

# Inhaltsverzeichnis

## Theoretischer Teil

1	Einleitung .....	1
1.1	Stereoselektive Synthese von Alkenen .....	1
1.2	Alkinsemihydrierungen.....	3
1.3	Z-selektive Alkinsemihydrierungen.....	5
1.4	Alkinsemihydrierung terminaler Alkine .....	10
1.5	E-selektive Alkinsemihydrierungen .....	14
1.6	Diastereoselektive Semihydrierung von 1,3-Dienen zur Darstellung von 1,3-Dienen....	23
2	Problemstellung und Zielsetzung.....	26
3	Vorarbeiten: Entwicklung einer Z-selektiven kupfer(I)katalysierten Alkinsemihydrierung	28
3.1	Z-selektive Alkinsemireduktion.....	28
3.2	Z-selektive Alkinsemihydrierung.....	29
4	Ergebnisse und Diskussion .....	32
4.1	Entwicklung einer praktikablen Z-selektiven Alkinsemihydrierung mit einem luftstabilen Kupfer(I)/NHC-Komplex .....	32
4.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen .....	33
4.1.2	Orientierende Experimente zur Entwicklung einer kupfer(I)katalysierten Alkinsemihydrierung bei niedrigem Druck.....	36
4.1.3	Untersuchungen der Substratbreite der Z-selektiven Alkinsemihydrierung mit [IPrCuOH] bei hohen H <sub>2</sub> -Drücken .....	39
4.1.4	Untersuchungen zur Synthese von Z-Allylsilylethern .....	43
4.1.5	Derivatisierung eines Z-Allylsilylethers .....	46
4.1.6	Mechanistische Betrachtung.....	47
4.1.7	Fazit .....	48
4.2	Synthese und Einsatz von neuen Kupfer(I)/NHC-Komplexen als potentielle Hydrierkatalysatoren .....	49
4.2.1	Untersuchung von Kupfer(I)hydroxid/NHC-Komplexen.....	49
4.2.2	Synthese eines verbrückten kationischen Kupfer(I)hydroxid/NHC-Komplexes .....	53
4.2.3	Kupfer(I)/NHC-Komplexe mit stickstoffbasiertem Anion.....	54

4.2.4	Kupfer(I)carboxylat/NHC-Komplexe.....	57
4.2.5	Fazit .....	59
4.3	Erste Experimente zur Entwicklung einer Z-selektiven kupfer(I)katalysierten Hydrierung von Propiolaten .....	60
4.3.1	Weiterführende Experimente zur kupfer(I)katalysierten Z-selektiven Hydrierung von Propiolaten .....	61
4.3.2	Fazit .....	62
4.4	Orientierende Experimente zur Entwicklung einer kupfer(I)katalysierten H <sub>2</sub> -vermittelten Hydrofunktionalisierung von Alkinen .....	63
4.4.1	Angestrebte Hydrofunktionalisierung mit „gehenkelten“ Kupfer(I)/NHC-Komplexen.....	65
4.4.2	Orientierende Experimente zur kupfer(I)katalysierten Hydrocarboxylierung von internen Alkinen durch Diwasserstoff und Kohlenstoffdioxid .....	67
4.4.3	Angestrebte Hydrofunktionalisierung interner Alkine mit [IPrCuOH].....	68
4.4.4	Fazit .....	69
4.5	Untersuchung eines kationischen, bis-NHC-substituierten Kupfer(I)komplexes mit einem alkoxy-substituierten Seitenarm .....	70
4.5.1	Untersuchungen zur Reaktivität von Komplex <b>205</b> .....	72
4.5.2	Fazit .....	77
4.6	Stereoselektive kupfer(I)katalysierte Hydrierung von internen 1,3-Dienen und Eninen ....	78
4.6.1	Bestimmung der Doppelbindungsgeometrie von 1,3-Dienen .....	78
4.6.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen und Untersuchung der Substratbreite.....	80
4.6.3	Isotopenmarkierungsexperimente und mechanistische Betrachtungen .....	86
4.6.4	Fazit .....	91
4.7	E-selektive Alkinsemihydrierung mit Nickel(II)/Phosphin-Komplexen.....	92
4.7.1	Identifikation einer E-selektiven Alkinsemihydrierung verursacht durch Palladiumspuren.....	93
4.7.1.1	Phthalimidsubstituierte interne Alkine .....	93
4.7.1.2	Die Phthalimidfunktionalität als Ligandenmotiv .....	95
4.7.2	Untersuchungen zur E-selektiven palladiumvermittelten Alkinsemihydrierung .....	98
4.7.3	Entwicklung einer E-selektiven nickelkatalysierten Alkinsemihydrierung .....	102
4.7.4	Substratsynthesen für die E-selektive nickelkatalysierte Alkinsemihydrierung .....	109

