



Gordon Brasche (Autor)

**Synthese von enantiomerenreinen Spinosynanaloga  
für eine Anwendung im Pflanzenschutz**

Gordon Brasche

---

**Synthese von enantiomerenreinen  
Spinosynanaloga für eine Anwendung  
im Pflanzenschutz**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2231>

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>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>A Grundlagen der Arbeit</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Moderner Pflanzenschutz – Innovationen und Trends</b> .....	<b>3</b>
1.1 Synthesechemie als Basis der Pflanzenschutzmittelneuentwicklung.....	3
1.2 Neue, vielversprechende Wirkstoffklassen .....	7
1.2.1 Pyrethroide .....	7
1.2.2 Neonicotinoide .....	9
1.2.3 Methoxyacrylate.....	11
1.2.4 Alternative Wirkstoffe und innovative Bekämpfungsmethoden.....	13
1.2.4.1 Pheromone.....	13
1.2.4.2 Wachstumsregulatoren .....	14
1.2.4.3 Immunstimulantien.....	16
1.2.4.4 Mikrobiologische Insektizide – <i>Bacillus thuringiensis</i> -basierte Präparate .....	16
1.2.5 Transgene Pflanzen .....	17
1.3 Die Naturstoffklasse der Spinosyne .....	18
1.3.1 Entdeckung, Identifizierung, Aufbau .....	18
1.3.2 Eigenschaften und Wirkungsweise .....	19
1.3.3 Stand gegenwärtiger Forschungen aus den Bereichen Chemie und Biologie.....	22
1.3.3.1 Naturstoffderivatisierung – Synthese von Spinosoiden und neuen Spinosynen .....	23
1.3.3.2 Chemische Total- und Partialsynthesen .....	26
<b>2 Die Heck-Reaktion</b> .....	<b>30</b>
2.1 Mechanistische Aspekte .....	30
2.1.1 Oxidative Addition.....	32
2.1.2 Koordination des Alkens .....	32
2.1.3 Insertion.....	33
2.1.4 Termination .....	35
2.2 Die Heck-Reaktion in der Synthesechemie – Ausgewählte Kapitel .....	37
2.2.1 Die regioselektive Heck-Reaktion – Eine lösbare Aufgabe? .....	37

---

2.2.2	Die regioselektive Insertion .....	38
2.2.3	Die regioselektive Eliminierung.....	41
2.2.4	Die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme und deren Anwendung .....	42
2.2.5	Anwendung der <i>Heck</i> -Reaktion in der Naturstoffsynthese.....	44
<b>3</b>	<b>Zielsetzung und Planung der Arbeit.....</b>	<b>48</b>
<b>B</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>51</b>
<b>4</b>	<b>Spinosynanaloge mit methoxysubstituiertem A-Ring .....</b>	<b>51</b>
4.1	Synthese des aromatischen Fragments <b>171</b> .....	51
4.1.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>171</b> .....	52
4.2	Synthese <i>cis</i> -disubstituierter Cyclopentenderivate.....	54
4.2.1	Stereochemische Aspekte der zweifachen <i>Heck</i> -Reaktion .....	54
4.2.2	Synthese des Lactons <b>190</b> .....	55
4.2.3	Synthese des Cyclopentens <b>191</b> .....	58
4.2.3.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>191</b> .....	59
4.3	Synthese des Tricyclus <b>199</b> .....	62
4.3.1	Intermolekulare <i>Heck</i> -Reaktion zwischen Aromat <b>171</b> und Cyclopenten <b>191</b> .....	62
4.3.2	Intramolekulare <i>Heck</i> -Reaktion und Synthese des Aldehyds <b>199</b> .....	64
4.3.2.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>199</b> .....	65
4.4	Synthese der Aldehyde <b>223</b> und <b>226</b> .....	68
4.4.1	Synthese und stereoselektive Einführung des C-3 Fragments .....	68
4.4.2	Synthese des Aldehyds <b>223</b> .....	71
4.4.3	Synthese des Aldehyds <b>226</b> .....	74
4.4.3.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>223</b> .....	75
4.5	Asymmetrische Synthese des C-6 Fragments .....	78
4.5.1	Synthese der Halogenide <b>235</b> und <b>236</b> .....	78
4.5.2	Überführung des Halogenids <b>235</b> in die <i>Grignard</i> -Verbindung .....	80
4.5.2.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>235</b> .....	81
4.6	Synthese der Spinosynanaloge <b>253</b> , <b>266</b> und <b>267</b> .....	84
4.6.1	Synthese des Spinosynanalogons <b>253</b> .....	85
4.6.1.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindung <b>253</b> .....	89
4.6.2	Synthese der Spinosynanaloge <b>266</b> und <b>267</b> .....	93
4.6.2.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindungen <b>266</b> und <b>267</b> .....	96

