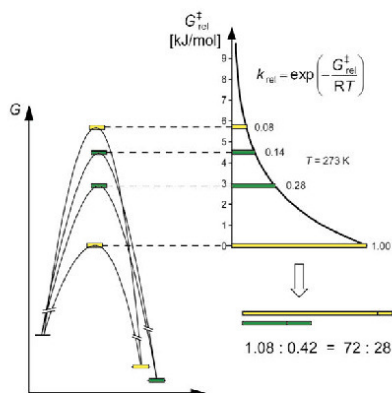





Tom Kinzel (Autor)  
**Asymmetrische Allylierung von  
Carbonylverbindungen:**

Tom Kinzel

Asymmetrische Allylierung von  
Carbonylverbindungen:  
Ursprung der Stereoselektivität und  
Entwicklung neuer Auxiliare



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1514>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# Inhaltsverzeichnis

## Allgemeiner Teil

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2</b>	<b>Theoretische Untersuchung chemischer Reaktionen</b>	3
2.1	Übersicht	3
2.2	Die Potentialhyperfläche und Energiediagramme	3
2.3	Berechnung von Selektivitäten	7
2.4	Berechnung der freien Energie $G$ für eine feste Geometrie eines chemischen Systems	12
2.5	Techniken der Computational Chemistry	20
<b>3</b>	<b>Katalytische Verfahren zur enantioselektiven Synthese tertiärer Homoallylkohole</b>	28
3.1	Kupferkatalysierte Allylierung mit einer Allylborverbindung	28
3.2	Titankatalysierte Allylierungen mit Zinnverbindungen	29
3.3	Silberkatalysierte Allylierung mit Allyltrimethoxysilan	30
3.4	Chromkatalysierte Allylierung mit Allylbromid	30
3.5	Schlussfolgerung	31
<b>4</b>	<b>Auxiliarmethoden zur enantioselektiven Synthese von Homoallylkoholen aus Carbonylverbindungen, Allylsilanen und chiralen Silylethern</b>	32
4.1	Übersicht	32
4.2	Zum Mechanismus der MCAR	33
4.3	Auxiliarmethoden zur stereoselektiven Allylierung von Carbonylverbindungen	34
<b>5</b>	<b>Zielsetzung und Planung der Arbeit</b>	44
5.1	Einfache <i>syn/anti</i> -Diastereoselektivität bei Crotylierungen	45
5.2	Allylierung, Crotylierung und Pentenylierung von Butanon mit dem NPED-Auxiliar	45
5.3	Entwicklung neuer Auxiliare für die Allylierung von Butanon	46
<b>6</b>	<b>Einfache Diastereoselektivität bei der Crotylierung von Aldehyden und Ketonen</b>	47
6.1	Einleitung	47
6.2	Experimente	51
6.3	Berechnungen	57
6.4	Schlussfolgerung	72

<b>7</b>	<b>Induzierte Diastereoselektivität bei der Allylierung, Crotylierung und Pentenylierung von Butanon beim Einsatz des Norpseudoephedrin-Auxiliars</b>	73
7.1	Übersicht	73
7.2	Allylierung	74
7.3	Crotylierung	92
7.4	Pentenylierung mit Pentenylsilan ( <i>Z</i> )- <b>97</b>	106
7.5	Vergleich der Allylierung, Crotylierung und Pentenylierung sowie Extrapolation der Ergebnisse auf größere Systeme	110
7.6	Aktivierungsenergien	111
<b>8</b>	<b>Entwicklung neuer Auxiliare für die stereoselektive Allylierung von Butanon, mechanistische Studien, sowie Rechnungen zur Erklärung der Stereoselektivität</b>	112
8.1	Vor- und Nachteile der Allylierung von Ketonen mit dem Norpseudoephedrin-Auxiliar ( <i>S,S</i> )- <b>70</b>	112
8.2	Strategie zur Entwicklung neuer Auxiliare	113
8.3	Einfache Phenyl-Alkyl-Auxiliare	115
8.4	Warum führen größere Reste R <sup>Alk</sup> zu verbesserten Selektivitäten? – Experimentelle Versuche	124
8.5	Phenyl-Alkyl-Auxiliare mit sterisch anspruchsvollen Alkyl-Seitenketten	127
8.6	Aryl-Methyl- und Aryl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliare	129
8.7	Tetralol-Derivate	134
8.8	Aryl-Benzyl-Auxiliare	135
8.9	Vergleich der Auxiliare	139
8.10	Zuordnung der Stereochemie der Isomere	141
8.11	Rechnungen zu ausgewählten Auxiliaren	144
<b>9</b>	<b>Zusammenfassung</b>	152
9.1	Einfache <i>syn/anti</i> -Diastereoselektivität bei Crotylierungsreaktionen	154
9.2	Induzierte Selektivität bei Allylierungen, Crotylierungen und Pentenylierungen von Butanon in Reaktionen mit dem NPED-Auxiliar	157
9.3	Entwicklung neuer Auxiliare	160
9.4	Übersicht der Selektivitäten	163

