

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta
Katedra organické a jaderné chemie



**Reakce alkenů vyvolané hydridy a alkyly
přechodných kovů**

Mgr. David Nečas

Dizertační práce

Praha 2009

O tvorbě

Má dila, toť synové moji a dcery mé.

Lépe zplodit tři syny silné, než čtyřicet synů slabých.

Neplet' si tvořivost s plodností.

*Tvořivost - to je schopnost zanechat silné potomstvo,
kdežto plodnost je pouze schopnost zanechat početné potomstvo,
které může dlouho žít, ale stejně tak může i rychle zahynout.*

Člověk vládnoucí tvořivou silou bývá obvykle i plodný.

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně pod vedením školitele prof. RNDr. Martina Kotory, CSc. a řádně citoval všechny použité prameny. Dále prohlašuji, že jsem tuto práci ani její podstatnou část nepředložil k získání stejného nebo jiného akademického titulu.

V Praze, 9.10.2009

.....

Obsah

1. Úvod.....	5
2. Cíl práce.....	6
3. Přehled současného stavu problematiky.....	7
3.1. Štěpení jednoduchých C-C vazeb.....	7
3.1.1. Stechiometrické reakce.....	7
3.1.1.1. Inerce přechodného kovu do C-C vazby.....	7
3.1.1.2. β -Alkyl eliminace.....	14
3.1.1.3. Různé stechiometrické reakce.....	16
3.1.2. Katalytické reakce.....	18
3.1.3. Pohled do budoucna.....	23
3.2. Cykloisomerace α,ω -dienů.....	24
4. Metodika práce, výsledky a diskuse.....	28
4.1. Štěpení C-C vazby v allylmalonátech.....	28
4.2. Cyklizace α,ω -dienů.....	33
4.3. Štěpení cyklické C-C vazby.....	38
5. Experimentální část.....	43
5.1. Obecné metody.....	43
5.2. Deallylace.....	43
5.3. Cyklizace.....	51
5.4. Štěpení cyklické C-C vazby.....	60
6. Závěr.....	66
7. Přehled publikací.....	67
8. Seznam použitých zkratk a symbolů.....	68
9. Poděkování.....	69
10. Literatura.....	70

1. Úvod

Pomocí katalytických systémů na bázi přechodných kovů je dnes možné aktivovat širokou škálu různých funkčních skupin. Pozornost je dnes věnována zejména hledání jednodušších, levnějších a netoxických katalytických systémů fungujících za mírnějších reakčních podmínek.

Jednou z nejzajímavějších a zároveň pravděpodobně nejsložitější výzvy pro organokovovou chemiku dneška představuje selektivní aktivace jednoduché C-C vazby jako nejméně reaktivní „funkční“ skupiny.

I tato dizertační práce má nastínit některé nové možnosti, které by měly být malým příspěvkem do stále se rozšiřujícího spektra podobných reakcí.

2. Cíl práce

Tato dizertační práce je součástí širšího projektu, který má za úkol vyvíjet nové reakce a metody pro organickou syntézu. Základem mé dizertační práce je hledání nových, snadno použitelných a zároveň levnějších katalytických systémů (např. na bázi sloučenin Fe nebo Ni) s ohledem na jejich možné využití jako alternativ k již známým systémům založených na drahých přechodných kovech (např. Pd) či s ohledem na možné využití v reakcích nových, dosud nepopsaných. Pozornost je zaměřena zejména na možnosti katalytických systémů založených na komplexech niklu a jejich možná aplikace v organické syntéze.

3. Přehled současného stavu problematiky

3.1. Štěpení jednoduchých C–C vazeb.

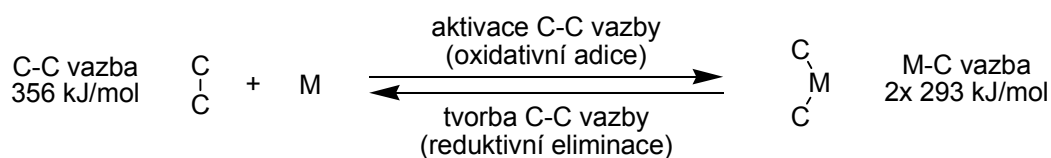
Na první pohled je organická syntéza charakteristická tvorbou nových C–C vazeb a tvorbou složitých molekul z jednoduchých. Avšak nejen vznik, ale i štěpení C–C vazeb představuje možný přístup k přípravě některých látek. Navíc, i přes to, že si to často neuvědomujeme, je štěpení C–C vazeb nedílnou součástí našich životů, ať už v podobě biochemických procesů (např. odbourávání mastných kyselin) nebo v petrolejářském průmyslu při rafinaci ropy. Zvláštní pozornost pak zasluhuje v podstatě nejméně reaktivní funkční skupina, a to jednoduchá C–C vazba a její aktivace pomocí komplexů přechodných kovů. V tomto krátkém přehledu se zaměřím na některé zajímavé reakce, při nichž zřetelně dochází ke štěpení jednoduché C–C vazby zprostředkované komplexy přechodných kovů za homogenních reakčních podmínek. Reakce probíhající za heterogenních podmínek stejně jako štěpení dvojných C=C vazeb, jako je metathese alkenů, nebudou diskutovány.

3.1.1. Stechiometrické reakce.

3.1.1.1. Inserce přechodného kovu do C–C vazby.

Přímou metodu štěpení C–C vazby představuje oxidativní adice C–C vazby na přechodný kov, či jinými slovy, inserce přechodného kovu do C–C vazby (schéma 3.1.1).

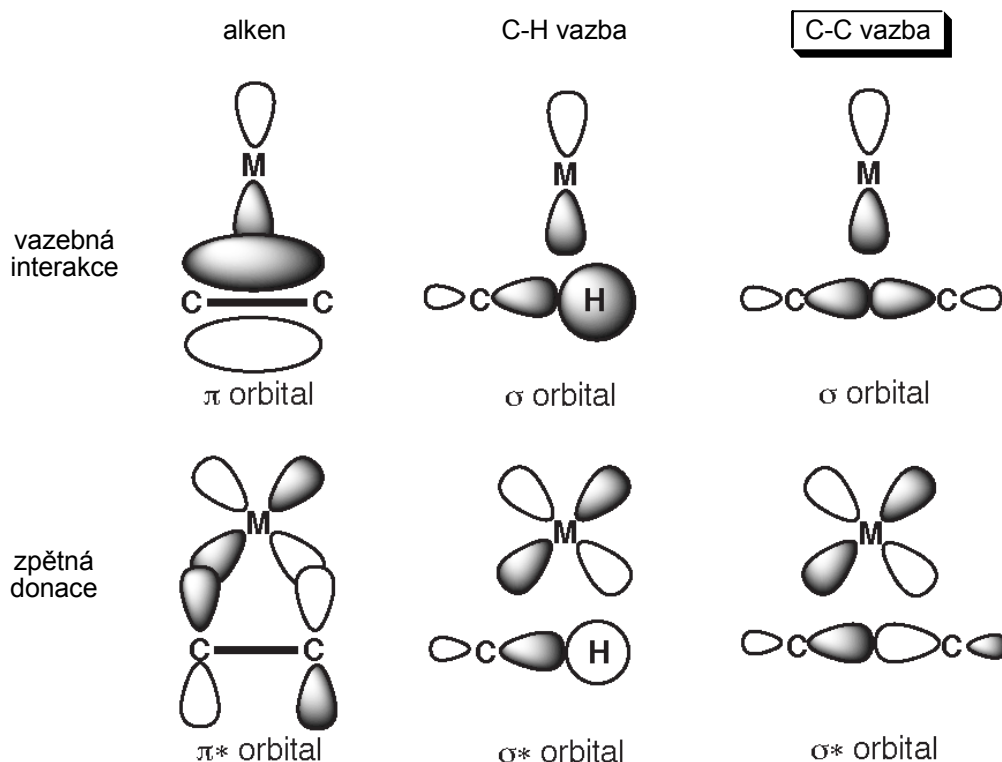
Schéma 3.1.1



Tento proces je výrazně znesnadněn inertností jednoduché C–C vazby. Nízká reaktivita této vazby je zapříčiněna jak její termodynamickou stabilitou (disociační energie kolem 356 kJ/mol) tak kinetickou inertností (prostorové uspořádání σ -orbitalu). Z termodynamického hlediska vzniká oxidativní adicí C–C vazby na přechodný kov méně stabilní M–C vazba (kolem 293 kJ/mol),

hnací silou tohoto procesu tedy nemůže být vznik stabilnější vazby, ale rozdíl v energiích vazeb musí být kompenzován vyšší stabilitou vznikající molekuly jako celku (např. snížení sterického pnutí). Z kinetického pohledu je další překážkou při aktivaci této vazby prostorové uspořádání σ -orbitalu. Porovnání interakcí orbitalů kovu s nepolarizovanou vazbou (jednoduchá C–C vazba), dvojnou C=C vazbou a C–H vazbou je znázorněno ve schématu 3.1.2. π -Orbital dvojně vazby je orientován bočně a umožňuje tak interakci s orbitalem kovu. σ -Orbital vazby vodíku a uhlíku se nachází kolem osy spojující oba atomy, nicméně 1s orbital vodíku je sférický a vodík nenes žádný jiný substituent než vázaný atom uhlíku, není tedy stericky bráněn a tak je zde otevřena cesta pro čelní přístup atomu kovu. V kontrastu pak je σ -orbital jednoduché C–C vazby se svým striktním rozložením kolem vazebné osy a sterickým bráněním substituenty uhlíkových atomů na obou koncích. Tyto faktory dělají aktivaci jednoduché C–C vazby daleko obtížnější než aktivaci dvojně C=C vazby a nebo C–H vazby.

Schéma 3.1.2

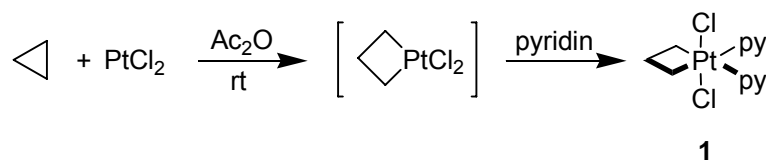


Snižování sterického pnutí - štěpení tříčlenných cyklů.

Použití cyklopropanu jako substrátu pro aktivaci C–C vazby je výhodné jak z hlediska kinetického tak i termodynamického. Proces tvorby aduktu je

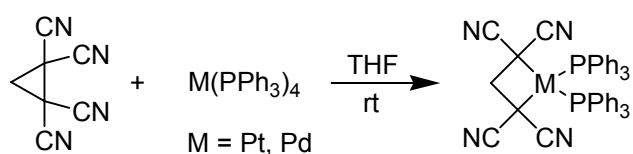
termodynamicky řízen snížením sterickeho pnutí tříčlenného cyklu. Navíc, orbitály spojující uhlíkové atomy jsou díky pnutí zahnuté (prostorově podobné π -orbitalům) a tedy kineticky lépe přístupné. V roce 1955 Tipper poprvé popsal inserci přechodného kovu do C–C vazby, kdy reakcí PtCl_2 s cyklopropanem získal platinacyklobutan **1** (schéma 3.1.3).¹ Struktura vzniklého komplexu byla později potvrzena^{2,3} a předpokládá se, že PtCl_2 funguje jako elektrofil,⁴ cyklopropany nesoucí elektron-donorní substituenty proto reagují rychleji.

Schéma 3.1.3



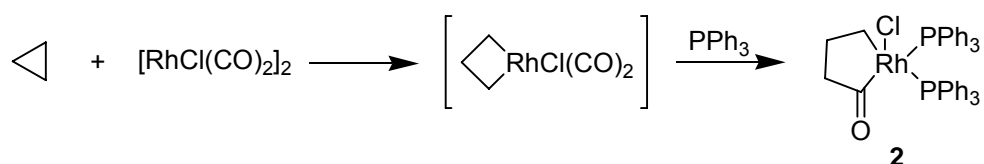
Na druhou stranu u sloučenin nulamocné platiny či palladia dochází k inserci do jednoduché C–C vazby mezi dvěma terciálními uhlíkovými atomy 1,1,2,2-tetrakyanocyklopropanu (schéma 3.1.4).^{5,6} Zajímavé také je, že tyto komplexy nulamocných kovů raději atakují vazbu mezi atomy uhlíku s větším kladným parciálním nábojem než daleko lépe stericcky přístupné vazby s nesubstituovaným uhlíkem.

Schéma 3.1.4



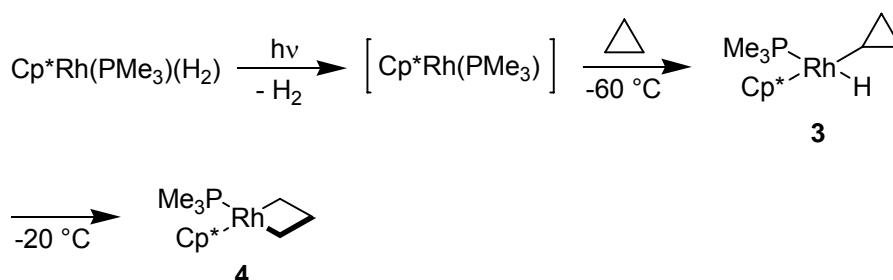
Při reakci cyklopropanu s $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ vzniká 1-rhodacyklopentan-2-on **2** (schéma 3.1.5).^{7,8,9} Oxidativní adice na rhodium je následována insercí CO ligandu.

Schéma 3.1.5



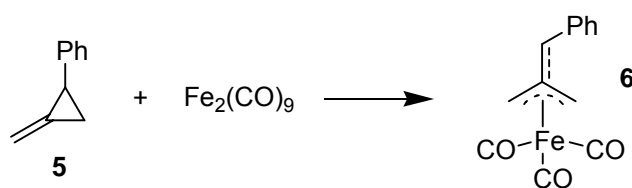
Bergman a spol. prezentoval zajímavou studii oxidativní adice cyklopropanu na koordinačně nenasyčený komplex rhodia (schéma 3.1.6).¹⁰ Při -60 °C nedochází ke štěpení C–C vazby ale k inserci do vazby uhlík-vodík, při zvýšení teploty na -20 °C dojde poté k přesmyku komplexu **3** na rhodacyklobutan **4**. Produkt inserce do C–H vazby je tedy kineticky preferovaný zatímco produkt inserce do C–C vazby je preferován termodynamicky. Což jasně poukazuje na rozdíl v přístupnosti těchto vazeb jak je uvedeno výše.

Schéma 3.1.6



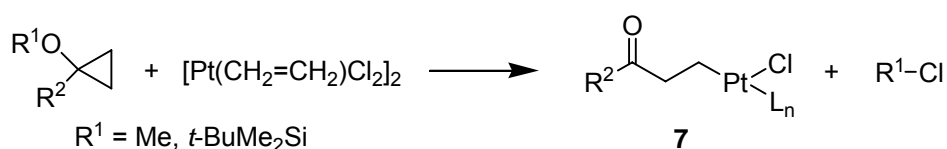
Další práce dokumentující štěpení C–C vazby v cyklopropanu se zabývají jeho reaktivnějšími analogy, kde přítomnost substituentů zapříčiňuje ještě větší sterické pnutí. Například methylenicyklopropan **5** reakcí s $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ poskytuje komplex trimethylenmethanu **6** (schéma 3.1.7).¹¹

Schéma 3.1.7



Štěpení C–C vazby v methoxy- nebo siloxycyklopropanu je zprostředkováno komplexem $[\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)\text{Cl}_2]_2$, je doprovázeno štěpením vazby $\text{R}^1\text{–O}$ a poskytuje keton **7** (schéma 3.1.8).^{12,13}

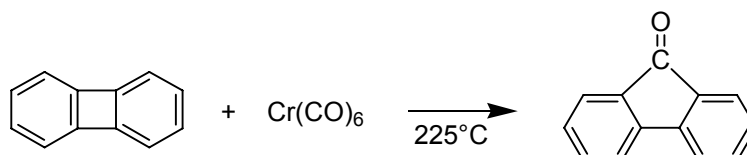
Schéma 3.1.8



Snižování sterického pnutí - štěpení čtyřčlenných cyklů.

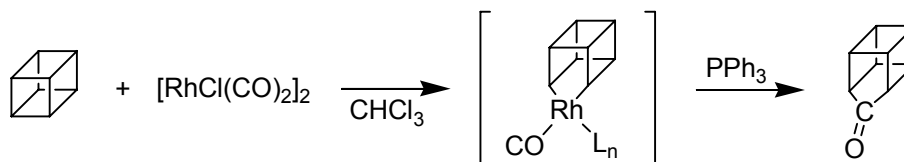
Typickým příkladem oxidativní adice čtyřčlenného kruhu na komplex přechodného kovu je transformace bifenylenů na 9-fluorenony pomocí $\text{Cr}(\text{CO})_6$ (schéma 3.1.9).¹⁴ Produkt je výsledkem inserce chromu do jedné z C–C vazeb spojující aromatická jádra, následované karbonylací a redukční eliminací.

Schéma 3.1.9



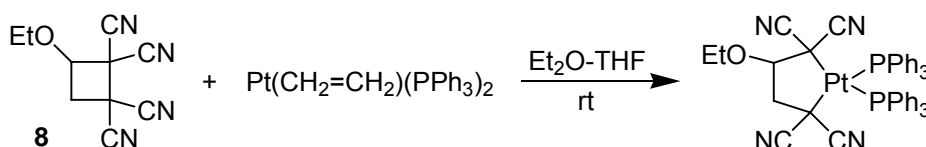
Dalším příkladem oxidativní adice čtyřčlenného kruhu může být transformace kubanu, který se skládá pouze z sp^3 uhlíků (schéma 3.1.10).¹⁵ Po adici jedné z C–C vazeb na rhodium dochází za přítomnosti PPh_3 k inserci CO ligandu a vzniká polycyklický keton.

Schéma 3.1.10



Analogicky ke zmiňovanému případu 1,1,2,2-tetrakyanocyklopropanu, i u 1,1,2,2-tetrakyanocyklobutanu **8** může být stericky bráněná vazba mezi atomy uhlíku s nízkou elektronovou hustotou štěpena pomocí sloučenin nulamocné platiny (schéma 3.1.11).¹⁶

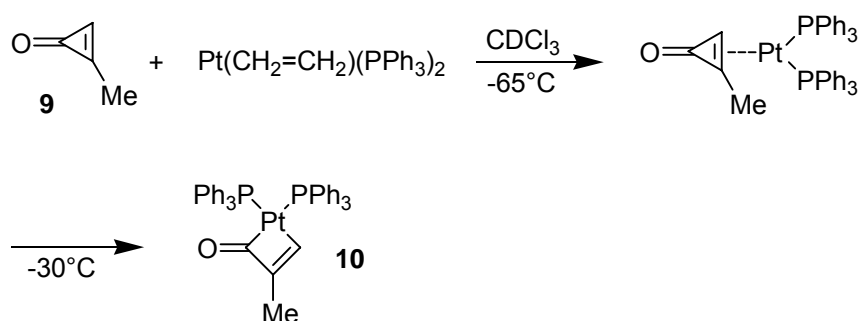
Schéma 3.1.11



Využití karbonylové skupiny.

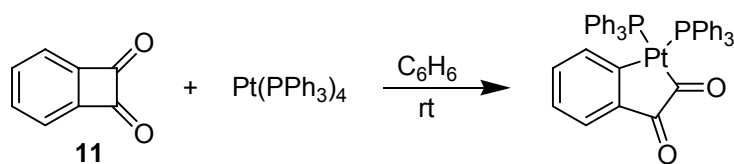
Jednoduchá C–C vazba mezi α -uhlíkem a uhlíkem karbonylové skupiny je o něco slabší než jiné C–C vazby. Navíc, z kinetického hlediska, karbonylová skupina ulehčuje inserci přechodného kovu do této vazby. V roce 1965 byl popsán případ přenosu karbonylové skupiny z rozpouštědla (cyklohexanon) na komplex rhodia.¹⁷ Více názorný je příklad regioselektivní inserce komplexu nulamocné platiny do C–C vazby nenasyceného cyklopropenonu **9** poskytující platinacyklobutenon **10** (schéma 3.1.12).^{18,19}

Schéma 3.1.12



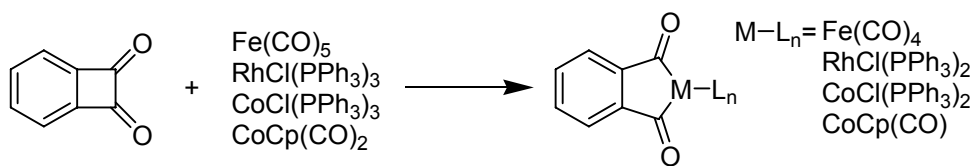
Jako substráty pro štěpení C–C vazby mohou sloužit také diketony. Benzil poskytuje komplex $(\text{PhCO})_2\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ reakcí s $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$.²⁰ Při reakci benzocyklobutan-1,2-dionu **11** s $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ dochází k nesymetrickému štěpení čtyřčlenného kruhu (schéma 3.1.13).²¹ Podobně reagují i cyklobutendiony.²²

Schéma 3.1.13



V případě sloučenin rhodia, kobaltu a železa dochází naopak k tvorbě symetrických komplexů a štěpení C–C vazby mezi dvěma karbonylovými skupinami (schéma 3.1.14).^{23,24}

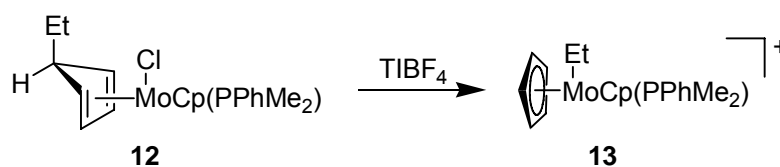
Schéma 3.1.14



Využití aromatizace.

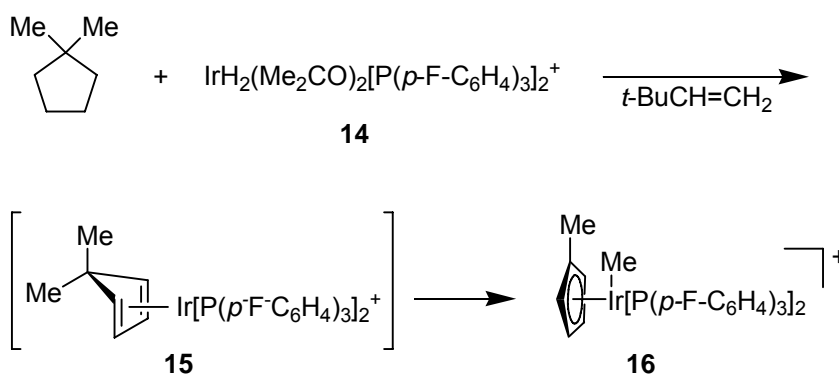
Ke štěpení C–C vazeb může být jako hnací síly využito také procesu aromatizace. Reakcí hexamethyl Dewarova benzenu s RhCl_3 nebo IrCl_3 se získávají pentamethylcyklopentadienové komplexy.²⁵ Při přesmyku η^4 -(endoethylcyklopentadienyl)molybdenového komplexu **12** na η^5 -(cyklopentadienyl)(ethyl) molybdenový komplex **13** dochází ke štěpení vazby Cp–Et (schéma 3.1.15).²⁶

Schéma 3.1.15



Další variace této reakce byly publikovány pro komplexy železa,²⁷ manganu²⁸ a rhenia.²⁹ I molekula nasyceného cyklického uhlovodíku může být považována za pro-aromatický systém. Reakce 1,1-dimethylcyklopentanu s kationickým komplexem iridia **14** v přítomnosti olefinu poskytuje dehydrogenovaný komplex **15**, který následně, přes štěpení vazby Cp–Me, přechází na komplex **16** (schéma 3.1.16).³⁰

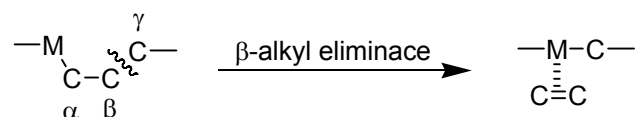
Schéma 3.1.16



3.1.1.2. β -Alkyl eliminace.

