INHALTSVERZEICHNIS

1 KURZZUSAMMENFASSUNG 8

2 EINLEITUNG 9

2.1 BEDEUTUNG ANTIBIOTISCHER WIRKSTOFFE 9

2.2 AUFBAU MONOCYCLISCHER β-LACTAME 17

2.3 SYNTHESE VON BICYCLISCHEN β-LACTAMEN 18

3 AUFGABENSTELLUNG 24

3.1 AUFBAU BICYCLISCHER β-LACTAME 25

3.2 SYNTHESE VON β,β'-DIAMINOSÄURE-DERIVATEN 26

4 HAUPTTEIL 27

4.1 DARSTELLUNG DER AUSGANGSVERBINDUNGEN 27

4.1.1 Synthese der Diazoketone 27

4.1.2 Synthese der Imine 33

4.1.2.1 Darstellung von Iminen durch Oxidation 34

4.1.2.2 Darstellung von Iminen aus Carbonsäureamiden 34

4.1.2.3 Darstellung von Iminen aus Aldehyden beziehungsweise Ketonen 34

4.2 DIE *STAUDINGER*-REAKTION ZUR SYNTHESE VON β-LACTAMEN 38

4.3 FUNKTIONALISIERUNG AN POSITION C-4 DER β-LACTAME 51

4.3.1 Oxidativer Abbau aromatischer und heteroaromatischer Substituenten 52

4.3.2 *Kolbe*-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 β-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 β-Lactam-Stickstoff 76

4.5 NUKLEOPHILE SPALTUNG DER CYCLISCHEN AMIDBINDUNG IN β-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-mediierte Ringöffnungen ... 87
4.5.5 Reduktive Ringöffnungen ... 95
4.5.6 Analytische Daten der β,β'-Diaminosäure- und Harnstoff-Derivate sowie der γ,γ'-Diaminoalkohole ... 97
4.5.6.1 Allgemeines ... 97
4.5.6.2 ^{1}H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten ... 98
4.5.6.3 Kristallstrukturanalysen ... 105

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ... 109

5.1 AUSFÜHRLICHE ZUSAMMENFASSUNG ... 109
5.2 AUSBLICK ... 117

6 EXPERIMENTELLER TEIL ... 119

6.1 ALLGEMEINES ... 119
6.2 SYNTHESE DER DIAZOKETONE ... 123
6.3 DREISTUFIGE SYNTHESE VON 2-NITROBENZYLAMIN (**27**) ... 126
6.4 SYNTHESE DER IMINE ... 128
6.5 SYNTHESE DER AZETIDINONE ... 134
6.6 FUNKTIONALISIERUNG AN POSITION C-4 DER β-LACTAME ... 163
6.7 MODIFIKATION AN POSITION N-1 DER β-LACTAME ... 169
6.8 ENTSCHÜTZUNG DES β-LACTAM-STICKSTOFFS UNTER OXIDATIVEN BEDINGUNGEN 171
6.9 PHOTOLYTISCHE ENTSCHÜTZUNG DES β-LACTAM-STICKSTOFFS ... 185
6.10 EINFÜHRUNG DER *TERT*-BUTYLOXYCARBONYLSCHUTZGRUPPE AM FREIEN β-LACTAM-STICKSTOFF ... 186
6.11 ÖFFNUNG DES β-LACTAM-RINGS MIT SAUERSTOFF-NUKLEOPHILEN ... 198
6.12 ÖFFNUNG DES β-LACTAM-RINGS MIT STICKSTOFF-NUKLEOPHILEN ... 210
6.13 ÖFFNUNG DES β-LACTAM-RINGS MIT SCHWEFEL-NUKLEOPHILEN ... 216
6.14 AZID-MEDIIERTE RINGÖFFNUNGEN ... 221
6.15 REDUKTIVE RINGÖFFNUNGEN ... 234

7 ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS ... 238

8 LITERATURVERZEICHNIS ... 242

9 ANHANG ... 258

9.1 KRISTALLSTRUKTURANALYSEN 258
9.1.1 Kristallstruktur des Phenylbutansäuremethylesters **73b** 258
9.1.2 Kristallstruktur des Butansäurepyrrolidinylamids **76a** 261
9.1.3 Kristallstruktur des Methylpentansäuremorpholinamids **78a** 264
9.2 PUBLIKATIONEN 268
9.3 LEBENSLAUF 269
9.4 DANKSAGUNG 270
9.5 FORMELREGISTER 272