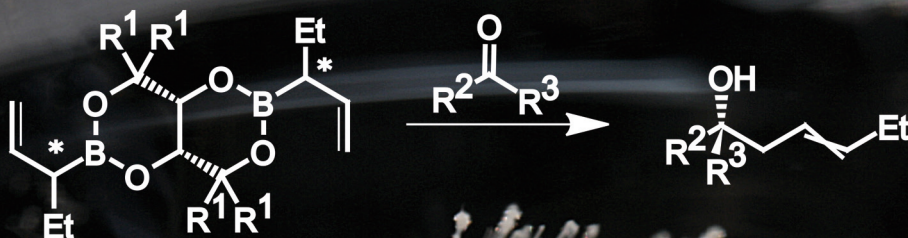


## Neue Allylboronsäureester zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylalkoholen

Marcus Brauns



Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Bio- und Geowissenschaften  
IBOC – Bioorganische Chemie

# Neue Allylboronsäureester zur Synthese von enantiomerenreinen Homoallylalkoholen

Marcus Brauns

Bioorganische Chemie an der Heinrich-Heine-Universität  
im Forschungszentrum Jülich

Band 28

---

ISBN 978-3-95806-247-4

# Inhaltsverzeichnis

1. Summary.....	11
1.1. Synthesis of $\alpha$ -chiral allylboronates .....	11
1.2. Development of a new chiral protecting group for Allylboronates.....	12
1.3. Improvement of tetraol-based allylboronates .....	14
2. Einleitung .....	18
2.1. Die Rolle der Chemie im 21. Jahrhundert .....	18
2.2. C-C Knüpfungsreaktionen .....	20
2.3. Asymmetrische Allyladdition .....	20
2.4. Chirale Auxiliare .....	21
3. Aufgabenstellung.....	22
4. Kenntnisstand .....	24
4.1. Grundlagen der Allyladdition .....	24
4.2. Achirale Allyl- und Crotyl-Verbindungen .....	27
4.3. Die Entwicklung chiraler Auxiliare für Allylborverbindungen.....	28
4.4. $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester: Eine Betrachtung der Stereoselektivität .....	33
4.5. Synthese $\alpha$ -chiraler Allylboronsäureester und ihre Anwendung in der Naturstoffsynthese .....	35
4.6. Synthese des Diols und davon abgeleiteter Allylboronsäureester.....	45
4.7. Reaktive Allylboronsäureester: Neue Methoden zur Verwendung von Ketonen und Iminen .....	47
5. Eigene Ergebnisse .....	52
5.1. Ergebnisse zur diastereoselektiven Synthese von Allylboronsäureestern mittels $S_N2'$ Reaktion.....	52
5.1.1. Zielsetzung .....	52
5.1.2. Neue Ergebnisse zur Synthese $\alpha$ -substituierter Allylboronsäureester .....	53
5.2. Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester .....	58
5.2.1. Zielsetzung .....	58
5.2.2. Entwicklung einer neuen Tartrat-basierten Schutzgruppe für Allylboronsäureester .....	58
5.2.3. Anwendung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern in der Allyladdition ...	65
5.2.4. Untersuchungen zur Reaktivität und Selektivität Tetraol-basierter Allylboronsäureester .....	77
5.2.5. Ergebnisse zur quantenmechanischen Untersuchung von Tetraol basierten Allylboronsäureestern .....	79
5.3. Die Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester .....	86
5.3.1. Zielsetzung und geplante Experimente .....	86
5.3.2. Eigene Ergebnisse zur Weiterentwicklung Tetraol-basierter Allylboronsäureester .....	86

