

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 (<i>2R,3R</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 Tranylcyprromin (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> Haloborierung	73
5.2.2.1 Bromborierung von 1-Heptin (3) und 1-Oktin (4)	74
5.2.2.2 Bromborierung von Phenylacetylen (5)	75
5.2.2.3 Bromborierung 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	Bromborierung 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