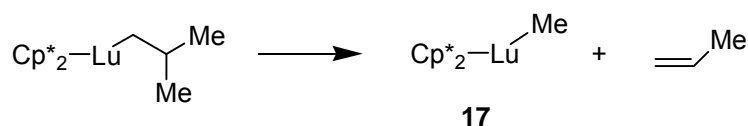
Jak bylo popsáno v předchozí kapitole, oxidativní adice představuje přímou metodu pro štěpení C–C vazeb. Alternativní metoda využívá σ alkyl-kovových komplexů, kde může být C–C vazba mezi β a γ -uhlíkem štěpena přes β -eliminaci uhlíku (schéma 3.1.17). Příklady tohoto štěpení jsou relativně vzácné.

Schéma 3.1.17



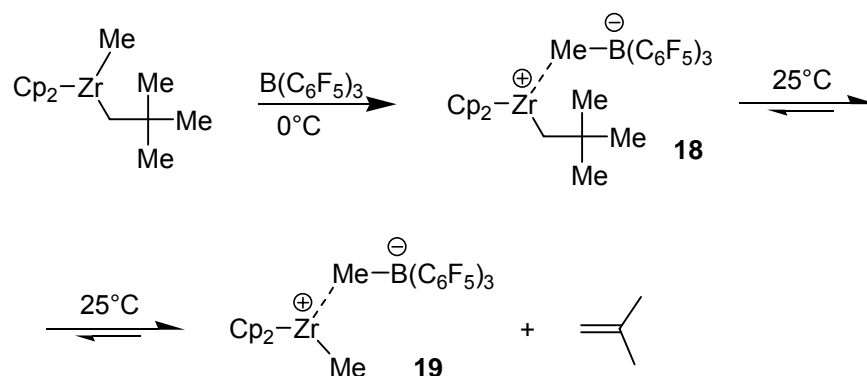
Jako první, Watson a spol. publikovala příklad takového štěpení pro koordinačně nenasycený komplex lutecia.³¹ Při tepelném rozkladu tohoto komplexu vzniká methyl-lutetový komplex **17** a propen, jde o reversní proces k inserci olefinu (schéma 3.1.18). Tato studie představuje β -eliminaci uhlíku jako energeticky možný proces a poskytuje model pro přeměny, ke kterým dochází při oligomeraci propenu.

Schéma 3.1.18



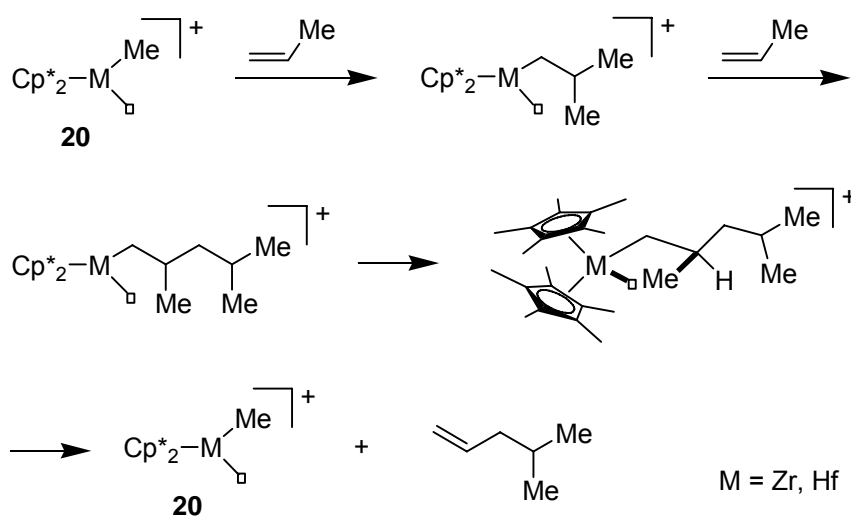
Při zahřívání roztoku kationického (neopentyl)zirkonocen komplexu **18** na 25°C dochází k reversibilní β -methyl eliminaci a vzniku (methyl)zirkonocen komplexu **19** a isobutenu (schéma 3.1.19).³²

Schéma 3.1.19



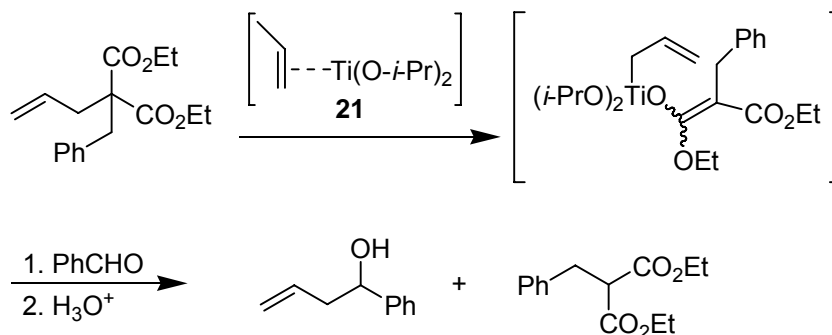
Eliminace β -uhlíku je nyní považována za důležitý krok při Ziegler-Nattových polymeracích propenu. Teuben a spol. identifikoval β -methyl eliminaci jako terminační krok při oligomeraci propenu katalyzované kationickým d^0 komplexem **20** ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) (schéma 3.1.20).³³ Methylová skupina je v průběhu terminace přenášena z rostoucího řetězce na atom kovu, a regeneruje tak komplex **20**. β -Methyl eliminace byla pozorována také při oligomeracích propenu pomocí systému $\text{Cp}^*_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$).^{34,35}

Schéma 3.1.20



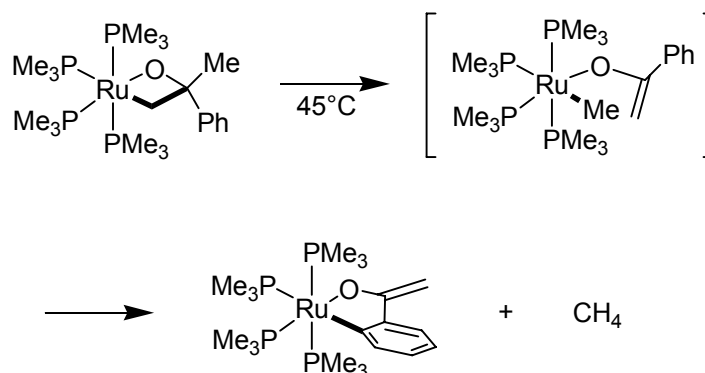
K výměně ligandu a následné β -eliminaci dochází také při reakci komplexu titanu **21** s allylmalonáty (schéma 3.1.21).³⁶ Díky tomu může být allylová skupina využita jako chránící skupina pro kyselý vodík při malonesterové syntéze.

Schéma 3.1.21



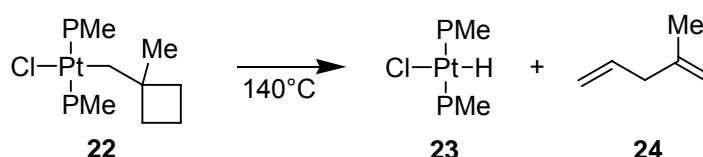
Příkladem β -eliminace pro pozdní přechodné kovy je migrace u β -methyl čtyřčlenných ruthenacyklů (schéma 3.1.22), kde je hnací silou vznik π -allylových a π -oxoallylových komplexů.³⁷ Zahříváním roztoku oxaruthenacyklu na 45 °C vzniká cyklický enolátový komplex a methan. Meziproduktem je π -oxoallylový komplex, který vzniká β -methyl eliminací.

Schéma 3.1.22



Nepochybným důkazem β -eliminace pro štěpení cyklické C–C vazby je reakce komplexu platiny **22**, který při tepelném rozkladu poskytuje 2-methyl-1,4-pentadien **24** a hydridový komplex platiny **23** (schéma 3.1.23).³⁸

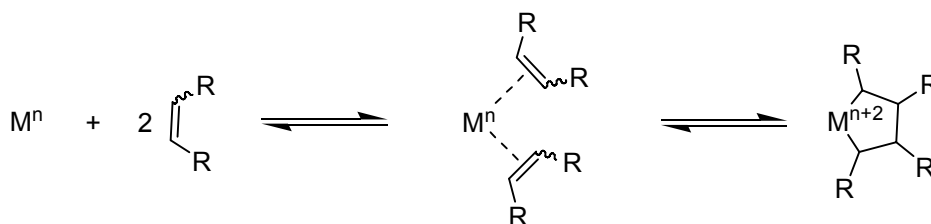
Schéma 3.1.23



3.1.1.3. Různé stechiometrické reakce.

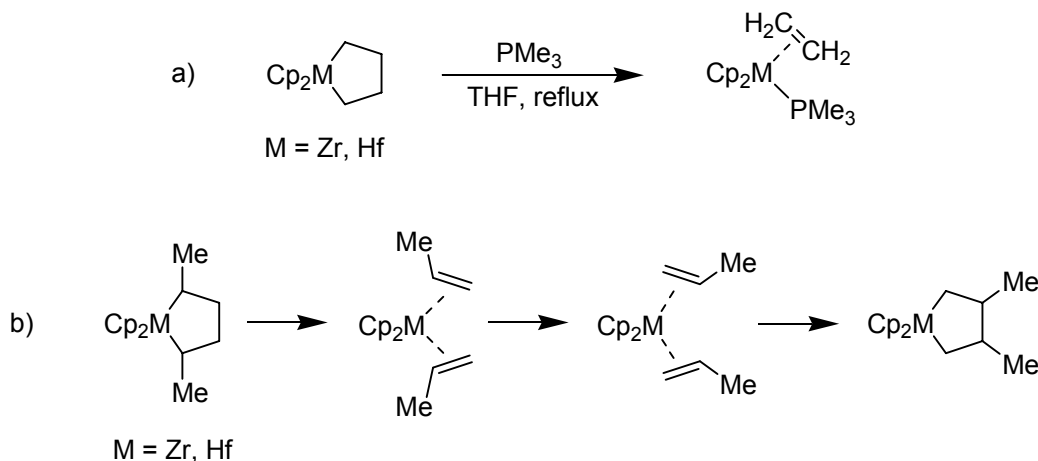
Na metalacykly vytvořené z nízkovalečních přechodných kovů a alkenů lze nahlížet dvěma různými způsoby (schéma 3.1.24), a to buď tak, že atom kovu a atomy uhlíku jsou spojeny σ -vazbami tvořící tak metalacyklus, nebo jako na koordinační sloučeniny, kde jsou dvojně vazby koordinovány k centrálnímu atomu kovu. Vzhledem ke spektrálním datům (^1H , ^{13}C NMR a rentgenostrukturní analýza) je správnější tyto látky považovat za skutečně cyklické,³⁹ nicméně obě mezní struktury se mohou vyskytovat v určité rovnováze favorizující jednu z nich.

Schéma 3.1.24



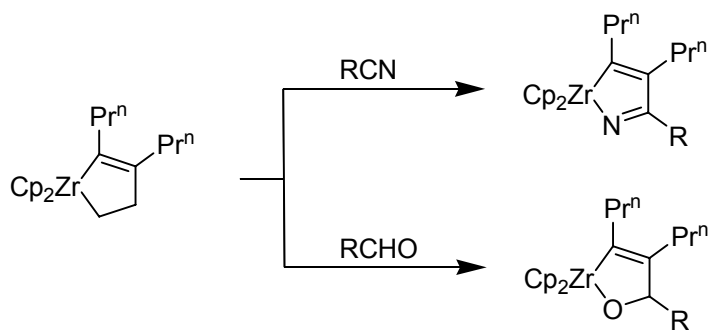
Díky tomu je tvorba metalacyklopentanů v podstatě reversibilní proces.^{40,41} Při zpětném procesu dochází ke štěpení β - β' C-C vazby, tvorbě dvou molekul alkenů a dvouelektronové redukci kovu. Reakce ve schématu 3.1.25 potvrzují reversibilitnost těchto procesů, a) může docházet k výměně slabě vázaných ligandů za silněji vázané, příkladem je např. výměna jednoho ethenového ligandu za trimethylfosfinový ligand,⁴² b) nebo ke strukturním přesmykům, příkladem je termický (Zr – rt, Hf – 50-80°C) strukturní přesmyk 2,5-dimethylmetalacyklopentanu na 3,4-dimethyl-metalacyklopentan.⁴³ Tento proces může být vysvětlen pouze disociací alkenových ligandů, změnou jejich prostorové orientace a asociativním znovuvytvořením zirkonacyklopentanového kruhu.

Schéma 3.1.25



Reduktivního štěpení zirkonacyklopentenu s následnou výměnou slabě vázaných ligandů za silněji vázané se využívá pro syntézu různých zirkonacyklů, ethylenový ligand může být nahrazen koordinací nitrilu či aldehydu (schéma 3.1.26).⁴⁴

Schéma 3.1.26

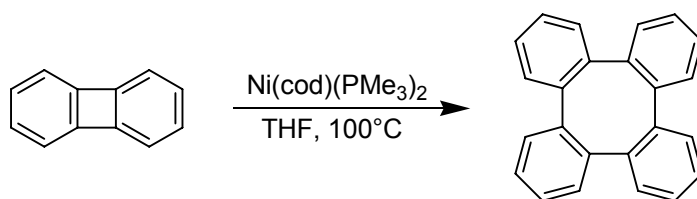


3.1.2. Katalytické reakce.

V této části se pokusím představit několik aplikací organokovové chemie pro aktivaci C–C vazeb. Termínem „katalytická reakce“ je zde myšlena transformace organické látky v homogenním prostředí pomocí komplexu přechodného kovu v molárně menším množství. Příkladů katalytických reakcí zahrnujících štěpení C–C vazeb je řádově méně než reakcí stechiometrických. Přibývá zde totiž další překážka - pro funkční katalytický cyklus totiž musí být produkt termodynamicky stabilnější než výchozí materiál. Což samo o sobě samozřejmě platí pro všechny katalytické reakce. Zde je však nutné si uvědomit, že měněná funkční skupina, extrémně stabilní C–C vazba, má být měněna na stabilnější formu bez ireverzibilního vlivu na komplex přechodného kovu, který se nezměněn (katalyzátor) musí vracet zpět do katalytického cyklu. K vysoké aktivační bariéře štěpení C–C vazby se tedy přidává tento termodynamický požadavek platící pro jakýkoliv katalytický systém. I přes tyto obtíže, příklady uvedené dále jasně poukazují na syntetický potenciál štěpení C–C vazeb pomocí komplexů přechodných kovů.

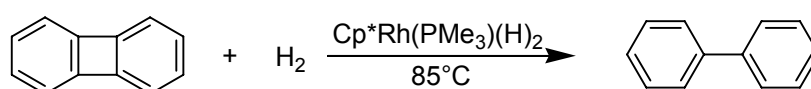
Štěpení C–C vazby mezi aromatickými jádry bifenylenů může být provedeno také katalyticky komplexem Ni(cod)(PMe₃)₂.⁴⁵ Kvantitativně vzniká tetrafenylen (schéma 3.1.27).

Schéma 3.1.27



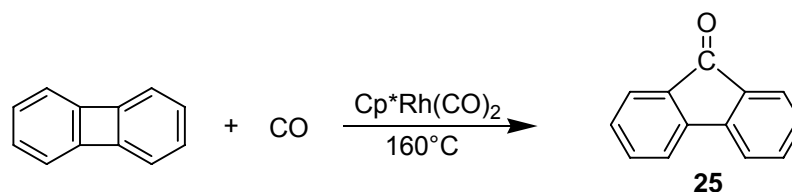
Za působení vodíku a katalytického množství komplexu rhodia $\text{Cp}^*\text{Rh(PMe}_3\text{)(H)}_2$ je bifenylen hydrogenolýzován na bifenyl (schéma 3.1.28).⁴⁶

Schéma 3.1.28



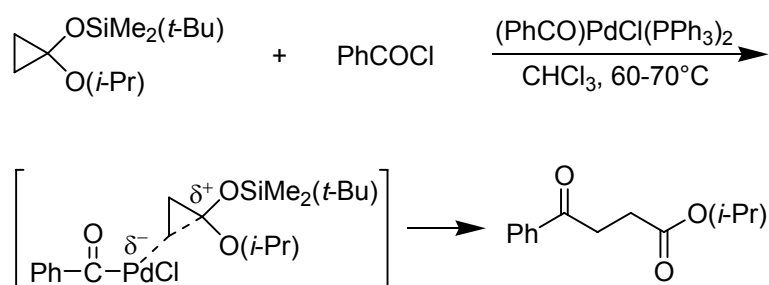
Fluorenon **25** lze připravit působením $\text{Cp}^*\text{Rh(CO)}_2$ pod atmosférou oxidu uhelnatého na bifenylen (schéma 3.1.29).⁴⁷

Schéma 3.1.29



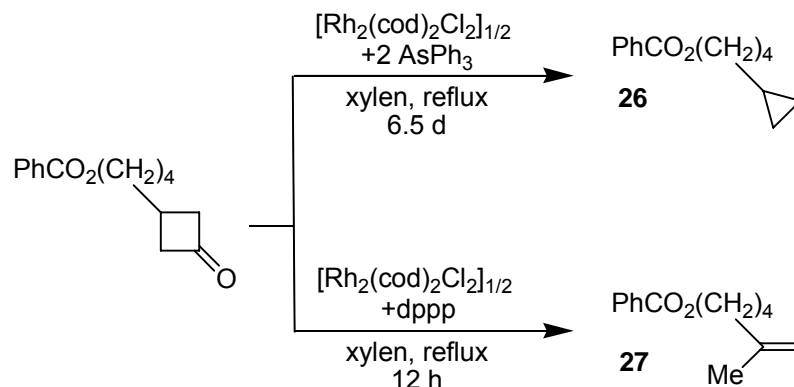
Acylace siloxycyklopropanu katalyzovaná komplexem palladia poskytuje 1,4-dikarboonylové sloučeniny. C–C vazba tříčlenného kruhu cyklopropanu je štěpena elektrofilním atakem komplexu dvoumocného palladia (schéma 3.1.30).⁴⁸ Podobné otevření tříčlenného kruhu siloxycyklopropanu může být provedeno pomocí solí Ag^+ a Cu^{2+} .⁴⁹

Schéma 3.1.30



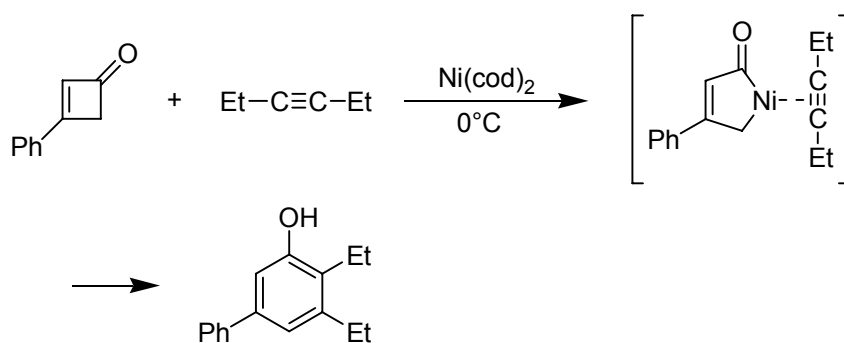
Cyklobutanony jsou katalyticky dekarboxylovány pomocí komplexů rhodia.^{50,51} Vhodnou volbou katalyzátoru můžeme ovlivnit průběh reakce a selektivně získat buď cyklopropan **26** nebo alken **27** (schéma 3.1.31).

Schéma 3.1.31



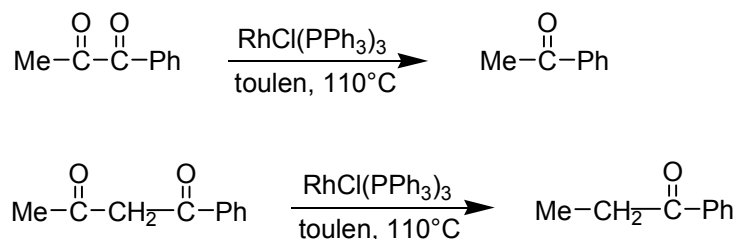
Otevřením kruhu cyklobutenonu komplexem nulamocného niklu následované [4+2] cykloadicí s alkyny je možné připravit polysubstituované fenoly (schéma 3.1.32).⁵²

Schéma 3.1.32



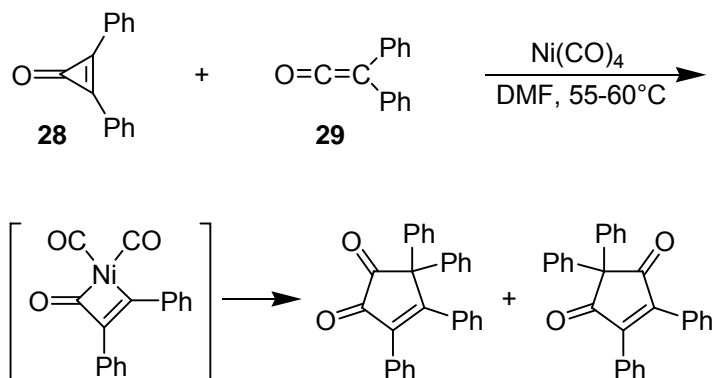
Katalytická dekarboxylace α - a β -dikarboxylových sloučenin pomocí $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ poskytuje odpovídající mono-ketony (schéma 3.1.33).⁵³

Schéma 3.1.33



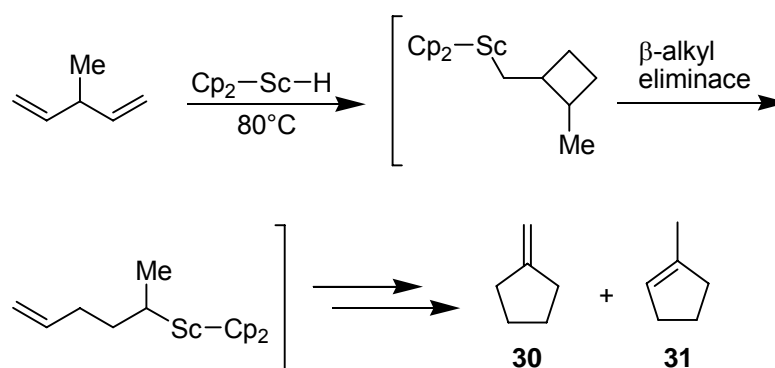
Reakce cyklopropenonu **28** a ketenu **29** katalyzovaná $\text{Ni}(\text{CO})_4$ poskytuje směs regioisomerních cyklopentendionů (schéma 3.1.34).⁵⁴

Schéma 3.1.34



Scandocen hydrid katalyzuje přeměnu 3-methyl-1,4-pentadienu na methyldicyklopentan **30** a methylcyklopenten **31** (schéma 3.1.35).⁵⁵

