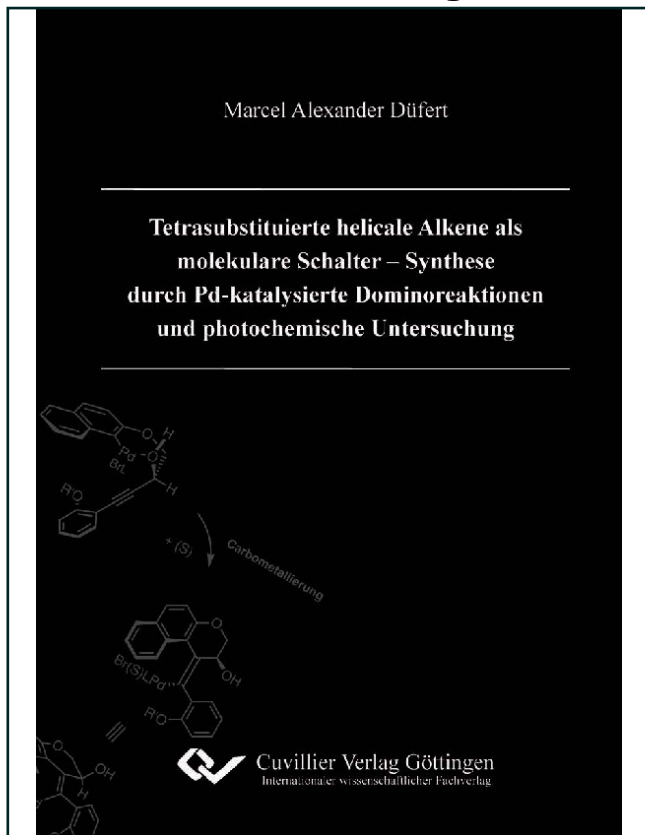




Marcel Alexander Düfert (Autor)

Tetrasubstituierte helicale Alkene als molekulare Schalter - Synthese durch Pd-katalysierte Dominoreaktionen und photochemische Untersuchung



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/545>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

I	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Molekulare Schalter	2
2.1	Grundlagen molekularer Schalter	2
2.2	Optische molekulare Schalter	3
2.3	Ausgewählte Synthesen tetrasubstituierter Alkene	9
3	Stille-Reaktion	13
3.1	Mechanistische Aspekte	13
3.1.1	Oxidative Addition	14
3.1.2	Transmetallierung	16
3.1.3	Der Effekt von Cu(I)-Salzen und LiCl	18
3.1.4	Reduktive Eliminierung	20
3.2	Moderne Varianten der Stille-Reaktion	22
3.3	Synthesen unter Verwendung der Stille-Reaktion	24
4	Heck-Reaktion	27
4.1	Mechanistische Aspekte	27
4.1.1	Oxidative Addition und Koordination des Alkens	28
4.1.2	<i>syn</i> -Insertion/Carbopalladierung	31
4.1.3	Termination	32
4.1.4	Selektivität der Heck-Reaktion	34
4.2	Carbopalladierung von Alkinen	37
4.3	Synthesen unter Verwendung der Heck-Reaktion	40
5	Domino-Reaktionen	44
5.1	Klassifizierung	44
5.2	Domino-Reaktionen in der organischen Synthese	45
6	Aufgabenstellung und Planung der Arbeit	48
II	Ergebnisse und Diskussion	52
1	Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B	52
1.1	Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A	52

