

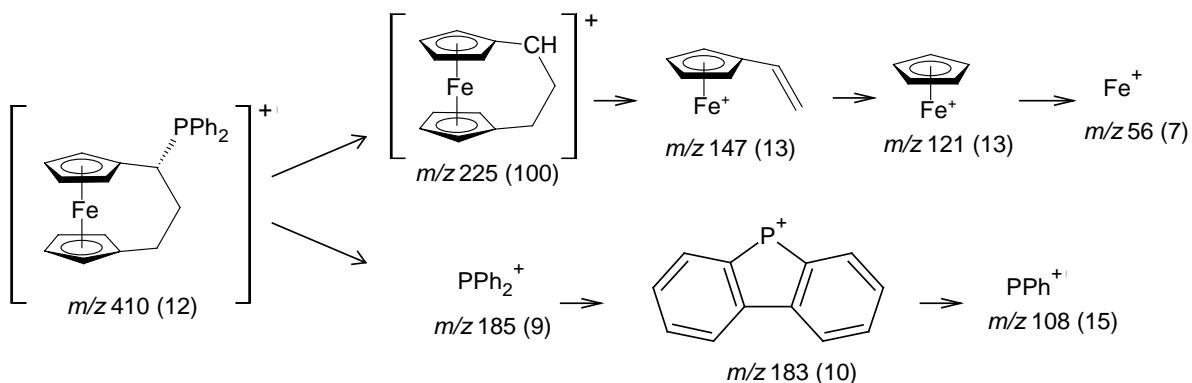
# Příloha

## Obsah

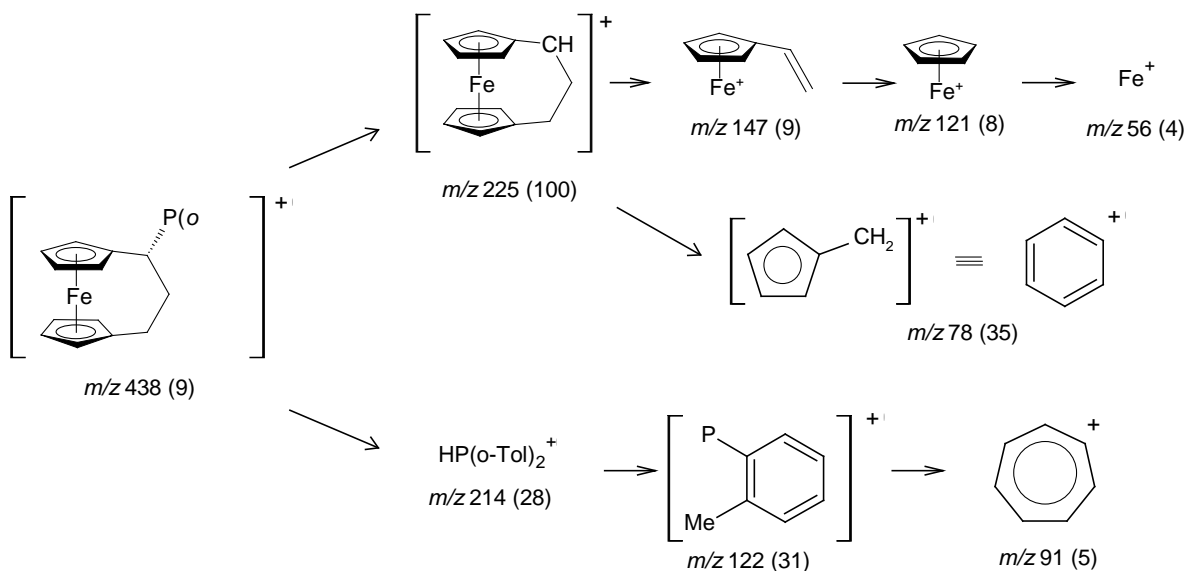
Fragmentační schémata .....	II
aza-Moritova-Baylisova-Hillmanova reakce .....	V
3-[fenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on ( <b>MBH1a</b> ).....	VI
3-[fenyl(fenylsulfonamido)methyl]but-3-en-2-on ( <b>MBH1b</b> ) .....	VII
3-[ <i>p</i> -tolyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on ( <b>MBH1c</b> ) .....	VIII
3-[ <i>p</i> -methoxyfenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on ( <b>MBH1d</b> ) .....	IX
3-[ <i>p</i> -chlorofenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on ( <b>MBH1e</b> ) .....	X
Asymetrická allylová alkylace .....	XI
dimethylester kyseliny 2-(1,3-difenyl-2-propen-1-yl)malonové ( <b>AAA5</b> ) .....	XII
Krystalografická data pro látky 8, 9a, 9b, 10 a MBH3b. ....	XIII
Literární odkazy - příloha.....	XIV

