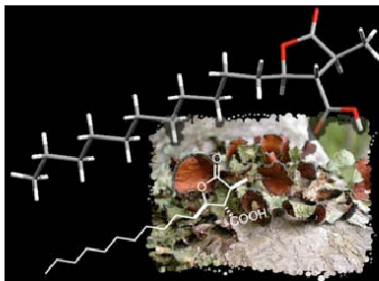





Florian Schleth (Autor)
**Metallierte Cyclohexadiene in
Desymmetrisierungsreaktion und deren
Anwendungen in der organischen Synthese**

Florian Schleth

**Metallierte Cyclohexadiene in
Desymmetrisierungsreaktionen und
deren Anwendungen in der organischen Synthese**



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2370>

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	1
Zusammenfassung	3
Summary	5
1 EINLEITUNG	7
1.1 Differenzierungen unter Knüpfung einer C-Heteroatombindung	8
1.2 C-C-Bindungsknüpfung zur Gruppendifferenzierung	12
1.2.1 Gruppenunterscheidung durch Radikalreaktionen	17
1.3 Metallvermittelte Gruppenunterscheidungen	18
1.3.1 Asymmetrische <i>Heck</i> -Reaktionen	18
1.3.2 Diastereoselektive Additionen an 1,3-Diene	19
1.4 Biotransformation zur Gruppendifferenzierung	23
1.5 Weitere Gruppendifferenzierungen – gemischte Beispiele	23
2 AUFGABENSTELLUNG	25
3 METHODENENTWICKLUNG ZUR DESYMMETRISIERUNG	26
3.1 Diastereoselektive Reaktionen	26
3.1.1 Variation des Nucleophils und des Elektrophils: Substituierte Cyclohexadiene und Acetophenon	31
3.2 Bestimmung der Diastereoisomerenverhältnisse	32
3.3 Enantioselektive Reaktionen	34
3.3.1 Transmetallierung auf Bor	34
3.3.2 <i>Seebachs</i> TADDOLat 96	35
3.3.3 Allylierungen mit dem <i>Duthaler</i> -System	37
3.4 Bestimmung der relativen und der absoluten Konfigurationen	40
3.5 Reaktivierung des Titanoxodimers 105	43
3.6 Transmetallierung auf Zink	49
4 SYNTHETISCHE ANWENDUNGEN	51
4.1 Synthese von di- und trisubstituierten γ -Butyrolactonen	51
4.1.1 Synthese von (+)-Nephrasteransäure	52

4.1.2	Synthese von (+)- <i>trans</i> -Cognac- und (+)- <i>trans</i> -Whiskylacton	56
4.2	Diels-Alder-Reaktionen	59
4.3	Chloracetoxylierungen	61
4.4	Carbeninsertionen	63
4.5	Alken-Metathese	65
4.6	Nitriloxid-Additionen	67
5	AUSBLICK	74
6	EXPERIMENTELLER TEIL	76
6.1	Verwendete Abkürzungen	76
6.2	Geräte, Materialien, Reagenzien und Lösungsmittel	77
6.3	Allgemeine Arbeitsvorschriften	81
6.4	Hergestellte Verbindungen	84
6.4.1	Allylierungsmittel	84
6.4.2	Homoallylalkohole	85
6.4.3	Oxodimer 105	107
6.4.4	Synthese der γ -Butyrolactone und deren Vorläufer	108
6.4.5	<i>Diels-Alder</i> -Reaktionen und Vorläufer	116
6.4.6	Chloracetoxylierungen und Vorläufer	118
6.4.7	Carbeninsertionen und Vorläufer	120
6.4.8	Metathesereaktion	123
6.4.9	1,3-dipolare Cycloadditionen, Folgeprodukte und Vorläufer	123
7	LITERATUR	132