1.1.1	Racemische Synthese der TBS-geschützten und freien Schalter des Typs A	53
1.1.2	Untersuchungen zur enantioselektiven Synthese von 215	56
1.1.3	Untersuchungen zur Aromatisierung von (<i>rac</i>)- 215	58
1.1.4	Diskussion der spektroskopischen Daten von 212	59
1.2	Untersuchungen zur Domino-Carbopalladierungs/CH-Aktivierungs-Reaktion	62
1.2.1	Synthese von 228 und Durchführung der Dominoreaktion	63
1.2.2	Synthese von 232 und Untersuchung zur Epoxidöffnung	65
2	Synthese aromatischer Schalter des Typs B	67
2.1	Diastereoselektive Synthese	68
2.1.1	Synthese unter Verwendung von Arylstannanen	68
2.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten von 197	74
2.1.3	Synthese von S-verbrückten Analoga	77
2.1.4	Untersuchungen zur Synthese von NR- und CH ₂ -verbrückten Analoga von 254 sowie zur Verwendung von Arylboronsäuren	80
2.2	Enantioselektive Synthese	86
3	Synthese substituierter Schalter des Typs B	90
3.1	Darstellung der substituierten Alkine 317	90
3.2	Kupplung der Alkine und Domino-Reaktion der substituierten Alkohole 315	97
3.2.1	Diskussion ausgewählter spektroskopischen Daten von 387	102
4	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin- und Lacton-Typs	107
4.1	Versuchte Darstellung von Pyridin-basierten Schaltern des Typs C	107
4.2	Versuchte Darstellung von Lacton-basierten Schaltern des Typs D	111
5	Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Monomerbausteine	115
5.1	Versuchte Synthese des Acrylsäureesters 418	116
6	Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften	119
6.1	Grundlagen des Schaltprozesses	119
6.1.1	<i>E/Z</i> -Isomerisierung von Stilben	119
6.1.2	<i>E/Z</i> -Isomerisierung der molekularen Schalter des Typs B	121
6.2	Statische Absorptionsspektren	123

6.2.1	Quantenmechanische Berechnungen der Grundzustandsenergien von Schaltern des Typs B	123
6.2.2	UV/VIS-Absorptionsspektren	126
6.3	Transiente Absorptionsspektren	130
6.3.1	Apparativer Aufbau	130
6.3.2	Änderung der Absorptionsspektren bei <i>P/M</i> -Konversion	131
6.3.3	Kinetik des Schaltprozesses und thermische Stabilitätsstudien	136
7	Zusammenfassung	144
7.1	Synthese von Schaltern des Typs A	144
7.2	Synthese von Schaltern des Typs B	147
7.3	Photophysikalische Untersuchungen	151
III	Experimenteller Teil	154
1	Allgemeine Methoden	154
2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	157
3	Synthese verwendeter Reagenzien	159
3.1	Noyori-Katalysator	159
3.1.1	(<i>R,R</i>)-1,2-Diphenylethylamin	159
3.1.2	<i>N</i> -((1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-2-Amino-1,2-diphenylethyl)-4-methylbenzylsulfonamid ((<i>R,R</i>)-TosDPEN)	160
3.1.3	[Ru(η^6 - <i>p</i> -Cymol)(<i>R,R</i>)-TosDPEN] (Noyori-Katalysator 313)	161
4	Synthese Cyclohexenyl-basierter Schalter des Typs A	162
4.1	Synthese des Alkins 209	162
4.1.1	Cyclohexen-3,4-epoxid (205)	162
4.1.2	<i>trans</i> -2-(2-Iodphenoxy)cyclohex-3-enol (206)	163
4.1.3	<i>trans-tert</i> -Butyl(2-(2-iodphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (207)	164
4.1.4	<i>trans-tert</i> -Butyldimethyl(2-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)cyclohex-3-enyloxy)silan (208)	165
4.1.5	<i>trans-tert</i> -Butyl(2-(2-ethinylphenoxy)cyclohex-3-enyloxy)dimethylsilan (209)	166
4.2	Synthese des Aldehyds 200	167
4.2.1	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)ethanol (203)	167

