

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung und Anwendung einer verlässlichen und effizienten Methodik zur enantioselektiven Cobalt-katalysierten 1,2-Hydrovinylierung von Vinylarenen unter Verwendung chiraler, Taddol-basierter Phosphin-Phosphit-Liganden beschrieben. Die Evaluation des Substratspektrums ergab eine breite Toleranz für funktionelle Gruppen, darunter Halogenide, Ester, Säuren, ungeschützte Amine und Alkohole. Des Weiteren konnten sterisch anspruchsvollere Arylalkene, heterocyclische Strukturen und Vinylmetallocene erfolgreich transformiert werden. Mit (-)- α -Cedren konnte ein Naturstoff basierend auf einer literaturbekannten racemischen, hierbei modifizierten und optimierten Synthese stereoselektiv hergestellt werden. Anstelle der enantioselektiven Hydrovinylierung, welche in diesem Fall keinen zufriedenstellenden Enantiomerenüberschuss induzieren konnte, wurde dies unter Anwendung der bereits etablierten Methodik der asymmetrischen allylischen Substitution erzielt. Darüber hinaus wurde die Hydrovinylierung erfolgreich als chirogener Schlüsselschritt in einer stereoselektiven, neu entwickelten Totalsynthese des marinen Naturstoffs (+)-Erogorgiaen etabliert. In einem zusätzlichen Projekt wurde die stereoselektive Synthese eines Ferrocenophans *via* Hydrovinylierung realisiert, welches Aufschlüsse über die thermochromen Eigenschaften von Ferrocen-Derivaten geben konnte.

Abstract

This work describes the development and application of a highly reliable and efficient protocol for the enantioselective Cobalt-catalyzed 1,2-hydrovinylation of vinylarenes applying chiral taddol-based phosphine-phosphite ligands. Evaluation of the substrate scope resulted in a broad functional group tolerance including halogenes, ester, acids, unprotected amines and alcohols. Furthermore, sterically-hindered arylalkenes, heterocyclic structures and vinyl metallocenes could be successfully transformed. With (-)- α -Cedrene, a natural product could be established in a stereoselective, modified and optimized sequence based on a literature-known racemic synthesis. Instead of the hydrovinylation reaction, which was not able to induce satisfying enantiomeric excesses in this case, an already well-established protocol for the asymmetric allylic substitution could be successfully applied. Furthermore, the asymmetric hydrovinylation could be efficiently implemented as a chirogenic key step in the total synthesis of the marine natural product (+)-Erogorgiaene. In an additional project, a ferrocenophane was synthesized stereoselectively *via* hydrovinylation to examine its thermochromic behavior in comparison to ferrocene.

