

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	3
Ziel dieser Arbeit	6
Literaturverzeichnis.....	8
1 Asymmetrische, Iridium-katalysierte Hydrierung konjugierter Diene	13
1.1 Einleitung	13
1.1.1 Konjugierte Diene als Substrate in der asymmetrischen Hydrierung	13
1.1.2 Biosynthese von Desoxypolyketiden	14
1.1.3 Synthesemethoden zu acyclischen Desoxypolyketiden	15
1.1.4 Ziel dieser Arbeit	17
1.2 Stereoselektive Synthese konjugierter Diene	18
1.3 Asymmetrische, Ir-katalysierte Hydrierung konjugierter Diene mit P,N-Liganden	20
1.3.1 Standardsubstrate für konjugierte Diene im Screening	20
1.3.2 Ir-Hydrid-Allyl-Komplex	23
1.4 Neue Liganden für die asymmetrische, Iridium katalysierte Hydrierung terminaler, konjugierter Diene	31
1.4.1 Burgess-Ligand als Leitstruktur	31
1.4.2 P,N-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten am Oxazolinring	32
1.4.3 7-gliedrige-Iridacyclen mit Phosphor-Liganden	36
1.4.3.1 Phosphinit und Phosphit-Liganden	36
1.4.3.2 Phosphan-Liganden	45
1.4.3.3 P,O-Liganden	51
1.4.4 N-Heterocyclische Carbene	52
1.4.4.1 6-gliedrige NHC/Pyridin Ir-Komplexe	53
1.4.4.2 7-gliedrige NHC/Pyridin Ir-Komplexe	64
1.5 Weitere Testsubstrate für konjugierte Diene	74
1.5.1 Derivatisierung des Allylalkohols durch die Einführung von Schutzgruppen	74
1.5.1.1 Acetat	75
1.5.1.2 Silylether	81
1.5.1.3 Ether	83
1.5.2 Weinrebamid	87
1.5.3 Neue Modellsubstrate für konjugierte Dienoate	88
1.6 Enantioselektive Monohydrierung und anschliessende diastereoselektive Hydrierung	91
1.7 Postulierter Mechanismus in der Hydrierung konjugierter Diene	98
1.8 Zusammenfassung und Ausblick	101
1.9 Literaturverzeichnis	103
2 Stereoselektive, Ir-katalysierte Synthese eines Hexahydrofluorenons	109
2.1 Einleitung	109

2.2	Chemoselektive <i>O</i> -Demethylierung zur Darstellung des enantiomerenangereicherten Alkohols	116
2.3	Synthese der Carbonsäure 2-14a	119
2.3.1	Epimerisierung zur <i>trans</i> -Carbonsäure	123
2.4	Intramolekulare Friedel-Crafts-Cyclisierung zu Hexahydrofluorenon 2-13a	126
2.5	Zusammenfassung	127
2.6	Literaturverzeichnis	129
3	Stereoselektive Totalsynthese von Militarinon D	133
3.1	Einleitung	133
3.2	Synthese von Militarinon D	137
3.2.1	Stereoselektive Synthese der Substrate (<i>R</i>)-3-19 und (<i>S</i>)-3-19	137
3.2.2	Diastereoselektive Hydrierung der α,β -ungesättigten Ester	139
3.2.3	Diastereoselektive Hydrierung des Allylalkohols	144
3.2.4	Optimierung der diastereoselektiven Hydrierung und Herstellung des Synthesebausteins 3-11	148
3.2.5	Synthese des β -Ketophosphonat-Bausteins 3-31 und Kupplung mit Aldehyd 3-11 zu Militarinon D	151
3.3	Zusammenfassung	153
3.4	Literaturverzeichnis	154
4	Katalytische, enantioselective Totalsynthese von (+)-Torrubiellon C	159
4.1	Einleitung	159
4.2	Synthese von (+)-Torrubiellon C	162
4.2.1	Synthese von (<i>E</i>)-Methyl-2-(hydroxymethyl)but-2-enoat und dessen silygeschützten Analoga	162
4.2.2	Hydrierung von (<i>E</i>)-Methyl-2-(hydroxymethyl)but-2-enoat und dessen silygeschützten Analoga	163
4.2.3	Weitere Syntheseschritte	170
4.3	Zusammenfassung	171
4.4	Literaturverzeichnis	172
5	Diastereoselektive, Ir-katalysierte Hydrierung in der Totalsynthese von Codinaeopsin	177
5.1	Einleitung	177
5.2	Diastereoselektive, Ir-katalysierte Hydrierung des Z-Isomers	179
5.3	Zusammenfassung	182
5.4	Literaturverzeichnis	183
6	Optimierung der Synthese eines Ir-MesPHOX-Komplexes und Identifizierung des Nebenproduktes der Komplex-synthese	187
6.1	Einleitung	187
6.2	Optimierung der Synthese des MesPHOX-Ir-Komplexes	189
6.3	Hydrierung verschiedener Testsubstrate mit MesPHOX-Ir-Komplex 6-06	193
6.4	Struktur und mechanistische Überlegungen zur Bildung des labilen $[\text{Ir}-\text{C},\text{N},\text{P}-(\eta^3-\text{C}_8\text{H}_{13})]\text{BAR}_\text{F}$ Komplexes 6-11	195
6.5	Zusammenfassung	202
6.6	Literaturverzeichnis	204

7. Synthese diastereomerer SimplePHOX-Liganden	207
7.1 Einleitung	207
7.2 Synthese und Anwendung der neuen SimplePHOX-Liganden	208
7.2.1 Selektiver Zugang zu den Ir-Komplexen (S,S)-7-09	208
7.2.2 Mitsunobu-Reaktion zur Inversion des stericogenen Zentrums	210
7.2.3 Anwendung und Vergleich der diastereomeren SimplePHOX-Liganden in der asymmetrische Hydrierung von Standardsubstraten	211
7.3 Zusammenfassung und Ausblick	214
7.4 Literaturverzeichnis	214
8 Darstellung eines MenthylPHOX-Ir-Komplexes und dessen Anwendung in der asymmetrischen Hydrierung	217
8.1 Einleitung	217
8.2 Synthese des MenthylPHOX-Ir-Komplexes	218
8.3 Zusammenfassung	221
8.4 Literaturverzeichnis	222
9 Ir-Komplexe mit monodentaten Liganden	225
9.1 Einleitung	225
9.2 Synthese eines Phosphinit/Tetrahydroquinolin Ir-Komplexes	226
9.3 Zusammenfassung und Ausblick	228
9.4 Literaturverzeichnis	229
10. Experimenteller Teil	233
10.1 Working techniques, solvents and reagents	233
10.2 Analytical methods	233
10.3 General hydrogenation procedures	235
10.4 Experimental procedures and analytical data for chapter 1	236
10.5 Experimental procedures and analytical data for chapter 2	318
10.6 Experimental procedures and analytical data for chapter 3	337
10.7 Experimental procedures and analytical data for chapter 4	339
10.8 Experimental procedures and analytical data for chapter 5	343
10.9 Experimental procedures and analytical data for chapter 6	344
10.10 Experimental procedures and analytical data for chapter 7	346
10.11 Experimental procedures and analytical data for chapter 8	357
10.12 Experimental procedures and analytical data for chapter 9	359
10.13 References	361
10.14 Crystallographic data	363
Abkürzungsverzeichnis	370
Zusammenfassung	375
Summary	383