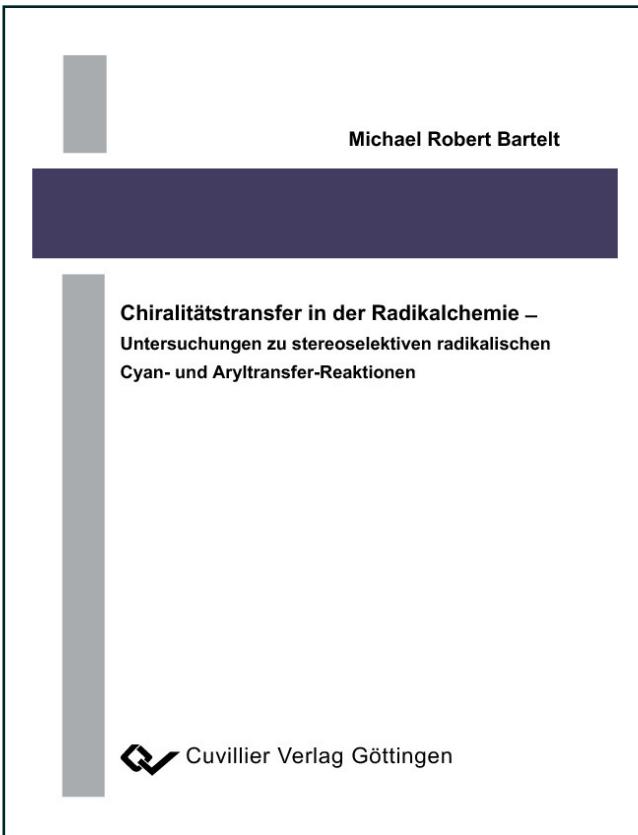




Michael Bartelt (Autor)

**Chiralitätstransfer in der Radikalchemie
Untersuchungen zu stereoselektiven radikalischen
Cyan- und Aryltransfer-Reaktionen**



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1872>

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

1	Zusammenfassung.....	1
2	Summary.....	3
3	Einleitung	5
3.1	Nomenklatur der Stereochemie - Erklärung und Definition der verwendeten Begriffe	7
3.2	Intermolekularer Chiralitätstransfer von Kohlenstoff auf Kohlenstoff	8
3.2.1	Asymmetrische intermolekulare Hydridtransfer-Reaktionen	9
3.3	Intramolekularer Chiralitätstransfer.....	11
3.3.1	Selbstregeneration von Stereozentren (Memory of Chirality - MOC).....	11
3.3.1.1	<i>MOC basierend auf der dynamischen Chiralität von Enolaten.....</i>	11
3.3.1.2	<i>MOC basierend auf 1,2-sigmatropen Umlagerungen.....</i>	12
3.3.1.3	<i>MOC in der Radikalchemie.....</i>	14
3.3.2	1,2-Chiralitätstransfer.....	16
3.3.3	1,3-Chiralitätstransfer.....	18
3.3.3.1	<i>2,3-sigmatrope Umlagerungen.....</i>	18
3.3.3.2	<i>Enantioselektive S_N2'-Substitutionsreaktionen</i>	20
3.3.3.3	<i>3,3-Sigmatrope Umlagerungen</i>	21
3.3.4	1,4-Chiralitätstransfer.....	23
3.3.5	1,5-Chiralitätstransfer.....	24
3.3.6	1,6-Chiralitätstransfer.....	25
3.3.7	Transfer von axialer oder planarer Chiralität auf Zentrochiralität	25
4	Aufgabenstellung.....	27
5	Cyantransfer-Reaktionen.....	29
5.1	Cyantransfer-Reaktionen in der Literatur	29
5.2	1,4-Cyantransfer-Reaktionen.....	36
5.2.1	Synthese der Radikalvorläufer	37
5.2.1.1	<i>Synthese der racemischen Radikalvorläufer.....</i>	37
5.2.1.2	<i>Synthese der enantiomerenangereicherten Radikalvorläufer</i>	39
5.2.2	Durchführung der 1,4-Cyantransfer-Reaktionen.....	42
5.2.3	Untersuchungen zum 1,4-Chiralitätstransfer.....	44
5.3	1,2-Cyantransfer-Reaktionen.....	46
5.3.1	Synthese der Radikalvorläufer	46
5.3.2	Durchführung der 1,2-Cyantransfer-Reaktionen.....	47
5.4	1,5-Cyantransfer-Reaktionen.....	48
5.4.1	Synthese der Radikalvorläufer	49
5.4.2	Durchführung der 1,5-Cyantransfer-Reaktionen.....	49
6	Aryltransfer-Reaktionen	51
6.1	Aryltransfer-Reaktionen in der Literatur	51
6.1.1	Anionische Aryltransfer-Reaktionen.....	51
6.1.2	Kationische Aryltransfer-Reaktionen.....	53