Schéma 3.1.35



Vzhledem k tomu, že při oxidativní adici C–C vazby na přechodný kov vzniká σ alkyl-kovová sloučenina, mohou dvě základní možnosti štěpení C–C vazeb, oxidativní adice a β -eliminace, probíhat postupně za sebou. Zajímavé příklady tohoto jevu můžeme nalézt mezi intramolekulárními reakcemi pro zvětšování kruhů. Například u 4-cyklobutyl-2-cyklobutenonu **32** dochází pomocí komplexu rhodia ke štěpení dvou C–C vazeb a vzniká cyklooktadienon **33** (schéma 3.1.36).⁵⁶ Dalším příkladem takového štěpení je reakce spirosloučeniny **34** katalyzovaná komplexem $[\text{Rh}(\text{dppp})_2]\text{Cl}$ (schéma 3.1.37).⁵⁷ Nejprve je oxidativní adicí štěpena C–C vazba cyklobutenonu, poté následuje

štěpení cyklické C–C vazby v druhém kruhu β -alkyl eliminací. Obdobná sekvence štěpení dvou C–C vazeb byla použita u spiropentanu při syntéze sesquiterpenu (\pm)- β -kuparenonu **35** (schéma 3.1.38).⁵⁸

Schéma 3.1.36

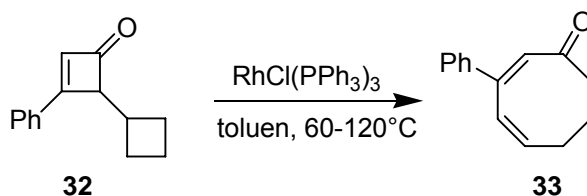


Schéma 3.1.37

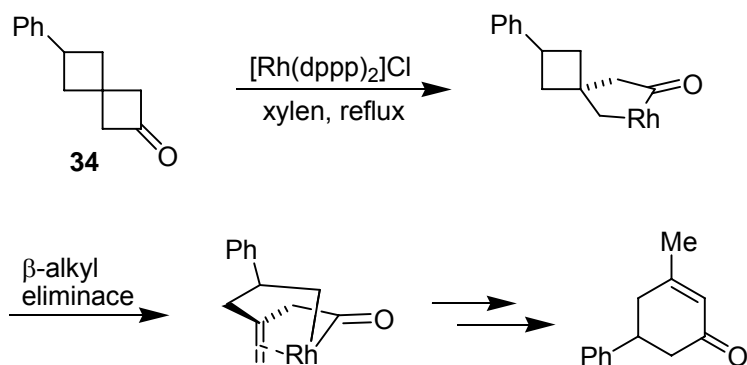
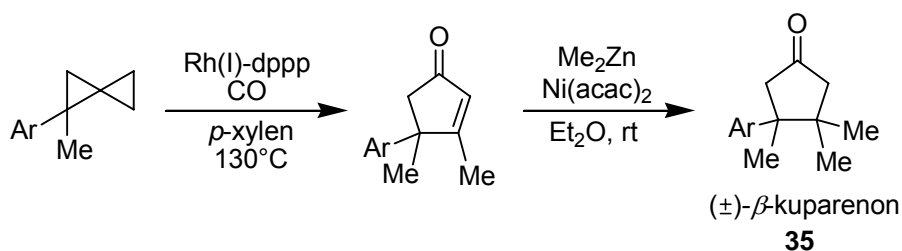
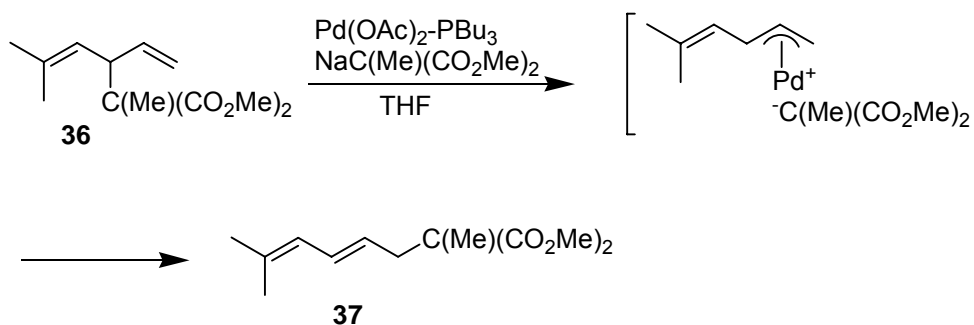


Schéma 3.1.38



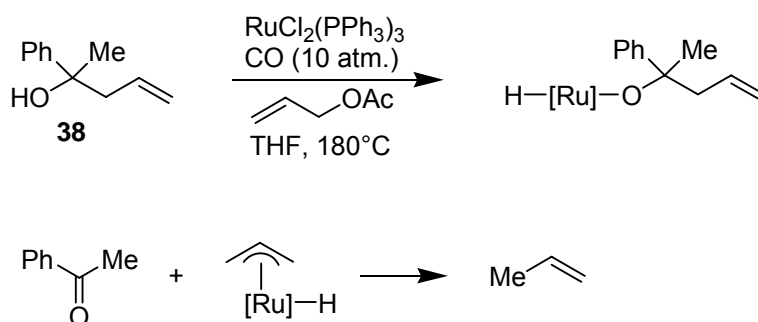
V přítomnosti komplexu palladia isomeruje allylmalonát **36** na termodynamicky stabilnější lineární isomer **37** (schéma 3.1.39).⁵⁹ Vznik stabilizovaného karbo-aniontu a π -allylového kationtu palladia usnadňuje štěpení C–C vazby. Analogická isomerace může být katalyzována také komplexem niklu.⁶⁰ Tyto výsledky ukazují, že v případě vhodné stabilizace nukleofilu je nukleofilní substituce allylových substrátů katalyzovaná komplexy přechodných kovů reversibilní.

Schéma 3.1.39



Také nukleofilní adice π -(allyl)rutheniového komplexu na keton je reversibilní proces. Deallylace terciálního homoallylalkoholu **38** je katalyzována komplexem ruthenia a poskytuje acetofenon a propen (schéma 3.1.40).⁶¹ Při reakci dochází k oxidativní adici hydroxylové skupiny na ruthenium s následnou β -allyl eliminací.

Schéma 3.1.40



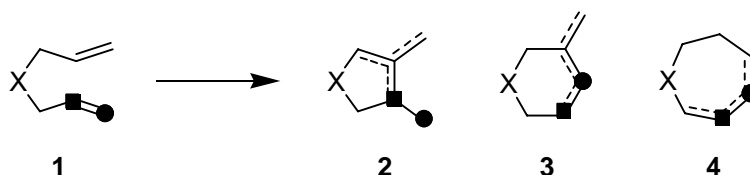
3.1.3. Pohled do budoucna.

Možnost aktivace C–C vazeb pomocí komplexů přechodných kovů je zajímavým problémem jak z pohledu anorganické, tak organické části organokovové chemie. I přes značný rozvoj této oblasti během posledních desetiletí jsme s poznatky spíše na začátku čím dál více zajímavé cesty, kde selektivní inserce přechodného kovu do nepnuté vazby mezi dvěma sp^3 uhlíky představuje tu nejobtížnější výzvu.

3.2. Cykloisomerace α,ω -dienů.

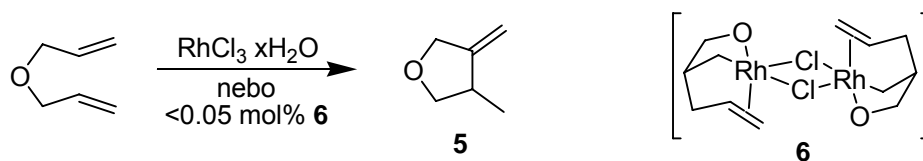
Cykloisomerací 1,6-dienů **1** mohou vznikat cyklické produkty **2-4** (schéma 3.2.1.). Nicméně, ve většině případů jsou primárními produkty isomerní cyklopentan/eny **2** a při reakci je vždy zachováno původní pořadí uhlíkových atomů. Jinými slovy, při isomeraci dochází pouze k migraci vodíkových atomů, odpovídající reorganizaci vazeb, ale ne ke štěpení C–C vazeb. Cykloisomerace je plnohodnotná syntetická metoda s vyrovnanou uhlíkovou bilancí, která z jednoduchých dienů poskytuje cyklické produkty (běžné strukturní motivy v přírodních látkách), umožňuje kontrolu pozice dvojně vazby v produktu, geometrii produktu a také diastereoselektivitu. V poslední době se objevilo několik příkladů reakcí katalyzovaných chirálními komplexy přechodných kovů umožňující i kontrolu absolutní stereochemie a provádět tak reakce enantioselektivně.

Schéma 3.2.1.



První cykloisomeraci katalyzovanou komplexem přechodného kovu publikoval Malone a spol. v roce 1971.⁶² Při zahřívání roztoku RhCl_3 v diallyl etheru došlo k cykloisomeraci na *exo*-methylenoxacyklopentan **5** (schéma 3.2.2.). Základním předpokladem pro průběh reakce se ukázala přítomnost malého množství allylalkoholu potřebného k tvorbě aktivního katalytického komplexu **6**.

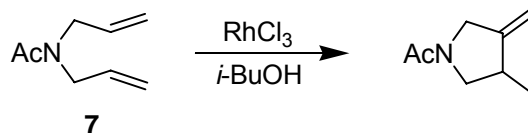
Schéma 3.2.2.



O pár let později publikoval Bogdanovic stejnou cykloisomeraci katalyzovanou kationickým komplexem niklu⁶³ a Schmitz představil

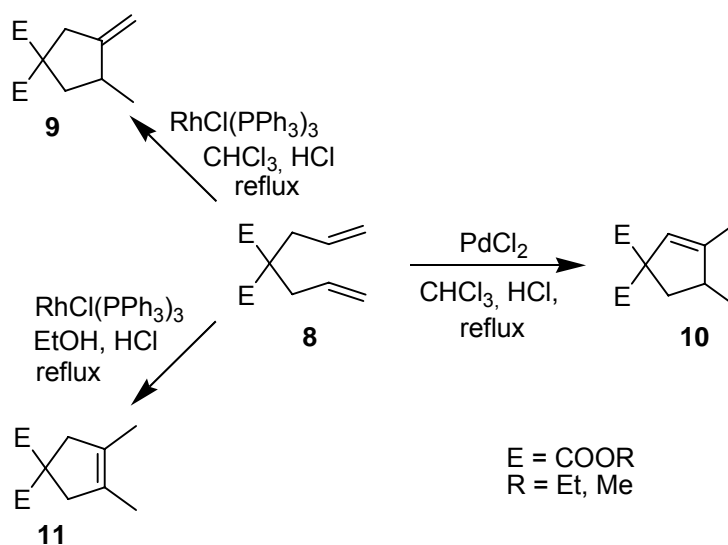
cykloisomerace *N,N*-diallyl akrylamidu⁶⁴ a *N,N*-diallyl acetamidu **7**⁶⁵ (schéma 3.2.3.) katalyzované chloridy palladia a rhodia.

Schéma 3.2.3.



Dalším průkopníkem byl Grigg, který se zabýval cykloisomeracemi 1,6-dienů založených na 1,3-dikarbonylových sloučeninách jako je diallylmalonát **8**, které dle podmínek poskytují cyklické isomery **9**, **10** a **11** (schéma 3.2.4). Použití PdCl₂ jako pro-katalyzátoru je vysoce selektivní pro tvorbu isomeru **10**.⁶⁶ Wilkinsonův katalyzátor v kombinaci s CHCl₃ nebo EtOH poskytuje cyklizovaný produkt **9**, respektive **11**.⁶⁷ Díky vhodné volbě katalyzátoru a rozpouštědla tedy můžeme připravit všechny tři isomery s relativně dobrou regioselektivitou.⁶⁸

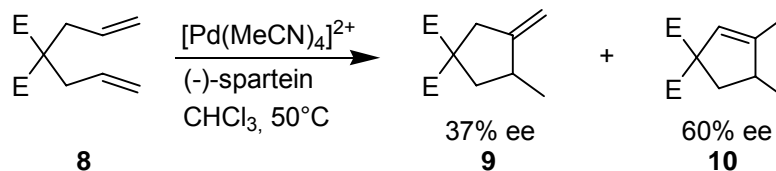
Schéma 3.2.4.



Po cca 14 letech nečinnosti v této oblasti se objevily další práce zabývající se cykloisomerací 1,6-dienů. Radetich a RajanBabu publikovali cyklizace využívající π -allylové komplexy niklu a palladia jako pro-katalyzátory.⁶⁹ Heumann a Moukhliiss představili první asymetrickou cykloisomeraci diallylmalonátového substrátu kationickým Pd komplexem s *N,N*-ligandy^{70,71} (schéma 3.2.5.). Od této doby byly substráty diallylmalonátového typu používány

jako standard pro testování účinnosti nových katalytických systémů založených na pozdních přechodných kovech.

Schéma 3.2.5.



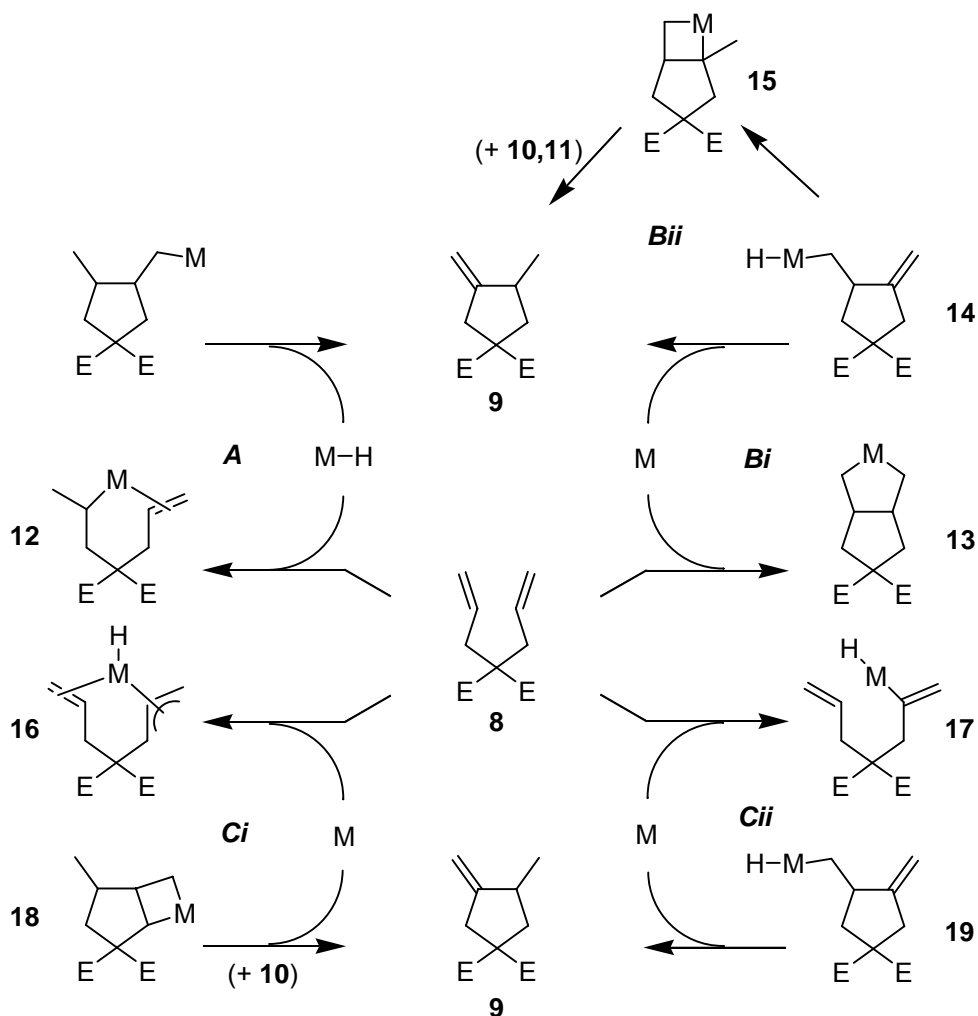
První katalytický systém založený na sloučeninách ruthenia publikoval Itoh a spol. Ukázal, že komplex $[\text{RuCl}_2\text{COD}]_n$ vykazuje vysokou efektivitu a selektivitu pro vznik *exo*-methylenového derivátu **9**.⁷² Soubor katalyzátorů pro vysoce selektivní cyklizace 1,6-dienů na pětičlenné cykly **9-11** dokončil Widenhoefer svým kationickým Pd-allylovým pro-katalyzátorem pro selektivní cyklizaci diallylmalonátu na termodynamicky nejstabilnější produkt **11**⁷³ a dalším kationickým komplexem palladia pro cyklizaci diallylmalonátu na produkt **10**.⁷⁴

K cykloisomeracím je možné využít i katalýzy komplexy přechodných kovů ze začátku přechodové řady. Jsou známy katalytické systémy na bázi titanu^{75,76}, či zirkonia,⁷⁷ nebo je možné použít i systémy na bázi lanthanoidů.⁷⁸

Otázka reakčního mechanismu cykloisomerace není vůbec tak jednoduchá jak by se mohlo zdát. Stejně jako je možné měnit použité ligandy a přechodné kovy, mění se i reakční mechanismus těchto reakcí. Pro cykloisomeraci diallylmalonátu **8** pomocí komplexů Ru, Rh, Ni, Pd tak můžeme předpokládat minimálně pět různých reakčních mechanismů.^{63,68,69,72} Nicméně, tyto mechanismy můžeme rozdělit do tří tříd (schéma 3.2.6.), **A** – metalohydridový mechanismus, **B** – cyklometalační mechanismus a **C** – mechanismus využívající inserci do C-H vazby. Metalohydridový mechanismus **A**⁷⁹ vyžaduje generování a následnou intermolekulární propagaci hydridového komplexu kovu.⁸⁰ Tedy hydrometalací dvojně vazby diallylmalonátu **8** vzniká alkyl-kovový komplex **12**, po následné karbometalaci druhé dvojně vazby dojde k β -eliminaci vodíku, vzniku produktu **9** a regenerovaný hydrid kovu se vrací zpět do katalytického cyklu. V mechanismu **B**⁸¹ vzniká [2+2+1] cyklometalací metalocyklopentan **13**. V jednodušší variantě **Bi** je cyklus uzavřen přes β -eliminaci vodíku a následnou

reduktivní eliminací hydridu **14** poskytuje cyklopentan **9**. Složitější varianta **Bii** předpokládá intramolekulární hydrometalaci poskytující metalacyklobutan **15**.^{68,82} Cyklus je uzavřen β -eliminací vodíku a následná reduktivní eliminace poskytuje produkt **9** (a **10** a **11** při alternativních β -H eliminacích). V kontrastu s tím je mechanismus **C** probíhající přes inserci do C-H vazby z allylové pozice **Ci**⁶⁸ nebo vinylové pozice **Cii**⁸³ poskytující intermediát **16** respektive **17**. U **Ci** vzniká hydrometalací terminální dvojně vazby metalacyklobutan **18** a cyklus je uzavřen β -eliminací vodíku a reduktivní eliminací, tento proces je přímou analogií k přeměně meziprojektu **15** u **Bii**. V mechanismu **Cii** dochází k intramolekulární karbometalaci druhé dvojně vazby hydridem vinylovou **17**, vzniká meziprojekt **19** a následná reduktivní eliminace uzavírá katalytický cyklus. U mechanismů **A**, **Bi** a **Cii** je vznik produktů **10** a **11** přikládán katalytické isomeraci prvotně vzniklých produktů **9** a **10**.

Schéma 3.2.6.

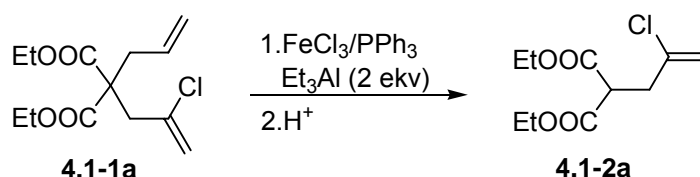


4. Metodika práce, výsledky a diskuse

4.0. Úvod.

Celá tato práce má prvopočátek v jednom neočekávaném výsledku mé diplomové práce, kdy jsem se zabýval studiem alkylativní cyklizace α,ω -2-chlordienů katalyzované komplexy železa.⁸⁴ Při použití podmínek pro alkylativní cyklizaci a využití alkyl(chlorallyl)malonátu **4.1-1a*** jako substrátu nedošlo k očekávané cyklizaci s přenosem ethylové skupiny, ale došlo k deallylaci—tedy ke štěpení neaktivované C–C vazby zatímco více reaktivní C–Cl vazba zůstala neporušena (schéma 4.0.1). Deallylace allylmalonátů sice již byla popsána pro

Schéma 4.0.1



sloučeninami titanu zprostředkovaný stechiometrický proces³⁶ a byla též pozorována při některých reakcích katalyzovaných komplexy palladia,⁸⁵ nebyla však nikdy detailně studována. A právě toto informační vakuum bylo prvotním impulsem pro vznik této, při zpětném pohledu, velice zajímavé studie.

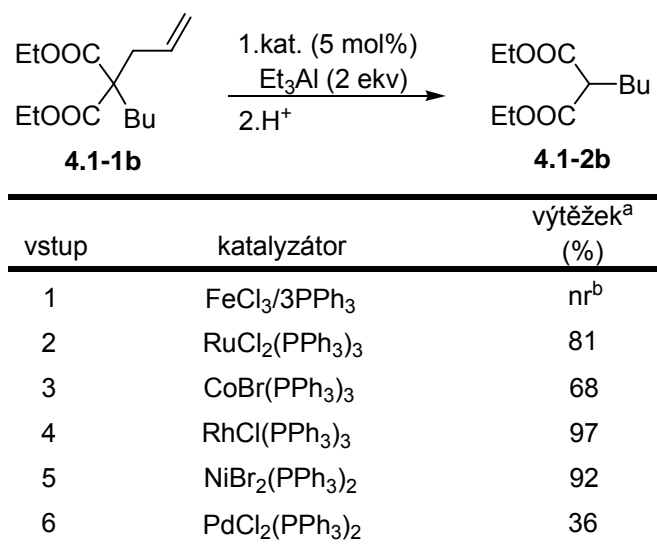
4.1. Štěpení C–C vazby v allylmalonátech.

Nejprve jsem se rozhodl prozkoumat deallylaci s ohledem na možnost využití fosfinových komplexů některých přechodných kovů VIII skupiny. Jako modelový substrát jsem zvolil allylbutylmalonát **4.1-1b** a použil stejné klíčové

* Látky jsou číslovány dle následujícího modelu – 4.X-Yy, kde X je číslo kapitoly a Yy označení látky v dané kapitole. Vzhledem k provázanosti jednotlivých kapitol, vyskytují se některé látky ve více kapitolách, pro lepší orientaci v rámci kapitoly tak již jednou zmíněné látky získávají nové označení a jejich původní je uvedeno v závorce.

parametry reakce (laboratorní teplota, toluen jako rozpouštědlo, 5 mol% katalyzátoru a 2 ekvivalenty Et_3Al). Katalytickou aktivitu vykazují všechny použité komplexy přechodných kovů s výjimkou komplexu železa (tabulka 4.1.1). Aktivita klesá v následujícím pořadí $\text{Rh} \approx \text{Ni} > \text{Ru} > \text{Co} > \text{Pd}$ a ve všech případech deallylace probíhá velice čistě, pouze produkt a nezreagovaný výchozí materiál byly detekovány v reakční směsi. Kromě Et_3Al byly otestovány také další organohlinité sloučeniny, ale výtěžky deallylovaného produktu byly poměrně nízké (Me_3Al : 15%, MAO: 15%, Et_2AlCl : 32%, *i*- Bu_3Al : 33%)

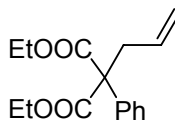
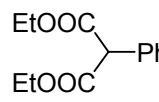
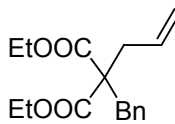
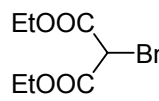
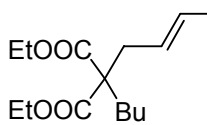
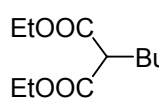
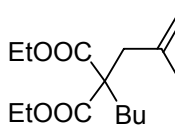
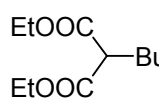
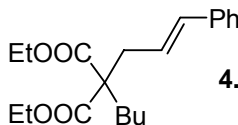
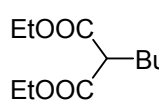
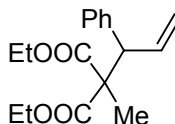
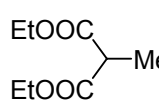
Tabulka 4.1.1



^a ^1H NMR nebo GC výtěžky. ^b nr = nereaguje.