## Inhaltsverzeichnis

5.3.3.	Anwendung optimierter Tetraol-basierter Allylboronsäureester in der Allyladdition .....	93
6.	Ausblick .....	102
6.1.	Neue Synthesemethoden für $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester .....	102
6.1.1.	[4+2] Cycloaddition .....	102
6.1.2.	Die Lithiierung von Benzoaten .....	103
6.2.	Verwendung weiterer Carbonyl und Carbonyl ähnlicher Verbindungen .....	104
7.	Zusammenfassung .....	106
7.1.	Entwicklung einer $S_N2'$ -basierten Methode zur Synthese von Allylboronsäureestern .....	106
7.2.	Entwicklung einer neuen Schutzgruppe für Allylboronsäureester .....	107
7.3.	Weiterentwicklung von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern .....	109
8.	Experimentaltteil .....	114
8.1.	Allgemeine Angaben .....	114
8.1.1.	Methoden .....	114
8.1.2.	NMR .....	114
8.1.3.	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie .....	114
8.1.4.	Hochauflösende Massenspektrometrie .....	115
8.1.5.	Präparative Säulen- und analytische Dünnschichtchromatographie .....	115
8.1.6.	Infrarotspektroskopie .....	115
8.1.7.	Bestimmung des spezifischen Drehwinkels .....	115
8.1.8.	Schmelzpunktbestimmung .....	116
8.1.9.	High performance liquid Chromatographie (HPLC) .....	116
8.1.10.	Chirale Gaschromatographie .....	116
8.2.	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	117
8.2.1.	Allgemeine Arbeitsvorschrift A: Synthese von Tetraol-Derivaten .....	117
8.2.2.	Allgemeine Arbeitsvorschrift B: Synthese von Allylchloriden .....	117
8.2.3.	Allgemeine Arbeitsvorschrift C: Synthese von Vinylboronsäureestern .....	118
8.2.4.	Allgemeine Arbeitsvorschrift D: Synthese von Vinylboronsäureestern .....	118
8.2.5.	Allgemeine Arbeitsvorschrift E: Synthese von Diol basierten Allylboronsäureestern .....	118
8.2.6.	Allgemeine Arbeitsvorschrift F: Synthese von Tetraol-basierten Allylboronsäureestern .....	119
8.2.7.	Allgemeine Arbeitsvorschrift G: Synthese von Z-konfigurierten sekundären Homoallylalkoholen .....	119
8.2.8.	Allgemeine Arbeitsvorschrift H: Synthese von E-konfigurierten sekundären Homoallylalkoholen .....	120
8.2.9.	Allgemeine Arbeitsvorschrift I: Synthese von tertiären Homoallylalkoholen .....	120
8.3.	Diol Derivate .....	121
8.3.1.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol ( <b>1</b> ) .....	121

8.3.2.	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol ( <i>ent-1</i> )	122
8.4.	Tetraol-Derivate	123
8.4.1.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol ( <b>90</b> )	123
8.4.2.	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-1,1,4,4-Tetraphenylbutan-1,2,3,4-tetraol ( <i>ent-90</i> )	124
8.4.3.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> )-3,6-Diethyloctan-3,4,5,6-tetraol (99a)	125
8.4.4.	(5 <i>R</i> ,6 <i>R</i> )-4,7-Diisobutyl-2,9-dimethyldecan-4,5,6,7-tetraol ( <b>99b</b> )	126
8.4.5.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra- <i>p</i> -tolylbutan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99c</b> )	127
8.4.6.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(4-methoxyphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99d</b> )	128
8.4.7.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99e</b> )	129
8.4.8.	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i> )-1,1,4,4-Tetra(4-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <i>ent-99e</i> )	130
8.4.9.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(3-fluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99f</b> )	131
8.4.10.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99g</b> )	132
8.4.11.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(3,5-difluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99h</b> )	133
8.4.12.	(2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,1,4,4-Tetra(perfluorphenyl)butan-1,2,3,4-tetraol ( <b>99i</b> )	134
8.5.	Diol-basierte Allylchloride	135
8.5.1.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,1' <i>E</i> )-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5-bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>87</b> )	135
8.5.2.	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,1' <i>E</i> )-2-(3-Chloroprop-1-en-1-yl)-4,5-bis(methoxydiphenylmethyl)-1,3,2-dioxaborolan ( <i>ent-87</i> )	136
8.6.	Tetraol-basierte Allylchloride	137
8.6.1.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>91</b> )	137
8.6.2.	(4 <i>aS</i> ,8 <i>aS</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent-91</i> )	151
8.6.3.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraethyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100a</b> )	152
8.6.4.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetraisobutyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100b</b> )	153
8.6.5.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra- <i>p</i> -tolyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100c</b> )	154
8.6.6.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4-methoxyphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100d</b> )	155
8.6.7.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4-fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100e</b> )	156
8.6.8.	(4 <i>aS</i> ,8 <i>aS</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4-fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent-100e</i> )	157
8.6.9.	(4 <i>aR</i> ,8 <i>aR</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(3-fluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100f</b> )	158

