

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1	Einleitung	1
2	Theoretische Untersuchung chemischer Reaktionen	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
3	Katalytische Verfahren zur enantioselektiven Synthese tertiärer Homoallylkohole	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
4	Auxiliarmethoden zur enantioselektiven Synthese von Homoallylkoholen aus Carbonylverbindungen, Allylsilanen und chiralen Silylethern	32
4.1	Übersicht	32
4.2	Zum Mechanismus der MCAR	33
4.3	Auxiliarmethoden zur stereoselektiven Allylierung von Carbonylverbindungen	34
5	Zielsetzung und Planung der Arbeit	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
6	Einfache Diastereoselektivität bei der Crotylierung von Aldehyden und Ketonen	47
6.1	Einleitung	47
6.2	Experimente	51
6.3	Berechnungen	57
6.4	Schlussfolgerung	72

7	Induzierte Diastereoselektivität bei der Allylierung, Crotylierung und Pentenylierung von Butanon beim Einsatz des Norpseudoephedrin-Auxiliars	73
7.1	Übersicht	73
7.2	Allylierung	74
7.3	Crotylierung	92
7.4	Pentenylierung mit Pentenylsilan (<i>Z</i>)- 97	106
7.5	Vergleich der Allylierung, Crotylierung und Pentenylierung sowie Extrapolation der Ergebnisse auf größere Systeme	110
7.6	Aktivierungsenergien	111
 8	 Entwicklung neuer Auxiliare für die stereoselektive Allylierung von Butanon, mechanistische Studien, sowie Rechnungen zur Erklärung der Stereoselektivität	 112
8.1	Vor- und Nachteile der Allylierung von Ketonen mit dem Norpseudoephedrin-Auxiliar (<i>S,S</i>)- 70	112
8.2	Strategie zur Entwicklung neuer Auxiliare	113
8.3	Einfache Phenyl-Alkyl-Auxiliare	115
8.4	Warum führen größere Reste R ^{Alk} 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
 9	 Zusammenfassung	 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

1	Allgemeine Methoden	165
1.1	Verwendete Geräte	165
1.2	Chromatographische Methoden	166

2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	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 ₃	168
2.7	AAV 7: Umsetzung von Alkoholen mit TMSOTf/NEt ₃	168
2.8	AAV 8: Umsetzung von Butanon, Allyltrimethylsilan und Silylethern zu Homoallylethern	169
2.9	AAV 9: Abspaltung des Auxiliars	169
3	Homoallylmethylether durch Crotylierung von Aldehyden, Ketonen und Dimethylacetalen	169
3.1	4-Methoxy-3-methyl-pent-1-en (121)	170
3.2	4-Methoxy-3-methyl-hex-1-en (122)	170
3.3	4-Methoxy-3,5,5-trimethyl-hex-1-en (116)	171
3.4	4-Methoxy-3,5-dimethyl-hex-1-en (146)	171
3.5	4-Methoxy-3,5,5-trimethyl-hex-1-en (123)	172
4	Synthese und Einsatz neuer Auxiliare	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

1	Abkürzungsverzeichnis	221
2	Literaturverzeichnis	223
	Danksagung	229
	Lebenslauf	231