOL Backbone, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1993-1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1949-1953. Ein Kommentar dazu erschien in *Synfacts* **2010**, *6*, 690.

S. Peruncheralathan, H. Teller, C. Schneider: Titanium-Binolate-Catalyzed Aminolysis of *meso*-Aziridines: A Highly Enantioselective and Direct Access to 1,2-Diamines, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4943-4946; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4849-4852. Ein Kommentar dazu erschien in *Synfacts* **2009**, *8*, 873.

O. Pavlyuk, H. Teller, M. C. McMills: An Efficient Synthesis of Nitrogen-Containing Heterocycles *via* a Tandem Carbenoid N-H Insertion/Ring-Closing-Metathesis Sequence, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2716-2718.