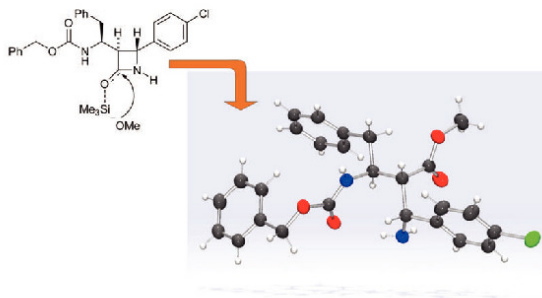




Alexander Taubinger (Autor)
**Aminoalkyl-substituierte Azetidinone als
Schlüsselintermediate zur Synthese von bicyclischen**

Alexander A. Taubinger

**Aminoalkyl-substituierte Azetidinone
als Schlüsselintermediate zur
Synthese von bicyclischen
 β -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, Website: <https://cuvillier.de>

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 | <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 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 | <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 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-medierte 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 | <i>Allgemeines</i> | 97 |
| 4.5.6.2 | <i>^1H- und ^{13}C-NMR-spektroskopische Daten</i> | 98 |
| 4.5.6.3 | <i>Kristallstrukturanalysen</i> | 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 <i>tert</i> -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-MEDIERTE 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 | LEBENS LAUF | 269 |
| 9.4 | DANKSAGUNG | 270 |
| 9.5 | FORMELREGISTER | 272 |