

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beschreibt die Entwicklung von katalytischen Semihydrierungen interner Alkine zur stereoselektiven Darstellung von *Z*- bzw. *E*-Alkenen, sowie der Entwicklung einer stereoselektiven Semihydrierung von 1,3-Dienen zur Darstellung von 1,3-Dienen.

Kapitel 3 dieser Arbeit stellt die Entwicklung einer kupfer(I)katalysierten stereoselektiven Alkinsemihydrierung zur Darstellung von *Z*-Alkenen vor. Dabei wird ein Katalysator bestehend aus einem alkoxy-substituierten NHC-Liganden und einem Kupfer(I)-Vorläufer *in situ* gebildet. Eine so aufgebaute Cu–O-Bindung ist imstande, Diwasserstoff (H₂) heterolytisch in ein Proton- und ein Hydridäquivalent zu spalten. Beide Wasserstoffatome werden auf interne Alkine übertragen, sodass *Z*-Alkene in hohen Ausbeuten (bis zu 95%) mit exzellenter Stereoselektivität (*Z/E* >95:5) erhalten werden.

In Kapitel 4.1 wird die Weiterentwicklung dieses Katalysators vorgestellt: Durch die Verwendung eines luftstabilen und präaktivierten Kupfer(I)-Komplexes kann die Alkinsemihydrierung einfacher und praktikabler gestaltet werden. Auch mit diesem Katalysator werden hohe Ausbeuten (bis zu 99%) und exzellente Stereoselektivität (*Z/E* >95:5) bei der Bildung der entsprechenden *Z*-Alkene erzielt.

Kapitel 4.5 stellt eine Vereinigung beider vorgestellten Katalysatoren aus Kapitel 3 und 4.1 vor: Ein kationischer alkoxy-substituierter Kupfer(I)-bis-NHC-Komplex konnte so synthetisiert und in der *Z*-selektiven Alkinsemihydrierung und einer konjugierten Reduktion von Enonen mit H₂ erfolgreich eingesetzt werden.

Kapitel 4.6 stellt eine stereoselektive Semihydrierung von 1,3-Dienen mit [IPrCuOH] vor. Dabei wird eine unerwartete Stereoselektivität beobachtet. Kontrollexperimente identifizierten 1,3-Enine als Reaktionsintermediate. Es wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem die jeweilige Stereoselektivität auf einer Isomerisierung eines Allylkupfer(I)-intermediats beruht.

Das letzte Kapitel (4.7) stellt die Entwicklung einer *E*-selektiven Alkinsemihydrierung durch Nickel(II)/Phosphin-Komplexe vor. Somit können *E*-Alkene in hohen Ausbeuten (bis zu 89%) mit exzellenter Stereoselektivität (*E/Z* bis zu 99:1) erhalten werden. Das Protokoll wird in der Synthese des Naturstoffs *Resveratrol* angewendet. Kontrollexperimente geben erste Hinweise auf den auftretenden Mechanismus.

Abstract

This thesis deals with the development of catalytic alkyne semihydrogenations to stereoselectively obtain *Z*- or *E*-alkenes, as well as the development of a stereoselective semihydrogenation of 1,3-diynes to obtain 1,3-dienes.

Chapter 3 of this thesis presents a copper(I)-catalyzed *Z*-selective alkyne semihydrogenation. Here, a catalyst comprising of a copper(I) precursor and a alkoxy-substituted NHC-ligand is formed *in situ*. The so generated intramolecular Cu–O-bond enables a heterolytic H₂-splitting. Both hydrogen atoms are transferred to alkynes to give rise to *Z*-alkenes in high yield (up to 95%) with excellent stereoselectivity (*Z/E* >95:5).

In Chapter 4.1 the further development of this catalyst is presented: An air-stable and preactivated copper(I) hydroxide complex is utilized. The *Z*-alkenes are obtained from internal alkynes in high yields (up to 99%) and with excellent stereoselectivity (*Z/E* >95:5).

A combination of the two mentioned catalysts concepts is presented in Chapter 4.5: A cationic hydroxysubstituted copper(I)/bis-NHC-complex is synthesized and successfully applied in a *Z*-selective alkyne semihydrogenation as well as a H₂-mediated conjugate reduction of α,β -unsaturated ketones.

Chapter 4.6 details the development of a stereoselective semihydrogenation of 1,3-diynes to afford 1,3-dienes. An unexpected stereoselectivity is observed. Control experiments identify 1,3-enynes as reaction intermediates. A mechanism is suggested in which the selectivity originates from a putative isomerization of an intermediately formed allylcopper(I) complex.

In the final chapter the development of an *E*-selective alkyne semihydrogenation based on a nickel(II)/phosphine catalyst is being presented. Using this protocol *E*-alkenes are obtained from internal alkynes in high yields (up to 89%) and with excellent stereoselectivity (*E/Z* up to 99:1). The applicability of this method is demonstrated in the synthesis of the natural product *resveratrol*. Control experiments give preliminary evidence towards a reaction mechanism.