## Inhaltsverzeichnis

8.6.10.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100g</b> )	159
8.6.11.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(3,5-difluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100h</b> )	160
8.6.12.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,1' <i>E</i> )-2,6-Bis(3-chloroprop-1-en-1-yl)-4,4,8,8-tetra(perfluorphenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>100i</b> )	161
8.7.	Diol basierte Allylboronsäureester	162
8.7.1.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(pent-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>4a</b> )	162
8.7.2.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hex-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>4c</b> )	163
8.7.3.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(hept-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>4d</b> )	164
8.7.4.	(4 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-4,5-Bis(methoxydiphenylmethyl)-2-(oct-1-en-3-yl)-1,3,2-dioxaborolan ( <b>4b</b> )	165
8.8.	Tetraol basierte Allylboronsäureester	166
8.8.1.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>95a</b> )	166
8.8.2.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>96a</b> )	189
8.8.3.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>95a</b> )	199
8.8.4.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>S</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>96a</b> )	200
8.8.5.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>95b</b> )	201
8.8.6.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>96b</b> )	202
8.8.7.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>95b</b> )	203
8.8.8.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>S</i> )-2,6-Di(oct-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetraphenyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>96b</b> )	204
8.8.9.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-4,4,8,8-Tetraethyl-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>101a</b> )	205
8.8.10.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra-p-tolyltetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>101c</b> )	206
8.8.11.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-4,4,8,8-Tetra(4-methoxyphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinine ( <b>101d</b> )	207
8.8.12.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>101e</b> )	208

8.8.13.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>S</i> )-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>102</b> ).....	209
8.8.14.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>S</i> )-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>101e</b> ).....	210
8.8.15.	(4a <i>S</i> ,8a <i>S</i> ,3' <i>R</i> )-4,4,8,8-Tetra(4-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <i>ent</i> - <b>102</b> ).....	211
8.8.16.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-4,4,8,8-Tetra(3-fluorphenyl)-2,6-di(pent-1-en-3-yl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>101f</b> ).....	212
8.8.17.	(4a <i>R</i> ,8a <i>R</i> ,3' <i>R</i> )-2,6-Di(pent-1-en-3-yl)-4,4,8,8-tetra(4-(trifluormethyl)phenyl)tetrahydro-[1,3,2]dioxaborinino[5,4-d][1,3,2]dioxaborinin ( <b>101g</b> ).....	213
8.9.	Sekundäre Homoallylalkohole.....	214
8.9.1.	( <i>R,E</i> )-1-Phenylhex-3-en-1-ol [( <i>E</i> )- <b>97a</b> ].....	214
8.9.2.	( <i>R,Z</i> )-1-Phenylhex-3-en-1-ol [( <i>Z</i> )- <b>97a</b> ].....	215
8.9.3.	( <i>S,E</i> )-1-Phenylhex-3-en-1-ol [ <i>ent</i> -( <i>E</i> )- <b>97a</b> ].....	216
8.9.4.	( <i>S,Z</i> )-1-Phenylhex-3-en-1-ol [ <i>ent</i> -( <i>Z</i> )- <b>97a</b> ].....	217
8.9.5.	( <i>R,E</i> )-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [( <i>E</i> )- <b>97b</b> ].....	218
8.9.6.	( <i>R,Z</i> )-1-(Thiophen-2-yl)hex-3-en-1-ol [( <i>Z</i> )- <b>97b</b> ].....	219
8.9.7.	( <i>S,E</i> )-Tridec-3-en-6-ol [( <i>E</i> )- <b>97c</b> ].....	220
8.9.8.	( <i>S,Z</i> )-Tridec-3-en-6-ol [( <i>Z</i> )- <b>97c</b> ].....	221
8.9.9.	( <i>S,E</i> )-1-Phenyloct-5-en-3-ol [( <i>E</i> )- <b>97d</b> ].....	222
8.9.10.	( <i>S,Z</i> )-1-Phenyloct-5-en-3-ol [( <i>Z</i> )- <b>97d</b> ].....	223
8.9.11.	( <i>R,1E,5E</i> )-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [( <i>E</i> )- <b>97e</b> ].....	224
8.9.12.	( <i>R,1E,5Z</i> )-1-Phenylocta-1,5-dien-3-ol [( <i>Z</i> )- <b>97e</b> ].....	225
8.9.13.	( <i>R,Z</i> )-1-(Trimethylsilyl)oct-5-en-1-in-3-ol ( <b>6a</b> ).....	226
8.9.14.	( <i>R,Z</i> )-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol ( <b>6b</b> ).....	227
8.9.15.	( <i>S,Z</i> )-1-(Trimethylsilyl)undec-5-en-1-in-3-ol ( <i>ent</i> - <b>6b</b> ).....	228
8.10.	Tertiäre Homoallylalkohole.....	229
8.10.1.	( <i>R,E</i> )-2-Phenylhept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98a</b> ].....	229
8.10.2.	( <i>R,Z</i> )-2-Phenylhept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98a</b> ].....	230
8.10.3.	( <i>S,E</i> )-2-Phenylhept-4-en-2-ol [ <i>ent</i> -( <i>E</i> )- <b>98a</b> ].....	231
8.10.4.	( <i>S,Z</i> )-2-Phenylhept-4-en-2-ol [ <i>ent</i> -( <i>Z</i> )- <b>98a</b> ].....	232
8.10.5.	( <i>R,E</i> )-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98b</b> ].....	233
8.10.6.	( <i>R,Z</i> )-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98b</b> ].....	234
8.10.7.	( <i>S,E</i> )-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [ <i>ent</i> -( <i>E</i> )- <b>98b</b> ].....	235
8.10.8.	( <i>S,Z</i> )-1-Bromo-2-phenylhept-4-en-2-ol [ <i>ent</i> -( <i>Z</i> )- <b>98b</b> ].....	236
8.10.9.	( <i>R,E</i> )-2-( <i>p</i> -Tolyl)hept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98c</b> ].....	237
8.10.10.	( <i>R,Z</i> )-2-( <i>p</i> -Tolyl)hept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98c</b> ].....	238
8.10.11.	( <i>R,E</i> )-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98d</b> ].....	239
8.10.12.	( <i>R,Z</i> )-2-(4-Methoxyphenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98d</b> ].....	240