6.1.2.1	<i>Kationische 1,2-Aryltransfer-Reaktionen</i>	54
6.1.2.2	<i>Weitere kationische Aryltransfer-Reaktionen</i>	55
6.1.3	Radikalische Aryltransfer-Reaktionen	56
6.1.3.1	<i>Radikalische 1,2-Aryltransfer-Reaktionen</i>	56
6.1.3.2	<i>Radikalische 1,4-Aryltransfer-Reaktionen</i>	57
6.1.3.3	<i>Radikalische 1,5-Aryltransfer-Reaktionen</i>	59
6.2	Untersuchungen zu 1,4-Aryltransfer-Reaktionen	60
6.2.1	Synthese der Radikalvorläufer	60
6.2.1.1	<i>Racemische 1,4-Aryltransfervorläufer</i>	60
6.2.1.2	<i>Enantiomerenangereicherte 1,4-Aryltransfervorläufer</i>	61
6.2.1.3	<i>Mandelsäurederivate als 1,4-Aryltransfervorläufer</i>	62
6.2.2	Durchführung der 1,4-Aryltransfer-Reaktionen.....	64
6.2.2.1	<i>Durchführung der Aryltransfer-Reaktionen an racemischen Vorläufern</i> ...	64
6.2.2.2	<i>Durchführung der 1,4-Chiralitätstransfer-Reaktionen</i>	67
6.3	Untersuchungen zu 1,5-Aryltransfer-Reaktionen	71
6.3.1	Synthese der Radikalvorläufer	71
6.3.2	Durchführung der 1,5-Aryltransfer-Reaktionen.....	71
6.4	Untersuchungen zu 1,2-Aryltransfer-Reaktionen	74
6.4.1	Synthese der Radikalvorläufer	74
6.4.1.1	<i>Racemische 1,2-Aryltransfervorläufer</i>	74
6.4.1.2	<i>Enantiomerenangereicherte 1,2-Aryltransfervorläufer</i>	75
6.4.2	Durchführung der 1,2-Aryltransfer-Reaktionen.....	78
6.4.2.1	<i>Durchführung der Aryltransfer-Reaktionen an racemischen Vorläufern</i> ...	78
6.4.2.2	<i>Durchführung der 1,2-Chiralitätstransfer-Reaktionen</i>	80
7	Ausblick	83
8	Experimenteller Teil	84
8.1	Verwendete Abkürzungen	84
8.2	Materialien, Geräte, Reagenzien und Lösungsmittel	85
8.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)	88
8.4	Cyantransfer-Reaktionen	91
8.4.1	1,4-Cyantransfer-Reaktionen	91
8.4.1.1	<i>Synthese der Radikalvorläufer</i>	91
8.4.1.2	<i>Durchführung der Cyantransfer-Reaktionen</i>	102
8.4.2	1,2-Cyantransfer-Reaktionen	108
8.4.2.1	<i>Synthese der Radikalvorläufer</i>	108
8.4.2.2	<i>Durchführung der Cyantransfer-Reaktionen</i>	110
8.4.3	1,5-Cyantransfer-Reaktionen	112
8.4.3.1	<i>Synthese der Radikalvorläufer</i>	112

8.4.3.2 Durchführung der Cyantransfer-Reaktionen	113
8.5 Aryltransfer-Reaktionen	114
8.5.1 1,4-Aryltransfer-Reaktionen	114
8.5.1.1 Synthese der Radikalvorläufer	114
8.5.1.2 Durchführung der 1,4-Aryltransfer-Reaktionen	127
8.5.2 1,5-Aryltransfer-Reaktionen	135
8.5.2.1 Synthese der Radikalvorläufer	135
8.5.2.2 Durchführung der 1,5-Aryltransfer-Reaktionen	136
8.5.3 1,2-Aryltransfer-Reaktionen	137
8.5.3.1 Synthese der Radikalvorläufer	137
8.4.3.2 Durchführung der 1,2-Aryltransfer-Reaktionen	151
9 Literaturverzeichnis.....	160