

INHALTSVERZEICHNIS

Theoretischer Teil

1	Einleitung.....	1
1.1	Mechanismus der H–H-Bindungsaktivierungen durch homogene Übergangsmetallkomplexe.....	3
1.2	Homogene Hydrierung durch Kupfer(hydrid)katalysatoren.....	5
1.3	<i>Syn</i> -selektive Hydrocuprierung von Alkinen mit Kupferhydriden	11
1.4	Die allylische Reduktion: Eine allylische Substitution mit einem Hydrid als Nukleophil.....	14
1.5	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene mit anionischem Seitenarm.....	18
1.6	Problemstellung und Zielsetzung	21
2	Entwicklung einer kupfer(I)katalysierten stereoselektiven Semihydrierung von Alkinen	25
2.1	Repräsentative Synthese zweier hydroxysubstituierter NHC-Ligandenvorläufer	26
2.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen	28
2.3	Substratbreite der NHC/Kupfer(I)-katalysierten stereoselektiven Alkinsemihydrierung.....	35
2.4	Kontrollexperimente und mechanistische Betrachtung	40
2.4.1	Kontrollexperimente	40
2.4.2	NMR-Spektroskopische Untersuchungen des Katalysatorsystems	42
2.4.3	Mechanistische Betrachtung	50
2.5	Fazit.....	52
3	Weiterentwicklung der NHC/Kupfer(I)-katalysierten stereoselektiven Semihydrierung von Alkinen	53
3.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	53
3.2	Synthese von hydroxysubstituierten NHC-Ligandenvorläufern mit unterschiedlichem Substitutionsmuster	55
3.2.1	Modifikation des <i>N</i> -Substituenten.....	56
3.2.2	Modifikation des Ligandenrückgrats	58
3.2.3	Modifikation des Seitenarms	60
3.3	Struktur-Reaktivitäts-Beziehung der untersuchten NHC-Ligandenvorläufer	67
3.3.1	Struktur-Reaktivitäts-Beziehung der untersuchten NHC-Ligandenvorläufer – Fazit.....	72

3.4	Substratbreite des weiterentwickelten Protokolls zur stereoselektiven Semihydrierung von internen Alkinen.....	73
3.5	H ₂ -vermittelte konjugierte Reduktion von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit hydroxysubstituierten NHC/Kupfer(I)komplexen.....	76
3.6	Aerobe oxidative Kupplung durch einen hydroxysubstituierten NHC/Kupferkomplex	79
3.7	Fazit.....	80
4	NHC/Kupfer(I)katalysierte Transferhydrierung mit Amminboran (H ₃ N·BH ₃)	81
4.1	Transferhydrierungen mit einem Kupferhydroxidkomplex als Katalysator	81
4.2	Zweikernige NHC/Kupfer(I)triazolkomplexe	84
5	Orientierende Experimente für die H ₂ -vermittelte kupfer(I)katalysierte Hydrofunktionalisierung von Alkinen und Alkenen.....	87
5.1	Elektronenreiche kationische Phosphin/Kupfer(I)komplexe.....	88
5.2	<i>In situ</i> erzeugter elektronenreicher Phosphin/Kupfer(I)komplex	90
5.3	Versuche mit einem präaktivierten NHC/Kupfer(I)komplex ([IPrCuOH]).....	96
5.4	Fazit.....	99
6	Entwicklung einer NHC/Kupfer(I)-katalysierten allylischen Reduktion mit einem Hydrid aus H ₂	101
6.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	102
6.1.1	Exkurs – Weitere Katalysatormotive	110
6.1.2	Exkurs – Orientierende Experimente zur enantioselektiven allylischen Reduktion mit H ₂	111
6.1.3	Der Einfluss der Doppelbindungsgeometrie des Substrats.....	113
6.2	Kontrollexperimente	116
6.2.1	Reduktive Kupplung des <i>E</i> -Allylchlorids E-268	116
6.2.2	Isomerisierung des Katalyseprodukts γ - 269 unter den Reaktionsbedingungen	117
6.3	Substratsynthesen für die H ₂ -vermittelte allylische Reduktion	118
6.3.1	Darstellung der Propargylalkohole 288	119
6.3.2	Darstellung der <i>Z</i> -Allylalkohole Z-289	120
6.3.3	Darstellung der <i>Z</i> -Allylchloride Z-290	122
6.4	D ₂ -vermittelte allylische Reduktion von <i>Z</i> -Allylchloriden	124
6.5	Mechanistische Betrachtung	126
6.6	Fazit.....	128
7	Zusammenfassung.....	131

Experimenteller Teil

1	Allgemeine Arbeitsweise	137
2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	145
2.1	Darstellung der hydroxysubstituierten Imidazoliumhexafluorophosphate.....	145
2.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxalsäureethylesteramide S2 (AAV 1).....	145
2.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Oxalamide S3 (AAV 2)	145
2.1.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Diamine S4 (AAV 3)	146
2.1.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der hydroxysubstituierten Imidazoliumhexafluorophosphate S5 (AAV 4)	146
2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der internen Alkine S8 durch <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung (AAV 5)	147
2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die NHC/Kupfer(I)-katalysierte stereoselektive Semihydrierung von internen Alkinen mit MesCu(I) (AAV 6)	148
2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die NHC/Kupfer(I)-katalysierte stereoselektive Semihydrierung von internen Alkinen mit CuCl (AAV 7).....	149
2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung der Propargylalkohole durch <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung (AAV 8)	149
2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die nickelkatalysierte stereoselektive Hydrierung von Propargylalkoholen zur Darstellung von <i>Z</i> -Allylalkoholen (AAV 9)	150
2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Chlorierung von <i>Z</i> -Allylalkoholen (AAV 10)	151
2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die NHC/Cu(I)-katalysierte, allylische Substitution von <i>Z</i> -Allylchloriden mit einem Hydrid bzw. Deuterid aus H ₂ bzw. D ₂ (AAV 11)	152
3	Beschreibung der Experimente	153
3.1	Darstellung der Imidazoliumhexafluorophosphate	154
3.2	Darstellung der Imidazolium-, Benzimidazolium- und Tetrahydro-pyrimidiniumsalsze	184
3.3	Darstellung der internen Alkine	187
3.4	Synthese von <i>Z</i> -Alkenen durch eine NHC/Kupfer(I)-katalysierte stereoselektive Semihydrierung von internen Alkinen mit MesCu(I)	191
3.5	Synthese der <i>Z</i> -Alkene durch eine NHC/Kupfer(I)-katalysierte stereoselektive Semihydrierung von internen Alkinen mit CuCl	199
3.6	Aerobische oxidative Kupplung mit einem „gehenkelten“ NHC/Kupferkomplex	205
3.7	Darstellung eines NHC/Kupfer(I)komplexes für die allylische Reduktion mit einem Hydrid bzw. Deuterid aus H ₂ bzw. D ₂	206

3.8	Darstellung von Substraten für die allylische Reduktion mit einem Hydrid bzw. Deuterid aus H_2 bzw. D_2	207
3.9	Darstellung von deuteriummarkierten terminalen Alkenen durch eine allylische Reduktion mit einem Deuterid aus D_2	240

Anhang

A.1	Kristallstrukturdaten	247
A.2	Abkürzungsverzeichnis.....	271
A.3	Literaturverzeichnis	275