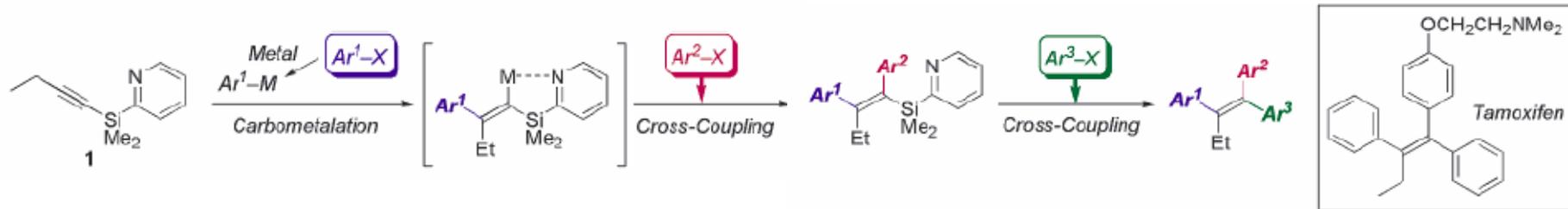


Synthese hochsubstituierter Doppelbindungen

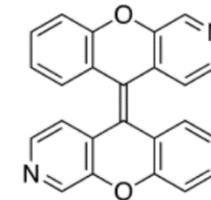
Die gängigen **Carbonyl-Olefinierungen (Tebbe, Wittig, HWE, etc...)** zeigen bei hochsubstituierten Doppelbindungen oft nur unvollständigen Umsatz. Deshalb benötigt man weitere Synthesemethoden für sterisch gehinderte Doppelbindungen. Eine besondere Herausforderung kann die E- bzw. Z-selektive Installation von bis zu vier Substituenten sein.

Tetrasubstituierte Olefine mit vier unterschiedlichen Substituenten (E oder Z-Isomer) Itami (JACS 2003, 14670)



Tetrasubstituierte symmetrische Olefine durch Homokupplung (E,Z-Gemisch)

McMurry Reaktion und andere reduktive Methoden mit stöchiometrischer Menge Metall



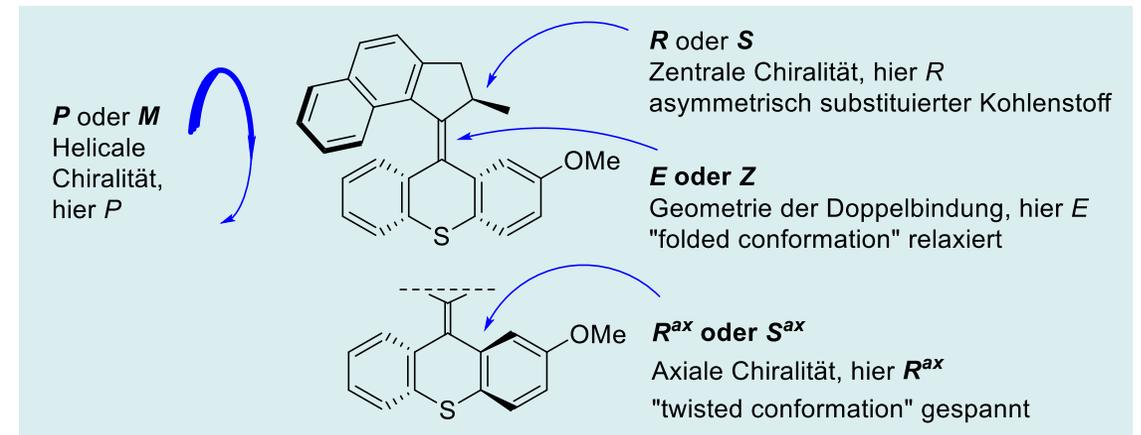
Naturstoff Xylopyridin A

Tetrasubstituierte Olefine mit vier unterschiedlichen Substituenten (E,Z-Gemisch)