V dalším kroku jsem se rozhodl porovnat katalytickou aktivitu a selektivitu pro $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. Nejprve jsem se zaměřil na monoallyl(alkyl)malonáty a monoallylmalonáty substituované na dvojně vazbě (tabulka 4.1.2). Použití $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ se ukázalo jako více efektivní, výtěžky deallylace se pohybovaly od 75% do 99% a byly nezávislé na substituci dvojně vazby allylové skupiny. Aktivita rutheniového katalyzátoru byla porovnatelná pouze pro fenyl derivát **4.1-1c** 88% a benzyl derivát **4.1-1d** 79%. Krotyl- **4.1-1e**, methallyl- **4.1-1f** a cinnamylbutylmalonát **4.1-1g** nereagovaly, pouze částečný úspěch byl zaznamenán při deallylaci **4.1-1h**.

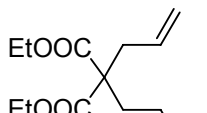
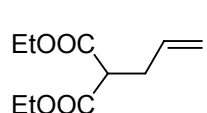
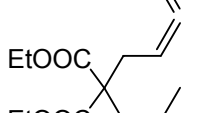
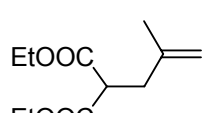
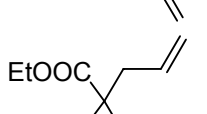
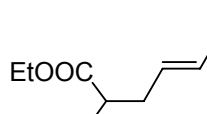
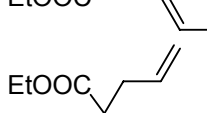
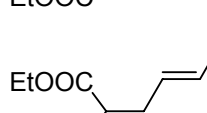
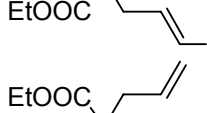
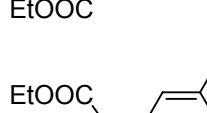
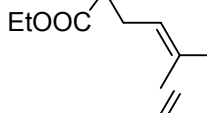
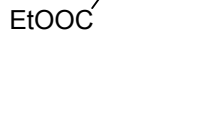
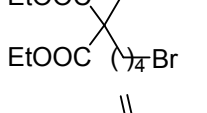
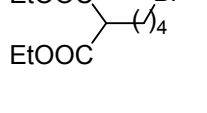
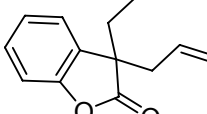
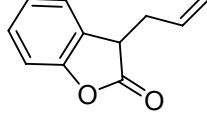
Tabulka 4.1.2

vstup	4.1-1	4.1-2	výtěžek (%) ^a	
			Ru-kat. ^b	Ni-kat. ^c
1	 4.1-1c	 4.1-2c	88	99
2	 4.1-1d	 4.1-2d	79	99
3	 4.1-1e	 4.1-2b	0	86
4	 4.1-1f	 4.1-2b	0	73
5	 4.1-1g	 4.1-2b	0	98
6	 4.1-1h	 4.1-2e	39	96

^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b RuCl₂(PPh₃)₃. ^c NiBr₂(PPh₃)₂.

Dále jsem se zaměřil na substráty **4.1-1i** až **4.1-1p** (tabulka 4.1.3). Opět jsem pozoroval znatelný rozdíl v reaktivitě obou komplexů. Nikelnatý komplex byl více efektivní a poskytoval deallylované produkty ve výtěžcích 60-99%. Účinnost Ru komplexu byla porovnatelná pro diallylmalonát **4.1-1i**, allyl(methallyl)malonát **4.1-1j**, allyl(krotyl)malonát **4.1-1k** a diallylkyanoacetát **4.1-1p**. U substrátů nesoucích na dvojné vazbě objemný substituent jako jsou allylcinnamylmalonát **4.1-1l** nebo allyl(3-methyl-2-buten-1-yl)malonát **4.1-1m** probíhala v průměrných výtěžcích 34, respektive 46%. Překvapivě, deallylace allyl(2-(4'-brombutyl))malonátu **4.1-1n** a diallylkumaranonu **4.1-1o** poskytovala produkty **4.1-2k** a **4.1-2l** pouze ve výtěžku 35, respektive 16%.

Tabulka 4.1.3

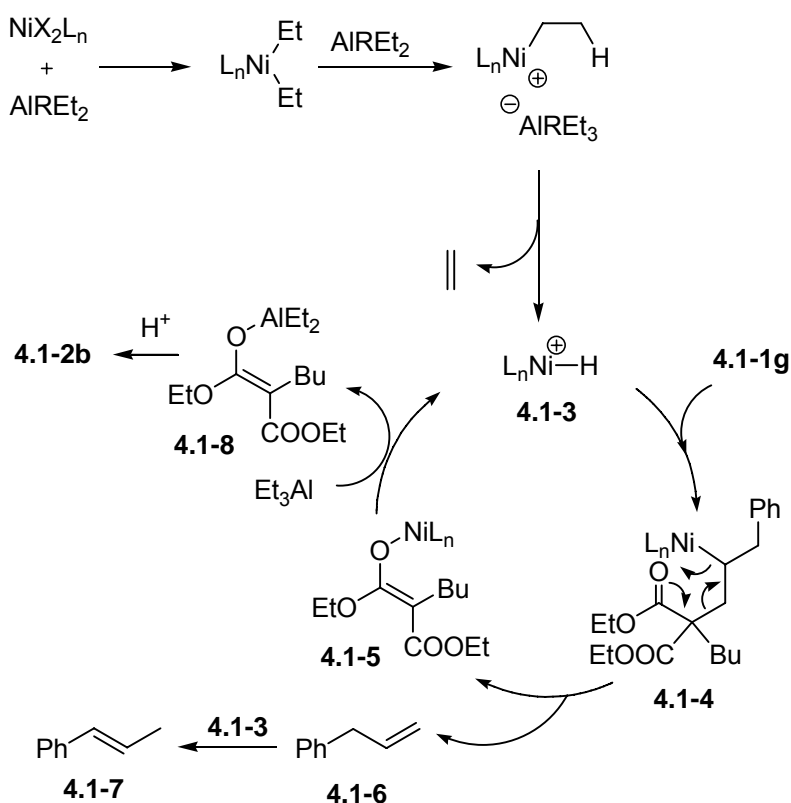
vstup	4.1-1	4.1-2	výtěžek (%) ^a	
			Ru-kat. ^b	Ni-kat. ^c
1	 4.1-1i	 4.1-2f	91	75
2	 4.1-1j	 4.1-2g	99	99
3	 4.1-1k	 4.1-2h	89	98
4	 4.1-1l	 4.1-2i	34	85
5	 4.1-1m	 4.1-2j	46	99
6	 4.1-1n	 4.1-2k	35	68
7	 4.1-1o	 4.1-2l	16	94
8	 4.1-1p	 4.1-2m	59	60

^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b RuCl₂(PPh₃)₃. ^c NiBr₂(PPh₃)₂.

Na základě experimentálních výsledků jsem navrhl následující reakční mechanismus (schéma 4.1.1). Začíná vznikem kationického nikelnatého hydridu **4.1-3** pomocí Et₃Al, který hydronikelací dvojné vazby **4.1-1g** poskytuje intermediát **4.1-4**. Vzájemné prostorové uspořádání atomu niklu a karbonylové skupiny („1-nikl-6-oxo“ forma) umožňuje volnému elektronovému páru atomu kyslíku koordinaci k atomu niklu a díky šestičlennému cyklickému transitnímu

stavu následnou migrací elektronových párů. Posun elektronových párů doprovázený štěpením C–C vazby dává vzniknout enolátu nikelnatému **4.1-5** a alkenu **4.1-6**, který za reakčních podmínek, tj. reakcí s nikelnatým hydridem, izomeruje na **4.1-7**. Vznik meziprojektu **4.1-5** se silnou vazbou Ni–O je v kombinaci s aktivací karbonylové skupiny pomocí přebytku Et_3Al (párování Lewisovy kyseliny a báze) pravděpodobnou hnací silou tohoto procesu. Následuje transmetalace meziprojektu **4.1-5** pomocí Et_3Al poskytující enolát hliníku **4.1-8** a hydrid nikelnatý se vrací zpět do katalytického cyklu. Následnou hydrolyzou **4.1-8** dojde ke vzniku produktu deallylace **4.1-2b**. Přerušení reakce pomocí $[\text{}^2\text{H}]\text{-Cl}$ dává vzniknout 2- $[\text{}^2\text{H}]$ -butylmalonátu $^2\text{H-4.1-2b}$ což potvrzuje, že katalytický cyklus končí vznikem enolátu **4.1-8**.

Schéma 4.1.1



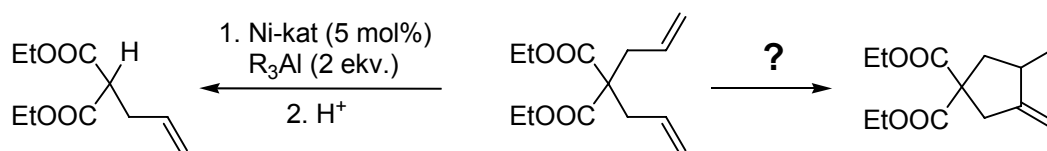
Na závěr je možné konstatovat, že jsem vyvinul první praktickou katalytickou metodu pro deallylaci 2-substituovaných-2-allylmalonátů pomocí selektivního štěpení C–C vazby za mírných reakčních podmínek. Reakce se zdá být obecná vzhledem ke komplexům přechodných kovů, nicméně porovnání

katalytické aktivity Ru a Ni komplexů naznačuje značné rozdíly v jejich selektivitě a aktivitě. Snadná deallylace allylmalonátů navíc otevírá novou možnost využití allylové skupiny jako efektivní chránící skupiny pro kyselý vodík malonesterů.

4.2. Cyklizace α,ω -dienů.

Reakční mechanismus deallylační reakce navržený v předchozí kapitole předpokládá hydrid niklu jako aktivní látku, která vzniká v reakční směsi z Ni^{2+} komplexu reakcí s Et_3Al . Na druhou stranu je známo, že různými způsoby „*in situ*“ generované hydridy Ni jsou katalyticky aktivní látkou v cyklizačních reakcích α,ω -dienů.⁸⁶ Na tomto základě jsem se v další práci zabýval hledáním vhodných reakčních podmínek, které by umožnily změnu směru reakce od štěpení C–C vazby (deallylace) k tvorbě C–C vazby (cyklizace) u diallylmalonátu (schéma 4.2.1), a současně tím vyvinout snadno použitelný a levný protokol pro cyklizaci α,ω -dienů.

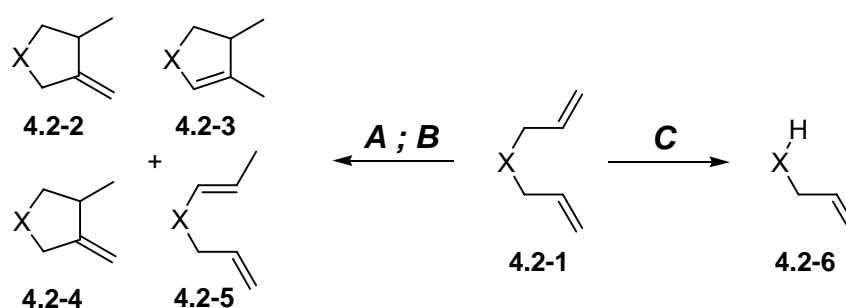
Schéma 4.2.1



Během dalšího zkoumání deallylační reakce, tentokrát katalyzované komplexy rhodia, vyšlo najevo, že role Et_3Al není omezena pouze na tvorbu hydridu kovu, ale přispívá také k aktivaci karbonylové skupiny (párování Lewisovy kyseliny a báze), díky čemuž podporuje deallylaci.⁸⁷ Na základě tohoto zjištění jsem předpokládal, že redukce množství organokovu na množství nutné ke generování hydridu kovu a zamezení následné koordinace jeho přebytku ke karbonylové skupině může být cestou jak změnit směr reakce a zabránit deallylaci.

Nejprve jsem otestoval různé molární poměry Ni^{2+} komplexů a Et_3Al nebo Et_2AlCl . Dvě kombinace **A** ($\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, 5 mol%- Et_3Al , 20 mol%) a **B** ($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$, 5 mol%- Et_2AlCl , 20 mol%) ukazovaly nejlepší selektivitu pro tvorbu cyklopentanů **4.2-2**, **4.2-3** a **4.2-4** s jejich odlišnou distribucí. V některých případech jsem také výsledky cyklizace porovnal s výsledky pro deallylační podmínky **C** ($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$, 5 mol%- Et_3Al , 200 mol%) vedoucí k produktům **4.2-6** (schéma 4.2.2).

Schéma 4.2.2



- A.** $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (5 mol%), Et_3Al (20 mol%)
B. $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ (5 mol%), Et_2AlCl (20 mol%)
C. $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ (5 mol%), Et_3Al (200 mol%)

Dieny jsem rozdělil do dvou skupin, na ty, které podléhají deallylaci **4.2-1a** – **4.2-1h** (tabulka 4.2.1) a ty, které nemůžou **4.2-1i** – **4.2-1l** (tabulka 4.2.2). Při porovnání katalytických systémů **A** a **B** se druhý jmenovaný jeví více účinný a to jak z hlediska reakční rychlosti, tak selektivity. Cyklizace allylmalonátů **4.2-1a** – **4.2-1c** dává za podmínek **B** selektivně methylenmethylcyklopentany **4.2-2a** – **4.2-2c** (75-92%). Za podmínek **A** většinou vzniká směs pozičních isomerů **4.2-3** a **4.2-4** v nižších výtěžcích. Reakce se substráty nesoucí keto skupinu **4.2-1d** a **4.2-1e** poskytují průměrný až nízký výtěžek 60% pro **4.2-2d** a 28% pro **4.2-2e** za podmínek **B**, za podmínek **A** vzniká nedělitelná reakční směs.

Cyklizace diallylfenylacetátu **4.2-1f** a diallylkumaranonu **4.2-1g** (**4.1-1o**) probíhá za podmínek **B** téměř kvantitativně a poskytuje 94% **4.2-2f** a 93% **4.2-2g**. Za podmínek **A** je výtěžek pro **4.2-2f** 33% a pro **4.2-2g** 47%. Cyklizace diallylkyanoacetátu **4.2-1h** (**4.1-1p**) na **4.2-2h** probíhá s nízkým výtěžkem 30%

pouze za podmínek **B** a je navíc doprovázena migrací dvojně vazby poskytující **4.2-5h** v 16% výtěžku.

Pro porovnání jsou v tabulce 4.2.1 pro látky **4.2-1a (4.1-1i)**, **4.2-1d**, **4.2-1f**, **4.2-1g (4.1-1o)** a **4.2-1h (4.1-1p)** uvedeny výsledky použití katalytického systému **C**, které jasně ukazují, že při použití přebytku triethylhliníku (200 mol%) dochází čistě k deallylaci poskytující látky **4.2-6a (4.1-2f)**, **4.2-6g (4.1-2l)** a **4.2-6h (4.1-2m)**, nebo vzniká komplexní reakční směs v případech **4.2-1d** a **4.2-1f**.

Tabulka 4.2.1

dien 4.2-1	podmínky	t/h	4.2-2 (%)^a	4.2-3 (%)^a	4.2-4 (%)^a	4.2-5 (%)^a	4.2-6 (%)^a
	A	36	4.2-2a 37	4.2-3a 18	4.2-4a 6		
	B	1	4.2-2a 92				4.2-6a 71 ^b
	C	1					(4.1-2f)
	A	48	4.2-2b 18	4.2-3b 30			
	B	1	4.2-2b 75				
	A	48	4.2-2c 9 ^c	4.2-3c 15			
	B	1	4.2-2c 91				
	A	3	----- ^d				
	B	1	4.2-2d 60				----- ^d
	C	1					
	A	3	----- ^d				
	B	1	4.2-2e 28				
	A	27	4.2-2f 33	4.2-3f 6	4.2-4f 6		
	B	1	4.2-2f 94				
	C	1					----- ^d
	A	3	4.2-2g 47	4.2-3a 18	4.2-4a 6		
	B	1	4.2-2g 93 ^e				
	C	1					4.2-6g 94
							(4.1-2l)
	A	3				4.2-5h 2	
	B	1	4.2-2h 30 ^f			4.2-5h 16	
	C	1					4.2-6h 60
							(4.1-2m)

^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b Propylmalonát 29%. ^c Struktura určena na základě GC a ¹H NMR.

^d Nedělitelná reakční směs. ^e Dr 5:1. ^f Dr 3:2.

Cyklizace etherů **4.2-1i** a **4.2-1j** probíhá s vysokými výtěžky (podmínky **B**) a poskytuje směs **4.2-2i** (29%) a **4.2-3i** (65%), a **4.2-2j** (51%) a **4.2-4j** (44%). Přestože celkový výtěžek cyklizace pro podmínky **A** je nižší, tato probíhá s větší selektivitou pro methylenmethylcyklopentany **4.2-2i** (37%) a **4.2-2j** (71%). Podobně cyklizace diallylfluorenu **4.2-1k** poskytuje 85% **4.2-2k**, kdežto za podmínek **B** vzniká pouze směs **4.2-3k** (72%) a **4.2-4k** (26%). Vysoká selektivita pro tvorbu derivátu pyrrolidinu **4.2-2l** (93%) byla pozorována za podmínek **B**.

Tabulka 4.2.2

dien 4.2-1			4.2-2 (%) ^a	4.2-3 (%) ^a	4.2-4 (%) ^a	4.2-5 (%) ^a	4.2-6 (%) ^a
	podmínky	t/h					
	A	3	4.2-2i 37	4.2-3i 15			
	B	1	4.2-2i 29	4.2-3i 65			
	A	3	4.2-2j 71 ^b				
	B	1	4.2-2j 51 ^c		4.2-4j 44		
	A	3	4.2-2k 85				
	B	1		4.2-3k 72	4.2-4k 26		
	A	24	4.2-2l 47				
	B	36	4.2-2l 93				

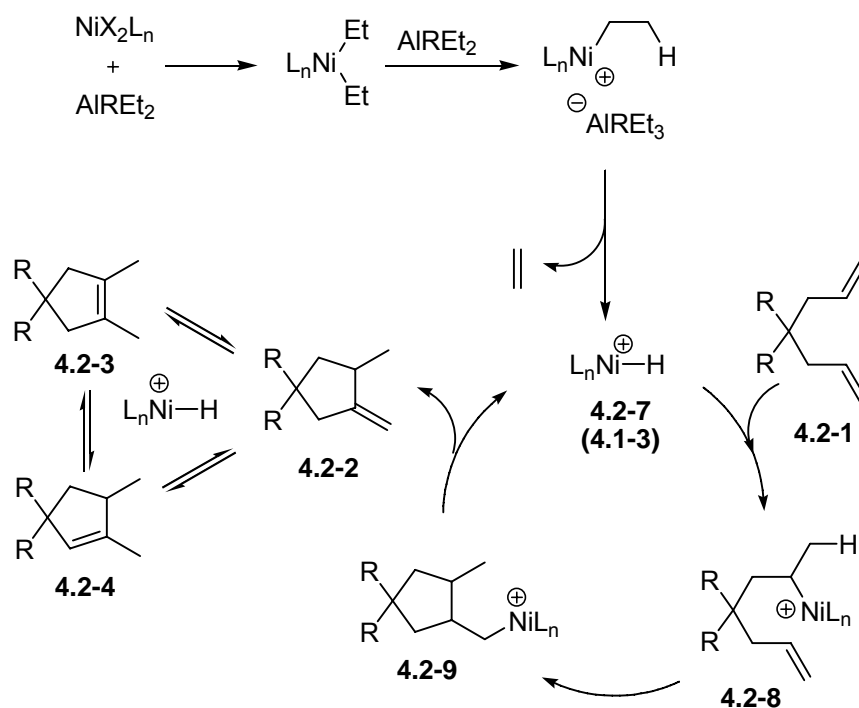
^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b Dr 3:2. ^c Dr 5:1.

Předpokládaný reakční mechanismus je zobrazen ve schématu 4.2.3. Začíná generováním kationického hydridu nikelnatého **4.2-7** (**4.1-3**) pomocí Et₃Al, který hydronikelací dvojně vazby poskytuje sekundární alkylnikelnatou sloučeninu **4.2-8**. Tento intermediát je produktem *anti*-Markovnikovské adice na koncovou dvojnou vazbu, která je typická pro hydridy pozdních přechodných kovů.⁸⁸ Poté následuje intramolekulární adice na druhou dvojnou vazbu poskytující intermediát **4.2-9**. β-Eliminace vodíku pak navrací hydrid **4.2-7** (**4.1-3**) zpět do katalytického cyklu a poskytuje produkt **4.2-2**. Opakovaná adice a eliminace hydridu nikelnatého **4.2-7** (**4.1-3**) na produkt **4.2-2** pak vysvětluje vznik

produktů s posunutou dvojnou vazbou **4.2-3** a **4.2-4**. Stejným způsobem se dá vysvětlit vznik **4.2-5h**.

Porovnání obou procesů, deallylace a cyklizace, ukazuje, že sdílejí stejný intermediát **4.2-8**. Nicméně v případě reakce diallylmalonátu a podobných látek je pro další směr reakce klíčové množství organohlinité sloučeniny. V případě přebytku dochází také k její koordinaci ke karbonylové skupině a umožňuje tak deallylaci. V případě použití množství dostatečného jen ke generování hydridu niklu je preferována intramolekulární adice na druhou dvojnou vazbu v molekule a vzniká intermediát **4.2-9**.

Schéma 4.2.3



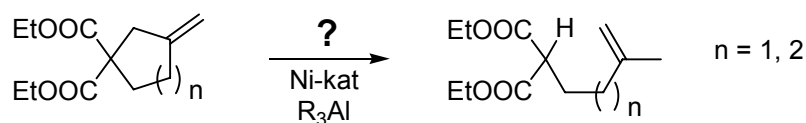
Na závěr je možné konstatovat, že v reakci katalyzované hydridem niklu je možné změnit směr reakce od deallylace (štěpení C–C vazby) k cyklizaci (tvorba C–C vazby) použitím různého množství organohlinité sloučeniny. Reakce probíhají s vysokou selektivitou a vysokými výtěžky i v případech substrátů kde cyklizace může soupeřit s deallylací (např. diallylmalonát). Navíc, tento způsob „*in situ*“ generace hydridu niklu představuje velice jednoduchou a snadno použitelnou metodu pro cyklizaci různě substituovaných α,ω -dienů. A nakonec

vhodným výběrem organohlinité sloučeniny (Et_3Al nebo Et_2AlCl) můžeme ovlivňovat selektivitu pro vznik methyldenmethylcyklopentanu nebo cyklopentenů.

