

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen und Abkürzungen</b>	<b>11</b>
1.1	Vorbemerkungen . . . . .	11
1.2	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Summary</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>21</b>
3.1	Einleitung . . . . .	21
3.2	Aufgabenstellung . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>27</b>
4.1	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> )-1,4-Dimethoxy-1,1,4,4-tetraphenylbutan-2,3-diol ( <b>2</b> ) . . . . .	27
4.2	Synthese von ( <i>E</i> )-Alkenylboronsäureestern . . . . .	29
4.2.1	Kondensation von Diol <b>2</b> mit Boronsäuren . . . . .	29
4.2.2	Direkte Hydroborierung mit Diol <b>2</b> . . . . .	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 ( <b>67</b> ) . . . . .	65
4.7.2	Belactosin A ( <b>185</b> ) . . . . .	66
4.7.3	Dictyopteren A ( <b>66</b> ) . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Eigene Ergebnisse</b>	<b>69</b>
5.1	Synthese des chiralen Auxiliars <b>2</b> . . . . .	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 ( <b>3</b> ) und 1-Oktin ( <b>4</b> )	74
5.2.2.2	Brombromierung von Phenylacetylen ( <b>5</b> ) . . . . .	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 <b>10</b> . . . . .	88
5.5.3	<i>Negishi</i> -Kupplung mit dem ungeschützten Boronsäureester <b>13</b> . . . . .	89
5.5.4	<i>Negishi</i> -Kupplungen mit dem geschützten Boronsäureester <b>12</b> . . . . .	92
5.5.4.1	<i>Negishi</i> -Kupplungen mit Alkylzinkorganyle . . . . .	92
5.5.4.2	<i>Negishi</i> -Kupplungen mit funktionalisierten Alkylzinkorganyle . . . . .	95
5.5.4.3	<i>Negishi</i> -Kupplungen mit Arylzinkorganyle . . . . .	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
<b>6</b>	<b>Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>141</b>
7.1	Trisubstituierte Alkenylboronsäureester . . . . .	141
7.2	Derivatisierungen der 1,2,2-( <i>E</i> )-Alkenylboronsäureester . . . . .	143
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>147</b>
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
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>234</b>
<b>10</b>	<b>Danksagung</b>	<b>260</b>