## Fragmentační schémata

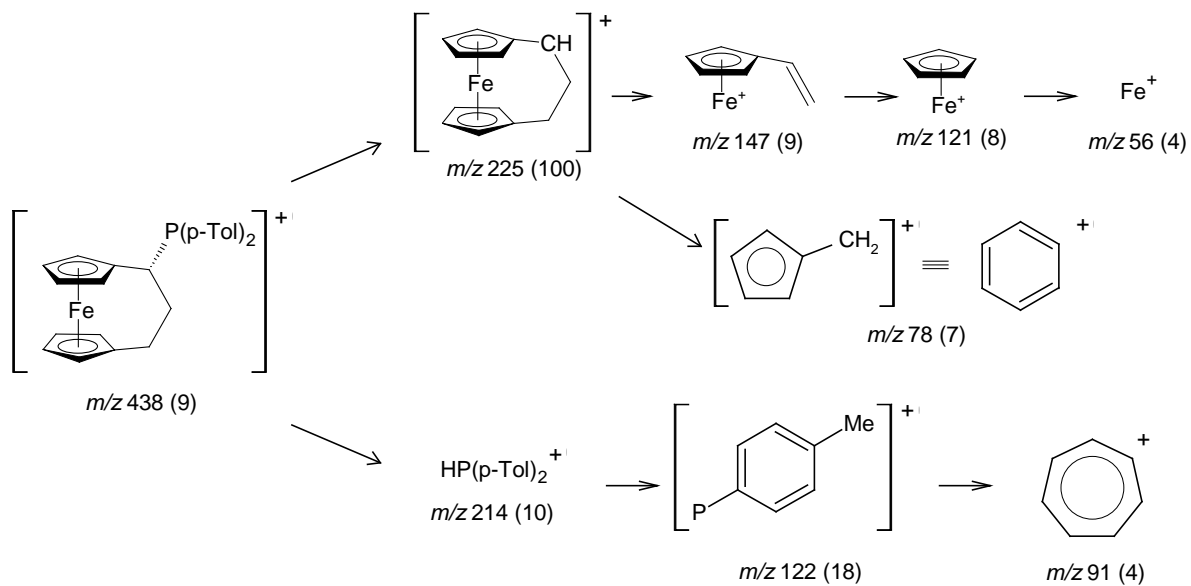
Obrázky I-VI poskytují předpokládaná fragmentační schémata látek **1a-e** a **8** pořízená ionizací molekul dopadem elektronu (EI+ MS). Vedle nejintenzivnějších jsou uvedeny i signály charakteristické z hlediska fragmentace molekuly, v závorce je vždy uvedena i relativní intenzita signálu).



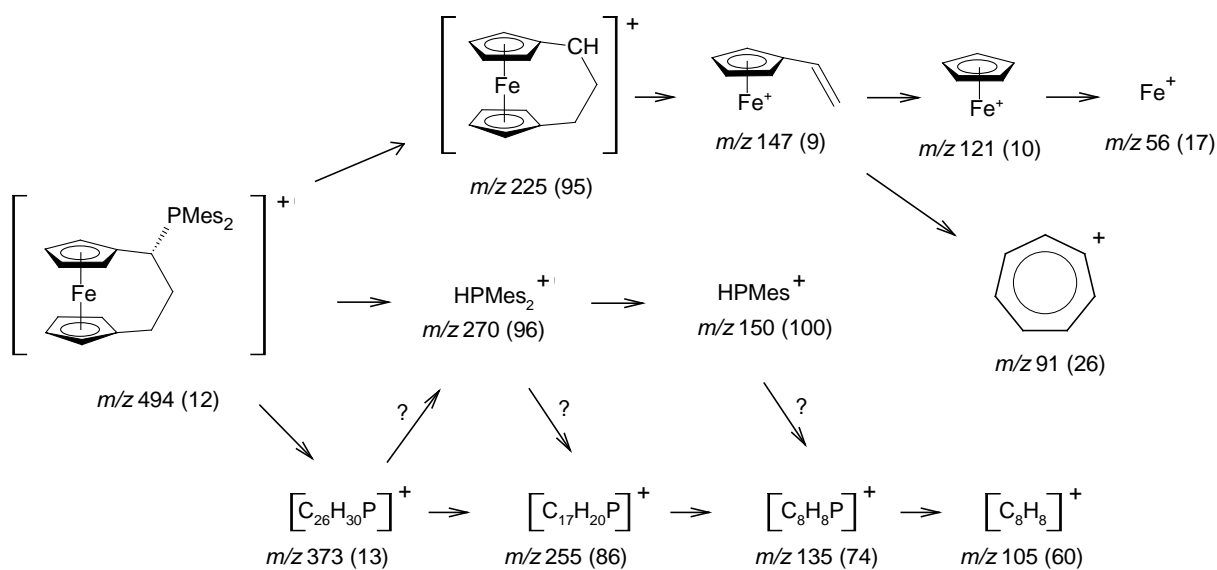
**Obrázek I:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **1a**.



