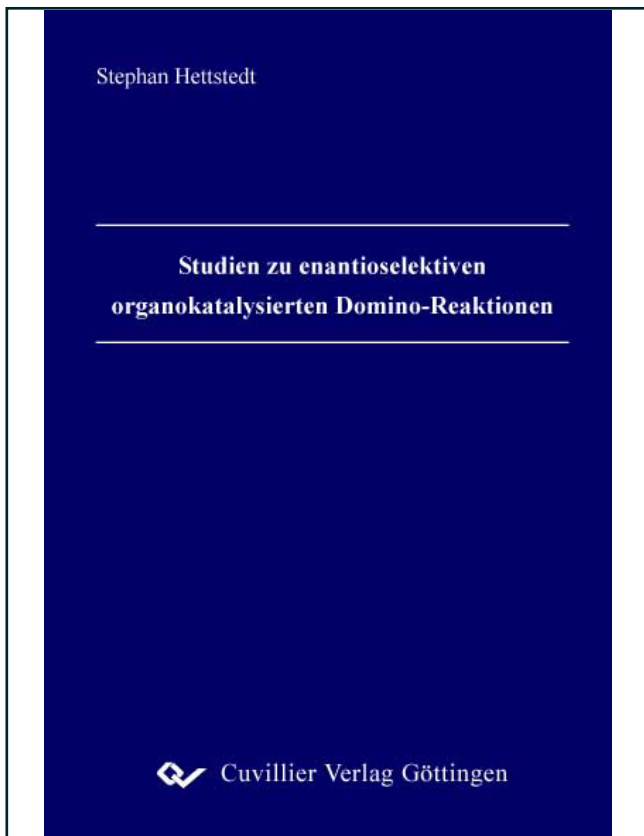




Stephan Hettstedt (Autor)

Studien zu enantioselektiven organokatalysierten Domino-Reaktionen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1774>

Copyright:

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

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

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	4
I. Allgemeiner Teil	8
1 Einleitung	8
2 Theoretische Grundlagen	11
2.1 Domino-Reaktionen	11
2.2 Domino-Knoevenagel-hetero-Diels-Alder-Reaktionen.....	13
2.2.1 Die Diels-Alder-Reaktion	13
2.2.1.1 Allgemeines	13
2.2.1.2 Mechanismus	15
2.2.2 Domino-Knoevenagel-hetero-Diels-Alder-Reaktionen.....	21
2.3 Domino-Knoevenagel-Alder-En-Reaktionen	25
2.3.1 Theorie der Alder-En-Reaktion	25
2.3.2 Domino-Knoevenagel-Alder-En-Reaktionen nach <i>L. F. Tietze</i>	28
2.4 Domino-Knoevenagel-Sakurai-Reaktionen	29
2.4.1 Die Sakurai-Reaktion	29
2.4.2 Domino-Knoevenagel-Sakurai-Reaktionen nach <i>L. F. Tietze</i>	30
2.5 Domino-Amidierungs-Michael-Reaktion	31
2.5.1 Die <i>Cephalotaxus</i> -Alkaloide	31
2.5.2 Synthese des Cephalotaxins	33
2.5.3 Trimethylaluminium in der organischen Synthese.....	38
2.5.4 Carboaluminierung	39
2.5.5 Synthese α -alkylierter Amine	40
2.5.6 Amidsynthese mit Trimethylaluminium	40
2.5.7 Mechanismus der Domino-Amidierungs-Michael-Reaktion	42
2.6 Organokatalyse	43
2.6.1 Die asymmetrische Organokatalyse in der Synthese	43
2.6.2 Potential der Organokatalyse von Domino-Reaktionen nach <i>L. F. Tietze</i>	64
3 Zielsetzung und Planung der Arbeit	69
3.1 Einleitung	69
3.2 Die Domino-Knoevenagel-hetero-Diels-Alder-Reaktion.....	70
3.3 Die Domino-Knoevenagel-Sakurai-Reaktion	71
3.4 Die Domino-Knoevenagel-Alder-En-Reaktion	71
3.5 Die Domino-Amidierungs-Michael-Reaktion	72

4	Durchführung der Arbeit	73
4.1	Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktion	73
4.1.1	3-Komponenten-Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen ..	73
4.1.2	2-Komponenten-Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen ..	78
4.1.3	Synthese des <i>Jørgensen</i> -Katalysators 170	79
4.1.4	Intermolekulare Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen unter Verwendung des <i>Jørgensen</i> -Katalysators 170	81
4.1.5	<i>Cinchona</i> -Alkaloide als Organokatalysatoren für die Domino- <i>Knoevenagel</i> -hetero- <i>Diels-Alder</i> -Reaktionen	81
4.1.6	Schlussfolgerungen und Diskussion.....	83
4.2	Domino- <i>Knoevenagel-Sakurai</i> -Reaktionen.....	87
4.2.1	Synthese des Aldehyds 223	87
4.2.2	Domino- <i>Knoevenagel-Sakurai</i> -Reaktionen mit L-Prolin	88
4.2.3	Domino- <i>Knoevenagel-Sakurai</i> -Reaktionen mit weiteren Organokataly- satoren.....	91
4.2.4	Schlussfolgerungen und Diskussion.....	94
4.3	Domino- <i>Knoevenagel-Alder-En</i> -Reaktionen	98
4.3.1	Synthese des Aldehyds 38	98
4.3.2	Domino- <i>Knoevenagel-Alder-En</i> -Reaktionen mit L-Prolin.....	100
4.4	Domino-Amidierungs- <i>Michael</i> -Reaktion	102
4.4.1	Synthese des Cyclopentenonesters 79	102
4.4.2	Synthese des <i>Ley</i> -Organokatalysators 202	103
4.4.3	Untersuchungen zur Spirocyclisierung von Amiden über eine organokatalysierte <i>Michael</i> -Reaktion.....	104
4.4.4	Domino-Amidierungs- <i>Michael</i> -Reaktion unter Verwendung des <i>Ley</i> - Organokatalysators	106
4.4.5	Konzept für einen Promoter	111
4.4.6	Synthese des Promotors 269.....	116
4.4.7	Diskussion neuer Ergebnisse zur Domino-Amidierungs- <i>Michael</i> -Reaktion aus dem Arbeitskreis <i>Tietze</i>	118
4.4.8	Durchführung der Domino-Reaktion mit dem Promoter 269	120
5	Zusammenfassung	122
II. Experimenteller Teil		132
6	Allgemeine Methoden	132
7	Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte	132
8	Chromatographische Methoden	134

