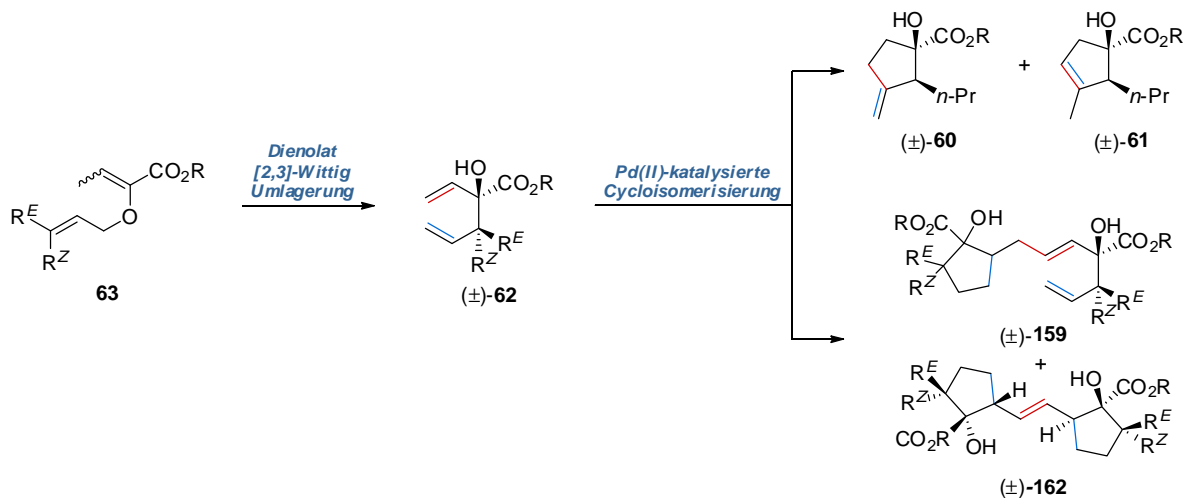
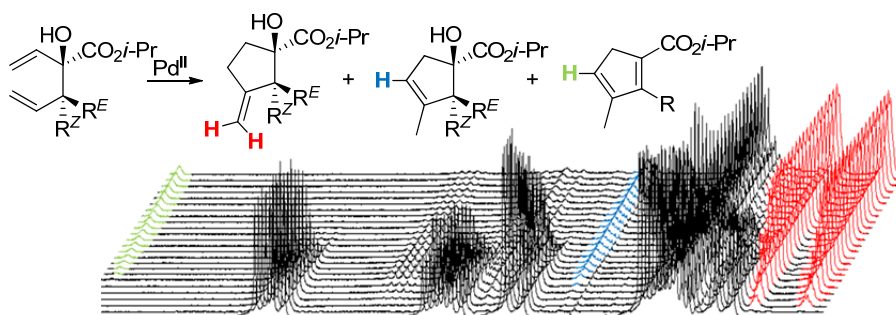


Palladium(II)-katalysierte Cycloisomerisierung von hochsubstituierten 1,5-Hexadienen



Die vorliegende Dissertation präsentiert experimentelle und computerchemische Studien zur Palladium(II)-katalysierten Cycloisomerisierung von 3-alkoxycarbonyl-3-hydroxy-substituierten 1,5-Hexadienen **62**. Diese können unter Verwendung des kommerziell erhältlichen Präkatalysators  $[Pd(MeCN)_4](BF_4)_2$  und milden Reaktionsbedingungen in die monomeren- (**60**, **61**) und dimeren- (**159**, **162**) Cycloisomerisierungsprodukte überführt werden. Experimentelle Studien mittels zeitaufgelöster  $^1H$ -NMR-Spektroskopie weisen auf eine Konkurrenz zwischen mehreren Reaktionspfaden hin. Die Experimente zeigen eine kinetische Präferenz zugunsten der synthetisch wertvollen Methylen-cyclopentane **60**. Durch sorgfältige Optimierung von Substrat und Reaktionsbedingungen gelang die diastereoselektive Synthese eines hochfunktionalisierten Methylen-cyclopentanfragments – einem zentralen Schlüsselbaustein für die Totalsynthese von Guaian Sesquiterpenen.



Unterstützt durch Röntgenkristallstrukturanalysen und  $^1H$  NMR-Spektroskopie wurden zwei konkurrierende, zielführende Katalysezyklen postuliert. Mechanistisch gesehen stellt die Regioselektivität der einleitenden Hydropalladierung den Verzweigungspunkt zwischen dem intakten, Monomer-bildenden Cyclus sowie dem unterbrochenen und umgeleiteten, Dimer-bildenden Katalysezyclus durch eine Hydropalladierungs/ Carbopalladierungs/ $\beta$ -Hydrid Eliminierungs-Sequenz (HCHe) dar. Die Ergebnisse der computerchemischen Rechnungen zur Modellierung des Reaktionsprofils unterstützen die mechanistische Hypothese und weisen auf die zentrale Bedeutung von thermodynamisch stabilen Pd(II)-Hydroxo-Chelat-Komplexen für die experimentell beobachtete Dimerbildung hin.

**Schlagwörter:** Cycloisomerisierung, Palladium, Katalyse, Reaktionsmechanismen, DFT-Studien, Diene, Cyclopentane