4.3. Štěpení cyklické C-C vazby

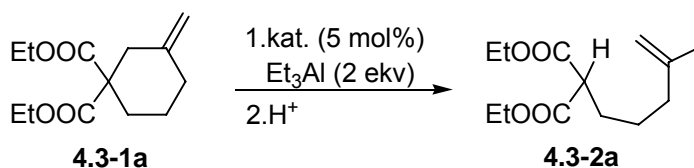
V kapitole 4.1. jsem ukázal, že může být odštěpena i allylová skupina se substituenty na dvojně vazbě, tudíž se stericky méně přístupnou dvojnou vazbou. V této části jsem se tedy zaměřil na možnost štěpení cyklické C–C vazby ve stericky nepnutých kruzích obsahujících allylový strukturální motiv–methylencykloalkan (schéma 4.3.1). V případě, že reakce bude probíhat, byl by jejím výsledkem přesmyk doprovázený posunem dvojně vazby.

Schéma 4.3.1



Jako modelový substrát jsem vybral diethyl 3-methylencyklohexan-1,1-dikarboxylát **4.3-1a** a aplikoval již dříve použité komplexy přechodných kovů a Et_3Al (tabulka 4.3.1). Komplexy Rh a Co vykazují nízkou katalytickou aktivitu a produkt štěpení cyklické C–C vazby **4.3-2a** byl získán v 52 resp. 26% výtěžku (vstupy 1 a 2). Komplexy Ru, Pd a Pt neukázaly žádnou aktivitu (vstupy 3-5). Také v předchozích případech velice aktivní komplexy Rh a Fe nesplnily očekávání a poskytly předpokládaný produkt pouze ve 20 resp. 1% výtěžku (vstupy 6 a 7). Naproti tomu trifenylofosfinové komplexy NiBr_2 a NiCl_2 katalyzovaly „deallylaci“ čistě a v podstatě kvantitativně poskytly produkt **4.3-2a** v 98 a 99% výtěžku (vstupy 8 a 9). Velice dobrou aktivitu jsem pozoroval také při použití tributylfosfinového komplexu niklu (vstup 10). Z bidentálních fosfinových komplexů byl aktivní pouze dppm (69%, vstup 11) zatímco další vykazovaly minimální (dppe) či žádnou aktivitu (dppp, dppb) (vstupy 12-14). Ni-BIAP komplex nebo kombinace hexanoátu niklu s tris(*o*-tolylo)fosfinem poskytovali produkt v dobrém 85 resp. 88% výtěžku (vstupy 15 a 16).

Tabulka 4.3.1

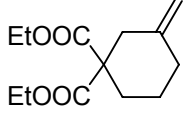
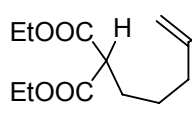
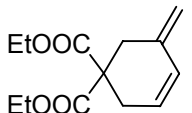
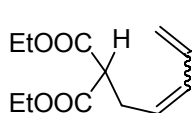
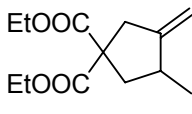
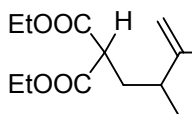
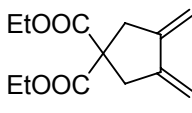
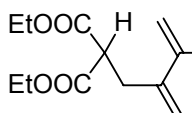
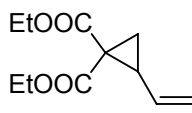
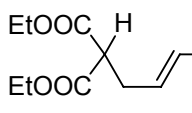
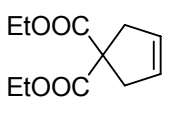
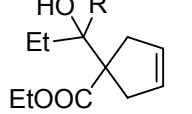
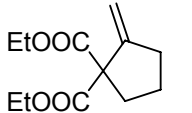


vstup	katalyzátor	výtěžek ^a (%)	vstup	katalyzátor	výtěžek ^a (%)
1	CoCl ₂ (PPh ₃) ₂	52	9	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂	98
2	RhCl(PPh ₃) ₃	26	10	NiCl ₂ (PBu ₃) ₂	91
3	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	nr ^b	11	NiCl ₂ (dppm)	69
4	PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	nr	12	NiCl ₂ (dppe)	2
5	<i>cis</i> -PtCl ₂ (PPh ₃) ₂	nr	13	NiCl ₂ (dppp)	nr
6	RhCl ₃ -BIAP	20	14	NiCl ₂ (dppb)	nr
7	FeCl ₃ -BIAP	1	15	NiBr ₂ -BIAP	85
8	NiCl ₂ (PPh ₃) ₂	99	16	Ni(OEtHex) ₂ / 2(<i>o</i> -tol) ₃ P	88

^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b nr = nereaguje.

V dalším kroku jsem nejlepší katalytický systém (NiX₂(PPh₃)₂/Et₃Al) vyzkoušel na dalších cyklických substrátech s dvojnou vazbou. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.3.2. Pro lepší přehlednost je uvedena i reakce substrátu **4.3-1a** (vstup 1). Štěpení C–C vazby v dienu **4.3-1b** probíhá čistě a poskytuje **4.3-2b** jako 9/8 směs *cis/trans* isomerů ve výtěžku 95% (vstup 2). Reakce **4.3-1c** (**4.2-2a**) probíhá téměř kvantitativně a poskytuje butenyl derivát **4.3-2c** ve výtěžku 98% (vstup 3). Podobně dimethylidencyklopentan **4.3-1d** poskytuje očekávaný produkt **4.3-2d** ve výtěžku 90% (vstup 4). Štěpení vinylcyklopropanu **4.3-1e** probíhá i bez katalýzy pouze pomocí Et₃Al a poskytuje směs produktů⁸⁹ jejichž distribuce není příliš rozdílná od katalyzované reakce. Očekávaný intramolekulárně deallylovaný produkt **4.3-2e** jsem získal pouze v 5% výtěžku (vstup 5). Rychlost katalyzované reakce je s velkou pravděpodobností nižší než nekatalyzovaného procesu. Překvapivě v případě cykloalkenu **4.3-1f** nedošlo ke štěpení C–C vazby, ale k nukleofilní adici na esterovou skupinu, která poskytla směs produktů **4.3-2f** a **4.3-2f'** (vstup 6). A nakonec deallylace na 2-methyliden-cyklopentanu **4.3-1g** neprobíhá vůbec (vstup 7).

Tabulka 4.3.2

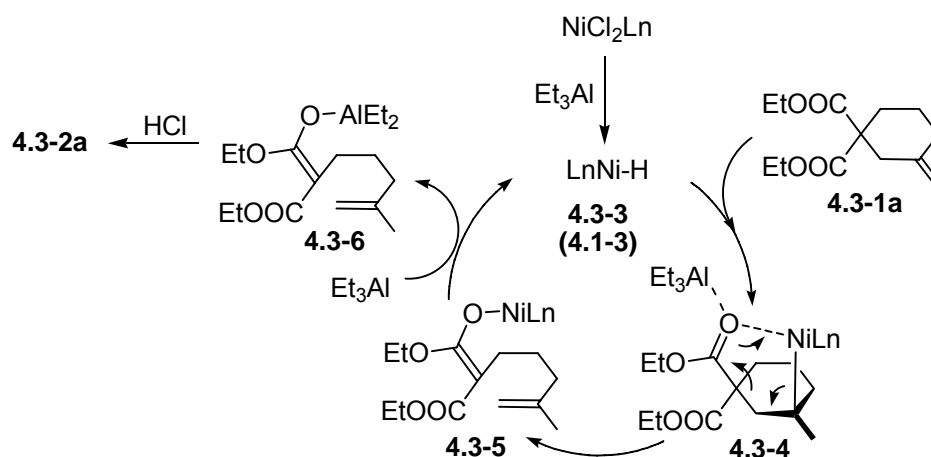
vstup	4.3-1	4.3-2	výtěžek (%) ^a
1	 4.3-1a	 4.3-2a	99
2	 4.3-1b	 4.3-2b	95
3	 4.3-1c (4.2-2a)	 4.3-2c	98
4	 4.3-1d	 4.3-2d	90
5	 4.3-1e	 4.3-2e	5
6	 4.3-1f	 4.3-2f , R=H 4.3-2f' , R=Et	45 5
7	 4.3-1g	-----	nr ^b

^a ¹H NMR nebo GC výtěžky. ^b nr = nereaguje.

V otázce reakčního mechanismu předpokládám, že probíhá analogicky k procesu pro lineární systémy který jsem popsal již dříve (schéma 4.3.2). Začíná vznikem kationického hydridu nikelnatého **4.3-3 (4.1-3)** pomocí Et₃Al který hydronikelací dvojné vazby poskytuje **4.3-4**. Vzájemné prostorové uspořádání atomu niklu a karbonylové skupiny („1-nikl-6-oxo“ forma) umožňuje volnému elektronovému páru atomu kyslíku koordinaci k atomu niklu a díky šestičlennému cyklickému transitnímu stavu následnou migraci elektronových párů. Posun elektronových párů doprovázený štěpením C–C vazby dává vzniknout enolátu niklu **4.3-5**. Vznik meziprojektu **4.3-5** se silnou vazbou Ni–O je v kombinaci s aktivací karbonylové skupiny pomocí přebytku Et₃Al (párování Lewisovy kyseliny a báze) pravděpodobnou hnací silou tohoto procesu. Následuje

transmetalace meziprojektu **4.3-5** pomocí Et_3Al poskytující enolát hlinitý **4.3-6** a hydrid nikelnatý se vrací zpět do katalytického cyklu.

Schéma 4.3.2



V dalším studiu jsem se zaměřil na vliv organokovového činidla. Štěpení C–C vazby probíhá také při použití $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ a to s výtěžkem 50% (tabulka 4.3.3, vstup 1). Zvláštním případem je reakce s Me_3Al , kde vznikající intermediát, methylnikl, u kterého nemůže dojít k β -hydrogen eliminaci, dával předpokládat přenos methylové skupiny následovaný štěpením C–C vazby. Bohužel očekávaný produkt **4.3-7** vznikal v nízkém výtěžku 25% při použití Me_3Al (vstup 2) a 8% při použití MAO (vstup 3), hlavním produktem reakce byla látka s alkylovanou

Tabulka 4.3.3

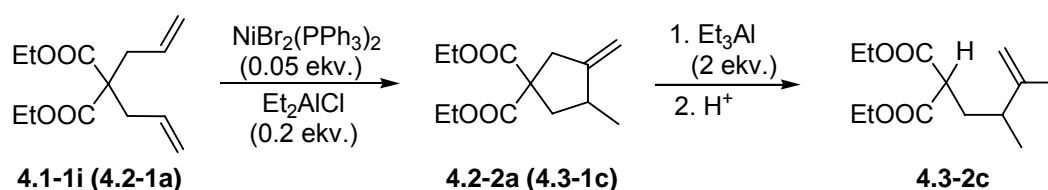
vstup	organoaluminium	ekv.	produkt	výtěžek ^a (%)
1	$(i\text{-Bu})_3\text{Al}$	2	4.3-2a	50
2	Me_3Al	2	4.3-7 + 4.3-8	25 + 50
3	MAO	2	4.3-7 + 4.3-8	8 + 50
4	MAO	5	4.3-8	99
5	MAO + Me_3Al	2+2	4.3-8	99
6	Me_3Al + NaBPh_4	2	4.3-7 + 4.3-8	10 + 50

^a ^1H NMR nebo GC výtěžky.

esterovou skupinou **4.3-8** (cca 50%). Jak zvýšení množství MAO (vstup 4) tak použití kombinace MAO+Me₃Al (vstup 5) nemělo pozitivní vliv na průběh reakce žádaným směrem. Pokus o generování aktivního komplexu niklu s pomocí tetrafenyl borátu také nepřinesl zlepšení (vstup 6). Nukleofilní adice na karbonylovou skupinu je jednoznačně převažující proces v těchto případech.

Perlou na konci může být použití dvou nových katalytických systémů postupně za sebou „one pot“. Vzhledem k tomu, že látka **4.3-1c** (**4.2-2a**) je jak produktem cykloisomerace diallylmalonátu (kapitola 4.2), tak jedním z vhodných substrátů pro štěpení cyklické C–C vazby, pokusil jsem se aplikovat dva katalytické systémy za sebou bez izolace meziprojektu (schéma 4.3.3). Na výchozí diallylmalonát **4.1-1i** (**4.2-1a**) jsem nejdříve aplikoval podmínky pro cyklizační reakci (NiBr₂(PBU₃)₂/Et₂AlCl 0.05/0.2 ekv.) vedoucí k methylen-

Schéma 4.3.3



methylcyklopentanu **4.3-1c** (**4.2-2a**), který po změně podmínek, přidavku 2 ekv. Et₃Al, poskytl produkt štěpení C–C vazby **4.3-2c** v celkovém izolovaném výtěžku 75%. Celkovým výsledkem této reakce je tedy molekulový přesmyk s přesunem alkylové skupiny.

Na závěr je možné konstatovat, že i cyklická C–C vazba v neaktivovaných 5- a 6-členných methylenycykloalkanech/enech může být štěpena s vysokou selektivitou. Reakce se zdá být obecná ve vztahu ke katalytickému systému založeném na niklu. Může probíhat, i když s nižšími výtěžky, také methylnikelací dvojných vazeb kombinující přenos methylové skupiny se štěpením C–C vazby v jednom kroku. A nakonec, je možné kombinovat cykloisomerační reakci s reakcí štěpící „one pot“ jejímž výsledkem je strukturní přesmyk.

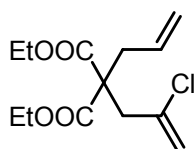
5. Experimentální část

5.1. Obecné metody.

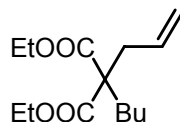
Infračervená spektra byla změřena v chloroformu na spektrofotometru Bruker IFS 88 při teplotě 23 °C. Elementární analýzy byly stanoveny na přístroji Perkin Elmer 2400 II. ¹H NMR a ¹³C NMR spektra byla měřena přístrojem Varian UNITY 400 INOVA (¹H při 400 MHz, ¹³C při 100,6 MHz) nebo Varian VN-MRS 300 (¹H při 300 MHz, ¹³C při 75.5 MHz) v CDCl₃ za použití tetramethylsilanu jako vnitřního standartu. Hmotnostní spektra byla změřena přístrojem FINNIGAN MAT INCOS 50. Tenkovrstvá chromatografie byla prováděna na deskách fy Merck, typ 5554, s vrstvou silikagelu Kieselgel 60 F₂₅₄. Pro preparativní sloupcovou chromatografii byl použit silikagel fy Fluka (Silica gel 60), a to padesátinásobek hmotnosti chromatografované směsi, pokud není uvedeno jinak. Roztoky byly odpařovány za sníženého tlaku při teplotách do 55 °C. Rozpouštědla byla sušena a destilována. Toluén a THF byly predestilovány z benzofenonketylu sodíku a uchovávány pod argonem.

5.2. Deallylace.

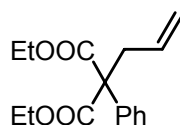
Příprava výchozích látek pro deallylaci (4.1-1)



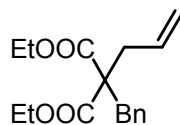
Diethyl-(2'-chlorprop-2'-en-1'-yl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1a). Diethyl-(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4 ml, 20 mmol) byl spolu s K₂CO₃ (5 g, 36 mmol) a tetrabutylamoniumhydrogensulfátem (2 g) rozpuštěn v CH₃CN (40 ml). Pak byl přidán 2,3-dichlorprop-1-en (3.7 ml, 40 mmol) a směs byla refluxována 8 dní. Po přidání H₂O (20 ml) byla směs vytřepána Et₂O (3x25 ml), spojené organické frakce vysušeny Na₂SO₄, Et₂O byl odpařen a produkt oddělen kolonovou chromatografií na silikagelu (15/1 hexan/EtOAc). Výtěžek 2.35 g (43 %) slabě nažloutlé kapaliny: ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 2.77 (dt, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 2H), 3.04 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H), 4.14-4.26 (m, 4H), 5.11-5.12 (m, 1H), 5.14 (dm, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.23-5.24 (m, 1H), 5.32 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 5.61-5.72 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.96, 36.02, 41.12, 56.49, 61.53, 117.25, 119.51, 132.12, 137.20, 170.15; EI-MS *m/z* (relativní zastoupení, %) 239 (M⁺-Cl, 38), 165 (38), 153 (42), 137 (44), 91 (58), 43 (100). HRMS vypočteno pro C₁₃H₁₉ClO₄ 274.0972, nalezeno 274.0967.



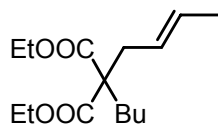
Diethyl (but-1'-yl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1b). Látka **4.1-1b** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.12-1.21 (m, 2H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.28-1.36 (m, 2H), 1.83-1.89 (m, 2H), 2.64 (dm, $J = 6.3$ Hz, 2H), 4.18 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 5.05-5.10 (m, 1H), 5.11-5.21 (m, 1H), 5.59-5.71 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.82, 14.07 (2C), 22.85, 25.94, 31.74, 36.77, 57.34, 61.02 (2C), 118.66, 132.59, 171.36 (2C); IR (CHCl_3) 859, 924, 1031, 1149, 1198, 1368, 1724, 2962 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 256 (M^+ , 1), 211 (30), 200 (100), 182 (85), 153 (70), 139 (66), 109 (85), 67 (95), 41 (95).



Diethyl fenyl(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-1c). Látka **4.1-1c** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400Mhz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.09 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.14-4.28 (m, 4H), 5.02-5.11 (m, 2H), 5.71-5.82 (m, 1H), 7.25-7.44 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.95 (2C), 40.22, 61.51 (2C), 62.65, 118.74, 127.49, 128.02 (2C), 128.08 (2C), 133.00, 136.72, 170.25 (2C); IR (CHCl_3) 2983, 1728, 1447, 1237, 1185, 1025 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 276 (M^+ , 6), 202 (65), 161 (30), 129 (100), 105 (25), 91 (29), 77 (20); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 276.1362, nalezeno 276.1355.

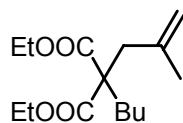


Diethyl benzyl(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-1d). Látka **4.1-1d** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 2.56 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.24 (s, 2H), 4.11-4.24 (m, 4H), 5.12-5.15 (m, 1H), 5.17 (bs, 1H), 5.72-5.83 (m, 1H), 7.09-7.27 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹¹

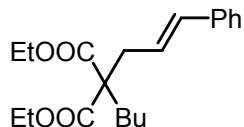


Diethyl (but-1'-yl)(but-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1e). Látka **4.1-1e** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.10-1.18 (m, 2H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.27-1.35 (m, 2H), 1.64 (dm, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.81-1.90 (m, 2H), 2.57 (dm, $J = 7.4$ Hz, 2H), 4.14-4.21 (m, 4H), 5.19-5.32 (m, 1H), 5.45-5.56 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.86, 14.11 (2C), 17.97, 22.88, 25.94, 31.65, 35.64, 57.57, 60.94 (2C), 124.83, 129.30, 171.56 (2C); IR (CHCl_3) 968, 1033, 1131, 1194, 1466, 1724, 2961 cm^{-1} ; EI-MS

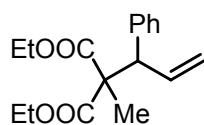
m/z (%) 270 (M^+ , 3), 214 (32), 197 (100), 169 (31), 151 (43), 122 (50), 81 (40), 55 (41), 41 (38); HRMS vypočteno pro $C_{15}H_{26}O_4$ 270.1831, nalezeno 270.1837.



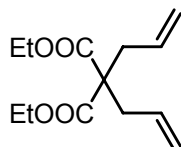
Diethyl (but-1'-yl)(2''-methylprop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1f). Látka **4.1-1f** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) δ 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.11-1.19 (m, 2H), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 6H), 1.26-1.35 (m, 2H), 1.66 (bs, 3H), 1.84-1.91 (m, 2H), 2.67 (d, J = 0.9 Hz, 2H), 4.13-4.22 (m, 4H), 4.71-4.73 (m, 1H), 4.83-4.86 (m, 1H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13.86, 14.01 (2C), 22.85, 23.18, 26.18, 31.75, 39.96, 56.95, 61.03 (2C), 115.29, 140.84, 171.76 (2C); IR ($CHCl_3$) 864, 902, 1189, 1725, 2962 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 270 (M^+ , 14), 213 (67), 196 (100), 181 (41), 173 (40), 167 (50), 153 (42), 123 (34), 81 (38), 55 (60), 41 (38).



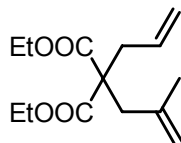
Diethyl (but-1'-yl)(3''-fenyprop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1g). Látka **4.1-1g** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) δ 0.89 (t, J = 7.3 Hz, 3H), 1.16-1.28 (m, 2H), 1.23 (t, J = 7.0 Hz, 6H), 1.28-1.36 (m, 2H), 1.88-1.96 (m, 2H), 2.79 (dd, J = 7.4, 1.2 Hz, 2H), 4.19 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 6.04 (dt, J = 15.7, 7.5 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 15.7 Hz, 1H), 7.18-7.40 (m, 5H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 13.88, 14.12 (2C), 22.88, 26.07, 32.15, 36.21, 57.77, 61.11 (2C), 124.33, 126.15 (2C), 127.28, 128.45 (2C), 133.55, 137.17, 171.39 (2C); IR ($CHCl_3$) 966, 1029, 1191, 1724, 2961 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 332 (M^+ , 32), 275 (25), 258 (100), 229 (24), 185 (21), 169 (26), 141 (24), 129 (27), 117 (91), 91 (30); HRMS vypočteno pro $C_{20}H_{28}O_4$ 332.1988, nalezeno 332.1983.



