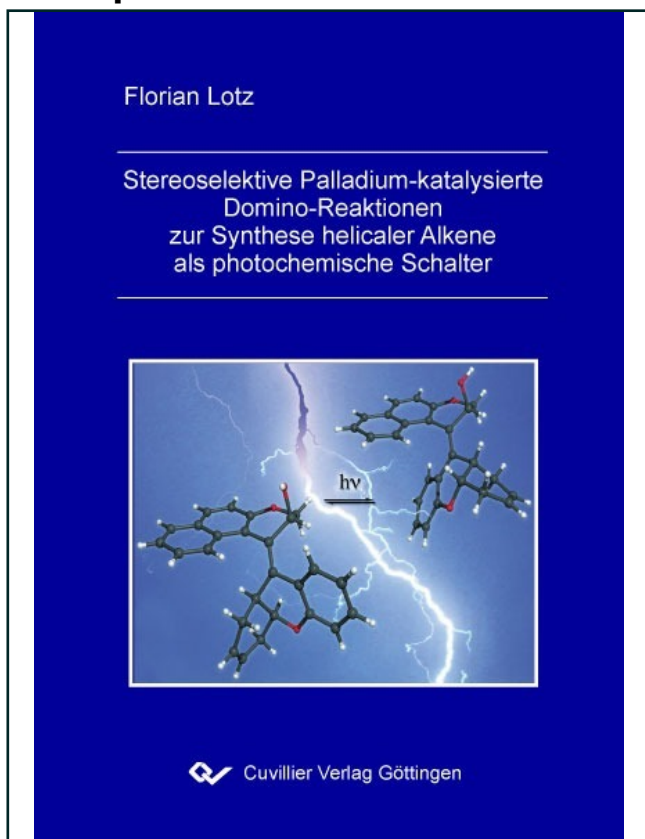




Florian Lotz (Autor)

Stereoselektive Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen zur Synthese helicaler Alkene als photochemische Schalter



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1596>

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 und Rotoren.....	3
2.1	Molekulare Schalter.....	3
2.1.1	Schaltprinzipien.....	4
2.1.1.1	Photochemische Bildung einer neuen Bindung.....	4
2.1.1.2	Chiroptische molekulare Schalter.....	5
2.1.2	Das Grundprinzip.....	6
2.1.3	Die verschiedenen Typen photochromer Schalter.....	6
2.1.4	Blockierte Photoisomerisierung.....	8
2.1.5	Photochrome Polymere.....	9
2.2	Molekulare Rotoren.....	9
2.3	Biologisch aktive molekulare „Licht“-Schalter.....	11
2.4	Ausblick.....	11
3	Palladium-katalysierte Reaktionen.....	12
3.1	Die Heck-Reaktion.....	12
3.1.1	Der Katalysator.....	13
3.1.2	Oxidative Addition.....	16
3.1.3	Koordination von Alkenen.....	16
3.1.4	Insertion.....	17
3.1.5	Innere Rotation und β -Hydrid-Eliminierung.....	19
3.2	Ausgewählte Beispiele neuerer Anwendungen Palladium-katalysierter Reaktionen.....	19
4	CH-Aktivierung und Domino-Reaktionen.....	22
II.	Zielsetzung und Planung der Arbeit.....	28
III.	Ergebnisse und Diskussion.....	31
1	Aufbau der Acenaphthylene.....	31
1.1	Synthese des Aldehyds 95	31
1.2	Synthese des aromatischen Alkins 96a	32
1.3	Synthese der für die Domino-Reaktionen erforderlichen Substrate 94a-k	33
1.4	Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen mit aromatischer CH-Aktivierung.....	34
1.4.1	Bisherige Arbeiten.....	34
1.4.2	Cyclisierungsreaktionen der Substrate 94a-k	35
1.4.3	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung 108c	37
1.4.4	Diskussion des Mechanismus der Palladium-katalysierten Domino-Arylierung/CH-Aktivierung zur Synthese von Acenaphthylenen.....	39