## Inhaltsverzeichnis

8.10.13. ( <i>R,E</i> )-2-(4-Bromophenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98e</b> ]	241
8.10.14. ( <i>R,Z</i> )-2-(4-Bromophenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98e</b> ]	242
8.10.15. ( <i>R,E</i> )-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>E</i> )- <b>98f</b> ]	243
8.10.16. ( <i>R,Z</i> )-2-(4-Nitrophenyl)hept-4-en-2-ol [( <i>Z</i> )- <b>98f</b> ]	244
8.10.17. ( <i>R,E</i> )-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [( <i>E</i> )- <b>98g</b> ]	245
8.10.18. ( <i>R,Z</i> )-1-(Pent-2-en-1-yl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalen-1-ol [( <i>Z</i> )- <b>98g</b> ]	246
8.10.19. ( <i>R,E</i> )-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [( <i>E</i> )- <b>98h</b> ]	247
8.10.20. ( <i>R,E</i> )-Methyl-2-hydroxy-2-methylhept-4-enoate [( <i>Z</i> )- <b>98h</b> ]	248
8.10.21. ( <i>R,E</i> )-Ethyl -2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [( <i>E</i> )- <b>98i</b> ]	249
8.10.22. ( <i>R,Z</i> )-Ethyl-2-(bromomethyl)-2-hydroxyhept-4-enoat [( <i>E</i> )- <b>98i</b> ]	250
8.10.23. ( <i>R,E</i> )-3-Ethyl-octa-1,5-dien-3-ol [( <i>E</i> )- <b>98j</b> ]	251
8.10.24. ( <i>R,Z</i> )-3-Ethyl-octa-1,5-dien-3-ol [( <i>Z</i> )- <b>98j</b> ]	252
8.10.25. ( <i>S,E</i> )-6-Methyltridec-3-en-6-ol [( <i>E</i> )- <b>98k</b> ]	253
8.10.26. ( <i>S,Z</i> )-6-Methyltridec-3-en-6-ol [( <i>Z</i> )- <b>98k</b> ]	254
9. Danksagung	255
10. Erklärung	257
11. Formelregister	258
12. Abkürzungen	265
13. Literaturverzeichnis	266



Allyladditionsreaktionen stellen eine einfache und effektive Methode zur selektiven Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen dar. Die Stabilität von Allylierungsreagenzien ist jedoch oft begrenzt, was deren generelle Verwendung in der Synthese erschwert. Zur Überwindung dieser Problematik haben sich geeignete  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester als hilfreicher Lösungsansatz herausgestellt. Diese reagieren nicht nur äußerst selektiv, sondern sind im Vergleich zu anderen Metallallylreagenzien auch relativ stabil. Die Entwicklung neuer Methoden zur selektiven Synthese solcher Verbindungen ist daher ein spannendes und relevantes Forschungsgebiet der präparativen organischen Chemie.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nun neue, auf Weinsäureestern basierende Allylborverbindungen vorgestellt. Diese ermöglichen es, stabile und dennoch reaktive  $\alpha$ -chirale Allylboronsäureester in einem effizienten Dreistufenverfahren ausgehend von Weinsäuredimethylester in hohen Ausbeuten zu generieren. Die erhaltenen Allylboronate können anschließend zur diastereo- und enantioselektiven Allyladditionen an Aldehyde und Ketone genutzt werden, wobei nicht nur die selektive Synthese aller *E*- und *Z*-konfigurierten Isomere der entsprechenden Homoallylalkohole möglich ist, sondern auch eine herausragend einfache Anwendung mit hoher Produktbreite bereitgestellt wird. Die etablierte Methodik bietet somit eine exzellente Option zur Herstellung von chiralen Synthesebausteinen in der modernen organischen Chemie.