

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Vorbemerkungen und Abkürzungen | 11 |
| 1.1 | Vorbemerkungen | 11 |
| 1.2 | Abkürzungsverzeichnis | 11 |
| 2 | Summary | 15 |
| 3 | Einleitung und Aufgabenstellung | 21 |
| 3.1 | Einleitung | 21 |
| 3.2 | Aufgabenstellung | 25 |
| 4 | Kenntnisstand | 27 |
| 4.1 | Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol (2) | 27 |
| 4.2 | Synthese von (<i>E</i>)-Alkenylboronsäureestern | 29 |
| 4.2.1 | Kondensation von Diol 2 mit Boronsäuren | 29 |
| 4.2.2 | Direkte Hydroborierung mit Diol 2 | 30 |
| 4.2.3 | Andere Hydroborierungsmethoden | 33 |
| 4.3 | Synthese von (<i>Z</i>)-Alkenylboronsäureestern | 36 |
| 4.4 | Synthese von Arylboronsäureestern | 38 |
| 4.5 | Cyclopropanierung | 38 |
| 4.5.1 | Synthese von <i>trans</i> -Cyclopropylboronsäureestern | 39 |
| 4.5.2 | Synthese von <i>cis</i> - und höher substituierten Cyclopropylboronsäureestern | 44 |
| 4.6 | Reaktivität und Derivatisierung von Cyclopropylboronsäureestern | 48 |
| 4.6.1 | <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplung | 48 |
| 4.6.2 | <i>E</i> - und <i>Z</i> -selektive Metathesen | 55 |
| 4.6.3 | Trifluorborate als Vorstufe für <i>Suzuki-Miyaura</i> -Kupplungen | 59 |
| 4.6.4 | Cyclopropylamine | 61 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 4.7 | Anwendung der Cyclopropylboronsäureester in der Natur- und Wirkstoffstoffsynthese | 65 |
| 4.7.1 | Tranylcypromin (67) | 65 |
| 4.7.2 | Belactosin A (185) | 66 |
| 4.7.3 | Dictyopteren A (66) | 67 |
| 5 | Eigene Ergebnisse | 69 |
| 5.1 | Synthese des chiralen Auxiliars 2 | 69 |
| 5.2 | Synthesen von trisubstituierten (<i>E</i>)-Alkenylboronsäureestern | 70 |
| 5.2.1 | Synthese von (<i>E</i>)-Alkenylboronsäureestern <i>via</i> Zirkoniumkatalysierte asymmetrische Carboaluminierung (ZACA-Reaktion) | 70 |
| 5.2.2 | Synthese von (<i>E</i>)-Alkenylboronsäureestern <i>via</i> Halobromierung | 73 |
| 5.2.2.1 | Brombromierung von 1-Heptin (3) und 1-Oktin (4) | 74 |
| 5.2.2.2 | Brombromierung von Phenylacetylen (5) | 75 |
| 5.2.2.3 | Brombromierung geschützter Propargylalkohole | 76 |
| 5.3 | Abspaltung der Schutzgruppen | 81 |
| 5.4 | Screening verschiedener Kreuzkupplungsreaktionen | 84 |
| 5.5 | <i>Negishi</i> -Kupplungen | 86 |
| 5.5.1 | Herstellung zinkorganischer Verbindungen | 87 |
| 5.5.2 | <i>Negishi</i> -Kupplung mit Boronsäureester 10 | 88 |
| 5.5.3 | <i>Negishi</i> -Kupplung mit dem ungeschützten Boronsäureester 13 | 89 |
| 5.5.4 | <i>Negishi</i> -Kupplungen mit dem geschützten Boronsäureester 12 | 92 |
| 5.5.4.1 | <i>Negishi</i> -Kupplungen mit Alkylzinkorganylen | 92 |
| 5.5.4.2 | <i>Negishi</i> -Kupplungen mit funktionalisierten Alkylzinkorganylen | 95 |
| 5.5.4.3 | <i>Negishi</i> -Kupplungen mit Arylzinkorganylen | 97 |
| 5.5.5 | Entschützen der substituierten Alkenylboronsäureester | 102 |
| 5.6 | Anwendung der (<i>E</i>)-Alkenylboronsäureester | 103 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.6.1 | <i>Petasis</i> -Reaktion | 104 |
| 5.6.2 | Epoxidierung | 110 |
| 5.6.3 | Cyclopropanierung | 113 |
| 5.6.3.1 | Palladium-katalysierte Cyclopropanierung mit Diazomethan | 114 |
| 5.6.3.2 | Cyclopropanierung nach <i>Simmons-Smith</i> | 115 |
| 5.6.4 | <i>Johnson</i> -Umlagerung und Allyladdition | 122 |
| 6 | Ausblick | 133 |
| 7 | Zusammenfassung | 141 |
| 7.1 | Trisubstituierte Alkenylboronsäureester | 141 |
| 7.2 | Derivatisierungen der 1,2,2-(<i>E</i>)-Alkenylboronsäureester | 143 |
| 8 | Experimenteller Teil | 147 |
| 8.1 | Allgemeines | 147 |
| 8.2 | Allgemeine Arbeitsvorschriften | 150 |
| 8.3 | Synthese von Alkenylboronsäureestern | 154 |
| 8.4 | Brombrierung von Alkinen | 172 |
| 8.4.1 | Screening verschiedener Kreuzkupplungsreaktionen | 181 |
| 8.4.2 | <i>Negishi</i> -Kupplung | 183 |
| 8.4.3 | Abspaltung der Silylschutzgruppen | 199 |
| 8.5 | Transformation der <i>Negishi</i> -Produkte | 208 |
| 8.5.1 | <i>Petasis</i> -Reaktion | 208 |
| 8.5.2 | <i>Sharpless</i> -Epoxidierung | 215 |
| 8.5.3 | Cyclopropanierung | 217 |
| 8.5.4 | <i>Johnson</i> -Umlagerung und Allyladdition | 226 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 234 |
| 10 | Danksagung | 260 |