9	Synthese von 170 (Jørgensen-Katalysator).....	135
9.1	(2 <i>S</i>)-2-Amino-3-phenyl-propionsäuremethylester-hydrochlorid (217)	135
9.2	(2 <i>S</i>)-2-Amino-3-phenyl-propionsäuremethamid (218).....	136
9.3	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -Methyl-3-phenylpropan-1,2-diamin (219)	137
9.4	(4 <i>R</i> ,2 <i>R/S</i>)-4-Benzyl-1-methyl-imidazolidin-2-carbonsäure (170).....	138
10	Synthese von 202 (Ley-Katalysator)	139
10.1	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(Benzyloxycarbonyl)-2-carbamoylpyrrolidin (255).....	139
10.2	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(Benzyloxycarbonyl)-2-cyanopyrrolidin (256).....	140
10.3	(2 <i>S</i>)- <i>N</i> -(Benzyloxycarbonyl)-2-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-pyrrolidin (257)	141
10.4	(2 <i>S</i>)-2-(1 <i>H</i> -tetrazol-5-yl)-pyrrolidin (202).....	142
11	Synthese von 203 (Berkessel-Katalysator)	143
11.1	<i>N</i> -(<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl)- <i>L</i> -prolin (215).....	143
11.2	<i>N</i> -(<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl)- <i>N</i> -4-nitrobenzolsulfonyl- <i>L</i> -prolinamid (266) ...	144
12	Synthese des Promoters 269	145
12.1	(<i>E,E</i>)-1,6-Diphenylhexa-1,5-dien (275)	145
12.2	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-1,6-Diphenylhexan-1,2,5,6-tetraol (276).....	146
12.3	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)-1,6-Diphenylhexan-(1,2)-(5,6)- <i>bis</i> -carbonat (277)	147
12.4	(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-1,6-Diphenylhexan-2,5-diol (278).....	148
12.5	(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)-1,6-Diphenylhexan-2,5- <i>bis</i> -methansulfonat (279)	149
12.6	(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)- <i>N</i> -2,5-Tribenzylpyrrolidin (280)	151
12.7	(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-2,5-Dibenzylpyrrolidin (281)	152
12.8	(2 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-2,5-Dibenzylpyrrolidin Hydrochlorid (269).....	153
13	Synthese der Ausgangsverbindungen.....	154
13.1	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyltrifluormethansulfonat (TBSOTf)	154
13.2	3-(3-Oxo-cyclopent-1-enyl)propionsäuremethylester (79).....	154
13.3	2-(3-methylbut-2-enyloxy)-benzaldehyd (212)	155
13.4	<i>N</i> -Cyclohexyliden-cyclohexylamin (226).....	156
13.5	2-((Trimethylsilyl)methyl)-cyclohexanon (227)	157
13.6	(<i>E/Z</i>)-7-(Trimethylsilyl)hept-5-enal (223)	158
13.7	5-(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-pentan-1-ol (252)	159
13.8	5-(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-pentanal (253)	159
13.9	7-(<i>tert</i> -Butyldimethylsilyloxy)-2-methyl-hept-2-en (254).....	160
13.10	6-Methyl-hept-5-en-1-ol (255).....	161
13.11	6-Methyl-hept-5-enal (38).....	162
14	Domino-Reaktionen	163
14.1	<i>rac-anti</i> -7-Ethoxy-1,3-dimethyl-5-phenyl-6,7-dihydro-1 <i>H</i> -pyrano[2,3- d]pyrimidin-2,4(3 <i>H</i> ,5 <i>H</i>)-dion (206a).....	164
14.2	<i>rac-cis</i> -6-Ethoxy-4-phenyl-tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-on (208).....	166

14.3	<i>rac-cis</i> -1,3,11,11-Tetramethyl-4b,10,10,10a-tetrahydro-6 <i>H</i> -9,12-dioxa-1,3-diaza-benzo[<i>H</i>]phenanthrene-2,4-dion (214)	167
14.4	(<i>E/Z</i>)-Dimethyl-2-(7-(trimethylsilyl)hept-5-enyliden)-malonat (231).....	168
14.5	<i>rac</i> -1-Benzyl-1-aza-spiro[4.4]nonan-2,7-dion (95)	171
14.6	<i>rac</i> -1-(2-Phenylethyl)-1-aza-spiro[4.4]nonan-2,7-dion (262)	172
III.	Abkürzungsverzeichnis.....	173
IV.	Literaturverzeichnis.....	177
V.	Danksagung	190
VI.	Lebenslauf	192