2	Aufbau der Tetrahydronaphtholderivate	42
2.1	Aufbau von Tetrahydronaphtholderivaten ohne Elektronenakzeptor	42
2.1.1	Synthese des Aldehyds 118	42
2.1.2	Synthese der für die Domino-Reaktionen erforderlichen Substrate 117a-c	43
2.1.3	Palladium-katalysierte Domino-Reaktionen mit nicht aromatischer CH-Aktivierung.....	44
2.1.4	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten der Verbindung 122b	45
2.1.5	Diskussion des Mechanismus der Palladium-katalysierten Domino-Reaktion mit CH-Aktivierung durch Pd-1,5-Wanderung in eine sp ³ -Bindung zur Synthese von Verbindungen 122a-c	46
2.2	Aufbau von Tetrahydronaphtholderivaten mit Elektronenakzeptor.....	48
2.2.1	Synthese des Alkins 132 sowie des Substrats für die Domino-Reaktion.....	48
2.2.2	Versuche zur Palladium-katalysierten Domino-Reaktion des Substrats 131	49
3	Aufbau der Methylnaphtholderivate.....	51
3.1	Synthese von Aldehyd 138	51
3.2	Synthese und Versuche zur Palladium-katalysierten Domino-Reaktion des Substrats 137	54
4	Aufbau der molekularen Schalter vom Typ I.....	56
4.1	Synthese des aromatischen Alkins 153	56
4.2	Synthese des für die Domino-Reaktion erforderlichen Substrats 152	57
4.3	Zugang zu den einzelnen Stereoisomeren der Verbindung 152	57
4.4	Domino-Heck-Cyclisierungen des Substrats 152 zu den molekularen Schaltern vom Typ I	59
4.4.1	Cyclisierungsreaktionen des Substratgemischs 152	59
4.4.2	Strukturaufklärung und Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten der helicalen Verbindungen 151n und 151i	63
4.4.3	Domino-Heck-Reaktionen der isolierten Stereoisomere von 152	67
4.5	Aufklärung der absoluten Konfiguration der molekularen Schalter vom Typ I und ihrer Substrate.....	74
4.6	Aromatisierungsversuche des Tetrahydroanthracensystems.....	75
5	Aufbau der molekularen Schalter vom Typ II	77
5.1	Synthese des aromatischen Alkins 173	77
5.2	Synthese des für die Domino-Reaktion erforderlichen Substrats 172	79
5.3	Domino-Heck-Cyclisierungen des Substrats 172 zu den molekularen Schaltern vom Typ II.....	79
5.3.1	Cyclisierungsreaktionen von 172	79
5.3.2	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten der helicalen Verbindung <i>rac</i> - 171n	82
5.4	Aromatisierungsversuche des Tetrahydroanthracensystems.....	84
6	Aufbau der molekularen Schalter vom Typ III.....	86
6.1	Synthese des Alkins 183	86
6.2	Synthese des für die Domino-Reaktion erforderlichen Substrats 182	89
6.3	Domino-Heck-Cyclisierung des Substrats 182 zum molekularen Schalter des	