4.2.2	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)-acetaldehyd (200)	168
4.3	Synthese der Alkene 211 & 212	169
4.3.1	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(6-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)cyclohex-2-enyloxy)phenyl)but-3-in-2-ol (210)	169
4.3.2	(<i>rac</i>)-(P,Z)-1-(4-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-3 <i>H</i> -xanthen-9(9a <i>H</i>)-ylidene)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol und (<i>rac</i>)-(P,Z)-1-(4-(<i>tert</i> -butyldimethylsilyloxy)-4,4a-dihydro-1 <i>H</i> -xanthen-9(9a <i>H</i>)-ylidene)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol	170
5	Untersuchungen zur Synthese aromatischer Schalter des Typs B	173
5.1	Synthese des Alkins 230	173
5.1.1	1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)benzol (236)	173
5.1.2	1-Brom-2-(2-aminophenoxy)benzol (237)	174
5.1.3	1-Iod-2-(2-bromphenoxy)benzol (238)	175
5.1.4	1-Brom-2-(2-ethinylphenoxy)benzol (230)	176
5.2	Synthese des Propargylalkohols 228	177
5.2.1	2-(2-Naphthyloxy)ethanol (233)	177
5.2.2	2-(2-Naphthyloxy)acetaldehyd (229)	177
5.2.3	4-(2-(2-Bromphenoxy)phenyl)-1-(2-naphthyloxy)but-3-in-2-ol (228)	178
6	Synthese aromatischer Schalter des Typs B	180
6.1	Synthese der Stannane 254 & 270	180
6.1.1	((2-(2-Bromphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (252)	180
6.1.2	(2-(2-(Tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl-trimethylsilan (253)	181
6.1.3	2-(2-Ethinylphenoxy)phenyl-tributylstannan (254)	182
6.1.4	(2-Bromphenyl)(2-nitrophenyl)sulfan (265)	183
6.1.5	2-(2-Bromphenylthio)anilin (266)	184
6.1.6	(2-Bromphenyl)(2-iodphenyl)sulfan (267)	185
6.1.7	((2-(2-Bromphenylthio)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (268)	186
6.1.8	Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)ethinyl)silan (269)	187
6.1.9	Tributyl(2-(2-ethinylphenylthio)phenyl)stannan (270)	188
6.2	Synthese der oberen Bausteine	189
6.2.1	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)essigsäure (307)	189
6.2.2	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)- <i>N</i> -methoxy- <i>N</i> -methylacetamid (308)	190
6.2.3	1-Iod-2-naphthol (273)	191
6.2.4	2-(1-Iod-2-naphthyloxy)-ethanol (274)	191

6.2.5	2-(1-Iod-2-naphthyloxy)acetaldehyd (275)	192
6.2.6	1-Brom-2-(brommethyl)naphthalin (250)	193
6.2.7	1-Brom-2-(but-3-enyl)naphthalin (251)	194
6.2.8	3-(1-Brom-2-naphthalyl)propanal (248)	195
6.3	Synthese der tetrasubstituierten Alkene	196
6.3.1	1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)-but-3-in-2-ol (255)	196
6.3.2	1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)-but-3-in-2-on (306)	197
6.3.3	(<i>S</i>)-1-(1'-Brom-2'-naphthyloxy)-4-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-but-3-in-2-ol (255)	199
6.3.4	5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-ol (256)	200
6.3.5	5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)-phenyl)pent-1-in-3-on (311)	201
6.3.6	<i>R</i> -5-(1'-Bromnaphthalen-2'-yl)-1''-(2''-(2'''-tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (256)	202
6.3.7	(<i>P,S</i>)-1-(9' <i>H</i> -xanthen-9'-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (197)	203
6.3.8	(<i>P,R</i>)-4-(9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (257)	204
6.4	Synthese S-verbrückter Propargylalkohole	205
6.4.1	1-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)but-3-in-2-ol (271)	205
6.4.2	1-(1-Iodaphthalen-2-yl)-4-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)-but-3-in-2-ol (276)	206
6.4.3	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenylthio)phenyl)pent-1-in-3-ol (272)	207
7	Synthese substituierter Schalter des Typs B	209
7.1	Synthese der CF ₃ -substituierten Propargylalkohole 366 , 367 & 368	209
7.1.1	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-(trifluormethyl)benzol (341)	209
7.1.2	((2-(2-Brom-4-(trifluoromethyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (346)	210
7.1.3	Trimethyl((2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)silan (354)	211