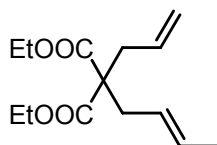
Diethyl methyl(1'-fenyprop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-1h). Látka **4.1-1h** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹² 1H NMR (400MHz, $CDCl_3$, Me_4Si) δ 1.17 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.24 (t, J = 7.2 Hz, 3H), 1.43 (s, 3H), 4.06 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.14 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.18 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 5.09 (dm, J = 16.9 Hz, 1H), 5.13 (dm, J = 10.2 Hz, 1H), 6.33 (ddd, J = 16.9, 10.2, 8.5 Hz, 1H), 7.12-7.29 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹³



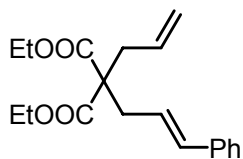
Diethyl di(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-1i)(4.2-1a). Látka **4.1-1i** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.25 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 2.64 (dt, $J = 7.1, 1.0$ Hz, 4H), 4.18 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 5.07-5.15 (m, 4H), 5.60-5.72 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁰



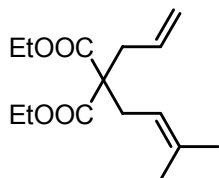
Diethyl (2'-methylprop-2'-en-1'-yl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1j). Látka **4.1-1j** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.67 (bs, 3H), 2.67 (dm, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.69-2.71 (m, 2H), 4.13-4.22 (m, 4H), 4.75-4.77 (m, 1H), 4.86-4.89 (m, 1H), 5.06-5.08 (m, 1H), 5.11 (dm, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.64-5.75 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁴



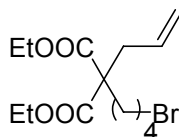
Diethyl (but-2'-en-1'-yl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1k). Látka **4.1-1k** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.24 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.64 (dm, $J = 6.4$ Hz, 3H), 2.57 (dm, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.62 (dm, $J = 7.6$ Hz, 2H), 4.17 (q, $J = 6.8$ Hz, 4H), 5.08-5.09 (m, 1H), 5.01 (dm, $J = 6.4$ Hz, 1H), 5.21-5.31 (m, 1H), 5.47-5.58 (m, 1H), 5.59-5.71 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁶⁸



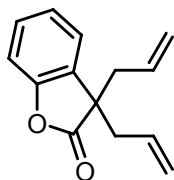
Diethyl (prop-2'-en-1'-yl)(3''-fenylprop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1l). Látka **4.1-1l** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 2.69 (dm, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.79 (dd, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 2H), 4.17-4.23 (m, 4H), 5.11-5.17 (m, 2H), 5.64-5.76 (m, 1H), 6.00-6.08 (m, 1H), 6.44 (dm, $J = 13.7$ Hz, 1H), 7.21-7.33 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁵



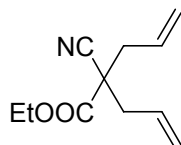
Diethyl (3'-methylbut-2'-en-1'-yl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1m). Látka **4.1-1m** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 1.61 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 2.58-2.64 (m, 2H), 4.12-4.22 (m, 4H), 4.94-5.00 (m, 1H), 5.01 (s, 1H), 5.08-5.12 (m, 1H), 5.60-5.72 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁶



Diethyl 2-(4'-brombutyl)(prop-2''-en-1''-yl)propandioát (4.1-1n). Látka **4.1-1n** byla připravena analogicky k přípravě **4.1-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.25 (t, $J = 6,8$ Hz, 6H), 1.32-1.41 (m, 2H), 1.82-1.90 (m, 4H), 2.65 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.41 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.19 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 5.08-5.15 (m, 2H), 5.58-5.69 (m, 1H); ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) δ 14.10 (2C), 22.34, 31.11, 32.68, 33.19, 36.82, 57.16, 61.23 (2C), 119.03, 132.32, 117.09 (2C). EI-MS m/z (%) 260 (35), 200 (100), 153 (60), 139 (50), 107 (47), 95 (20), 79 (28), 67 (75), 55 (45), 41 (97). Vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{BrO}_4$: C 50.16, H 6.92, Br 23.84, O 19.09; nalezeno: C 50.11, H 7.08, Br 23.81, O 19.00.



3-Bis-(prop-2'-en-1'-yl)kumaran-2-on (4.1-1o)(4.2-1g). Látka **4.1-1o** byla připravena analogicky k přípravě **4.1-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.57-2.67 (m, 4H), 5.00 (dm, $J = 9.1$ Hz, 2H), 5.05 (dm, $J = 17.1$ Hz, 2H), 5.40-5.51 (m, 2H), 7.06-7.32 (m, 4H); ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) δ 41.67 (2C), 52.31, 110.61, 120.00 (2C), 123.61, 124.07, 128.73, 129.35, 131.12 (2C), 152.91, 178.52; IR (CHCl_3) 3083, 3030, 1801, 1463, 1228, 1054, 929, 881 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 214 (M^+ , 35), 173 (83), 145 (30), 128 (100), 115 (30); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 214.0994, nalezeno 214.1000.



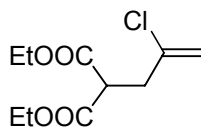
Ethyl bis(prop-2'-en-1'-yl)kyanoacetát (4.1-1p)(4.2-1h). Látka **4.1-1p** byla připravena analogicky k přípravě **4.1-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 2.55 (dd, $J = 13.8, 7.2$ Hz, 2H), 2.65 (dd, $J = 13.9, 7.4$ Hz, 2H), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.21-5.24 (m, 2H), 5.22-5.28 (m, 2H), 5.76-5.87 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁷

Obecné postupy deallylace.

Obecný postup pro Ru katalyzované štěpení C-C vazby: K roztoku malonátu (0.5 mmol) a $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (24 mg, 0.025 mmol) v suchém toluenu (3 ml) byl pod argonem přidán roztok Et_3Al v toluenu (0.5 ml, 1 mmol). Reakční směs byla při 23°C míchána po dobu 36 hodin. Následně byla reakce ukončena přidáním vody (1 ml) a zředěné HCl (3M, 3ml). Poté byla organická fáze oddělena a vysušena (MgSO_4). Produkt byl izolován pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan/ EtOAc).

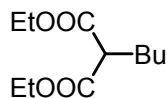
Obecný postup pro Ni katalyzované štěpení C-C vazby: K roztoku malonátu (0.5 mmol) a $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_3$ (18.6 mg, 0.025 mmol) v suchém toluenu (3 ml) byl pod argonem přidán roztok Et_3Al v toluenu (0.5 ml, 1 mmol). Reakční směs byla při 23°C míchána po dobu 24 hodin. Následně byla reakce ukončena přidáním vody (1 ml) a zředěné HCl (3M, 3ml). Poté byla organická fáze oddělena a vysušena (MgSO_4). Produkt byl izolován pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan/ EtOAc).

Produkty štěpení C-C vazby (4.1-2).

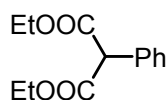


Diethyl-(2'-chlorprop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2a). ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.22-1.31 (m, 6H), 3.18 (d, $J = 0.7$ Hz, 2H), 3.76 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.16-4.26 (m, 4H), 5.30 (d, $J = 1.0$ Hz, 1H), 5.35 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.98, 38.17, 49.98, 61.67, 115.00, 136.94, 168.19; IR (CHCl_3) 3028, 2988, 1748, 1732, 1640, 1373, 1276, 1222, 1180, 1160, 1135, 1036,

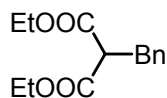
894, 858 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 199 (M⁺-Cl, 100), 171 (28), 143 (57), 125 (75), 115 (26), 97 (34), 53 (36); HRMS(FAB) vypočteno pro C₁₀H₁₅ClO₄ (MH⁺) 235.0737, nalezeno 235.0743.



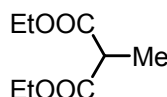
Diethyl (but-1'-yl)propandioát (4.1-2b). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 0.90 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.27 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H), 1.28-1.38 (m, 4H), 1.84-1.96 (m, 2H), 3.01 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 4.14-4.25 (m, 4H). Naměřené NMR spektrum odpovídá spektru komerčně dostupné látky (Aldrich).



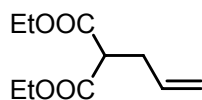
Diethyl fenylpropandioát (4.1-2c). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 4.15-4.28 (m, 4H), 4.61 (s, 1H), 7.31-7.42 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁸



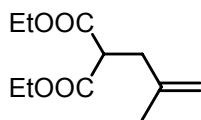
Diethyl benzylpropandioát (4.1-2d). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.19 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 3.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.65 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.08-4.22 (m, 4H), 7.16-7.34 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁹



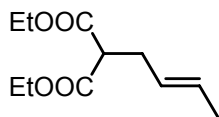
Diethyl methylpropandioát (4.1-2e). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 1.42 (d, *J* = 7.3 Hz, 3H), 3.42 (q, *J* = 7.3 Hz, 1H), 4.14-4.26 (m, 4H). Naměřené NMR spektrum odpovídá spektru komerčně dostupné látky (Aldrich).



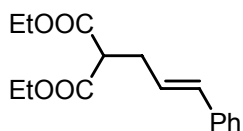
Diethyl (prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2f). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.27 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H), 2.62-2.68 (m, 2H), 3.42 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 4.14-4.24 (m, 4H), 5.04-5.16 (m, 2H), 5.72-5.84 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁰



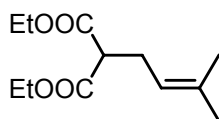
Diethyl (2'-methylprop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2g). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H), 1.75 (bs, 3H), 2.62 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H), 3.58 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.16-4.23 (m, 4H), 4.72-4.75 (m, 1H), 4.77-4.81 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹²



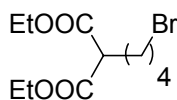
Diethyl (but-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2h). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.63 (dm, $J = 6.2$ Hz, 3H), 2.54-2.62 (m, 2H), 3.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.14-4.24 (m, 4H), 5.32-5.44 (m, 1H), 5.49-5.60 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹²



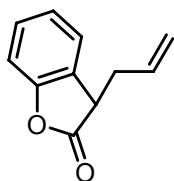
Diethyl (3'-fenyprop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2i). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 2.80 (dd, $J = 7.3, 7.3$ Hz, 2H), 3.48 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 4.14-4.26 (m, 4H), 6.16 (dt, $J = 15.8, 7.1$ Hz, 1H), 6.48 (d, $J = 15.3$ Hz, 1H), 7.18-7.36 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹²



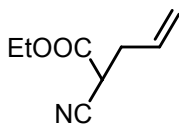
Diethyl (3'-methylbut-2'-en-1'-yl)propandioát (4.1-2j). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.63 (s, 3H), 1.68 (d, $J = 0.9$ Hz, 3H), 2.59 (dd, $J = 7.6, 7.6$ Hz, 2H), 3.57 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 5.02-5.11 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹²



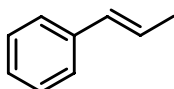
Diethyl 2-(4-brombutyl)propandioát (4.1-2k). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H), 1.43-1.51 (m, 2H), 1.82-1.95 (m, 4H), 3.31 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 3.38 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 4.19 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁰



3-(Prop-2'-en-1'-yl)kumaran-2-on (4.1-2l). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.63 (ddd, $J = 14.2, 7.6, 7.6$ Hz, 1H), 2.83 (ddd, $J = 14.2, 5.6, 5.6$ Hz, 1H), 3.78 (app. t, $J = 6.2$ Hz, 1H), 5.09 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H), 5.14 (dd, $J = 6.8, 1.1$ Hz, 1H), 5.67-5.79 (m, 1H), 7.06-7.31 (m, 2H), 7.42-7.68 (m, 2H); ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) δ 35.10, 43.09, 110.55, 119.00, 123.95, 124.37, 126.76, 128.78, 132.61, 135.59, 176.51; IR (CHCl_3) 1064, 1232, 1464, 1806, 3029 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 174 (M^+ , 80), 145 (20), 133 (100), 105 (20), 77 (35), 51 (50); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ 174.0681, nalezeno 174.0687.



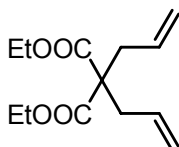
Ethyl (prop-2'-en-1'-yl)kyanoacetát (4.1-2m). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.29 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H), 2.61-2.69 (m, 2H), 3.47 (dd, $J = 7.3, 6.2$ Hz, 1H), 4.21-4.28 (m, 2H), 5.19-5.28 (m, 2H), 5.72-5.88 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰¹



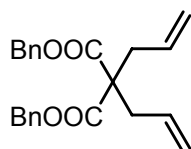
E-1-Fenylprop-1-en (4.1-7). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.88 (dd, $J = 6.1, 1.0$ Hz, 3H), 6.21 (dq, $J = 15.9, 6.1$ Hz, 1H), 6.39 (dm, $J = 15.9$ Hz, 1H), 7.16-7.37 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰²

5.3. Cyklizace.

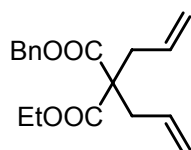
Příprava výchozích látek pro cyklizaci (4.2-1)



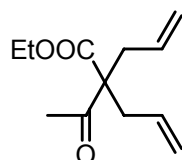
Diethyl di(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.2-1a)(4.1-1i). Látka **4.2-1a** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.⁹⁰ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.25 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 2.64 (dt, $J = 7.1, 1.0$ Hz, 4H), 4.18 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 5.07-5.15 (m, 4H), 5.60-5.72 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁰



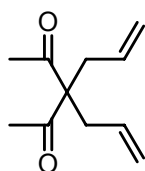
Dibenzyl di(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.2-1b). Látka **4.2-1b** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.67 (d, $J = 6.4$ Hz, 4H), 5.00-5.08 (m, 4H), 5.10 (s, 4H), 5.54-5.66 (m, 2H), 7.24-7.33 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 36.71 (2C), 57.53, 66.99 (2C), 119.39 (2C), 128.20 (4C), 128.26 (2C), 128.46 (4C), 131.94 (2C), 135.34 (2C), 170.39 (2C). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰³



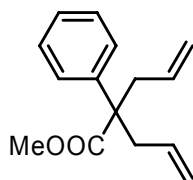
Ethyl benzyl di(prop-2'-en-1'-yl)propandioát (4.2-1c). Látka **4.2-1c** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.16 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.66 (d, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.00 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.04-5.11 (m, 4H), 5.15 (s, 2H), 5.56-5.68 (m, 2H), 7.29-7.38 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.99, 36.68 (2C), 57.36, 61.30, 66.87, 119.26 (2C), 128.24 (2C), 128.27, 128.45 (2C), 132.11 (2C), 135.48, 170.51, 170.57; IR (CHCl_3) 925, 993, 1028, 1143, 1194, 1226, 1287, 1455, 1641, 1728 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 302 (M^+ , 16), 284 (15), 261 (29), 256 (52), 238 (16), 211 (13), 167 (8), 130 (9), 91 (100); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 302.1518, nalezeno 302.1507.



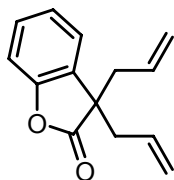
Ethyl 2-acetyl-2-allylpent-4-enoát (4.2-1d). Látka **4.2-1d** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 2.14 (s, 3H), 2.55-2.69 (m, 4H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.07-5.14 (m, 4H), 5.54-5.66 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁴



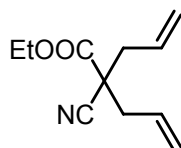
3,3-Diallylpentan-2,4-dion (4.2-1e). Látka **4.2-1e** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.11 (s, 6H), 2.66 (dm, $J = 7.3$ Hz, 4H), 5.08-5.15 (m, 4H), 5.54 (ddt, $J = 16.4, 8.0, 7.3$ Hz, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁴



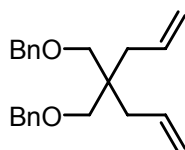
Methyl 2-allyl-2-phenylpent-4-enoát (4.2-1f). Látka **4.2-1f** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.73-2.84 (m, 4H), 3.65 (s, 3H), 5.03-5.09 (m, 4H), 5.47-5.57 (m, 2H), 7.23-7.27 (m, 3H), 7.31-7.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 38.86 (2C), 51.99, 53.54, 118.61 (2C), 126.31 (2C), 126.84, 128.34 (2C), 133.31(2C), 141.68, 175.44; IR (CHCl_3) 922, 996, 1141, 1229, 1275, 1445, 1640, 1727, 2952, 3011, 3028 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 230 (M^+ , 8), 189 (34), 171 (26), 157 (19), 129 (100), 121 (46), 115 (26), 91 (39); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$ 230.1307, nalezeno 230.1313.



3-Bis-(prop-2'-en-1'-yl)kumaran-2-on (4.2-1g)(4.1-1o). Látka **4.2-1g** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 2.57-2.67 (m, 4H), 4.98-5.09 (m, 4H), 5.40-5.51 (m, 2H), 7.06-7.32 (m, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 41.67 (2C), 52.31, 110.61, 120.00 (2C), 123.61, 124.07, 128.73, 129.35, 131.12 (2C), 152.91, 178.52; IR (CHCl_3) 3083, 3030, 1801, 1463, 1228, 1054, 929, 881 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 214 (M^+ , 35), 173 (83), 145 (30), 128 (100), 115 (30); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 214.0994, nalezeno 214.1000.

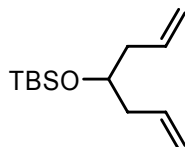


Ethyl bis-(prop-2'-en-1'-yl)kyanoacetát (4.2-1h)(4.1-1p). Látka **4.2-1h** byla připravena analogicky k postupu u **4.2-1a**. ^1H NMR (CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.31 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 2.55 (dd, $J = 13.8, 7.2$ Hz, 2H), 2.65 (dd, $J = 13.9, 7.4$ Hz, 2H), 4.25 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.21-5.24 (m, 2H), 5.22-5.28 (m, 2H), 5.76-5.87 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁷

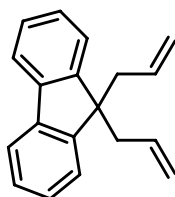


4,4-Bis(benzyloxymethyl)-1,6-heptadien (4.2-1i). K roztoku 2,2-diallylpropan-1,3-diolu (1.52 g, 9.7 mmol) v THF (10 mL) byl přidán NaH (2.2 g 50% disp. v oleji, 45.8 mmol). Poté byl přidán roztok benzyloxy bromidu (5.1 g, 30 mmol) v THF (15 mL) a reakční směs byla míchána 12 h.

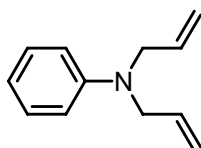
Reakce byla ukončena přidáním drceného ledu a 10 ml vody. Vzniklá směs byla extrahována Et₂O (3×15 mL), spojené extrakty vysušeny (MgSO₄), odpařeny a kolonová chromatografie (40/1 hexane/EtOAc) poskytla product jako bezbarvou kapalinu 1.55 g (47%): ¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 2.12 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H), 3.31 (s, 4H), 4.47 (s, 4H), 5.02 (bs, 2H), 5.05 (dm, *J* = 5.6 Hz, 2H), 5.74-5.85 (m, 2H), 7.26-7.38 (m, 10H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁵



***t*-Butyl(hepta-1,6-dien-4-yloxy)dimethylsilan (4.2-1j).** K roztoku hepta-1,6-dien-4-olu (2.02 g, 18 mmol) a Et₃N (2.8 mL, 20 mmol) v dichlormethanu (40 mL) byl přidán TBSCl (3.72 g, 24.7 mmol) a DMAP (0.4 g, 3.2 mmol). Reakční směs byla refluxována 3 h. Reakce byla ukončena přidáním vody (10 ml) a extrahována Et₂O (3×15 mL). Spojené etherové extrakty byly vysušeny (MgSO₄), odpařeny a kolonová chromatografie (40/1 hexane/EtOAc) poskytla product jako bezbarvou kapalinu 1.94 g (47%): ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 0.03 (s, 6H), 0.87 (s, 9H), 2.13-2.26 (m, 4H), 3.69-3.76 (m, 1H), 5.00 (bs, 2H), 5.04 (dm, *J* = 5.6 Hz, 2H), 5.75-5.85 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁶



9,9-Diallylfluoren (4.2-1k). Látka **4.2-1k** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹⁰⁷ ¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 2.71 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 4.74 (ddt, *J* = 10.1, 2.1, 2.1 Hz, 2H), 4.83 (ddt, *J* = 17.1, 2.1, 2.1 Hz, 2H), 5.19-5.30 (m, 2H), 7.27-7.48 (m, 6H), 7.64-7.72 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹⁰⁸

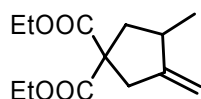


***N,N*-Diallylanilin (4.2-1l).** Látka **4.2-1l** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹⁰⁹ ¹H NMR (CDCl₃, Me₄Si) δ 3.89-3.94 (m, 4H), 5.14 (ddt, *J* = 10.4, 1.7, 1.7 Hz, 2H), 5.18 (ddt, *J* = 17.2, 1.7, 1.7 Hz, 2H), 5.81-5.90 (m, 2H), 6.66-6.73 (m, 3H), 7.17-7.24 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁰

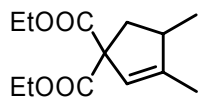
Obecný postup cyklizace.

K roztoku dienu (0.5 mmol) v suchém toluenu (3 ml) byl pod argonem přidán $\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$ (15.6 mg, 0.025 mmol) a 1.8M roztok Et_2AlCl v toluenu (55 μL , 0.1 mmol) (podmínky **B**) nebo $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (18.6 mg, 0.025 mmol) a 1.9M roztok Et_3Al v toluenu (53 μL , 0.1 mmol) (podmínky **A**). Reakční směs byla při 23°C míchána 1 hodinu (podmínky **B**) nebo 3 hodiny (podmínky **A**). Následně byla reakce ukončena přidáním vody (1 ml) a zředěné HCl (3M, 3ml). Poté byla organická fáze oddělena a vysušena (MgSO_4). Produkt byl izolován pomocí HPLC (silikagel, hexan/ EtOAc).

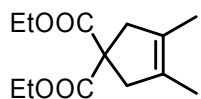
Produkty cyklizace (4.2-2; 4.2-3; 4.2-4; 4.2-5).



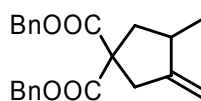
Diethyl 3-methyl-4-methylenecyclopentane-1,1-dicarboxylát (4.2-2a). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.11 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.71-1.79 (m, 1H), 2.51-2.60 (m, 2H), 2.94 (d, $J = 16.9$ Hz, 1H), 3.05 (dm, $J = 17.1$ Hz, 1H), 4.14-4.23 (m, 4H), 4.78-4.82 (m, 1H), 4.89-4.92 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁶⁸



Diethyl 3,4-dimethylcyclopent-2-en-1,1-dicarboxylát (4.2-3a). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.88-1.96 (m, 1H), 2.69-2.79 (m, 2H), 4.16 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.18 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.42 (bs, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁶⁸

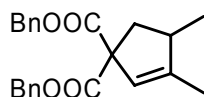


Diethyl 3,4-dimethylcyclopent-3-en-1,1-dicarboxylát (4.2-4a). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.59 (s, 6H), 2.92 (bs, 6H), 4.18 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁴

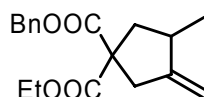


Dibenzyl 3-methyl-4-methylenecyclopentane-1,1-dicarboxylát (4.2-2b). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.08 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.73-1.85 (m, 1H), 2.51-2.63 (m, 2H), 2.97 (dd, $J = 17.2, 1.6$ Hz, 1H), 3.08 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.80 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 4.90 (bs, 1H), 5.10 (d, $J =$

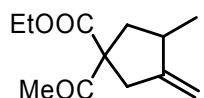
3.6 Hz, 4H), 7.21-7.26 (m, 4H), 7.29-7.34 (m, 6H); ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3) δ 17.97, 37.21, 40.53, 42.08, 58.32, 67.07, 67.14, 105.64 (2C), 127.91 (4C), 128.20 (2C), 128.47 (4C), 135.45, 153.07, 171.45, 171.61; IR (CHCl_3) 890, 1167, 1227, 1254, 1275, 1729 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 364 (M^+ , 1), 273 (15), 229 (38), 211 (19), 91 (100); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 364.1675, nalezeno 364.1671.



Dibenzyl 3,4-dimethylcyclopent-2-en-1,1-dicarboxylát (4.2-3b). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.04 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.72 (s, 3H), 1.96 (ddd, $J = 7.2, 4.8, 1.2$ Hz, 1H), 2.64-2.79 (m, 1H), 2.75-2.84 (m, 1H), 5.04-5.17 (m, 4H), 5.47 (bs, 1H), 7.21-7.34 (m, 10H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹¹

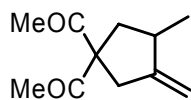


1-Benzyl 1-ethyl 3-methyl-4-methylcyclopentan-1,1-dicarboxylát (4.2-2c). (3:2 směs diastereoisomerů). **Majoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.10 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.73-1.82 (m, 1H), 2.54-2.63 (m, 2H), 2.95 (dm, $J = 16.9$ Hz, 1H), 3.06 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.08-4.17 (m, 2H), 4.80 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 5.17 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.39-7.48 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.87, 17.92, 37.22, 40.45, 42.04, 58.17, 61.49, 66.95, 105.48, 127.98, 128.20, 128.45, 135.57, 153.22, 171.62, 171.77. **Minoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.10 (d, $J = 6.3$ Hz, 3H), 1.14 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H), 1.73-1.82 (m, 1H), 2.54-2.63 (m, 2H), 2.95 (dm, $J = 16.9$ Hz, 1H), 3.06 (d, $J = 16.8$ Hz, 1H), 4.08-4.17 (m, 2H), 4.80 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 5.17 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.39-7.48 (m, 5H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.87, 17.97, 37.22, 40.50, 42.08, 58.26, 61.49, 67.01, 105.51, 127.98, 128.20, 128.45, 135.61, 153.22, 171.62, 171.77. IR (CHCl_3) 888, 1029, 1067, 1173, 1216, 1255, 1278, 1727 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 302 (M^+ , 4), 258 (33), 211 (22), 165 (34), 137 (20), 91 (100); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 302.1518, nalezeno 302.1516.