Typs III	89
6.3.1 Cyclisierungsreaktionen vom Substrat <i>rac</i> - 182	89
6.3.2 Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten der helicalen Verbindung <i>rac</i> - 181	91
6.3.3 Diskussion des Mechanismus der diastereoselektiven Domino-Cyclisierung	94
7 Photoisomerisierungsreaktionen und deren Kinetik	96
7.1 Photoisomerisierung von 151n und 151i inklusive mechanistischer Betrachtung...	96
7.2 Photoisomerisierung von 171n und 171i	99
7.3 Photoisomerisierung von 181	100
7.4 Strukturaufklärung und Diskussion spektroskopischer Daten	101
7.4.1 Strukturaufklärung und Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten der Photoisomerisierungsprodukte 199 und 201	101
7.4.2 Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten des Photo- isomerisierungsprodukts 202	104
7.4.3 Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten des Photo- isomerisierungsprodukts 204	107
IV. Zusammenfassung.....	110
V. Experimenteller Teil	119
1 Allgemeine Methoden.....	119
1.1 Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte	119
1.2 Chromatographische Methoden.....	120
2 Allgemeine Arbeitsvorschriften und Darstellung von verwendeten Reagenzien.....	121
2.1 AAV 1: Alkinylierung von Aryliodiden.....	121
2.2 AAV 2: Addition von lithiierten Alkinen an Aldehyde	122
2.3 AAV 3: Palladium katalysierte Domino Cyclisierungen mit dem <i>Herrmann- Beller</i> -Katalysator	122
2.4 Synthese verwendeter Reagenzien	123
2.4.1 2-Iodbenzoesäure	123
2.4.2 1-Hydroxy-1,2-benziodoxol-3(1 <i>H</i>)-on-1-oxid (IBX)	123
2.4.3 1,1,1-Triacetoxy-1,1-dihydro-1,2-benziodoxol-3(1 <i>H</i>)-on (<i>Dess-Martin- Periodinan</i>)	124
2.4.4 <i>trans</i> -Di(μ -acetato)-bis-[<i>o</i> -(di- <i>o</i> -tolylphosphino)benzyl]dipalladium(II) (29) (<i>Herrmann-Beller</i> -Palladacyclus)	125
3 Synthese der Acenaphthylene.....	126
3.1 2-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-ethanol (98).....	126
3.2 1-Brom-2-(prop-2-enyloxy)-naphthalin (99).....	127
3.3 2-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-acetaldehyde (95).....	128
3.4 1-Iod-2-phenoxy-benzol (101)	129
3.5 <i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(2-phenoxy-phenyl)-but-3-in-2-ol (94a).....	130

3.6	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(4-methoxy-benzol)-but-3-in-2-ol (94b)	131
3.7	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-phenyl-but-3-in-2-ol (94c)	132
3.8	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(4-fluor-phenyl)-but-3-in-2-ol (94d)	133
3.9	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(2-trifluormethyl-phenyl)-but-3-in-2-ol (94e)	134
3.10	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(3-methyl-phenyl)-but-3-in-2-ol (94f)	135
3.11	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-(2-methyl-phenyl)-but-3-in-2-ol (94g)	136
3.12	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-oct-3-in-2-ol (94h)	137
3.13	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-5,5-dimethyl-hex-3-in-2-ol (94i)	137
3.14	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphth-2-yloxy)-4-trimethylsilyl-but-3-in-2-ol (94k)	138
3.15	<i>rac</i> -4-(2-Phenoxy-phenyl)-2,3-dihydro-1-oxa-cyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108a)	139
3.16	<i>rac</i> -4-(4-Methoxyphenyl)-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol	140
3.17	<i>rac</i> -4-Phenyl-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108c)	141
3.18	<i>rac</i> -4-(4-Fluor-phenyl)-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108d)	142
3.19	<i>rac</i> -4-(2-Trifluormethylphenyl)-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>] phenanthren- 3-ol (108e)	143
3.20	<i>rac</i> -4-(3-Methylphenyl)-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108f)	144
3.21	<i>rac</i> -4-(2-Methylphenyl)-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108g)	144
3.22	<i>rac</i> -4-Butyl-2,3-dihydro-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (108h)	145
3.23	<i>rac</i> -1-(2,2-Dimethylpropyliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (109)	146
3.24	4-(2-Phenoxyphenyl)-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren (110a)	147
3.25	4-(4-Methoxyphenyl)-1-oxacyclopenta[<i>def</i>]phenanthren (110b)	147
4	Synthese der Tetrahydronaphtholderivate	149
4.1	1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphth-2-ol (120)	149
4.2	2-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphth-2-yloxy)-ethanol (121)	149
4.3	2-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphth-2-yloxy)-acetaldehyd (118)	150
4.4	<i>rac</i> -1-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yloxy)-4-(2-phenoxy-phenyl)- but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 117a)	151
4.5	<i>rac</i> -Essigsäure-1-(1-brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yloxymethyl)-3- (2-phenoxyphenyl)-prop-2-inyl-ester (<i>rac</i> - 123)	152
4.6	<i>rac</i> -(1 <i>Z</i>)-1-(2-Phenoxy-benzyliden)-2,3,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen- 2-ol (<i>rac</i> - 122a)	153
4.7	<i>rac</i> -1-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yloxy)-4-(4-methoxy-phenyl)- but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 117b)	154
4.8	<i>rac</i> -(1 <i>Z</i>)-1-(4-Methoxy-benzyliden)-2,3,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen- 2-ol (<i>rac</i> - 122b)	154
4.9	<i>rac</i> -1-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yloxy)-4-phenyl-but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 117c)	155
4.10	<i>rac</i> -(<i>Z</i>)-1-Benzyliden-2,3,7,8-tetrahydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 122c) ...	156