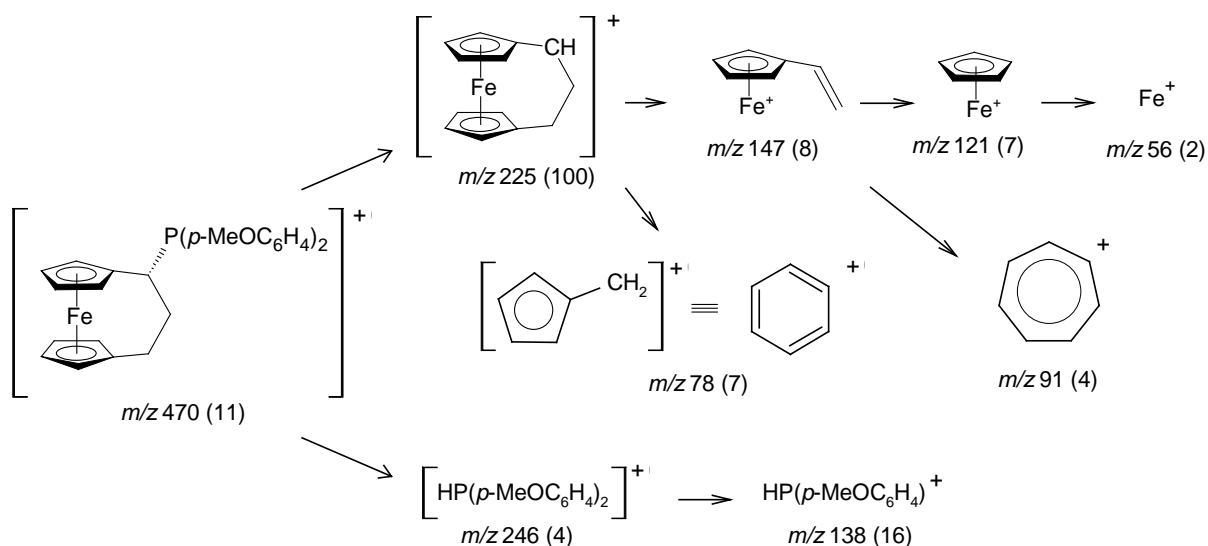
**Obrázek II:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **1b**.



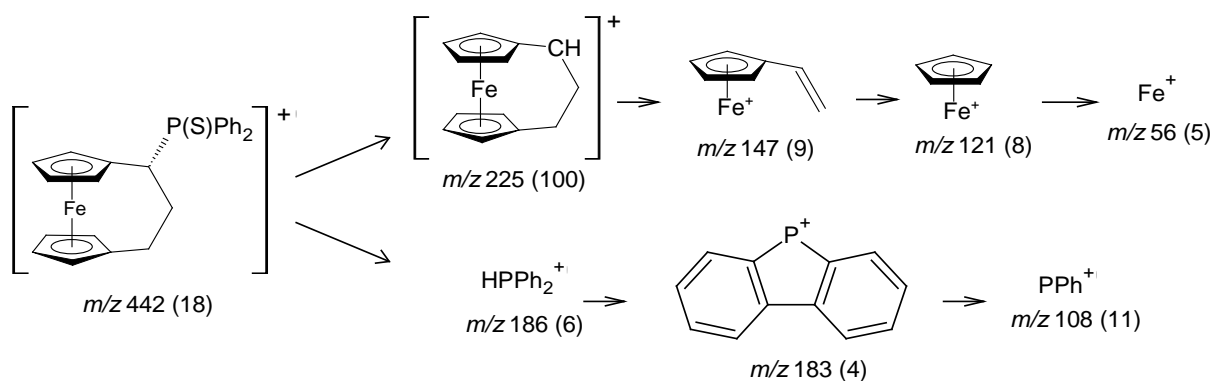
**Obrázek III:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **1c**.



**Obrázek IV:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **1d**



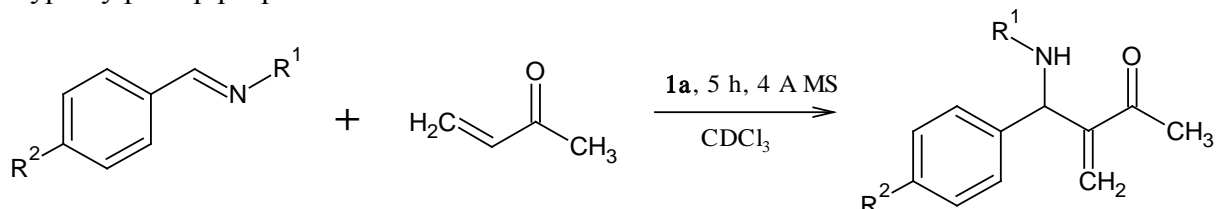
**Obrázek V:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **1e**.



**Obrázek VI:** Předpokládané fragmentační schéma molekuly **8**.

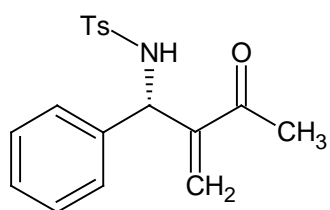
## aza-Moritova-Baylisova-Hillmanova reakce

Typický postup při provedení reakce:



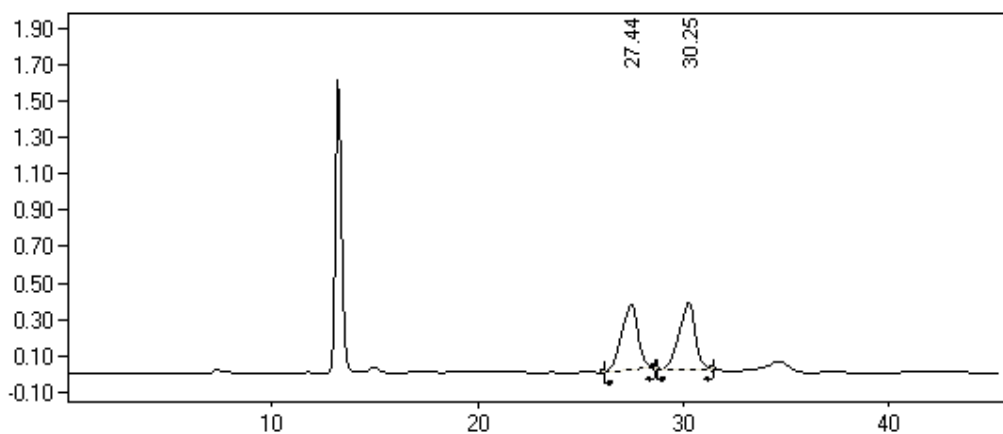
Do Schlenkovy baňky vysušené žíháním v plameni a zchladlé v argonové atmosféře byla vložena navážka iminu (0.50 mmol), fosfinu **1a** (50  $\mu\text{mol}$ ), 300 mg 4 Å molekulových sít (eventuálně 25  $\mu\text{mol}$  kyseliny benzoové) a 0.50 mmol anisolu jako interního standardu. Po vyfoukání argonem a zaseptování byla směs rozpuštěna přidavkem 1 ml suchého deuterovaného chloroformu a po přidavku methylvinylketonu (1.0 mmol) a dalšího 1 ml deuterovaného chloroformu ponechána za laboratorní teploty míchat pět hodin. Následně byl z reakční směsi odebrán vzorek (cca 0.2 ml), přefiltrován přes teflonový filtr a pomocí měření  $^1\text{H}$  NMR stanovena konverze iminu na produkt. Zbytek reakční směsi byl odpařen, přechromatografován přes krátký sloupec silikagelu (mobilní fáze hexan:ethylacetát, 3:1) a po odpaření byl ve směsi produktů pomocí HPLC stanoven enantiomerní přebytek.

### 3-[fenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on (**MBH1a**)

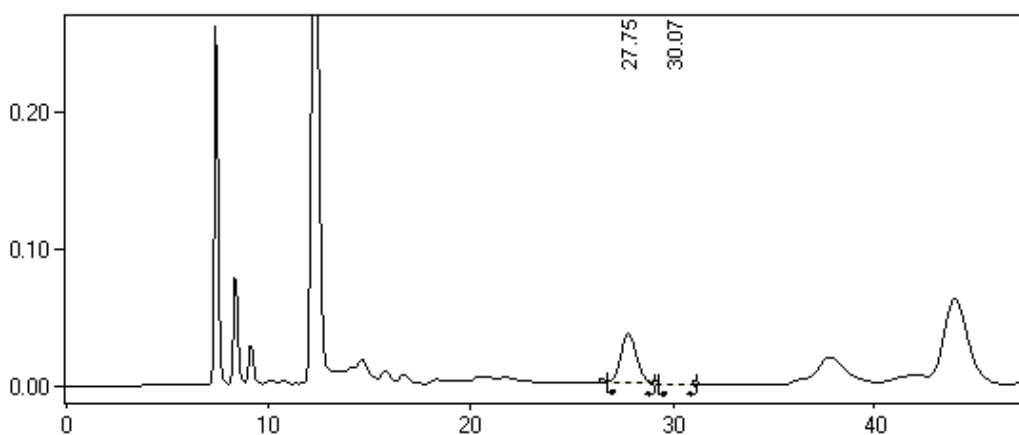


$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.40 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ), 5.28 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, CH), 5.72 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, NH), 6.08 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.08-7.26 (m, 7H, aromatické H), 7.61-7.72 (m, 2H, aromatické H).

HPLC: Daicel Chirapak AD, mobilní fáze hexan/isopropanol 80/20, průtok:  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ , retenční čas majoritní produkt (*S*): 27.75 min., minoritní produkt (*R*): 30.07 min. <sup>P1</sup>

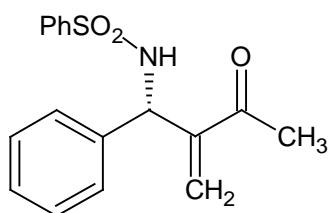


Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	27.44	504.9480	50.15		0.0000	0.0000
2	30.25	501.8833	49.85		0.0000	0.0000
2		1006.8313				



Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	27.75	48.8464	97.98		0.0000	0.0000
2	30.07	1.0057	2.02		0.0000	0.0000
2		49.8521				

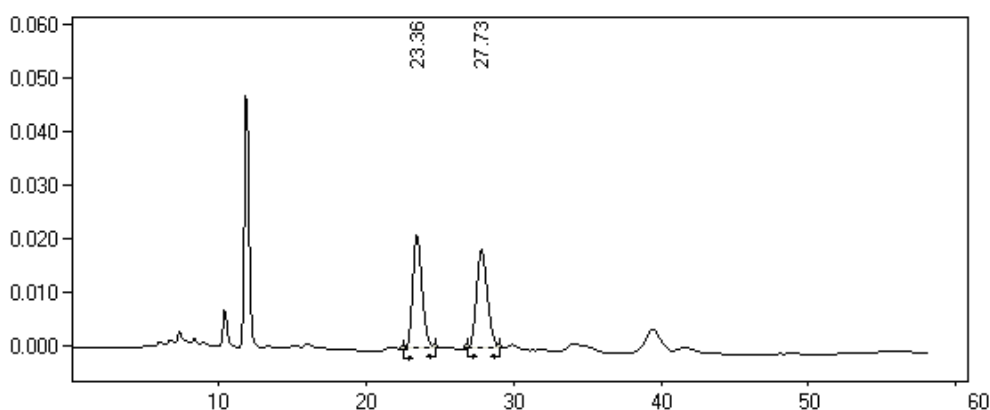
### 3-[fenyl(fenylsulfonamido)methyl]but-3-en-2-on (**MBH1b**)