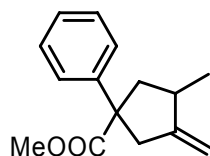


Ethyl 1-acetyl-3-methyl-4-methylcyclopentanecarboxylát (4.2-2d). **Majoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.09 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.74 (dd, $J = 12.1, 10.1$ Hz, 1H), 2.18 (s, 3H), 2.39-2.48 (m, 1H), 2.44-2.54 (m, 1H), 2.88-2.92 (m, 1H), 2.93-3.02 (m, 1H), 4.19 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.76-4.79 (m, 1H), 4.89-4.91 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.99, 17.86, 25.94, 37.05, 38.97, 40.65, 61.52, 64.29, 105.38, 153.29, 172.52, 203.67. **Minoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.10 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.62 (dd, $J = 12.5, 11.0$ Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.44-2.54 (m, 1H), 2.55-2.64 (m, 1H), 2.84-

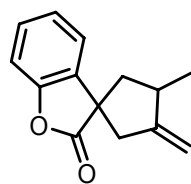
2.87 (m, 1H), 2.93-3.02 (m, 1H), 4.02 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.77-4.80 (m, 1H), 4.88-4.90 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.99, 17.73, 26.49, 37.38, 38.78, 41.03, 61.58, 64.92, 105.43, 153.25, 172.73, 203.37. IR (CHCl_3) 889, 1183, 1232, 1360, 1454, 1710, 2967 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 210 (M^+ , 8), 192 (9), 167 (82), 139 (49), 121 (38), 93 (53), 43 (100); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 210.1256, neleženo 210.1255.



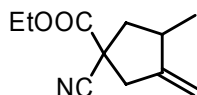
1,1'-Diacetyl-3-methyl-4-methylenecyklopentan (4.2-2e). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.08 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.59 (dd, $J = 12.8, 10.8$ Hz, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.13 (s, 3H), 2.37-2.48 (m, 1H), 2.58 (dd, $J = 12.8, 7.3$ Hz, 1H), 2.88 (dm, $J = 16.9$ Hz, 1H), 2.96 (dm, $J = 16.9$ Hz, 1H), 4.76-4.79 (m, 1H), 4.89-4.92 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁶⁸



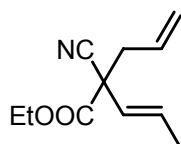
Methyl 3-methyl-4-methylen-1-fenylcyclopentancarboxylát (4.2-2f). 3:2 směs diastereo-isomerů. **Majoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.14 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.60 (dd, $J = 11.9$ Hz, 1H), 2.53-2.61 (m, 1H), 2.69 (dq, $J = 16.3, 2.6$ Hz, 1H), 2.99 (ddd, $J = 11.9, 7.2, 2.1$ Hz, 1H), 3.54 (dm, $J = 16.3$ Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 4.81-4.86 (m, 1H), 4.97-5.02 (m, 1H), 7.22-7.38 (m, 5H). **Minoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.10 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 2.16-2.22 (m, 1H), 2.35-2.41 (m, 1H), 2.42-2.46 (m, 1H), 3.00-3.05 (m, 1H), 3.14 (dm, $J = 16.5$ Hz, 1H), 3.62 (s, 3H), 4.81-4.86 (m, 1H), 4.97-5.02 (m, 1H), 7.22-7.38 (m, 5H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹²



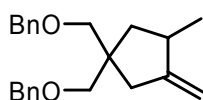
3-Methylen-4-methylspiro[cyklopentan-1,3'-kumaran-2-on] (4.2-2g). 5:1 směs diastereo-isomerů: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.25 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.70 (dd, $J = 13.1, 10.8$ Hz, 1H), 2.46 (dd, $J = 13.1, 8.1$ Hz, 1H), 2.70 (dm, $J = 16.5$ Hz, 1H), 3.02 (dm, $J = 16.5$ Hz, 1H), 3.08-3.16 (m, 1H), 4.95-4.97 (m, 1H), 4.99-5.01 (m, 1H), 7.09 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 7.15-7.30 (m, 1H), 7.20 (dd, $J = 7.5$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 17.47, 37.18, 44.77, 46.80, 51.20, 105.82, 110.42, 122.66, 124.38, 128.50, 132.70, 152.89, 153.59, 180.85; IR (CHCl_3) 888, 1052, 1224, 1466, 1796 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 214 (M^+ , 100), 199 (25), 186 (45), 171 (53), 128 (25), 115 (33); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$ 214.1000, nalezeno 214.0994.



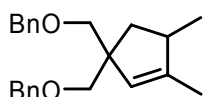
Ethyl 1-kyano-3-methyl-4-methylenecyklopentankarboxylát (4.2-2h). 3:2 směs diastereoisomerů. **Majoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.18 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.86 (dd, $J = 12.4$ Hz, 1H), 2.49 (dd, $J = 12.4, 7.2$ Hz, 1H), 2.81-2.87 (m, 1H), 2.98-3.06 (m, 2H), 4.20-4.29 (m, 2H), 4.92-4.98 (m, 1H), 4.98-5.05 (m, 1H). **Minoritní diastereomer:** ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.18 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 1.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.92 (dd, $J = 12.1, 8.7$ Hz, 1H), 2.58-2.64 (m, 1H), 2.81-2.87 (m, 1H), 2.95 (dq, $J = 16.8, 2.1$ Hz, 1H), 3.11-3.17 (m, 1H), 4.20-4.29 (m, 2H), 4.88-4.94 (m, 1H), 4.98-5.05 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹²



Ethyl 2-allyl-2-kyanopent-3-enoát (4.2-5h). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.32 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.77 (dd, $J = 6.4, 1.6$ Hz, 3H), 2.57 (dd, $J = 13.6, 6.8$ Hz, 1H), 2.75 (dd, $J = 13.6, 8.0$ Hz, 1H), 4.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.21 (bs, 1H), 5.23 (dm, $J = 4.7$ Hz, 1H), 5.44 (dq, $J = 15.4, 1.7$ Hz, 1H), 5.72-5.83 (m, 1H), 6.07 (dq, $J = 15.6, 6.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.99, 17.60, 41.99, 51.83, 62.90, 117.48, 120.90, 124.82, 130.48 (2C), 167.47; IR (CHCl_3) 1220, 1603, 1729, 2919, 3695 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 193 (M^+ , 10), 166 (11), 152 (11), 124 (16), 120 (18), 106 (20), 93 (31), 41 (32), 32 (100); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 193.1103, nalezeno 193.1099.

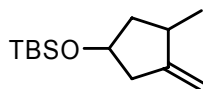


1,1-Bisbenzyloxymethyl-3-methylen-4-methylcyklopentan (4.2-2i). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.05 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.11 (dd, $J = 13.0, 10.7$ Hz, 1H), 1.96 (dd, $J = 12.9, 7.2$ Hz, 1H), 2.27-2.33 (m, 2H), 2.45-2.56 (m, 1H), 3.33-3.43 (m, 4H), 4.50 (d, $J = 2$ Hz, 4H), 4.71-4.73 (m, 1H), 4.79-4.83 (m, 1H), 7.24-7.34 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 18.63, 36.58, 39.80, 40.58, 45.56, 73.00, 73.15 (2C), 74.77, 104.39, 127.30 (4C), 127.34 (2C), 128.24 (4C), 138.90 (2C), 156.61. Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁷⁶

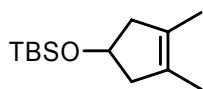


1,1-Bisbenzyloxymethyl-3,4-dimethylcyklopent-2-en (4.2-3i). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.01 (d, $J = 5.2$ Hz, 3H), 1.27 (dd, $J = 6.8, 6.4$ Hz, 1H), 1.66 (s, 3H), 2.05 (dd, $J = 13.2, 8.4$ Hz, 1H), 2.58 (qdd, $J = 7.2, 2.0, 1.2$ Hz, 1H), 3.35-3.47 (m, 4H), 4.48-4.51 (m, 4H), 5.26-5.28 (m, 1H), 7.23-7.34 (m, 10H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.80, 20.07, 39.57, 41.48, 53.22, 73.19, 73.21,

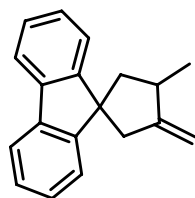
73.96, 75.19, 127.19, 127.23 (2C), 127.32 (2C), 127.38 (2C), 128.19 (4C), 138.96, 139.00, 146.28; IR (CHCl₃) 920, 1141, 1191, 1280, 1450, 1730 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 276 (10), 243 (15), 229 (20), 154 (25), 139 (50), 123 (48), 107 (41), 105 (95), 91 (100), 77 (23). Nemá molekulový pík.



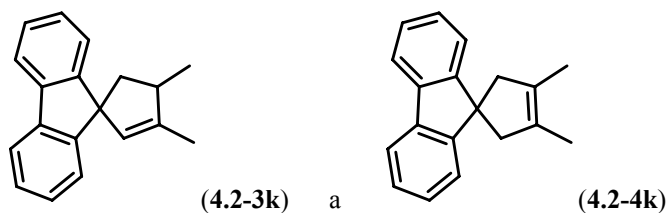
(3-Methyl-4-methylcyclopent-1-en-1-yloxy)(tert-butyl)dimethylsilan (4.2-2j). 3:2 směs diastereo-
isomerů. **Majoritní diastereomer:** ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 0.04 (s, 6H), 0.87 (s, 9H), 1.07 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.37 (ddd, *J* = 12.4, 9.6, 4.9 Hz, 1H), 1.83-1.91 (m, 1H), 2.33 (dm, *J* = 16.8 Hz, 1H), 2.56 (dm, *J* = 16.6 Hz, 1H), 2.68-2.77 (m, 1H), 4.22-4.30 (m, 1H), 4.78-4.81 (m, 1H), 4.84-4.87 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ -4.75 (2C), 18.12, 18.80, 25.86 (3C), 35.61, 43.31, 44.61, 71.51, 104.67, 156.03. **Minoritní diastereomer:** ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 0.05 (s, 6H), 0.88 (s, 9H), 1.12 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.31 (ddd, *J* = 12.0, 10.7, 8.1 Hz, 1H), 2.05-2.13 (m, 1H), 2.28 (ddq, *J* = 16.3, 7.3, 2.4 Hz, 1H), 2.34-2.44 (m, 1H), 2.62 (ddm, *J* = 16.3, 7.0 Hz, 1H), 4.14-4.22 (m, 1H), 4.76-4.79 (m, 1H), 4.83-4.86 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ -4.75 (2C), 18.13, 19.45, 25.87 (3C), 36.34, 42.82, 44.32, 71.90, 105.05, 155.11. IR (CHCl₃) 838, 1097, 1120, 1219, 1257, 1463, 1732, 2933, 2960, 3024 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 169 (49), 101 (2), 93 (3), 75 (100), 59 (3), 41 (3). Nemá molekulový pík.



(3,4-Dimethylcyclopent-3-en-1-yloxy)(tert-butyl)dimethylsilan (4.2-4j). ¹H NMR (400MHz, CDCl₃, Me₄Si) δ 0.06 (s, 6H), 0.89 (s, 9H), 1.59 (bs, 6H), 2.24 (dm, *J* = 16.0 Hz, 2H), 2.53 (ddm, *J* = 14.8, 7.2 Hz, 2H), 4.41-4.46 (m, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ -4.70 (2C), 13.68 (2C), 18.34, 25.99 (3C), 48.34 (2C), 70.92, 128.43 (2C); IR (CHCl₃) 836, 900, 1086, 1254, 1367, 1466, 1682, 2856, 2929, 2956, 3529 cm⁻¹; EI-MS m/z (%) 169 (53), 95 (9), 75 (100), 67 (5), 59 (8), 47 (7), 41 (12). Nemá molekulový pík.



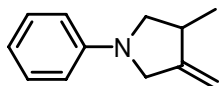
3-Methylen-4-methylspiro[cyclopentan-1,9'-fluoren] (4.2-2k). ¹H NMR (400 Mhz, CDCl₃, Me₄Si) δ 1.29 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 1.97 (dd, *J* = 12.8, 10.8 Hz, 1H), 2.12 (ddd, *J* = 12.8, 8.0, 1.2 Hz, 1H), 2.68 (dd, *J* = 16.4 Hz, 1H), 3.02 (dq, *J* = 16.4 Hz, 1H), 3.08-3.22 (m, 1H), 5.05 (dd, *J* = 4.8, 2.4 Hz, 2H), 7.21-7.34 (m, 4H), 7.41-7.49 (m, 2H), 7.67-7.72 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁷⁵



3,4-Dimethylspiro[cyklopent-2-en-1,9'-fluoren] (4.2-3k)

3,4-Dimethylspiro[cyklopent-3-en-1,9'-fluoren] (4.2-4k).

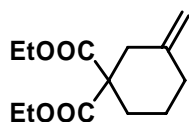
Získáno jako nedělitelná směs. **4.2-3k**: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 1.84 (s, 3H), 2.02 (dd, $J = 13.3, 7.5$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 13.3, 7.9$ Hz, 1H), 3.05-3.15 (m, 1H), 5.04 (s, 1H), 7.20-7.40 (m, 6H), 7.65-7.70 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 14.75, 20.35, 43.07, 46.93, 62.38, 119.45, 119.59, 123.59, 123.99, 126.95, 126.98, 127.32, 127.36, 129.28, 139.28, 139.37, 146.97, 152.54, 152.80. **4.2-4k**: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.75 (s, 6H), 2.79 (s, 4H), 7.20-7.40 (m, 6H), 7.65-7.70 (m, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 13.85 (2C), 51.19 (2C), 54.20, 119.52 (2C), 122.31 (2C), 126.77 (2C), 127.55 (2C), 130.27 (2C), 139.31 (2C), 154.53 (2C).



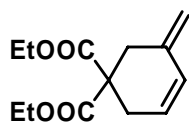
3-Methyl-4-methylen-1-fenylpyrrolidin (4.2-2l). $^1\text{H NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.22 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 2.68-2.95 (m, 2H), 3.63-3.69 (m, 1H), 3.87 (dd, $J = 13.7, 1.6$ Hz, 1H), 4.08 (d, $J = 13.9$ Hz, 1H), 4.96 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 5.03 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 6.57-6.74 (m, 3H), 7.21-7.28 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁷⁵

5.4. Štěpení cyklické C–C vazby.

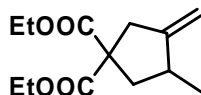
Příprava výchozích látek pro štěpení cyklické C–C vazby (4.3-1)



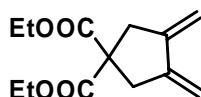
Diethyl 3-methylcyclohexan-1,1-dikarboxylát (4.3-1a). Látka **4.3-1a** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹³ $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.62-1.72 (m, 2H), 2.05 (dd, $J = 6.0, 6.0$ Hz, 2H), 2.12 (dd, $J = 6.3, 6.3$ Hz, 2H), 2.67 (s, 2H), 4.10-4.25 (m, 4H), 4.74 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 14.03 (2C), 24.13, 31.05, 33.91, 39.56, 56.55, 61.19 (2C), 110.48, 144.20, 171.18. Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹³



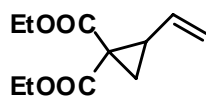
Diethyl 5-methylcyclohex-3-en-1,1-dikarboxylát (4.3-1b). Látka **4.3-1b** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹⁴ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.21 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 2.65-2.69 (m, 2H), 2.86 (t, $J = 1.6$ Hz, 2H), 4.10-4.25 (m, 4H), 4.88-4.93 (m, 2H), 5.75-5.82 (m, 1H), 6.15 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹⁴



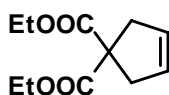
Diethyl 3-methyl-4-methylcyclopentan-1,1-dikarboxylát (4.3-1c)(4.2-2a). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.11 (d, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.25 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.71-1.79 (m, 1H), 2.51-2.60 (m, 2H), 2.94 (d, $J = 16.9$ Hz, 1H), 3.05 (dm, $J = 17.1$ Hz, 1H), 4.14-4.23 (m, 4H), 4.78-4.82 (m, 1H), 4.89-4.92 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁶⁸



Diethyl 3,4-dimethylcyclopentan-1,1-dikarboxylát (4.3-1d). Látka **4.3-1d** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹⁴ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 3.03 (bs, 4H), 4.19 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.95 (bs, 2H), 5.39 (bs, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁴

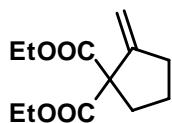


Diethyl 2-vinylcyclopropan-1,1-dikarboxylát (4.3-1e). Látka **4.3-1e** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹⁵ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.28 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.55 (dd, $J = 9.0, 4.9$ Hz, 1H), 1.69 (dd, $J = 7.5, 4.9$ Hz, 1H), 2.54-2.61 (m, 1H), 4.14-4.28 (m, 4H), 5.14 (ddd, $J = 10.0, 1.7, 0.5$ Hz, 1H), 5.30 (ddd, $J = 17.1, 1.7, 0.5$ Hz, 1H), 5.44 (ddd, $J = 17.1, 10.0, 8.3$ Hz, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁵



Diethyl cyclopent-3-en-1,1-dikarboxylát (4.3-1f). Látka **4.3-1f** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹⁶ ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.25 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 3.01 (bs,

4H), 4.19 (q, $J = 6.5$ Hz, 4H), 5.61 (bs, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁶



Diethyl 2-methylcyclopentan-1,1-dicarboxylát (4.3-1g). Látka **4.3-1g** byla připravena dle postupu uvedeném v literatuře.¹¹³ ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.74 (dddd, $J = 7.0, 7.0, 7.0, 7.0$ Hz, 2H), 2.34 (dd, $J = 6.9, 6.9$ Hz, 2H), 2.43-2.49 (m, 2H), 4.19 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.26 (brdd, $J = 2.1, 2.1$ Hz, 1H), 5.32 (brdd, $J = 2.3, 2.3$ Hz, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹³

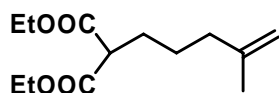
Obecný postup štěpení cyklické C–C vazby.

K roztoku malonátu (0.5 mmol) a $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_3$ (18.6 mg, 0.025 mmol) v suchém toluenu (3 ml) byl pod argonem přidán roztok Et_3Al v toluenu (0.5 ml, 1 mmol). Reakční směs byla při 23°C míchána po dobu 24 hodin. Následně byla reakce ukončena přidáním vody (1 ml) a zředěné HCl (3M, 3ml). Poté byla organická fáze oddělena a vysušena (MgSO_4). Produkt byl izolován pomocí kolonové chromatografie (silikagel, hexan/ EtOAc).

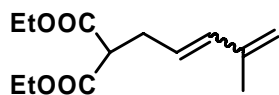
„One pot“ reakce.

K roztoku diethyl diallylmalonátu **4.1-1i** (**4.2-1a**) (114 mg, 0.5 mmol) a $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_3$ (16 mg, 0.025 mmol) v suchém toluenu (3 ml) byl pod argonem přidán roztok Et_2AlCl (0.11 ml, 0.1 mmol). Reakční směs byla míchána 1 hodinu při 23 °C. Poté byl do reakční směsi přidán roztok Et_3Al v toluenu (0.5 ml, 1 mmol) a reakční směs byla při 23 °C míchána dalších 24 hodin. Následně byla reakce ukončena přidáním vody (1 ml) a zředěné HCl (3M, 3ml). Organická fáze byla oddělena a vysušena (MgSO_4). Kolonová chromatografie (silikagel, hexan/ EtOAc) poskytla 86 mg (75%) produktu **4.3-2c**.

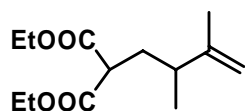
Produkty štěpení cyklické C–C vazby (4.3-2).



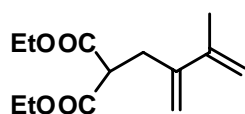
Diethyl 2-(4-methylpent-4-enyl)malonát (4.3-2a). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.24 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.39-1.52 (m, 2H), 1.69 (s, 3H), 1.84-1.92 (m, 2H), 2.11 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 3.32 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.16 (q, $J = 6.9$ Hz, 4H), 4.65-4.73 (m, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁷



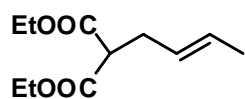
Diethyl 2-(4-methylpenta-2,4-dienyl)malonát (4.3-2b). Majoritní diastereomer: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.88 (bs, 3H), 2.88 (td, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 2H), 3.38 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.87 (bs, 1H), 4.99 (bs, 1H), 5.33 (dt, $J = 11.6, 7.3$ Hz, 1H), 5.92 (dd, $J = 11.8, 1.4$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.98 (2C), 23.04, 27.70, 52.25, 61.32 (2C), 116.09, 125.96, 133.39, 141.10, 168.89 (2C); Minoritní diastereomer: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.80 (bs, 3H), 2.69 (td, $J = 7.5, 1.2$ Hz, 2H), 3.42 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.90 (bs, 1H), 4.91 (bs, 1H), 5.59 (dt, $J = 15.6, 7.9$ Hz, 1H), 6.21 (d, $J = 15.7$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.00 (2C), 18.44, 31.88, 51.97, 61.29 (2C), 115.70, 125.27, 135.62, 141.46, 168.83 (2C); IR (neat) 3071, 2976, 2940, 2874, 1752, 1369, 1263, 1227, 1029, 893 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 240 (M^+ , 18), 194 (10), 166 (20), 149 (13), 137 (24), 121 (20), 93 (100), 81 (27), 55 (25), 41 (25); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 240.1362, nalezeno 240.1365.



Diethyl 2-(2,3-dimethylbut-3-enyl)malonát (4.3-2c). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.04 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.66 (bs, 3H), 1.94 (ddd, $J = 8.1, 6.6, 1.1$ Hz, 2H), 2.18-2.24 (m, 1H), 3.33 (dd, $J = 7.9, 6.9$ Hz, 1H), 4.17 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.69-4.71 (m, 1H), 4.74-4.76 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.01, 14.06, 18.36, 19.62, 33.53, 39.21, 50.22, 61.20, 61.27, 111.15, 147.97, 169.57, 169.71; IR (neat) 3072, 2980, 2968, 2938, 2872, 1751, 1733, 1446, 1368, 1266, 1230, 1150, 1030, 895, 859 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 242 (M^+ , 2), 224 (20), 197 (37), 173 (48), 160 (100), 151 (42), 123 (44), 95 (53), 55 (72), 41 (81); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_4$ 242.1518, nalezeno 242.1524.