4.11	<i>rac</i> -(2-Ethynyl-phenyl)-phenyl-methanol (<i>rac</i> - 132).....	157
4.12	<i>rac</i> -(2 <i>S</i> ,7'' <i>R</i>)- und <i>rac</i> -(2 <i>S</i> ,7'' <i>S</i>)-1-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydronaphthalin-2-yloxy)-4-[2-(hydroxy-phenyl-methyl)-phenyl]-but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 135a) und (<i>rac</i> - 135b).....	158
4.13	<i>rac</i> -{2-[4-(1-Brom-5,6,7,8-tetrahydro-naphthalin-2-yloxy)-3-hydroxy-but-1-ynyl]-phenyl}-phenyl-methanon (<i>rac</i> - 131).....	159
5	Synthese der Methylnaphthole.....	160
5.1	4-(4-Methoxy-phenyl)-4-oxo-butansäure (141).....	160
5.2	4-(4-Methoxy-phenyl)-butansäure (142).....	160
5.3	7-Methoxy-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -naphthalin-1-on (143).....	161
5.4	7-Methoxy-1-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin-1-ol (144).....	162
5.5	7-Methoxy-1-methyl-naphthalin (145).....	163
5.6	8-Methyl-naphthalin-2-ol (139).....	163
5.7	1-Brom-8-methyl-naphthalin-2-ol (146).....	164
5.8	2-(1-Brom-8-methyl-naphthalin-2-yloxy)-ethanol (148).....	165
5.9	(1-Brom-8-methyl-naphthalin-2-yloxy)-acetaldehyd (138).....	165
5.10	<i>rac</i> -1-(1-Brom-8-methyl-naphthalin-2-yloxy)-4-(2-phenoxy-phenyl)-but-3-in-2-ol (137).....	166
6	Synthese der Schalter vom Typ I.....	168
6.1	<i>rac</i> -1-(Cyclohex-2-enyloxy)-2-iod-benzol (156).....	168
6.2	<i>rac</i> -1-(Cyclohex-2-enyloxy)-2-ethinyl-benzol (153).....	168
6.3	<i>rac</i> -(2 <i>S</i> , 1'' <i>R</i>)- und <i>rac</i> -(2 <i>S</i> , 1'' <i>S</i>)-(1-Brom-naphthalin-2-yloxy)-4-[2-(cyclohex-2-enyloxy)-phenyl]-but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 152a) und (<i>rac</i> - 152b).....	169
6.4	<i>rac</i> -1-(1-Brom-naphthalin-2-yloxy)-4-[2-(cyclohex-2-enyloxy)-phenyl]-but-3-in-2-on (226).....	171
6.5	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aS</i> , 9' <i>aS</i>)-(Z)-1-(1,4,4a,9a-Tetrahydro-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 151i).....	172
6.6	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aS</i> , 9' <i>aS</i>)-(Z)-1-(3,4,4a,9a-Tetrahydro-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 151n).....	173
6.7	<i>rac</i> -(<i>R,S</i>)-4-[2-(Cyclohex-2-enyloxy)-phenyl]-2,3-dihydro-1-oxa-cyclopenta[<i>def</i>]phenanthren-3-ol (<i>rac</i> - 159).....	174
6.8	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aS</i> , 9' <i>aS</i>)-(E)-1-(3,4,4a,9a-Tetrahydro-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 199).....	175
6.9	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aS</i> , 9' <i>aS</i>)-(E)-1-(1,4,4a,9a-Tetrahydro-xanthen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 201).....	176
6.10	<i>rac</i> -1-Xanthen-9-yliden-1,2-dihydro-naphtho[2,1- <i>b</i>]furan-2-carbaldehyd (<i>rac</i> - 169).....	177
7	Synthese der Schalter vom Typ II.....	178
7.1	<i>rac</i> -1-Brom-2-cyclohex-2-enylmethyl-benzol (<i>rac</i> - 175).....	178
7.2	<i>rac</i> -1-Cyclohex-2-enylmethyl-2-iod-benzol (<i>rac</i> - 176).....	178
7.3	<i>rac</i> -1-(Cyclohex-2-enylmethyl)-2-ethinyl-benzol (<i>rac</i> - 173).....	179
7.4	<i>rac</i> -(2 <i>S</i> , 1'' <i>S</i>)- und <i>rac</i> -(2 <i>S</i> , 1'' <i>R</i>)-1-(1-Brom-naphthalin-2-yloxy)-4-[2-(cyclohex-2-enylmethyl)-phenyl]-but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 172a) und (<i>rac</i> - 172b).....	180

