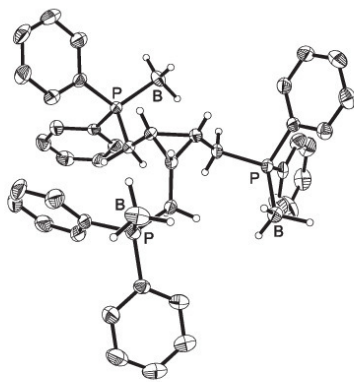




Heiko Schill (Autor)
**Zur Synthese von *cis*-1,2,3-trisubstituierten
Cyclopropanen und ihrer Anwendung als TriCYP-
Liganden in Pd-katalysierten Reaktionen**

Heiko Schill

**Zur Synthese von *cis*-1,2,3-tri-
substituierten Cyclopropanen und
ihrer Anwendung als TriCYP-Liganden
in Pd-katalysierten Reaktionen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2195>

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

A. Einleitung	1
B. Hauptteil	17
1. Erfolgreiches Ligandendesign	17
1.1. Der Katalysezyklus und elektronische Effekte	18
1.2. Geometrische Parameter	20
1.3. Fazit	24
2. Synthese von <i>all-cis</i> -1,2,3-Tris(hydroxymethyl)cyclopropan	26
2.1. Vorüberlegungen	26
2.2. Versuche zur Synthese des Triols 73 über Brom-Magnesium- Austausch an einem Dibromcyclopropan	31
2.3. Versuche zur Synthese des Triols 73 über die direkte Metal- lierung des Dibromcyclopropan 102	33
2.4. Synthese des Triols 73 über eine diastereoselektive Iodcyclo- propanierung	38
3. Synthese von <i>all-cis</i> -1,2,3-Tris(diphenylphosphinomethyl)cyclo- propan (TriCYP-PPP)	42
3.1. Vorüberlegungen	42
3.2. Synthese der Trisphosphanderivate	43
4. Synthese von <i>all-cis</i> -1-Methoxymethyl-2,3-bis(diphenylphosphi- nomethyl)cyclopropan (TriCYP-PPO)	48
5. Versuche zur Synthese von <i>all-cis</i> -2,3-Bis(dimethylaminomethyl)- 1-diphenylphosphinomethylcyclopropan (TriCYP-PNN)	51
6. Versuche zur Darstellung von <i>all-cis</i> -2,3-Bis(diphenylphosphanyl- methyl)-cyclopropylmethyl-2-pyridin (TriCYP-PPPy)	53
6.1. Vorüberlegungen	53
6.2. Untersuchungen zur Eignung von 2-Pyridylmetallderivaten in der nucleophilen Substitution an primären Substraten	55
6.3. Versuch der Synthese von TriCYP-PPPy über eine Addition an 2-Pyridincarbaldehyd	62
7. Versuche zur Synthese von <i>all-cis</i> -3-Dimethylaminomethyl-1,2- bis(diphenylphosphinomethyl)cyclopropan (TriCYP-PPN)	69
7.1. Vorüberlegungen	69
7.2. Versuch der Darstellung von TriCYP-PPN über ein geschütz- tes Aminodiol	72

8. Versuche zur Darstellung von <i>all-cis</i> -1,2,3-Tris(dimethylamino- methyl)cyclopropan (TriCYP-NNN)	76
9. Die Verwendung TriCYP-haltiger Katalysatorsysteme in Palla- dium-vermittelten Reaktionen	79
9.1. Allylische Substitution mit Malonesterenolationen	79
9.1.1. Vorbemerkungen	79
9.1.2. Substitutionsreaktionen mit Dimethylmalonatenolat . .	82
9.1.3. Allylische Substitution mit Methylmalonsäureestern . .	84
9.2. Untersuchungen zur Brauchbarkeit des TriCYP-PPP-Ligan- den in der Palladium-katalysierten HECK-Reaktion	88
9.2.1. HECK-Kupplung von <i>tert</i> -Butylacrylat mit 4-Methoxy- brombenzol	88
9.2.2. Diskussion der erhaltenen Ergebnisse	94
C. Experimenteller Teil	99
1. Allgemeines	99
2. Darstellung der Verbindungen	101
2.1. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 2.2	101
2.2. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 2.3	104
2.3. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 2.4	106
2.4. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 3	110
2.5. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 4	114
2.6. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 5	117
2.7. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 6.3	119
2.8. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 7	122
2.9. Experimentelle Vorschriften zu Kapitel 8	127
3. Palladium-katalysierte Reaktionen	128
3.1. Allylische Substitutionen	128
3.2. HECK-Reaktionen	131
4. Quantenmechanische Berechnungen	132
D. Zusammenfassung und Ausblick	133
E. Literatur und Anmerkungen	141
F. Spektrenanhang	151
G. Röntgenographische Daten	167