



Hans Wolf Sünemann (Autor)

**Palladium-katalysierte Kupplungs-Sequenzen zum  
diversitäts-orientierten effizienten Aufbau von  
Steroid-Gerüsten**

Hans Wolf Sünemann

---

**Palladium-katalysierte Kupplungs-Sequenzen  
zum diversitätsorientierten effizienten Aufbau  
von Steroid-Gerüsten**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2224>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-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>A. EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>B. HAUPTTEIL.....</b>	<b>17</b>
<b>1. STILLE-HECK-SEQUENZEN ALS EFFIZIENTER, DIVERSITÄTSORIENTIERTER ZUGANG ZU STEROIDEN UND STEROID-ANALOGA.....</b>	<b>17</b>
<b>1.1. DARSTELLUNG VERSCHIEDENER BROMENOLTRIFLATE .....</b>	<b>17</b>
1.1.1. <i>Optimierung eines Zugangs zu den Bromenoltriflaten an der Modellsubstanz 2- Brom-1-trifluormethansulfonylcyclohexen (42a) .....</i>	18
1.1.2. <i>Synthese des Trifluormethansulfonsäure-7-brom-1,4-dioxaspiro[4.5]dec-7-en-8-yl- esters (57c).....</i>	23
1.1.3. <i>Synthese der 2-Brom-4-Hydroxy-1-trifluormethansulfonylcyclohexene 57-R .....</i>	27
1.1.4. <i>Herstellung der 5-Brom-4-trifluormethansulfonyl-1,2,3,6-tetrahydropyridine 58-R .....</i>	31
<b>1.2. DARSTELLUNG DER BICYCLISCHEN VINYLSTANNANE .....</b>	<b>38</b>
1.2.1. <i>Synthese des Vinylstannans trans-96.....</i>	38
1.2.2. <i>Verbesserte Synthese des bicyclischen Vinylstannans cis-96.....</i>	40
1.2.3. <i>Darstellung des bicyclischen Vinylstannans 103 .....</i>	41
<b>1.3. HOHE DIVERSITÄT DURCH PERMUTATIVE STILLE-KUPPLUNGEN.....</b>	<b>45</b>
1.3.1. <i>Optimierung der STILLE-Kupplungen am Beispiel des Vinylstannans cis-96.....</i>	47
1.3.2. <i>STILLE-Kupplungen des bicyclischen Vinylstannans trans-96.....</i>	50
1.3.3. <i>STILLE-Kupplungen mit verschiedenen aza-Bromenoltriflaten 58-R.....</i>	52
1.3.4. <i>Ansätze zur STILLE-Kupplung mit dem Vinylstannan 103 .....</i>	54
1.3.5. <i>Versuche zu STILLE-Kupplungen an den Trifluormethansulfonaten 42a,b und 59..</i>	55
<b>1.4. HECK-REAKTIONEN ZUR DARSTELLUNG DER TRICYCLISCHEN 1,3,5-HEXATRIENE ..</b>	<b>58</b>
1.4.1. <i>HECK-Reaktionen zur Darstellung der unsymmetrischen Hexatriene cis-120-R....</i>	62
1.4.2. <i>Entwicklung einer verbesserten Variante der HECK-Reaktion zur Herstellung der 1,3,5-Hexatriene trans-120a,b.....</i>	65
1.4.3. <i>Versuche zu HECK-Reaktionen mit verschiedenen Alkenen am Brombutadien trans- 107c.....</i>	69
1.4.4. <i>Herstellung der heterocyclischen aza-Hexatriene cis-122-R.....</i>	71
1.4.5. <i>Das Hexatrien 123 als Synthesevorläufer auf dem Weg zu Corticoidsteroidanalog .....</i>	74