7.5	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aR</i> , 9' <i>aS</i>)-(Z)-1-(3,4a,9a,10-Tetrahydro-4 <i>H</i> -anthracen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 171n)	182
7.6	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aR</i> , 9' <i>aR</i>)-(Z)-1-(1,4a,9a,10-Tetrahydro-4 <i>H</i> -anthracen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 171i).....	183
7.7	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aR</i> , 9' <i>aS</i>)-(E)-1-(3,4a,9a,10-Tetrahydro-4 <i>H</i> -anthracen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 202).....	184
7.8	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> , 4' <i>aR</i> , 9' <i>aR</i>)-(E)-1-(1,4a,9a,10-Tetrahydro-4 <i>H</i> -anthracen-9-yliden)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 203).....	185
8	Synthese des Schalters vom Typ III.....	186
8.1	2-Prop-2-inyloxy-tetrahydro-pyran (185)	186
8.2	4-Trimethylsilanyl-but-2-in-1-ol (188)	186
8.3	[4-(2-Iod-phenoxy)-but-2-ynyl]-trimethylsilan (189)	187
8.4	[4-(2-Iod-phenoxy)-(Z)-but-2-enyl]-trimethylsilan (190)	188
8.5	(Z)-[4-(2-Ethynyl-phenoxy)-but-2-enyl]-trimethylsilan (183).....	188
8.6	<i>rac</i> -(Z)-1-(1-Brom-naphthalin-2-yloxy)-4-[2-(4-trimethylsilanyl-but-2-enyloxy)-phenyl]-but-3-in-2-ol (<i>rac</i> - 182)	190
8.7	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> ,3' <i>S</i>)-(Z)-(1'' <i>E</i>)-1-[3-(2-Trimethylsilanyl-vinyl)-chroman-4-yliden]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 181).....	191
8.8	<i>rac</i> -(<i>P</i>)-(2 <i>S</i> ,3' <i>S</i>)-(E)-(1'' <i>E</i>)-1-[3-(2-Trimethylsilanyl-vinyl)-chroman-4-yliden]-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -benzo[<i>f</i>]chromen-2-ol (<i>rac</i> - 204).....	192
VI.	Anhang.....	193
1	Kristallstrukturen.....	193
1.1	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 151n	193
1.2	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 151i	199
1.3	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 201	206
2	Circulardichroismus-Spektren.....	212
3	Kinetik der Photoisomerisierungen	214
4	Fehlerbetrachtung gemäß <i>Gauß</i>'scher Fehlerfortpflanzung für die Auftragung in Abb. 88.	216
5	Abkürzungsverzeichnis.....	217
6	Literaturverzeichnis	220

Danksagung
Lebenslauf