



Rene Peter Scheurich (Autor)

**1. Entwicklung eines neuartigen spurlos
abspaltbaren Silicimlinkerns für die Synthese
komplexer organischer Molekülgerüste an fester
Phase 2. Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen mit
Allylidencyclopropanen**

René Peter Scheurich

-
- 1. Entwicklung eines neuartigen spurlos abspaltbaren
Siliciumlinkers für die Synthese komplexer
organischer Molekülgerüste an fester Phase**
- 2. Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen mit
Allylidencyclopropanen**
-



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/3255>

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	8
1. Synthese eines spurlos abspaltbaren Silyllinkers und Experimente an fester Phase	8
1.1 Vorüberlegungen	8
1.2 Projektidee	9
1.3 Linkerprinzip	11
1.4 Retrosynthetische Betrachtungen	12
1.5 Linkersynthese	14
1.6 Versuche zur Entwicklung alternativer Linkersubstanzen	18
1.6.1 Synthese eines Linkers mit 4-Methoxyphenyl-Schutzgruppe	18
1.6.2 Synthese eines Linkers mit Wasserstoff als Schutzgruppe	21
1.7 Experimente zur Beladung des modifizierten Polymers 38 mit Linker 47	24
1.7.1 Untersuchungen des Einflusses des Katalysators/Mediators	24
1.7.2 Untersuchung zum Einfluß der eingesetzten Überschüsse an Silanol 47 auf die Beladung des Polymerträgers	25
1.8 Methoden und Ergebnisse der qualitativen und quantitativen Untersuchung der Polymere	26
1.8.1 IR-Spektroskopische Untersuchungen	26
1.8.2 Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen	27
1.8.2.1 Vorbemerkungen	27
1.8.2.2 Synthese und kernresonanzspektroskopische Charakterisierung einer Modellsubstanz	27
1.8.3 Quantitative Untersuchung der Polymere	29
1.9 Entfernung der 4-Methoxybenzyl-Schutzgruppe	31
1.9.1 Experimente in Lösung	31
1.9.1.1 Oxidative Entschützung mit DDQ	31
1.9.1.1.1 Vorbemerkungen	31
1.9.1.1.2 Experimente zur oxidativen Entschützung mit DDQ (74)	32
1.9.1.2 Entschützungsversuche mit Brom, N-Bromsuccinimid (NBS) und Cerammoniumnitrat (CAN)	34
1.9.1.3 Versuch zur Entschützung mit SnCl ₄ und Thiophenol (83)	34

1.9.2 Experimente an fester Phase	35
1.9.2.1 Vorbemerkungen	35
1.9.2.2 Einfluß von Lösungsmittel, Reagenzmenge und Reaktionszeit	37
1.10 Synthese eines Silanol-Linkers mit 3,4-Dimethoxybenzyl-Schutzgruppe	38
1.10.1 Vorbemerkungen	38
1.10.2 Linkersynthese, Immobilisierung des Linkers an fester Phase und Abspaltung der Schutzgruppe	39
1.11 Versuche zum Aufbau eines Cyclisierungsvorläufers für die Domino-Heck- Reaktion	41
1.11.1 Vorüberlegungen	41
1.11.2 Versuche zur Vorläufersynthese	44
1.11.2.1 Experimente zum stufenweisen Aufbau an fester Phase	44
1.11.2.2 Synthese des Vorläufers in Lösung und Versuch zur Alkylierung an fester Phase	46
1.12 Experimente mit polymergebundenem Propargylalkohol 85	48
1.12.1 Versuch zur Durchführung einer Mitsunobu-Reaktion an fester Phase	48
1.12.2 Synthese von polymergebundenem Propinal 110	49
1.12.2.1 Vorüberlegungen	49
1.12.2.2 Versuch einer SWERN-Oxidation an fester Phase	50
1.12.2.3 DESS-MARTIN-Oxidation an fester Phase	52
1.13 Versuch der Pd-katalysierten Darstellung von Homoallylalkoholen an fester Phase	53
1.14 PAUSON-KHAND-Reaktion an fester Phase	54
1.14.1 Vorbemerkungen	54
1.14.2 Experimente	56
1.14.2.1 Darstellung eines festphasengebundenen Cobaltcarbonyl-Alkin-Komplexes	56
1.14.2.2 PAUSON-KHAND-Reaktionen mit Norbornadien (125) als Alkenkomponente	57
1.14.2.3 PAUSON-KHAND-Reaktion mit Bicyclopropyliden (131) als Alkenkomponente	59
1.15 Versuche zur Entfernung des Linkerrestes	61
2. HECK-Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionsfolgen mit Bicyclopropyliden (131)	63
2.1 Vorbemerkungen	63
2.2 Synthetischer Zugang zu Spiro[2.5]octenderivaten unter Einbeziehung von Bicyclopropyliden (131)	65
2.3 Synthese von Allylidencyclopropanen	67