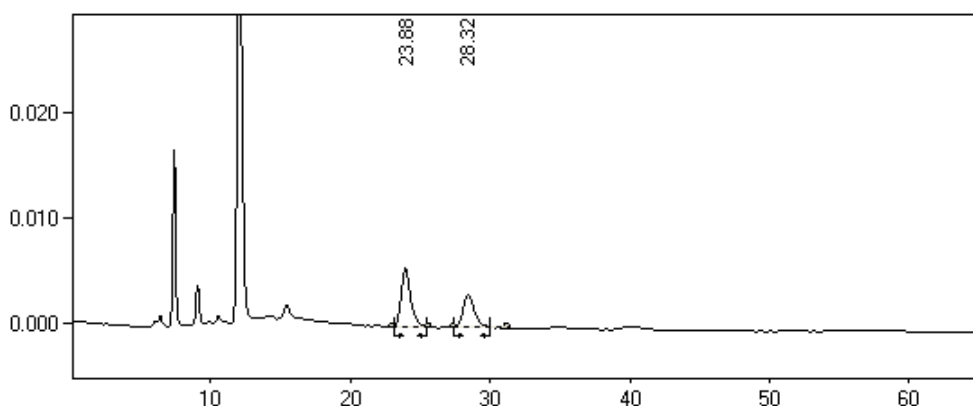
$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.29 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.7$  Hz, 1H, CH), 5.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.9$  Hz, 1H, NH), 6.07 (d,  $^4J_{\text{HH}} = 1.0$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.08 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.00-7.11 (m, 2H, Ph), 7.11-7.23 (m, 3H, Ph), 7.42-7.47 (m, 2H, Ph), 7.51-7.56 (m, 2H, Ph), 7.76-7.80 (m, 1H, Ph).  $^{13}\text{C NMR}$ : 26.36 ( $\text{CH}_3$ ), 59.19

(CH), 126.34 (Ph), 127.25 (Ph), 127.70 (Ph), 128.33 ( $\text{CH}_2$ ), 128.56 (Ph), 128.95 (Ph), 132.57 (Ph), 132.57 (Ph), 138.73 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 140.54 ( $\text{C}^{\text{ipso}}$ ), 146.33 ( $\text{C}=\text{CH}_2$ ), 198.91 (CO).

HPLC: Daicel Chirapak AD, mobilní fáze hexan/isopropanol 80/20, průtok:  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ , retenční čas majoritní produkt (*S*): 23.88 min., minoritní produkt (*R*): 28.32 min. <sup>P1</sup>

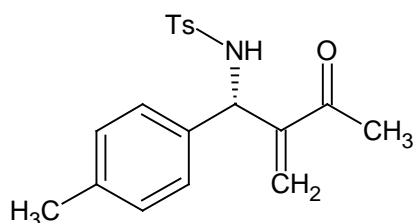


Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	23.36	23.0641	50.11		0.0000	0.0000
2	27.73	22.9599	49.89		0.0000	0.0000
		46.0241				



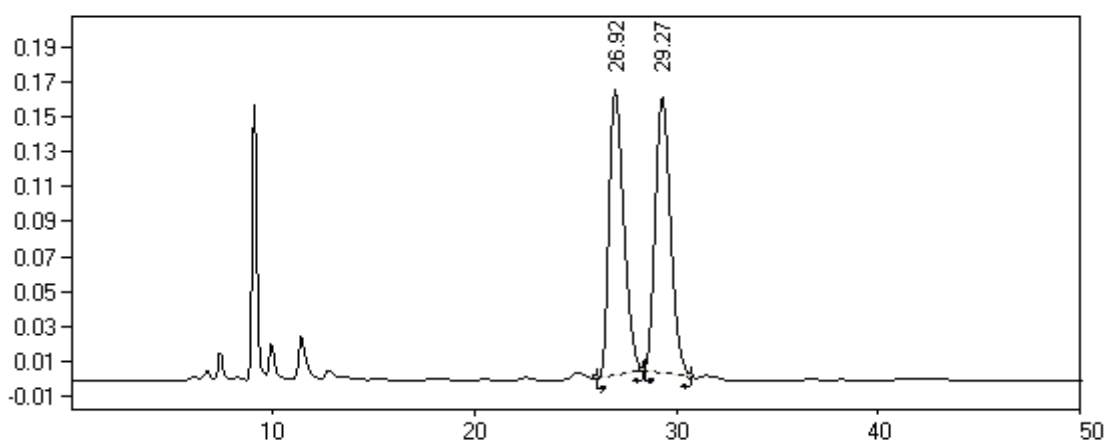
Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	23.88	6.2374	59.34		0.0000	0.0000
2	28.32	4.2744	40.66		0.0000	0.0000
		10.5118				