1.4.6. Neue tricyclische 1,3,5-Hexatriene zur Erprobung in den $6\pi$ -Elektrocyclisierungen	75
<b>1.5. <math>6\pi</math>-ELEKTROCYCLISIERUNGEN DER TRICYCLISCHEN 1,3,5-HEXATRIENE ZUM AUFBAU DER STEROIDGERÜSTE</b>	<b>79</b>
1.5.1. Thermische $6\pi$ -Elektrocyclisierungen zu den Steroiddienen <i>cis-136-R</i>	81
1.5.2. Generierung der <i>trans-C,D</i> -verknüpften Steroidgerüste	84
1.5.3. Die Thermodynamik als Verbündeten – Generierung der Steroidanaloge <i>cis,trans-142-R</i>	89
1.5.4. Generierung der neuen steroidalen Aminosäurederivate <i>cis-143-R</i>	93
<b>1.6. ANWENDUNGEN UND WEITERFÜHRENDE TRANSFORMATIONEN DER STEROIDE AUS DER STILLE-HECK-SEQUENZ</b>	<b>98</b>
1.6.1. Transformationen der aus den $6\pi$ -Elektrocyclisierungen stammenden <i>cis-C,D</i> -verknüpften Steroidgerüste	98
1.6.2. Transformationen der aus den $6\pi$ -Elektrocyclisierungen stammenden <i>trans-C,D</i> -verknüpften Steroidgerüste	101
1.6.3. Darstellung neuer Steroidaminosäurederivate	112
<b>2. STILLE-DIELS-ALDER-SEQUENZ ALS NEUER ZUGANG STEROID-ANALOGA</b>	<b>114</b>
2.1. Entwicklung der STILLE-Kupplungen zum Aufbau der tricyclischer Diene	115
2.2. DIELS-ALDER-Reaktionen zum Aufbau der Steroidgerüste	121
2.3. Abspaltung der Schutzgruppen und weitere Transformationen an den Steroidanaloga aus der STILLE-DIELS-ALDER-Sequenz	127
<b>3. STUDIEN ZU <math>6\pi</math>-ELEKTROCYCLISIERUNGEN VON 1,3,5-HEXATRIENEN</b>	<b>133</b>
3.1. Auf dem Weg zum Manicol – Studien zum Verhalten des 1,3,5-Hexatriens <i>193</i> und seiner Derivate unter $6\pi$ -Elektrocyclisierungsbedingungen	133
3.2. Studien zu $6\pi$ -Elektrocyclisierungen mit verschiedenen 1,3,5-Hexatrienen	137
3.3. DIELS-ALDER-Reaktionen als Alternative zur $6\pi$ -Elektrocyclisierung beim Aufbau von Cyclohexeneinheiten	141
<b>C. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>147</b>
1. ALLGEMEINES	147
2. DARSTELLUNG DER VERBINDUNGEN	148
2.1. STILLE HECK-SEQUENZ ALS DIVERSITÄTSORIENTIERTER ZUGANG ZU STEROID-ANALOGA	150
2.1.1. Darstellung der $\alpha$ -Bromcyclohexanone	150

2.1.2. Darstellung der Bromenoltriflate .....	154
2.1.3. Modellstudien zur Synthese der Bromenoltriflate .....	164
2.1.4. Darstellung der bicyclischen Vinylstannane .....	166
2.1.5. STILLE-Kupplungen zur Darstellung der Butadienylbromide .....	171
2.1.6. HECK-Reaktionen zur Darstellung der 1,3,5-Hexatriene .....	183
2.1.7. Generierung des Steroidgerüsts durch thermische $6\pi$ -Elektrocyclisierungen ....	200
2.1.8. Transformationen an den Steroiden aus der STILLE-HECK-Sequenz .....	215
2.1.9. Abspaltung der Schutzgruppen aus den Steroiden .....	221
<b>2.2. STILLE-DIELS-ALDER SEQUENZ ALS ZUGANG ZU STEROIDANALOGA .....</b>	<b>231</b>
2.2.1. Synthese des bicyclischen Vinylstannans <b>103</b> .....	231
2.2.2. Darstellung der cyclischen Enoltrifluormethansulfonate.....	237
2.2.3. STILLE-Kupplungen zur Darstellung der tricyclischen Diene.....	239
2.2.4. DIELS-ALDER-Reaktionen zum Aufbau des Steroidgerüsts.....	244
2.2.5. Weitere Transformationen an den Steroidanaloga .....	253
<b>2.3. STUDIEN ZU THERMISCHEN <math>6\pi</math>-ELEKTROCYCLISIERUNGEN.....</b>	<b>262</b>
2.3.1. Synthese der Vinylstannane .....	262
2.3.2. STILLE-Kupplungen zur Darstellung der Butadienylbromide.....	267
2.3.3. HECK-Reaktionen zur Darstellung der unsymmetrischen Hexatriene.....	272
2.3.4. Darstellung der ungesättigten Allylalkohole.....	278
2.3.5. Thermische Elektrocyclisierungen der Hexatriene in Lösung .....	284
<b>2.4. VERSUCHE ZU DIELS-ALDER REAKTIONEN AN HEXATRIENEN UND BUTADIENEN AUS DER STILLE-HECK-SEQUENZ .....</b>	<b>292</b>
<b>D. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....</b>	<b>297</b>
<b>E. LITERATUR UND ANMERKUNGEN .....</b>	<b>303</b>
<b>F. SPEKTRENANHANG.....</b>	<b>321</b>
<b>G. RÖNTGENOGRAPHISCHE DATEN.....</b>	<b>351</b>