[3+2]-Cycloaddition Diazonium und Thioke-ton

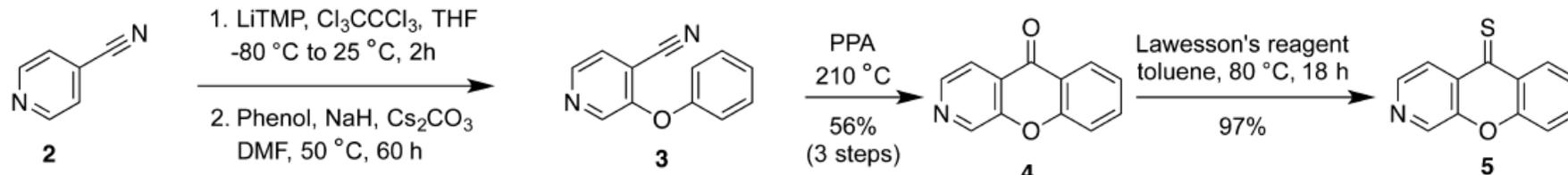
Barton-Kellogg-Olefinierung für die Synthese von **Feringa-Rotoren**

(photo-responsive overcrowded alkenes)



Xylopyridine A (1)

Die E/Z-Isomerisierung des Naturstoffs hat nur eine geringe Aktivierungsbarriere (Koaleszenz $^1\text{H-NMR}$ 500 MHz, Fig. 2 bei ca. 50°C).



Es wird nur das Gleichgewicht zwischen den beiden E/Z *folded*-Isomeren beobachtet. Die *twisted*-Konformere spielen dabei keine Rolle, da sie zu energiereich sind.

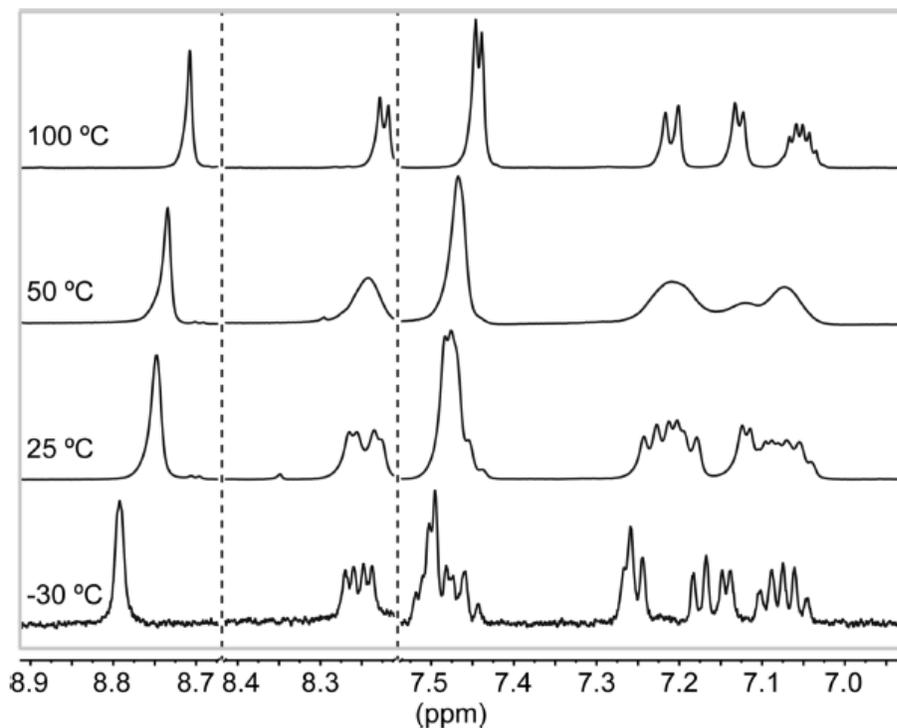


Figure 2. Dynamic NMR showing the temperature-dependent exchange process between isomers Z-1 and E-1. Variable-temperature NMR experiments conducted in DMF-d_7 .