4.7.5	Untersuchung der Substratbreite der <i>E</i> -selektiven Alkinsemihydrierung	115
4.7.6	Untersuchungen zum Katalysator: Präformiert vs. <i>in situ</i>	119
4.7.7	Synthese des Naturstoffs <i>Resveratrol</i> ( <b>E-314</b> ) über eine <i>E</i> -selektive Alkinsemihydrierung	121
4.7.8	Mechanistische Untersuchungen	122
4.7.8.1	Isomerisierungsexperimente	122
4.7.8.2	Kontrollexperimente: Nickelhydridintermediate	125
4.7.8.3	Kontrollexperimente: Radikalintermediate	129
4.7.9	Fazit	131
5	Zusammenfassung	132

## Experimenteller Teil

6.1	Allgemeine Arbeitsweise	137
6.2	Allgemeine Arbeitsvorschriften	144
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift – SONOGASHIRA-Kreuzkupplung ( <b>AAV1</b> )	144
6.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift – Acylierung von Alkoholen ( <b>AAV2</b> )	144
6.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift – Silylschätzung von Alkoholen ( <b>AAV3</b> )	145
6.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift – DCC-vermittelte Kupplung zur Synthese von Estern und Thioestern ( <b>AAV4</b> )	145
6.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift – <i>Z</i> -selektive kupfer(I)katalysierte Hydrierung interner Alkine mit MesCu(I) ( <b>AAV5</b> )	146
6.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift – <i>Z</i> -selektive kupfer(I)katalysierte Hydrierung interner Alkine mit [IPrCuOH] ( <b>AAV6</b> )	147
6.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift – Synthese von 1,1-Dibromalkenen ( <b>AAV7</b> )	147
6.2.8	Allgemeine Arbeitsvorschrift – Synthese von terminalen Alkinen ( <b>AAV8a</b> und <b>AAV8b</b> )	148
6.2.9	Allgemeine Arbeitsvorschrift – Synthese von 1,3-Diinen ( <b>AAV9</b> )	148
6.2.10	Allgemeine Arbeitsvorschrift – stereoselektive kupfer(I)katalysierte Hydrierung von 1,3-Diinen ( <b>AAV10</b> )	149
6.2.11	Allgemeine Arbeitsvorschrift – <i>E</i> -selektive nickelkatalysierte Hydrierung interner Alkine ( <b>AAV11</b> )	150
6.3	Synthese zusätzlicher interner Alkine für die <i>Z</i> -selektive Alkinsemihydrierung	150

6.4	Synthese interner Alkine.....	151
6.4.1	Synthese verschiedener interner Alkine .....	151
6.4.2	Synthese interner Diarylalkine .....	186
6.5	Synthese von Arylhalogeniden .....	195
6.6	Darstellung von Kupfer(I)/NHC- und Nickel(II)/Phosphin-Komplexen.....	198
6.7	Synthese von <i>Z</i> -Alkenen durch stereoselektive kupfer(I)katalysierte Alkinsemihydrierung .....	204
6.8	Stereoselektive Synthese des $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Esters <i>Z,E</i> - <b>130</b> .....	215
6.9	Synthese von 1,1-Dibromalkenen.....	217
6.10	Synthese von terminalen Alkinen.....	223
6.11	Synthese von 1,3-Diinen .....	228
6.12	Synthese von <i>Z</i> -Eninen .....	236
6.13	Synthese von 1,3-Diene durch stereoselektive kupfer(I)katalysierte Semihydrierung ..	238
6.14	Synthese von Cycloalkinen.....	246
6.15	Synthese von <i>E</i> -Alkenen durch nickel(II)katalysierte stereoselektive Alkinsemihydrierung .....	251

## Anhang

A1	Kristallstrukturdaten.....	271
A1.1	(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden)(9 <i>H</i> -carbazol-9-yl)kupfer(I) ( <b>161</b> ).....	271
A1.2	(1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3-dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden)(1-(2-hydroxyethyl)-3-mesitylimidazolidin-2-yliden)kupfer(I)hexafluorophosphat ( <b>205</b> ) .....	279
A2	Abkürzungsverzeichnis.....	289
A3	Referenzen.....	292