



Joachim Schmidt-Leithoff (Autor)
Bausteine zur Totalsynthese von Pyrroloxanthin



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1910>

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

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Carotinoide und Carotinoidbutenolide	1
1.2	Methoden zur Synthese von γ -Alkylidenbutenoliden	7
1.3	Literaturbekannte Synthesen von Pyrrhoxanthin (3)	13
1.4	Ziele der Promotion: Entwicklung von Bausteinen für eine stereoselektive Pyrrhoxanthin-Synthese	19
2.	Synthese eines regioisomerenreinen Dihydroxyeninesters	24
2.1	Diplomarbeitserkenntnisse zur Gewinnung des Dihydroxyeninesters 93 und Schlußfolgerungen für dessen Verwendung in der vorliegenden Arbeit	24
2.2	Versuche zur Trennung der Regioisomeren nach chemischer Modifikation	27
2.3	Variation der Dihydroxylierungsbedingungen von Dieninester 92	29
2.4	Elektronische Variation des Dieninesters 92	33
2.4.1	Erstsynthese des Dienin(trifluorethyl)esters 109 und regioselektive Dihydroxylierung desselben	33
2.4.2	"Ab-initio-Synthese" des Dienin(trifluorethyl)esters 109	34
3.	Synthese des Trifluorethylester-haltigen γ-(α-Hydroxyalkyl)butenolids 119 durch Carbonylierung ("Frühe Strategie")	46
3.1	Synthese des Carbonylierungsvorläufers 120	46
3.2	Literatur-Methoden zur Synthese von Butenoliden aus Propargylalkoholen	49
3.2.1	Die STILLE-Methode	50
3.2.2	Die MARSHALL-Methode	52

3.2.3	Die ALPER-Methode	54
3.2.4	Die Hydromagnesierungs/Carboxylierungs-Methode nach SATO	59
3.2.5	Die BUCHWALD-Carbonylierungsmethode	60
3.3	Carbonylierung: Modellversuche und Synthese von 119	62
3.3.1	Bewertung der Literaturmethoden im Bezug auf die Carbonylierung von 120	62
3.3.2	Ergebnisse eigener Carbonylierungen	63
4.	Synthese des γ-(α-Hydroxyalkyl)butenolids 119 über eine Carboxy- lierungs-/Hydrostannylierungssequenz	71
4.1	Modellstudie: Hydrostannylierung von Dihydroxypropionsäureestern	72
4.1.1	Literaturbekanntes zur Hydrostannylierung von Propioleestern	72
4.1.2	Eigene Untersuchungen zur Hydrostannylierung von γ -Hydroxypropioleestern	75
4.1.3	Hydrostannylierung von γ,δ -Dihydroxypropioleestern	77
4.1.4	Synthese und STILLE-Kupplung eines γ -(α -Hydroxyalkyl)- α -stannylbutenolids	81
4.2	Synthese des stannylierten γ -(α -Hydroxyalkyl)butenolids 174 und Kupplung	86
5.	Dehydratisierung des γ-(α-Hydroxyalkyl)butenolids 119 zum γ-Alkylidenbutenolid 228	98
5.1	Dehydratisierung von γ -(α -Hydroxyalkyl)butenolid 119	98
5.2	Reduktionsversuche mit γ -Alkylidenbutenolid 228	
6.	Bausteine für die Synthese der rechten Hälfte von Pyrroxanthin (3)	104
6.1	Synthese von Dibrombutenolid 40 und Kupplung mit Stannylbutenol 84	106

6.2	Synthese des Sechsringepoxyvinylstannans 63 und Kupplung mit 237	109
7.	Synthese von Bausteinen für die linke Hälfte von Pyrrhoxanthin (3)	113
7.1	Synthese von C11-Cyclohexen-Bausteinen	114
7.2	Synthese von C6-Dien-Bausteinen	118
7.3	Versuche zur Synthese von C17-Pyrrhoxanthin-Bausteinen	121
7.3.1	C–C-Verknüpfung mittels Stille-Kupplung	121
7.3.2	C–C-Verknüpfung mittels Sonogashira-Reaktion	122
7.3.3	C–C-Verknüpfung mittels Trost-Enin-Synthese	123
8.	Versuche zur Synthese von Pyrrhoxanthin (3)	134
8.1	Modifizierte Julia-Olefinierung zur Synthese von Pyrrhoxanthin (3)	134
8.2	Ausblick: Alternativen zur JULIA-Olefinierung	137
9.	Regioselektive Dihydroxylierung $\alpha,\beta,\gamma,\delta$-ungesättigter Ester	140
9.1	Literaturbekanntes über Dihydroxylierungen $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester	140
9.2	Wirkung des Trifluorethylesters auf die Regioselektivität der Dihydroxylierung	144
9.3	Synthese der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester (Dihydroxylierungssubstrate)	146
9.3.1	Synthese der Ester-tragenden Bausteine für die Dienestersynthese	146
9.3.2	Synthese $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester mit δ -Phenylsubstitution	150
9.3.3	Synthese $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester mit δ -Acetyl-Substitution	153
9.3.4	Synthese $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester mit δ -Dialkyloxymethyl-Substitution	158
9.3.5	Synthese $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester mit δ -Styrol-Substitution	159

9.3.6	Synthese $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester mit δ -TBS-/ δ -Phenylacetylen-Substitution	160
9.4	Dihydroxylierungen der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester	165
9.4.1	Allgemeines zur Dihydroxylierungsstudie	165
9.4.2	Dihydroxylierung der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester mit δ -Phenylsubstitution	166
9.4.3	Dihydroxylierung der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester mit δ -Acetylsubstitution	168
9.4.4	Dihydroxylierung der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester mit δ -Styrolsubstitution	173
9.4.5	Dihydroxylierung der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Ester mit δ -Acetylensubstitution	175
9.4.6	Asymmetrische regioselektive Dihydroxylierungen	181
9.4.7	Zusammenfassung der Dihydroxylierungsstudie $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester	183
10.	Zusammenfassung und Ausblick	185
10.1	Zusammenfassung der Synthesen von Bausteinen für Pyrroloxanthin	185
10.2	Zusammenfassung der Dihydroxylierung $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Ester	190
11.	Experimenteller Teil	192
11.1	Arbeitsweise und Analytik	192
11.2	Beschreibung der Experimente	195
12.	Literaturverzeichnis	442
12.1	Literatur des Theoretischen und Experimentellen Teils	442