### 3-[*p*-tolyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on (**MBH1c**)

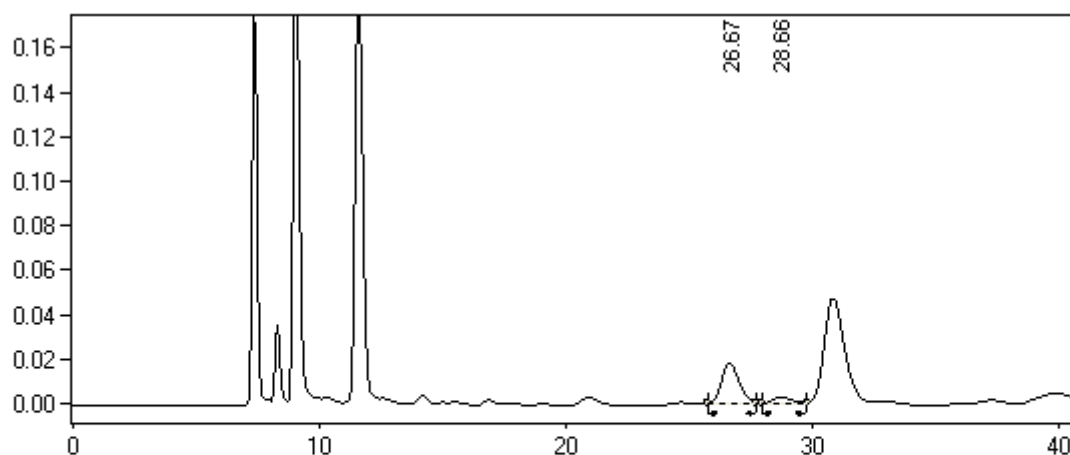


$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{(Ts)}}$ ), 2.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{(p-Tol)}}$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 5.24 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.7$  Hz, 1H, CH), 5.64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, NH), 6.08 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.94-7.19 (m, 4H, aromatické H), 7.21-7.26 (m, 2H, aromatické H), 7.63-7.67 (m, 2H, aromat. H).

HPLC: Daicel Chirapak AD, mobilní fáze hexan/isopropanol 80/20, průtok:  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ , retenční čas majoritní produkt (*S*): 26.67 min., minoritní produkt (*R*): 28.66 min.<sup>P1</sup>



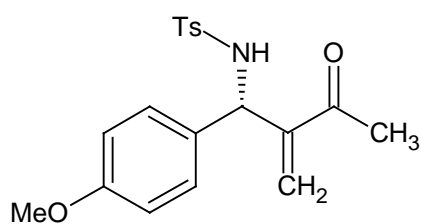
Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	26.92	208.0715	49.97		0.0000	0.0000
2	29.27	208.3087	50.03		0.0000	0.0000
2		416.3802				



Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	26.67	21.8832	87.41		0.0000	0.0000
2	28.66	3.1512	12.59		0.0000	0.0000
2		25.0344				

