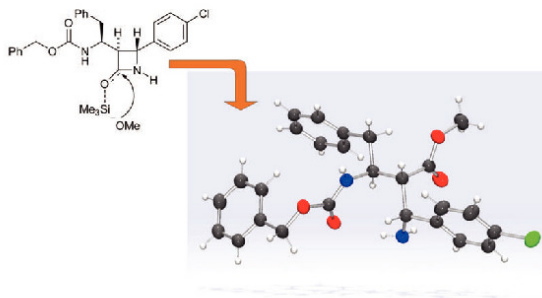




Alexander Taubinger (Autor)  
**Aminoalkyl-substituierte Azetidinone als  
Schlüsselintermediate zur Synthese von bicyclischen**

Alexander A. Taubinger

**Aminoalkyl-substituierte Azetidinone  
als Schlüsselintermediate zur  
Synthese von bicyclischen  
 $\beta$ -Lactamen und Diaminocarbonsäuren**



 Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1455>

Copyright:  
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,  
Germany  
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: [info@cuvillier.de](mailto:info@cuvillier.de), Website: <https://cuvillier.de>

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>KURZZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>9</b>
2.1	BEDEUTUNG ANTIBIOTISCHER WIRKSTOFFE .....	9
2.2	AUFBAU MONOCYCLISCHER $\beta$ -LACTAME .....	17
2.3	SYNTHESE VON BICYCLISCHEN $\beta$ -LACTAMEN .....	18
<b>3</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b> .....	<b>24</b>
3.1	AUFBAU BICYCLISCHER $\beta$ -LACTAME .....	25
3.2	SYNTHESE VON $\beta,\beta'$ -DIAMINOSÄURE-DERIVATEN .....	26
<b>4</b>	<b>HAUPTTEIL</b> .....	<b>27</b>
4.1	DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN .....	27
4.1.1	Synthese der Diazoketone .....	27
4.1.2	Synthese der Imine .....	33
4.1.2.1	<i>Darstellung von Iminen durch Oxidation</i> .....	34
4.1.2.2	<i>Darstellung von Iminen aus Carbonsäureamiden</i> .....	34
4.1.2.3	<i>Darstellung von Iminen aus Aldehyden beziehungsweise Ketonen</i> .....	34
4.2	DIE <i>STAUDINGER</i> -REAKTION ZUR SYNTHESE VON $\beta$ -LACTAMEN .....	38
4.3	FUNKTIONALISIERUNG AN POSITION C-4 DER $\beta$ -LACTAME .....	51
4.3.1	Oxidativer Abbau aromatischer und heteroaromatischer Substituenten .....	52
4.3.2	<i>Kolbe</i> -Reaktion zur Einführung von Heteroatomen an Position C-4.....	54
4.3.3	Oxidative Spaltung von Styrylgruppen .....	57
4.4	MODIFIKATIONEN AN POSITION N-1 DER $\beta$ -LACTAME .....	60
4.4.1	Abspaltung der PMB-Schutzgruppe.....	60
4.4.2	Abspaltung der Allyl-Schutzgruppe .....	66
4.4.3	Abspaltung der Tmob-Schutzgruppe .....	70
4.4.4	Abspaltung der ONB-Schutzgruppe.....	72
4.4.5	Einführung der Boc-Schutzgruppe am freien $\beta$ -Lactam-Stickstoff .....	76
4.5	NUKLEOPHILE SPALTUNG DER CYCLISCHEN AMIDBINDUNG IN $\beta$ -LACTAMEN .....	78
4.5.1	Ringöffnung mit Sauerstoff-Nukleophilen.....	79
4.5.2	Ringöffnung mit Stickstoff-Nukleophilen .....	83

4.5.3	Ringöffnung mit Schwefel-Nukleophilen .....	85
4.5.4	Azid-medierte Ringöffnungen .....	87
4.5.5	Reduktive Ringöffnungen .....	95
4.5.6	Analytische Daten der $\beta,\beta'$ -Diaminosäure- und Harnstoff-Derivate sowie der $\gamma,\gamma'$ -Diaminoalkohole .....	97
4.5.6.1	<i>Allgemeines</i> .....	97
4.5.6.2	<i><math>^1\text{H}</math>- und <math>^{13}\text{C}</math>-NMR-spektroskopische Daten</i> .....	98
4.5.6.3	<i>Kristallstrukturanalysen</i> .....	105
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>109</b>
5.1	AUSFÜHRLICHE ZUSAMMENFASSUNG .....	109
5.2	AUSBLICK .....	117
<b>6</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>119</b>
6.1	ALLGEMEINES .....	119
6.2	SYNTHESE DER DIAZOKETONE .....	123
6.3	DREISTUFIGE SYNTHESE VON 2-NITROBENZYLAMIN ( <b>27</b> ) .....	126
6.4	SYNTHESE DER IMINE .....	128
6.5	SYNTHESE DER AZETIDINONE .....	134
6.6	FUNKTIONALISIERUNG AN POSITION C-4 DER $\beta$ -LACTAME .....	163
6.7	MODIFIKATION AN POSITION N-1 DER $\beta$ -LACTAME .....	169
6.8	ENTSCHÜTZUNG DES $\beta$ -LACTAM-STICKSTOFFS UNTER OXIDATIVEN BEDINGUNGEN .....	171
6.9	PHOTOLYTISCHE ENTSCHÜTZUNG DES $\beta$ -LACTAM-STICKSTOFFS .....	185
6.10	EINFÜHRUNG DER <i>tert</i> -BUTYLOXYCARBONYLSCHUTZGRUPPE AM FREIEN $\beta$ -LACTAM-STICKSTOFF .....	186
6.11	ÖFFNUNG DES $\beta$ -LACTAM-RINGS MIT SAUERSTOFF-NUKLEOPHILEN .....	198
6.12	ÖFFNUNG DES $\beta$ -LACTAM-RINGS MIT STICKSTOFF-NUKLEOPHILEN .....	210
6.13	ÖFFNUNG DES $\beta$ -LACTAM-RINGS MIT SCHWEFEL-NUKLEOPHILEN .....	216
6.14	AZID-MEDIERTE RINGÖFFNUNGEN .....	221
6.15	REDUKTIVE RINGÖFFNUNGEN .....	234
<b>7</b>	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>238</b>
<b>8</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>242</b>
<b>9</b>	<b>ANHANG</b> .....	<b>258</b>

---

9.1	KRISTALLSTRUKTURANALYSEN .....	258
9.1.1	Kristallstruktur des Phenylbutansäuremethylesters <b>73b</b> .....	258
9.1.2	Kristallstruktur des Butansäurepyrrolidinylamids <b>76a</b> .....	261
9.1.3	Kristallstruktur des Methylpentansäuremorpholinamids <b>78a</b> .....	264
9.2	PUBLIKATIONEN .....	268
9.3	LEBENS LAUF .....	269
9.4	DANKSAGUNG .....	270
9.5	FORMELREGISTER .....	272