2.3.1 Vorüberlegungen	67
2.3.3 Katalysezyklus der Heck-Reaktion	68
2.3.3 Bicyclopropylen (131) in der Heck-Reaktion	69
2.3.4 Darstellung von Allylidencyclopropanen	70
2.4 Hetero-DIELS-ALDER-Reaktionen	73
2.4.1 Vorbemerkungen	73
2.4.2 Carbonyldienophile	75
2.4.2.1 Aldehyde und Ketone	75
2.4.2.1.1 Experimente unter Normaldruck	76
2.4.2.1.2 Experimente unter Hochdruckbedingungen	77
2.4.2.2 Dicarbonylverbindungen als Dienophile	81
2.4.2.3 Tricarbonylverbindungen als Dienophile	83
2.4.3 Azodienophile	89
2.4.3.1 Azodicarbonsäurediisopropylester (DIAD) (208) als Dienophil	89
2.4.3.2 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (214) als Dienophil	92
C. Experimenteller Teil	94
1. Allgemeines	94
2. Darstellung der Verbindungen	98
2.1 Synthese von 3-{[3'-(4"-Methoxy-benzyloxy)-prop-1'-inyl]-dimethyl-silanyl}-propan-1-ol (47)	98
2.2 Darstellung von 3-[(4'-Methoxy-phenyl)-dimethyl-silanyl]-propan-1-ol (62) und Versuch der Immobilisierung von 62 an Polymer 38	103
2.3 Darstellung von 3-Dimethylsilanyl-propan-1-ol (70) und Versuch der Immobilisierung an fester Phase	105
2.4 Experimente zur Beladung von modifiziertem MERRIFIELD Polymer 38 mit Linker 47	106
2.5 Synthese der Modellverbindung [3-(6'-Benzyloxymethyl-tetrahydro-pyran-2'-yloxy)-propyl]-[3'''-(4''''-methoxy-benzyloxy)-prop-1'-inyl]-dimethyl-silan (71)	108
2.6 Entwicklung einer Methode zur Entfernung der 4-Methoxybenzylschutzgruppe	110
2.7 Synthese der Linkersubstanz 3-{[3'-(3'',4''-Dimethoxy-benzyloxy)-prop-1'-inyl]-dimethyl-silanyl}-propan-1-ol (92) und Beladung von 38 mit 92	113
2.8 Versuche zur Alkylierung von Polymer 85	116

2.9 Darstellung von 1-Iod-4-(2'-bromallyloxy)-but-2-in (107)	118
2.10 Versuch zur Durchführung einer MITSUNOBU Reaktion an fester Phase	118
2.11 Synthese von polymergebundenem 3-[(3'-Oxypropyl)-dimethyl-silanyl]-prop-2 -in-1-al (110)	119
2.12 Versuch zur Darstellung eines Homoallylkohols an fester Phase und nachfolgende Abspaltung	120
2.13 PAUSON-KHAND Reaktion an fester Phase	120
2.14 Abspaltung der Reaktionsprodukte der PAUSON-KHAND Reaktionen vom Polymer	122
2.15 Versuche zur Entfernung des Linkerrestes	125
2.16 Neuartige Allylidencyclopropane	126
2.17 Hetero-DIELS-ALDER Reaktionen zwischen Allylidencyclopropanen und Carbonyldienophilen	129
2.18 Darstellung von 1-(2''-Methyl-phenyl)-4-trichlormethyl-3,7-dioxa-spiro{bicyclo- [4.1.0]-heptan-2,1'-cyclopropan} (191)	135
2.19 Hetero-DIELS-ALDER Reaktionen zwischen Allylidencyclopropanen und Aza- dienophilen	136
D. Zusammenfassung	143
E. Literatur und Anmerkungen	145
F. Spetrenanhang	155
1. IR-Spektren	156
2. ¹ H-NMR-Spektren	159
3. ¹³ C-NMR-Spektren	170
4. 2D-NMR-Spektren	181
G. Röntgenographische Daten	189
H. Anhang: Versuche zur Darstellung von Vanilloidanaloga	199
1. Einleitung	199
2. Projektstrategie	199
3. Experimente zur Darstellung von Tetrahydroisochinolinderivaten	201

3.1 Vorüberlegungen	201
3.2 Versuche mit unsubstituiertem Allen (220)	201
3.3 Versuche zur Synthese von Tetrahydroisochinolinen mit Dicyclopropyliden- methan (224)	205
3.4 Synthese von Bistetrahydroisochinolinen durch Pd-katalysierte Kaskaden-Reaktion	206
4. Experimenteller Teil	208
4.1 Allgemeines	208
4.2 Synthese von Bisteretrahydroisochinolinanaloga als möglichen VR1-Rezeptor- Antagonisten	209
5. Literatur	211
6. Spektren	212