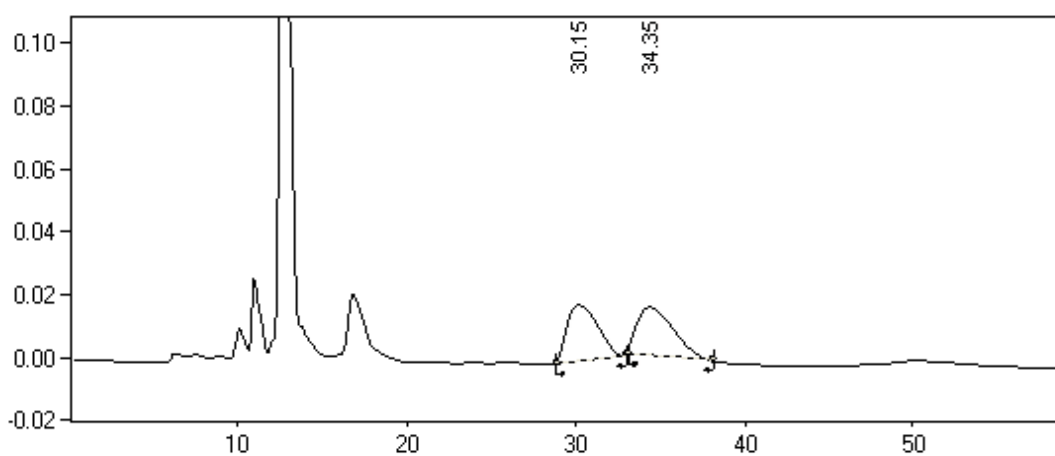


### 3-[*p*-methoxyfenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on (**MBH1d**)

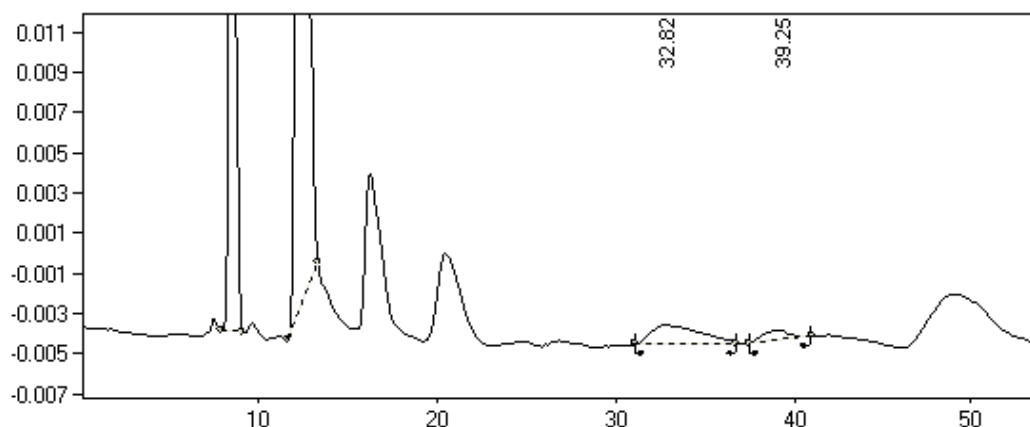


$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 2.16 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{\text{(Ts)}}$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 5.23 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H, CH), 5.55 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.4$  Hz, 1H, NH), 6.08 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.71-6.74 (m, 2H, aromatické H), 7.97-7.01 (m, 3H, aromatické H), 7.22-7.27 (m, 3H, aromatické H), 7.63-7.66 (m, 2H, aromatické H).

HPLC: Daicel Chirapak OD-H, mobilní fáze hexan/isopropanol 80/20, průtok:  $0.5 \text{ ml min}^{-1}$ , retenční čas majoritní produkt (*S*): 30.36 min., minoritní produkt (*R*): 34.57 min. <sup>P1</sup>

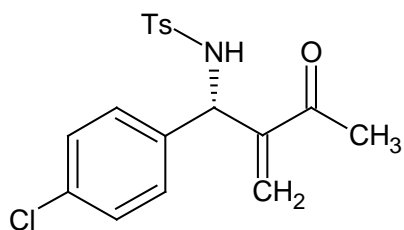


Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	30.15	56.3747	49.13		0.0000	0.0000
2	34.35	58.3614	50.87		0.0000	0.0000
		114.7361				



Peak Nr.	Time [min]	Area	%	Peak name	Response	Amount
1	32.82	4.2440	77.49		0.0000	0.0000
2	39.25	1.2328	22.51		0.0000	0.0000
		5.4768				

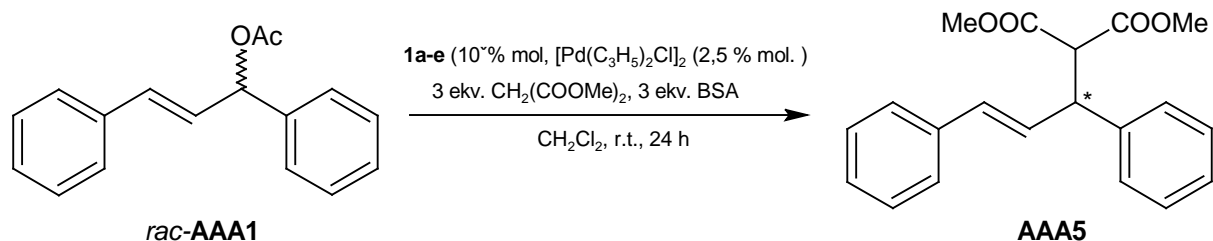
### 3-[*p*-chlorofenyl(tosylamino)methyl]but-3-en-2-on (**MBH1e**)



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): 2.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3^{(\text{Ts})}$ ), 2.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 5.26 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, CH), 5.75 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9.0$  Hz, 1H, NH), 6.07 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 6.09 (s, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 7.02-7.06 (m, 2H, aromatické H), 7.11-7.15 (m, 2H, aromatické H), 7.20-7.24 (m, 2H, aromatické H), 7.61-7.65 (m, 2H, aromatické H).

## Asymetrická allylová alkylace

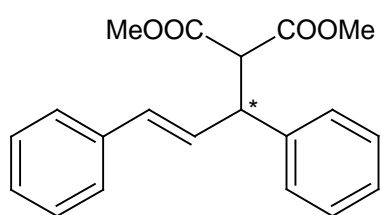
Typický postup pro provedení reakce:



Pro provedení katalytických testů asymetrické allylové alkylace bylo vycházeno z postupu uvedeného v literatuře.<sup>P2</sup> Do baňky vyžíhané nad plamenem a zchladlé v argonové atmosféře bylo vloženo 2.3 mg (6.3  $\mu\text{mol}$ ) dimerního allylchloridopalladnatého komplexu  $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$  a odpovídající množství fosfinového ligandu **1a-e**. Baňka byla vyfoukána argonem, zaseptována a po přidání 1 ml suchého dichlormethanu ponechána 30 min míchat při laboratorní teplotě. Následně bylo do reakční směsi přidáno 63.1 mg (0.25 mmol) acetátu **AAA1** rozpuštěného v 1 ml suchého dichlormethanu. Po pěti minutách bylo přidáno 90  $\mu\text{l}$  (0.75 mmol) dimethylmalonátu a 0.19 ml (0.75 mmol) *N,O*-bis(trimethylsilyl)acetamidu (BSA) a další 1 ml suchého dichlormethanu. Reakční směs byla ponechána míchat 24 hodin za laboratorní teploty (zpravidla bylo pozorováno tmavnutí reakční směsi ze světle žluté na červenou).

