



Inhaltsverzeichnis

I	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Domino-Reaktionen	3
2.1	Klassifizierung	3
2.2	Dominoreaktionen in der organischen Synthese	4
3	Heck-Reaktion	7
3.1	Mechanistische Aspekte	7
3.1.1	Der Katalysator	7
3.1.2	Oxidative Addition und Olefin-Koordination	10
3.1.3	<i>syn</i> -Insertion (Carbopalladierung)	12
3.1.4	Termination	13
3.1.5	Regio- und Stereoselektivität der Heck-Reaktion	14
3.2	Synthesen unter Verwendung der Heck-Reaktion	16
3.3	Carbopalladierung von Alkinen	19
4	C-H-Aktivierung	21
4.1	Mechanistische Aspekte	22
4.1.1	Basen-unterstützte CH-Funktionalisierung	23
4.1.2	Selektivität durch dirigierende Gruppen	27
4.2	CH-Aktivierung/C-C-Kreuzkupplung	28
4.3	Ausgewählte Beispiele Pd-katalysierter Domino/CH-Aktivierungen	29
5	Molekulare Schalter	33
5.1	Grundlagen molekularer Schalter	33
5.2	Photochrome Schalter	34
5.3	Ausgewählte Synthesen tetrasubstituierter Alkene	42



II	Aufgabenstellung	46
1	Stand der Forschung zu Beginn der Arbeiten	46
2	Zielsetzung und Planung der Arbeit	49
III	Darstellung der Ergebnisse	52
1	Untersuchungen zur Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs A	52
1.1	Synthese des Aldehyds 192 und der Alkine 208 & 209	52
1.2	Kupplung der Alkine 208 & 209 und Domino-Reaktion	54
1.3	Synthese des Alkins 221 und des Aldehyds 224	56
1.4	Kupplung des Alkins 221 und Domino-Reaktion	58
2	Untersuchungen zur Synthese eines Alkens mit Pyridin-Einheit	59
2.1	Synthese des Alkins 229	59
2.2	Kupplung des Alkins 229 und Domino-Reaktion	60
3	Synthese tetrasubstituierter Alkene vom Typ B	63
3.1	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs B ⁶	63
3.1.1	Synthese des unsubstituierten Alkins 239	63
3.1.2	Synthese der substituierten Aldehyde 246 & 280-282	64
3.1.3	Synthese der Propargylalkohole 284-294 und Domino-Reaktion	68
3.1.4	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von 304 . . .	77
3.2	Enantioselektive Synthese des Alkens 298	80
3.3	Untersuchungen zur Synthese eines Alkens vom Typ B ⁶ ohne Hydroxy- gruppe	81
4	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs B ⁵ und B ⁷	83
4.1	Synthese von Alkenen des Typs B ⁵ (330)	84
4.1.1	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von 354 . . .	88
4.2	Untersuchungen zur Synthese Heteroatom-basierter Typ B ⁵ -Alkene . .	92
4.3	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs B ⁷ (331)	94
4.3.1	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von 383 . . .	97

5	Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Monomerbausteine	101
5.1	Untersuchungen zur Route A	102
5.2	Untersuchungen zur Route B	103
6	Zweikomponenten Domino-Reaktion zur Synthese von Alkenen des Typs C	106
6.1	Synthese der Aryliodide 184	106
6.2	Synthese der Alkine 185	107
6.3	Kupplung der Bausteine und Domino-Reaktion	110
6.3.1	Diskussion ausgewählter spektroskopischer Daten von 457	120
7	Photophysikalische Untersuchungen	123
7.1	Grundlagen der <i>E/Z</i> -Isomerisierung	123
7.2	Quantenchemische Berechnungen der Grundzustandsenergien	124
7.3	Statische Absorptionsspektren	127
7.3.1	Alkene des Typs B	127
7.3.2	Alkene des Typs B ⁵ und B ⁷	129
7.3.3	Alkene des Typs C	131
7.4	Absorptionsverhalten unter Bestrahlung	133
7.4.1	Apparativer Aufbau	133
7.4.2	Photochemische Anregung und <i>P/M</i> -Umwandlung	133
8	Zusammenfassung	139
8.1	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs A	140
8.2	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs B	144
8.2.1	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs B ⁵ und B ⁷	148
8.3	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs C	150
8.4	Photophysikalische Untersuchungen	152
IV	Experimenteller Teil	154
1	Allgemeine Methoden	154
2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	157



3	Untersuchungen zur Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs A	159
3.1	Synthese des F-substituierten Alkins 208	159
3.2	Synthese des CF ₃ -substituierten Alkins 209	164
3.3	Synthese des Aldehyds 192	169
3.4	Synthese der Alkene 212 & 213	171
3.5	Synthese des OMe-substituierten Alkins 221	175
3.6	Synthese des Alkens 226	179
4	Untersuchungen zur Synthese Pyridin-basierter Alkene	182
4.1	Synthese des Pyridin-basierten Alkins 229	182
4.2	Synthese des tetrasubstituierten Alkens 227	187
5	Synthese tetrasubstituierter Alkene vom Typ B⁶	189
5.1	Synthese des Alkins 239	189
5.2	Synthese der substituierten Alkohole vom Typ 245	192
5.3	Synthese der substituierten Acetale vom Typ 244	200
5.4	Synthese der methylenverbrückten Aldehyde 280 - 282	212
5.5	Synthese der Propargylalkohole 284-294 & 295-297	215
5.6	Synthese der tetrasubstituierten Alkene 298-310	228
5.7	Enantioselektive Synthese von 298	244
5.8	Synthese des enantiomeren Typ-B-Alkens 329	246
6	Synthese tetrasubstituierter Alkene vom Typ B⁵	249
6.1	Synthese der Enoether 341-344	249
6.2	Synthese der Propargylalkohole 346-349	253
6.3	Synthese der tetrasubstituierten Alkene 351-354	258
7	Synthese tetrasubstituierter Alkene vom Typ B⁷	262
7.1	Synthese der Aldehyde 372-375	262
7.2	Synthese der Propargylalkohole 377-380	266
7.3	Synthese der tetrasubstituierten Alkene 382-385	270

8	Untersuchungen zur Synthese Heteroatom-basierter Typ B⁵-Alkene	274
8.1	Synthese des Benzofuran-Derivates 363	274
8.2	Synthese des Indol-Derivates 364	277
9	Untersuchungen zur Synthese funktionalisierter Monomerbausteine	280
9.1	Synthese des TBS-geschützten Alkens 397	280
9.2	Synthese des Spacer-substituierten Alkens 408	282
10	Synthese tetrasubstituierter Alkene des Typs C	286
10.1	Synthese der substituierten Aryliodide	286
10.2	Synthese des Alkins 432	290
10.3	Synthese des CH ₃ -substituierten Alkins 430	291
10.4	Synthese des OMe-substituierten Alkins 431	296
10.5	Synthese des CN-substituierten Alkins 435	300
10.6	Synthese des Pyridin-basierten Alkins 438	303
10.7	Synthese des Sonogashira-Produktes 441	305
10.8	Synthese der tetrasubstituierten Alkene 443-457	306
V	Anhang	324
1	Kristallstrukturen	324
2	UV/Vis-Spektren	327
3	Liste verwendeter Abkürzungen und Akronyme	329
4	Literatur	331
5	Danksagung	341