7.1.4	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-(trifluormethyl)phenyl)stannan (360)	212
7.1.5	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (366)	213
7.1.6	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (367)	214
7.1.7	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)-4-(trifluormethyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (368)	215
7.2	Synthese der F-substituierten Propargylalkohole 369 , 370 & 371 . . .	217
7.2.1	1-Brom-4-fluor-2-(2-nitrophenoxy)benzol (322)	217
7.2.2	1-Brom-4-fluor-2-(2-iodophenoxy)benzol (334)	218
7.2.3	((2-(2-Brom-5-fluorphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (347)	219
7.2.4	((2-(5-Fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (355)	220
7.2.5	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-4-fluorphenyl)stannan (361) . . .	221
7.2.6	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (369)	222
7.2.7	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)but-3-in-2-ol (370)	223
7.2.8	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(5-fluor-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (371)	224
7.3	Synthese der CN-substituierten Propargylalkohole 372 , 373 & 374 . .	226
7.3.1	3-Brom-4-(2-iodphenoxy)benzonnitril (342)	226
7.3.2	3-Brom-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)benzonnitril (348) .	227
7.3.3	2,2-Dimethyl-1-(3-(tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)phenyl)propan-1-on (357) und 3-(Tributylstannyl)-4-(2-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)benzonnitril (356)	228
7.3.4	1-(4-(2-Ethinylphenoxy)-3-(tributylstannyl)phenyl)-2,2-dimethylpropan-1-on (363)	229
7.3.5	4-(2-Ethinylphenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonnitril (362)	230
7.3.6	4-(2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonnitril (372)	232
7.3.7	4-(2-(4-(1-Iod-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonnitril (373)	233
7.3.8	4-(2-(5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-3-hydroxypent-1-ynyl)phenoxy)-3-(tributylstannyl)benzonnitril (374)	234
7.4	Synthese der Methyl-substituierten Propargylalkohole 375 , 376 & 377	236

7.4.1	2-Brom-4-methyl-1-(2-nitrophenoxy)benzol (324)	236
7.4.2	2-(2-Brom-4-methylphenoxy)anilin (330)	237
7.4.3	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methylbenzol (336)	238
7.4.4	((2-(2-Brom-4-methylphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (349)	239
7.4.5	Trimethyl((2-(4'-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)- silan (358)	240
7.4.6	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methylphenyl)stannan (364) . .	241
7.4.7	1-(1-Brom-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)but-3-in-2-ol (375)	242
7.4.8	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phenoxy)- phenyl)but-3-in-2-ol (376)	243
7.4.9	5-(1-Bromnaphthalen-2-yl)-1-(2-(4-methyl-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (377)	244
7.5	Synthese der Methoxy-substituierten Propargylalkohole 378 & 379 . .	246
7.5.1	2-Brom-4-methoxy-1-(2-nitrophenoxy)benzol (325)	246
7.5.2	2-(2-Brom-4-methoxyphenoxy)anilin (331)	247
7.5.3	2-Brom-1-(2-iodphenoxy)-4-methoxybenzol (337)	248
7.5.4	((2-(2'-Brom-4-methoxyphenoxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (350)	249
7.5.5	((2-(4-Methoxy-2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)ethinyl)trime- thylsilan (359)	250
7.5.6	Tributyl(2-(2-ethinylphenoxy)-5-methoxyphenyl)stannan (365) .	251
7.5.7	1-(1-Iod-2-naphthyloxy)-4-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)but-3-in-2-ol (378)	252
7.5.8	5-(1-Brom-2-naphthaloxy)-1-(2-(4-methoxy-2-(tributylstannyl)phen- oxy)phenyl)pent-1-in-3-ol (379)	253
7.6	Untersuchungen zur Synthese von Methylendioxy-substituierten und benz- annellierten Alkinen	255
7.6.1	5-Brom-6-(2-nitrophenoxy)benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol (323)	255
7.6.2	5-Brom-6-(2-iodphenoxy)benzo[<i>d</i>][1,3]dioxol (335)	256
7.6.3	((2-(6-Brombenzo[<i>d</i>][1,3]dioxol-5-yloxy)phenyl)ethinyl)trimethyl- silan (351)	257
7.6.4	1-Brom-2-(2-nitrophenoxy)naphthalin (326)	258
7.6.5	2-(1-Brom-2-naphthyloxy)anilin (332)	259
7.6.6	1-Brom-2-(2-iodphenoxy)naphthalin (338)	260
7.6.7	((2-(1-Brom-2-naphthyloxy)phenyl)ethinyl)trimethylsilan (352)	261
7.7	Synthese der helicalen Alkene	262