Reakční směs byla zředěna 3 ml dichlormethanu a v dělicí nálevce dvakrát promyta 5 ml nasyceného roztoku chloridu amonného. Organická fáze byla ponechána sušit nad bezvodým síranem hořečnatým a po přefiltrování a odpaření rozpouštědla byla chromatograficky přečištěna na silikagelu (mobilní fáze hexan/ethylacetát 3/1). Jímány byly společně první dva pásy (na TLC detekce UV) - první odpovídá nezreagovanému acetátu **AAA1** a druhá produktu **AAA5** eventuálně znečištěnému nezreagovaným malonátem (na TLC detekce parami jodu). Měřením  $^1\text{H}$  NMR spekter v deuterovaném benzenu byla dle poměru charakteristických signálů stanovena konverze na produkt. Enantiomerní přebytek a absolutní konfigurace produktu byla zjištěna pomocí měření  $^1\text{H}$  NMR spekter po přidavku chirálního lanthanidového posunového činidla (tris[3-(trifluoromethyl-hydroxymethylen)-(+)-kamforátu] europitého).<sup>P3</sup>

dimethylester kyseliny 2-(1,3-difenyl-2-propen-1-yl)malonové (**AAA5**)



$^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz): 3.10 (s, 3H, Me), 3.28 (s, 3H, Me), 4.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz, 1H,  $\text{CHCOOMe}$ ), 4.53 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 10.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{CHCHCOOMe}$ ), 6.40 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 15.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, 1H,  $\text{PhCH=CH}$ ), 6.50 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 15.8$  Hz, 1H,  $\text{PhCH=CH}$ ), 6.98- 7.25 (m, 10H, 2xPh).

## Krystalografická data pro látky 8, 9a, 9b, 10 a MBH3b.

Sloučenina	8	9a	9b·2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	10·2 CHCl <sub>3</sub>	MBH3b
Vzorec	C <sub>25</sub> H <sub>23</sub> FePS	C <sub>50</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd	C <sub>50</sub> H <sub>46</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pd 2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>34</sub> H <sub>35</sub> ClFeNPPd 2(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>3</sub> S
<i>M</i> [g/mol]	442.31	997.81	1167.66	925.04	315.08
Krystalová soustava	monoklinická	triklinická	monoklinická	orthorombická	monoklinická
Prostorová grupa	C2 (č.5)	P1 (č. 1)	P2 <sub>1</sub> (č.4)	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (č.19)	P2 <sub>1</sub> /n (č.14)
<i>a</i> [Å]	20.0006(6)	11.2875(3)	14.8971(4)	10.8345(3)	11.6139(5)
<i>b</i> [Å]	6.4932(2)	13.7660(4)	10.5691(3)	18.1754(4)	8.7083(3)
<i>c</i> [Å]	16.3362(5)	14.7211(5)	15.6025(5)	19.7106(4)	16.0874(7)
$\alpha$ [°]	90.00	102.974(1)	90.00	90.00	90.00
$\beta$ [°]	94.695(1)	109.236(1)	99.324(1)	90.00	105.734(1)
$\gamma$ [°]	90.00	90.019(1)	90.00	90.00	90.00
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2114.4(1)	2097.7(1)	2424.1 (1)	3881.4(6)	1566.1(1)
<i>Z</i>	4	2	2	4	4
<i>F</i> (000)	920	1016	1184	1864	664
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.389	1.580	1.600	1.581	1.338
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) [mm <sup>-1</sup> ]	0.896	1.346	1.391	1.387	0.218
Celkový počet difrakcí	14244	53651	37089	28649	21375
Velikost krystalu [mm]	0.29 x 0.34 x 0.83	0.14 x 0.20 x 0.34	0.21 x 0.34 x 0.52	0.14 x 0.21 x 0.42	0.17 x 0.43 x 0.58
Počet nezávislých difrakcí	4832	19174	11150	8915	3593
Počet pozorovaných difrakcí <sup>a</sup>	4682	19172	10819	8110	3061
Počet parametrů	253	1027	568	426	216
<i>R</i> (pozorované difrakce) [%] <sup>b</sup>	1.90	2.74	1.80	0.0269	0.0438
<i>R</i> (všechny difrakce) [%] <sup>b</sup>	1.81	3.24	1.93	0.0331	0.0535
<i>wR</i> (všechny difrakce) [%] <sup>c</sup>	4.64	5.90	4.01	5.51	0.1088
$\Delta\rho$ [e·Å <sup>-3</sup> ]	-0.23, 0.22	-0.44, 1.64	-0.66, 0.61	-0.60, 0.64	-0.58, 0.32

<sup>a</sup>  $I_o \geq 2\sigma(I_o)$

<sup>b</sup>  $R(F) = \frac{\sum(|F_o| - |F_c|)\sum|F_o|}{\sum|F_o|}$

<sup>c</sup>  $wR(F^2) = \left\{ \frac{\sum[w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum w(F_o^2)^2} \right\}^{1/2}$

## Literární odkazy - příloha

P1. Lei Z-Y., Ma G-N., Shi M., *Eur. J. Org. Chem.*, **2008**, 22, 3817

P2. Tauchman J., Císařová I., Štěpnička P., *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 11748.

P3. Hayashi T., Yamamoto A., Hagihara T., Ito Y., *Tetrahedron lett.*, **1986**, 27, 191.