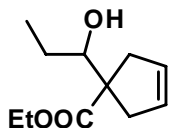


Diethyl 2-(3-methyl-2-methylenbut-3-enyl)malonát (4.3-2d). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.90 (s, 3H), 2.91 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.18 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 5.03 (bs, 2H), 5.11 (d, $J = 14.8$ Hz, 2H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.¹¹⁸

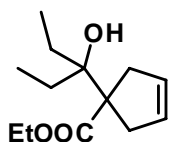


Diethyl (but-2'-en-1'-yl)propandioát (4.3-2e). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.26 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.63 (dm, $J = 6.2$ Hz, 3H), 2.54-2.62 (m, 2H), 3.36 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.14-4.24 (m,

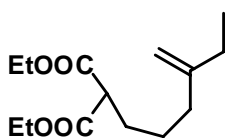
4H), 5.32-5.44 (m, 1H), 5.49-5.60 (m, 1H). Naměřené NMR spektrum odpovídá hodnotám uvedeným v literatuře.⁹²



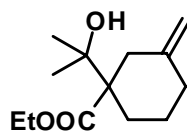
Ethyl 1-(1-hydroxypropyl)cyclopent-3-enecarboxylát (4.3-2f). ^1H NMR (300MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.02 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.16-1.32 (m, 1H), 1.27 (t, $J = 9.3$ Hz, 3H), 1.42-1.55 (m, 1H), 2.43 (dm, $J = 16.8$ Hz, 1H), 2.55 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.58-2.78 (m, 2H), 2.88 (dm, $J = 17.1$ Hz, 1H), 3.57 (ddd, $J = 9.6, 7.5, 2.1$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.56-5.61 (m, 1H), 5.62-5.67 (m, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 11.33, 14.17, 25.37, 38.78, 40.55, 57.02, 60.92, 77.65, 128.05, 129.11, 177.23; IR (neat) 2960, 2922, 2854, 1739, 1728, 1659, 1465, 1449, 1378, 1261, 1095, 1021, 799 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 198 (M^+ , 1), 180 (11), 151 (14), 140 (20), 123 (18), 107 (35), 94 (17), 79 (33), 67 (100), 41 (29); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 198.1256, nalezeno 198.1253.



Ethyl 1-(3-hydroxypentan-3-yl)cyclopent-3-enecarboxylát (4.3-2f'). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 0.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H), 1.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.46-1.59 (m, 4H), 2.17 (s, 1H), 2.68-2.87 (m, 4H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.60 (bs, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 8.74 (2C), 14.05, 28.40 (2C), 39.38 (2C), 61.22, 61.36, 76.48, 128.71 (2C), 178.24; EI-MS m/z (%) 208 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 4), 197 (18), 179 (3), 151 (22), 140 (30), 135 (14), 87 (15), 79 (7), 67 (53), 57 (100).



Diethyl 2-(4-methylenhexyl)malonát (4.3-7). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.02 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H), 1.42-1.51 (m, 2H), 1.89 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.00 (q, $J = 7.6$ Hz, 2H), 2.06 (t, $J = 8$ Hz, 2H), 3.34 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.20 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 4.70 (bs, 1H), 4.72 (bs, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 12.30, 14.08 (2C), 25.42, 28.42, 28.57, 35.72, 51.97, 61.28 (2C), 108.08, 150.58, 169.51; IR (neat) 1754, 1734, 1651, 1262, 1094, 1022, 802, 692 cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 256 (M^+ , 1), 211 (15), 173 (41), 160 (45), 136 (22), 96 (100), 81 (40), 67 (45), 55 (38), 41 (70); HRMS vypočteno pro $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_4$ 256.1675, nalezeno 256.1676.



Ethyl 1-(2-hydroxypropan-2-yl)-3-methylcyclohexanecarboxylate (4.3-8). ^1H NMR (400MHz, CDCl_3 , Me_4Si) δ 1.20 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.27 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.42-1.48 (m, 2H), 1.75-1.83 (m, 1H), 1.87-1.97 (m, 1H), 2.09 (ddd, $J = 13.2, 2.8, 1.6$ Hz, 1H), 2.17-2.28 (m, 2H), 2.78 (bs, 1H), 2.79 (ddd, $J = 13.2, 2.8, 2.8$ Hz, 1H), 4.18 (dq, $J = 6.8, 1.6$ Hz, 2H), 4.68-4.71 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 14.18, 24.96, 25.48, 25.99, 28.76, 34.38, 37.77, 57.29, 60.66, 73.65, 109.72, 146.11, 175.32; IR (Diffuse Reflectance) 2958, 2923, 2850, 1720, 1650, 1451, 1372, 1254, 1207, 1096, 1026, 887, cm^{-1} ; EI-MS m/z (%) 208 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$, 1), 181 (2), 163 (4), 153 (2), 145 (1), 122 (3), 105 (3), 95 (6), 44 (22), 40 (100).

6. Závěr

- 1) Byla vyvinuta první a praktická katalytická metoda umožňující snadnou deallylaci 2-substituovaných-2-allyl malonátů na 2-substituované malonáty přes selektivní štěpení C–C vazby pomocí komplexů niklu. Reakce se zdá být obecná i ke komplexům dalších přechodných kovů, porovnání katalytické aktivity komplexů Ru a Ni však ukázalo na rozdílnou aktivitu a selektivitu pro různé substráty. Snadnost deallylace poukazuje na možnost využití allylové skupiny jako efektivní chránící skupiny kyselého vodíku malonátů.
- 2) Bylo ukázáno, že pro Ni- katalytický systém je možné změnou množství organohlinité sloučeniny změnit směr reakce od štěpení C–C vazby (deallylace) na tvorbu C–C vazby (cyklizace). Reakce probíhá selektivně s vysokými výtěžky i v případech kde může cyklizace soupeřit s deallylací (např. diallylmalonát). Navíc, *in situ* příprava hydridu niklu představuje efektivní prostředek pro rychlou a selektivní cyklizaci různě substituovaných 1,6-heptadienů na cykloalkany. A navíc, vhodnou volbou organohlinité sloučeniny (Et_3Al nebo Et_2AlCl) můžeme ovlivňovat selektivitu cykloisomerace pro vznik methyldenmethylcyklopentanů či cyklopentenů.
- 3) Bylo ukázáno, že i neaktivovaná cyklická C–C vazba v pěti- a šesti- členných methyldenmethylcykloalkanech může být efektivně a selektivně štěpena. Reakce může probíhat také přes methyl-nikelaci dvojně vazby kombinující tak v jednom kroku přenos methylové skupiny se štěpením C–C vazby. Navíc bylo předvedeno, že oba katalytické systémy, jak pro štěpení C–C vazby, tak pro tvorbu C–C vazby, mohou být použity postupně za sebou v „one pot“ reakci, kombinující tak cykloisomeraci se strukturním přesmykem, jejímž výsledkem je migrace alkylové skupiny.

7. Přehled publikací

Výsledky této práce byly publikovány v následujících časopisech:

1. Nečas, D.; Katora, M.; Císařová, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2880-2885.
Fe-Catalyzed Transformations of 2-Chloro-1,6-dienes.
2. Nečas, D.; Turský, M.; Katora, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 10222-10223.
Catalytic Deallylation of Allyl- and Diallylmalonates.
3. Turský, M.; Nečas, D.; Drabina, P.; Sedlák, M.; Katora, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 901-907.
Rhodium-Catalyzed Deallylation of Allylmalonates and Related Compounds.
4. Nečas, D.; Turský, M.; Tišlerová, I.; Katora, M. *New J. Chem.* **2006**, *30*, 671-674.
Nickel-Catalyzed Cyclization of α,ω -Dienes: Formation vs. Cleavage of C–C Bonds
5. Nečas, D.; Drabina, P.; Sedlák, M.; Katora, M. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4539-4541.
Fe-Catalyzed Reactions of 2-Chloro-1,7-dienes and Allylmalonates.
6. Nečas, D.; Ramella, D.; Rudovská, I.; Katora, M. *J. Mol. Catal. A, Chemical* **2007**, *274*, 78-82.
Ni(Ethylhexanoate)₂/nLigand/Et₂AlCl Catalyzed Cycloisomerization of 1,6-Heptadienes to Cyclopentane Derivatives.
7. Nečas, D.; Katora, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 5261-5263.
Ring Opening of Methylenecycloalkenes via the C–C Bond Cleavage.

Další publikace:

1. Nečas, D.; Katora, M.; Štěpnička, P. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1897-1903.
Synthesis of Diferrocenylethyne by Molybdenum Catalyzed Metathesis of 1-Ferrocenylprop-1-yne.
2. Dufková, L.; Matsumura, H.; Nečas, D.; Štěpnička, P.; Uhlík, F.; Katora, M. *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2004**, 351-364.
Reaction of Zirconacyclopentadienes with Ethynylferrocenes.
3. Nečas, D.; Katora, M. *Chem. Listy* **2006**, *100*, 967-973. (A short review)
Fe-Catalyzed Reactions in Organic Synthesis.
4. Nečas, D.; Katora, M. *Current Organic Chemistry* **2007**, *11*, 1566-1591.
Rhodium-Catalyzed C–C Bond Cleavage Reactions.

8. Seznam použitých zkratek a symbolů

Ac	acetyl
acac	acetylacetonát
Ar	aromát
bs	broad singlet, široký singlet
Bu	butyl
Cp	cyklopentadienyl
Cp [*]	pentamethylcyklopentadienyl
d	dublet
dba	dibenzylidenaceton
DBM	dibenzoylmethan
disp.	disperze
dm	dublet multipletů
DMAP	4-dimethylaminopyridin
EI-MS	„electron impact“ hmotnostní spektrometrie
ekv	ekvivalent
Et	ethyl
GC	plynová chromatografie
h	hodina
Hz	hertz
<i>J</i>	interakční konstanta
L	obecně ligand
m	multiplet
M	molarita (mol/l)
Me	methyl
NMR	nukleární magnetická rezonance
<i>o</i>	ortho
OAc	acetát
Ph	fenyl
s	singlet
δ	chemický posun
TBSCl	<i>t</i> -butyldimethylsilyl chlorid
THF	tetrahydrofuran
<i>t</i>	terciální
Tol	tolyl

9. Poděkování

Na prvním místě bych rád poděkoval Prof. RNDr. Martinu Kotorovi, CSc. za příkladné vedení mé práce, všestrannou pomoc a řadu podnětných rad, které významně přispěly k jejímu vypracování.

Dále bych rád poděkoval RNDr. I. Tišlerové, Ph.D., Mgr. S. Hybelbauerové, Ph.D. a Mgr. Š. Jankové za pečlivost a nezměrnou ochotu při měření NMR spekter, RNDr. M. Štíchovi za měření hmotnostních spekter a RNDr. S. Hilgardovi, CSc. za měření infračervených spekter.

Neméně díků patří také celému pracovnímu kolektivu laboratoří č. 18, 19 a 142 Chemického ústavu PŘF UK Praha za mnoho cenných praktických rad a podporu při mé práci.

Tato práce byla podpořena projekty FRVŠ č. 42-202755, MŠMT č. 1M0508 Centrum pro nová antivirotika a antineoplastika, MŠMT č. LC 06070 Struktura a syntetické aplikace komplexů přechodných kovů a je součástí výzkumného záměru MSM0021620857.

10. Literatura

- ¹ Tipper, CH. F. *J. Chem. Soc.* **1955**, 2045.
- ² Adams, D. M.; Chatt, J.; Guy, R.; Sheppard, N. *J. Chem. Soc.* **1961**, 738.
- ³ Gillard, R. D.; Keeton, M.; Mason, R.; Pilbrow, M. F.; Russell, D. R. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, 247.
- ⁴ McQuillin, F. J.; Powell, K. G. *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2123.
- ⁵ Lenarda, M.; Ros, R.; Graziani, M.; Belluco, U. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 407.
- ⁶ Yarrow, D. J.; Ibers, J. A.; Lenarda, M.; Graziani, M. *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 133.
- ⁷ Roundhill, D. M.; Lawson, D. N.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc.* **1968**, 845.
- ⁸ Powell, K. G.; McQuillin, F. J. *Chem. Commun.* **1971**, 931.
- ⁹ McQuillin, F. J.; Powell, K. G. *J. Chem. Soc. Dalton* **1972**, 2129.
- ¹⁰ Periana, R. A.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7346.
- ¹¹ Noyori, R.; Nishimura, T.; Takaya, H. *Chem. Commun.* **1969**, 89.
- ¹² Hoberg, J. O.; Larsen, R. D.; Jennings, P. W. *Organometallics* **1990**, *9*, 1334.
- ¹³ Ikura, K.; Ryu, I.; Ogawa, A.; Sonoda, N.; Harada, S.; Kasai, N. *Organometallics* **1991**, *10*, 528.
- ¹⁴ Atkinson, E. R.; Levins, P. L.; Dickelman, T. E. *Chem. Ind.* **1964**, 934.
- ¹⁵ Cassar, L.; Eaton, P. E.; Halpern, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3515.
- ¹⁶ Ros, R.; Lenarda, M.; Pahor, N. B.; Calligaris, M.; Delisa, P.; Randaccio, L.; Graziani, M. *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 1937.
- ¹⁷ Rusina, A.; Vlcek, A. A. *Nature* **1965**, *206*, 295.
- ¹⁸ Wong, W.; Singer, S. J.; Pitts, W. D.; Watkins, S. F.; Baddley, W. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 672.
- ¹⁹ Visser, J. P.; Ramakers-Blom, J. E. *J. Organomet. Chem.* **1972**, *44*, C63.
- ²⁰ Kolomnikov, I. S.; Svonoda, P.; Vol'pin, M. E. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1972**, *12*, 2818.
- ²¹ Evans, J. A.; Everitt, G. F.; Kemmitt, R. D. W.; Russell, D. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 158.
- ²² Hamner, E. R.; Kemmitt, R. D. W.; Smith, M. A. R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 841.
- ²³ Liebeskind, L. S.; Baysdon, S. L.; South, M. S. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, C73.
- ²⁴ Liebeskind, L. S.; Baysdon, S. L.; South, M. S.; Iyer, S.; Leeds, J. P. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5839.
- ²⁵ Kang, J. W.; Moseley, K.; Maitlis, P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.
- ²⁶ Benfield, F. W. S.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1324.
- ²⁷ Eilbracht, P.; Dahler, P. *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 542.
- ²⁸ Hemond, R. C.; Hughes, R. P.; Locker, H. B. *Organometallics* **1986**, *5*, 2391.
- ²⁹ Jones, W. D.; Maguire, J. A. *Organometallics* **1987**, *6*, 1301.
- ³⁰ Crabtree, R. H.; Dion, R. P.; Gibboni, D. J.; McGrath, D. V.; Holt, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222.
- ³¹ Watson, P. L.; Roe, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6471.
- ³² Horton, A. D. *Organometallics* **1996**, *15*, 2675.
- ³³ Eshuis, J. J. W.; Tan, Y. Y.; Teuben, J. H.; Renkema, J. *J. Mol. Cat.* **1990**, *62*, 277.
- ³⁴ Mise, T.; Kageyama, A.; Miya, S.; Yamazaki, H. *Chem. Lett.* **1991**, 1525.
- ³⁵ Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscano, G.; Abis, L.; Fiorani, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1025.
- ³⁶ Yamazaki, T.; Kasatkin, A.; Kawanaka, Y.; Sato, F. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2266.
- ³⁷ Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *Organometallics* **1991**, *10*, 3344.
- ³⁸ Flood, T. C.; Statler, J. A. *Organometallics* **1984**, *3*, 1795.
- ³⁹ Takahashi, T.; Fischer, R.; Xi, Z.; Nakajima, K. *Chem. Lett.* **1996**, 357.
- ⁴⁰ McDermott, J. X.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6529.
- ⁴¹ Erker, G.; Dolf, U.; Rheingold, A. L. *Organometallics* **1988**, *7*, 138.
- ⁴² Takahashi, T.; Tamura, M.; Saburi, M.; Uchida, Y.; Negishi, E. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 852.
- ⁴³ Takahashi, T.; Fujimori, T.; Seki, T.; Saburi, M.; Uchida, Y.; Rousset, C. J.; Negishi, E. *J. Chem. Soc. Chem Commun.* **1990**, 182.
- ⁴⁴ Takahashi, T.; Kageyama, M.; Denisov, V.; Hara, R.; Negishi, E. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 687.

- ⁴⁵ Schwager, H.; Spyroudis, S.; Vollhardt, K. P. C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 191.
- ⁴⁶ Perthuisot, C.; Jones, W. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3647.
- ⁴⁷ Perthuisot, C.; Edelbach, B. L.; Zubris, D. L.; Jones, W. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 2016.
- ⁴⁸ Fujimura, T.; Aoki, S.; Nakamura, E. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2809.
- ⁴⁹ Ryu, I.; Ando, M.; Ogawa, A.; Murai, S.; Sonoda, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7192.
- ⁵⁰ Murakami, M.; Amii, H.; Ito, Y. *Nature* **1994**, *370*, 540.
- ⁵¹ Murakami, M.; Amii, H.; Shigeto, K.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8285.
- ⁵² Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2771.
- ⁵³ Kaneda, K.; Azuma, H.; Wayaku, M.; Teranishi, S. *Chem. Lett.* **1974**, 215.
- ⁵⁴ Baba, A.; Ohshiro, Y.; Agawa, T. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *110*, 121.
- ⁵⁵ Bunel, E.; Burger, B. J.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 976.
- ⁵⁶ Huffman, M. A.; Liebeskind, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4895.
- ⁵⁷ Murakami, M.; Takahashi, K.; Amii, H.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9307.
- ⁵⁸ Matsuda, T.; Tsuboi, T.; Murakami, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12596.
- ⁵⁹ Nilsson, Y. I. M.; Andersson, P. G.; Bäckvall, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6609.
- ⁶⁰ Bricout, H.; Carpentier, J. F.; Mortreux, A. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1053.
- ⁶¹ Kondo, T.; Kodoi, K.; Nishinaga, E.; Okada, T.; Morisaki, Y.; Watanabe, Y.; Mitsudo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5587.
- ⁶² Bright, A.; Malone, J. F.; Nicholson, J. K.; Powell, J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 712.
- ⁶³ Bogdanovič, B. *Advances in Organometallic Chemistry* **1979**, *17*, 104.
- ⁶⁴ Schmitz, E.; Urban, R.; Heuck, U.; Zimmermann, G.; Gruendemann, E. *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 185.
- ⁶⁵ Schmitz, E.; Heuck, U.; Habisch, D. *J. Prakt. Chem.* **1976**, *318*, 471.
- ⁶⁶ Grigg, R.; Mitchell, T. R. B.; Ramasubbu, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 669.
- ⁶⁷ Grigg, R.; Mitchell, T. R. B.; Ramasubbu, A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 27.
- ⁶⁸ Grigg, R.; Malone, J. F.; Mitchell, T. R. B.; Ramasubbu, A.; Scott, R. M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 1745.
- ⁶⁹ Radetich, B.; RajanBabu, T. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8007.
- ⁷⁰ Heumann, A.; Moukhliiss, M. *Synlett* **1998**, 1211.
- ⁷¹ Heumann, A.; Moukhliiss, M. *Synlett* **1999**, 268.
- ⁷² Yamamoto, Y.; Ohkoshi, N.; Kameda, M.; Itoh, K. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2178.
- ⁷³ Widenhofer, R. A.; Perch, N. S. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1103.
- ⁷⁴ Kisanga, P.; Goj, L. A.; Widenhofer, R. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 635.
- ⁷⁵ Okamoto, S.; Livinghouse, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1223.
- ⁷⁶ Okamoto, S.; Livinghouse, T. *Organometallics* **2000**, *19*, 1449.
- ⁷⁷ Thiele, S.; Erker, G. *Chem. Ber. Recl.* **1997**, *130*, 201.
- ⁷⁸ Piers, W. E.; Shapiro, P. J.; Bunel, E. E.; Bercaw, J. E. *Synlett* **1990**, 74.
- ⁷⁹ Barlow, M. G.; Bryant, M. J.; Haszeldine, R. N.; Mackie, A. G. *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 215.
- ⁸⁰ Trost, B. M. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2405.
- ⁸¹ Guibert, I.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1850.
- ⁸² McClain, S. J.; Sanco, J.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5451.
- ⁸³ Oehme, G. *J. Prakt. Chem.* **1984**, *326*, 779.
- ⁸⁴ Nečas, D.; Katora, M.; Císařová, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1280.
- ⁸⁵ Oppolzer, W.; Schröder, F. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7939.
- ⁸⁶ Trost, B. M.; Krische, M. J. *Synlett* **1999**, 1.
- ⁸⁷ Turský, M.; Nečas, D.; Drabina, P.; Sedlák, M.; Katora, M. *Organometallics*, **2006**, *25*, 901.
- ⁸⁸ Henrici-Olive, G.; Olive, S. *Top. Curr. Chem.* **1976**, *67*, 107.
- ⁸⁹ Hiyama, T.; Morizawa, Y.; Yamamoto, H.; Nozaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 2151.
- ⁹⁰ Beauliev, N.; Deslongchamps, P. *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 875.
- ⁹¹ Shono, T.; Matsumura, Y.; Tsubata, K.; Sugihara, Y. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3090.
- ⁹² Takeuchi, R.; Kashio, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8647.
- ⁹³ Haaren, van R. J.; Drujven, C. J. M.; Strijdonck, van G. P. F.; Oevering H.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Leeuwen, van P. W. N. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1549.
- ⁹⁴ Kirkland, T. A.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310.
- ⁹⁵ Hanessian, S.; Leger, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3115.
- ⁹⁶ Gansauer, A.; Rinker, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 7017.

-
- ⁹⁷ Matsuyan, S. G.; Pogosyan, G. M.; Skripnikova, R. K.; Mushegyan, A. V. *Vysokomol. Soed.* **1963**, *5*, 183.
- ⁹⁸ Beare, N. A.; Hartwig, J. F. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 541.
- ⁹⁹ Brindaban, C. R.; Kampak, S. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7901.
- ¹⁰⁰ Paßman, M.; Zemřel, R. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 363.
- ¹⁰¹ Parsch, U.; Engels, J. W. *Chem. Eur. J.* **2000**, 2409.
- ¹⁰² Lawrence, N. J.; Muhammad, F. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15345.
- ¹⁰³ Perch, N. S.; Wiedenhofer, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6960.
- ¹⁰⁴ Zhang, S. W.; Mitsudo, T. A.; Kondo, T.; Watanabe, Y. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *450*, 197.
- ¹⁰⁵ Bray, K. L.; Fairlamb, I. J. S.; Kaiser, J.-P.; Lloyd-Jones, G. C.; Slatford, P. A. *Topics in Catalysis* **2002**, *19*, 49.
- ¹⁰⁶ Nugent, W. A.; Feldman, J.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8992.
- ¹⁰⁷ Knight, K. S.; Wang, D.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1845.
- ¹⁰⁸ Datta, S.; Chang, Ch.-L.; Yeh, K.-L.; Liu, R.-S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9294.
- ¹⁰⁹ Nečas, D.; Katora, M.; Císařová, I. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1280.
- ¹¹⁰ Ozawa, F.; Okamoto, H.; Kawagishi, S.; Yamamoto, S.; Minami, T.; Yoshifuji, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10968.
- ¹¹¹ Kisanga, P.; Goj, L. A.; Widenhofer, R. A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 635.
- ¹¹² Yamamoto, Y.; Nakagai, Y.; Ohkoshi, N.; Itoh, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6372.
- ¹¹³ Pérez-Hernández, N.; Febles, M.; Pérez, C.; Ricardo Pérez, R.; Rodríguez, M. L.; Foces-Foces, C.; Martín, J. D. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1139.
- ¹¹⁴ Grigg, R.; Stevenson, P.; Worakun, T. *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4967.
- ¹¹⁵ Sanda, F.; Takata, T.; Endo, T. *Macromolecules* **1993**, *26*, 1818.
- ¹¹⁶ Taber, D. F.; Frankowski, K. J. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 6047.
- ¹¹⁷ Prowotorow, I.; Wicha, J.; Mikami, K. *Synthesis* **2001**, *1*, 145.
- ¹¹⁸ Coulson, D. R. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1483.