7.7.1	(<i>E</i>)-1-(2-(Trifluormethyl)-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (380)	262
7.7.2	(<i>E</i>)-4-(2-(Trifluormethyl)-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-1,2,3,4-tetrahydrophenanthren-3-ol (382)	263
7.7.3	(<i>E</i>)-1-(3-Fluor-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (383)	264
7.7.4	(<i>E</i>)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-1-yliden)-9 <i>H</i> -xanthen-2-carbonitril (384)	265
7.7.5	(<i>E</i>)-9-(2-Hydroxy-2,3-dihydrophenanthren-4(1 <i>H</i>)-yliden)-9 <i>H</i> -xanthen-2-carbonitril (385)	266
7.7.6	(<i>E</i>)-1-(2-Methyl-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (386)	267
7.7.7	(<i>E</i>)-1-(2-Methoxy-9 <i>H</i> -xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (387)	269
8	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Pyridin-Typs C	270
8.1	Synthese der Alkine 409 & 410	270
8.1.1	3-Fluor-2-iodpyridin (395)	270
8.1.2	2-(2-Bromphenoxy)-3-iodpyridin (396)	271
8.1.3	2-(2-Bromphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (398)	272
8.1.4	2-(2-Bromphenoxy)-3-ethinylpyridin (409)	273
8.1.5	2-(2-Iodphenoxy)-3-iodpyridin (397)	274
8.1.6	2-(2-Iodphenoxy)-3-((trimethylsilyl)ethinyl)pyridin (399)	275
8.1.7	2-(2-Iodphenoxy)-3-ethinylpyridin (410)	276
9	Untersuchungen zur Synthese von Schaltern des Lacton-Typs D	277
9.1	Synthese des Propargylalkohols 412	277
9.1.1	2-((Trimethylsilyl)ethinyl)phenol (414)	277
9.1.2	2-Ethinylphenol (415)	278
9.1.3	2-(4-(1-Brom-2-naphthyloxy)-3-hydroxybut-1-ynyl)phenol (412)	279
10	Untersuchungen zur Synthese von funktionalisierten Monomerbausteinen	280
10.1	Synthese des Alkohols 419	280
10.1.1	6-Bromohexanol (421)	280
10.1.2	2-(6-Bromhexyloxy)tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran (422)	281
10.1.3	(2-(2-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-3-(6-(tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yloxy)hexyloxy)pent-1-ynyl)phenoxy)phenyl)tributylstannan (425)	281

10.1.4	6-(5-(1-Brom-2-naphthyl)-1-(2-(2-(tributylstannyl)phenoxy)phenyl)-pent-1-in-3-yloxy)hexan-1-ol (419)	283
IV	Anhang	285
1	Kristallstrukturen	285
2	Berechnete TD-DFT-Übergänge von OS-1 und OS-2	286
3	UV/VIS-Spektren	289
3.1	Änderung der Absorptionsspektren unter Bestrahlung	289
3.2	Photochemische Schaltuntersuchungen	294
4	Abkürzungen	298
5	Literatur	300
6	Danksagung	308
7	Lebenslauf	311