## Experimenteller Teil

---

<b>1</b>	<b>Allgemeine Methoden</b>	165
1.1	Verwendete Geräte	165
1.2	Chromatographische Methoden	166

<b>2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	167
2.1	AAV 1: Umsetzung von Aldehyden, Crotylsilan und Methoxytrimethylsilan zu Homoallylethern	167
2.2	AAV 2: Umsetzung von Dimethylacetalen, Crotylsilan und Methoxytrimethylsilan zu Homoallylethern	167
2.3	AAV 3: Umsetzung von Ketonen, Crotylsilan und Methoxytrimethylsilan zu Homoallylethern	167
2.4	AAV 4: Reduktion von Ketonen mit Natriumborhydrid	167
2.5	AAV 5: Reduktion von Ketonen mit Isopropylmagnesiumchlorid	168
2.6	AAV 6: Silylierung von Alkoholen mit TMSCl/NEt <sub>3</sub>	168
2.7	AAV 7: Umsetzung von Alkoholen mit TMSOTf/NEt <sub>3</sub>	168
2.8	AAV 8: Umsetzung von Butanon, Allyltrimethylsilan und Silylethern zu Homoallylethern	169
2.9	AAV 9: Abspaltung des Auxiliars	169
<b>3</b>	<b>Homoallylmethylether durch Crotylierung von Aldehyden, Ketonen und Dimethylacetalen</b>	169
3.1	4-Methoxy-3-methyl-pent-1-en ( <b>121</b> )	170
3.2	4-Methoxy-3-methyl-hex-1-en ( <b>122</b> )	170
3.3	4-Methoxy-3,5,5-trimethyl-hex-1-en ( <b>116</b> )	171
3.4	4-Methoxy-3,5-dimethyl-hex-1-en ( <b>146</b> )	171
3.5	4-Methoxy-3,5,5-trimethyl-hex-1-en ( <b>123</b> )	172
<b>4</b>	<b>Synthese und Einsatz neuer Auxiliare</b>	172
4.1	Phenyl-Methyl-Auxiliar	172
4.2	Phenyl-Ethyl-Auxiliar	174
4.3	Phenyl- <i>n</i> -Butyl-Auxiliar	176
4.4	Phenyl-Isopropyl-Auxiliar	177
4.5	Phenyl-Trifluormethyl-Auxiliar	179
4.6	Phenyl-Cyclopropyl-Auxiliar	179
4.7	Phenyl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliar	180
4.8	Phenyl-Methyl- <i>n</i> -Propyl-Auxiliar	182
4.9	Phenyl-Cyclohexyl-Auxiliar	184
4.10	Phenyl-(1-Ethyl)-cyclohexyl-Auxiliar	186
4.11	Phenyl-(1-Isopropyl)-cyclohexyl-Auxiliar	189
4.12	Phenyl-Adamantyl-Auxiliar	190
4.13	Naphthyl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliar	192
4.14	2,6-Dichlorphenyl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliar	195
4.15	Pentafluorphenyl-Methyl-Auxiliar	197
4.16	Pentafluorphenyl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliar	199
4.17	3,5-Dimethylphenyl-Methyl-Auxiliar	200
4.18	3,5-Dimethylphenyl- <i>tert</i> -Butyl-Auxiliar	202
4.19	Tetralol-Auxiliar	204
4.20	2,2-Dimethyl-tetralol-Auxiliar	205
4.21	Phenyl-Benzyl-Auxiliar	206
4.22	Phenyl-Diphenylmethyl-Auxiliar	209

4.23	Phenyl-Trityl-Auxiliar	211
4.24	Phenyl-(Dimethylphenyl)methyl-Auxiliar	212
4.25	2,6-Dichlorphenyl-Benzyl-Auxiliar	215
4.26	Pentafluorphenyl-Benzyl-Auxiliar	217

---

## **Anhang**

---

<b>1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	221
<b>2</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	223
	<b>Danksagung</b>	229
	<b>Lebenslauf</b>	231