

# **Asymmetrische Synthese von 2-Methyl-substituierten 1,3-Diolen**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

**Matthias Voith**

aus Duisburg

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Dieter Enders  
Universitätsprofessor Dr. Hans-Joachim Gais

Tag der mündlichen Prüfung: 5. September 2003

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek  
online verfügbar.



Berichte aus der Chemie

**Matthias Voith**

**Asymmetrische Synthese von  
2-Methyl-substituierten 1,3-Diolen**

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Shaker Verlag  
Aachen 2003

**Bibliografische Information der Deutschen Bibliothek**

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Zugl.: Aachen, Techn. Hochsch., Diss., 2003

Copyright Shaker Verlag 2003

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 3-8322-2089-5

ISSN 0945-070X

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. D. Enders am Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen in der Zeit vom April 2000 bis zum Februar 2003 angefertigt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht bzw. befinden sich in Vorbereitung:

"Asymmetric Synthesis of Pseudo  $C_2$ -Symmetric 2-Methyl Substituted 1,3-Diols"; D. Enders, M. Voith, *Synlett* **2002**, 29-32.

"Asymmetric Synthesis of Monoprotected Double Allylic Alcohols"; D. Enders, M. Voith, *Synthesis* **2002**, 1571-1577.

"Preparation and Reactions of 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-5-one-SAMP-hydrazone: A Versatile Chiral Dihydroxyacetone Equivalent"; D. Enders, M. Voith, S. J. Ince, *Synthesis* **2002**, 1775-1779.

"Asymmetric Synthesis of 2-Methyl Substituted 1,3-Diols"; D. Enders, M. Voith, *Synthesis* **2003**, in Vorbereitung.

"The Dihydroxyacetone Unit – A Versatile  $C_3$ -Building Block in Asymmetric Synthesis"; D. Enders, M. Voith, *Angew. Chem.* **2003**, in Vorbereitung.

Herrn Prof. Dr. D. Enders danke ich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit und zahlreiche hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H.-J. Gais danke ich für die Übernahme des Korreferats.



---

## **EINLEITUNG** **1**

- 1.1 2,2-Dimethyl-1,3-dioxan-5-on-SAMP-hydrazon – Ein chirales  
Dihydroxyacetonphosphat Äquivalent in der Asymmetrischen Synthese..... 1
- 1.2 Asymmetrische Synthese von 2-Methyl substituierten 1,3-Diolen..... 6
- 1.3 Asymmetrische Synthese von doppelt allylischen Alkoholen..... 12
- 1.4 Neplanocin A - Ein carbocyclisches Nucleosid..... 16
  - Asymmetrische Synthese von (-)-Neplanocin A nach Trost *et al.* .... 17
  - Asymmetrische Synthese von (+)-Neplanocin A nach Chu *et al.* ..... 18
- 1.5 Aufgabenstellung ..... 20

## **HAUPTTEIL** **21**

- 2.1 Asymmetrische Synthese von 2-Methyl substituierten 1,3-Diolen ..... 21
  - Darstellung der Edukte..... 21
  - Asymmetrische Synthese von pseudo  $C_2$ -symmetrischen 2-Methyl-1,3-diolen..... 22
  - Asymmetrische Synthese von bisalkylierten 2-Methyl-1,3-*anti*-diolen..... 30
  - Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese von trisalkylierten 2-Methyl-  
1,3-diolen ..... 41
  - Synthese von monoalkylierten 2-Methyl-1,3-diolen ..... 43
  - Asymmetrische Synthese von bisalkylierten 2-Methyl-1,3-*syn*-diolen..... 54
- 2.2 Asymmetrische Synthese mono-geschützter, doppelt allylischer Alkohole..... 59
  - Hydrierung mono-TBS-geschützter, doppelt allylischer Alkohole ..... 61
- 2.3 Untersuchungen zur asymmetrischen Synthese von Neplanocin A Analoga..... 63

## **ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK** **69**

- 3.1 Asymmetrische Synthese von 2-Methyl substituierten 1,3-Diolen ..... 69
  - Asymmetrische Synthese von pseudo  $C_2$ -symmetrischen 2-Methyl-1,3-diolen..... 69
  - Asymmetrische Synthese von bisalkylierten 2-Methyl-1,3-*anti*-diolen..... 71

Asymmetrische Synthese von monoalkylierten 2-Methyl-1,3-diolen.....	72
Synthese von bisalkylierten 2-Methyl-1,3- <i>syn</i> -diolen .....	74
Untersuchungen zur Synthese von trisalkylierten 2-Methyl-1,3-diolen .....	75
3.2 Asymmetrische Synthese mono-geschützter, doppelt allylischer Alkohole .....	76
3.3 Untersuchungen zur Synthese von Neplanocin A Analoga .....	78
3.4 Ausblick – Diastereoselektive Hydrierung bisalkylierter, unsymmetrischer Olefine .	80
3.5 Ausblick – Asymmetrische Synthese von 1,3- <i>syn</i> -Diolen.....	81
3.6 Ausblick – Asymmetrische Synthese von Neplanocin A Analoga .....	82
<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>85</b>
4.1 Analytik.....	86
4.2 Allgemeine Arbeitstechniken .....	88
4.3 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	91
4.4 Einzelbeschreibung der Versuche und Analytische Daten.....	95
<b>ABKÜRZUNGEN</b>	<b>227</b>
<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>229</b>