---

<b>5</b>	<b>Spinosynanaloge mit variablem A-Ringsubstituenten .....</b>	<b>98</b>
5.1	Synthese elektronenärmerer Aromaten .....	98
5.1.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindungen <b>269</b> , <b>270</b> und <b>271</b> .....	100
5.2	Synthese <i>cis</i> -disubstituierter Cyclopentene mit <i>t</i> Bu-Estereinheit .....	101
5.3	Optimierung der intermolekularen <i>Heck</i> -Reaktion .....	104
5.4	Synthese des Tricyclus <b>292</b> .....	108
5.4.1	Diskussion der Röntgenstruktur von <b>289</b> .....	110
5.5	Synthese des Aldehyds <b>297</b> .....	112
5.6	Synthese der Spinosynanaloge <b>320</b> und <b>312</b> .....	116
5.6.1	Synthese der Pv-geschützten <i>Grignard</i> -Additionsprodukte <b>153</b> und <b>152</b> .....	116
5.6.2	Synthese des Spinosynanalogons <b>312</b> .....	119
5.6.3	Synthese des Spinosynanalogons <b>320</b> .....	121
5.6.3.1	Diskussion spektroskopischer Daten der Verbindungen <b>320</b> und <b>312</b> .....	125
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse.....</b>	<b>127</b>
<b>C</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>137</b>
<b>7</b>	<b>Allgemeines.....</b>	<b>137</b>
7.1	Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte.....	137
7.2	Chromatographische Methoden .....	138
7.3	Verwendung und Herstellung von Reagenzien .....	139
7.3.1	Palladiumkatalysatoren .....	139
7.3.2	Silylierungsreagenzien .....	140
7.3.3	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan .....	140
<b>8</b>	<b>Synthese der trifunktionalisierten A-Ring-Fragmente.....</b>	<b>141</b>
8.1	Synthese des methoxysubstituierten Aromaten <b>171</b> .....	141
8.1.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>170</b> .....	141
8.1.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>174</b> .....	142
8.1.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>171</b> .....	142
8.2	Synthese der Aromaten <b>268</b> , <b>269</b> , <b>270</b> und <b>271</b> .....	143
8.2.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>268</b> .....	143
8.2.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>269</b> .....	144
8.2.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>270</b> .....	145

---

8.2.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>271</b> .....	146
<b>9</b>	<b>Synthese der <i>cis</i>-disubstituierten Cyclopentenderivate.....</b>	<b>147</b>
9.1	Synthese des Lactons <b>190</b> .....	147
9.1.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>179</b> .....	147
9.1.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>180</b> .....	148
9.1.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>183</b> .....	148
9.1.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>184</b> .....	149
9.1.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>190</b> .....	150
9.2	Synthese der Cyclopentene <b>191, 272, 276</b> und <b>275</b> .....	151
9.2.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>191</b> .....	151
9.2.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>274</b> .....	153
9.2.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>272</b> .....	153
9.2.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>276</b> .....	154
9.2.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>275</b> .....	155
<b>10</b>	<b>Synthese des C-3 Fragments.....</b>	<b>157</b>
10.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>209</b> .....	157
<b>11</b>	<b>Synthese des C-6 Fragments.....</b>	<b>158</b>
11.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>228</b> .....	158
11.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>229</b> .....	159
11.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>232</b> .....	160
11.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>230</b> .....	161
11.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>233</b> .....	162
11.6	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>234</b> .....	163
11.7	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>235</b> .....	164
11.8	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>236</b> .....	165
<b>12</b>	<b>Synthese der Spinosynanaloga <b>253, 266</b> und <b>267</b> .....</b>	<b>166</b>
12.1	Synthese des Tricyclus <b>199</b> .....	166
12.1.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>195</b> .....	166
12.1.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>196</b> .....	168
12.1.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>197</b> .....	168
12.1.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>198</b> .....	170
12.1.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>199</b> .....	171

---

12.2	Synthese des Aldehyds <b>223</b> .....	172
12.2.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>210</b> .....	172
12.2.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>219</b> .....	174
12.2.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>222</b> .....	175
12.2.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>223</b> .....	177
12.3	Synthese des Tetracyclus <b>253</b> .....	178
12.3.1	Herstellung der <i>Grignard</i> -Verbindung <b>237</b> .....	178
12.3.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>248</b> .....	179
12.3.3	Analytische Daten der Verbindung <b>247</b> .....	181
12.3.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>249</b> .....	182
12.3.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>251</b> .....	183
12.3.6	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>252</b> .....	185
12.3.7	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>253</b> .....	186
12.4	Synthese des Aldehyds <b>226</b> .....	188
12.4.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>211</b> .....	188
12.4.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>224</b> .....	190
12.4.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>225</b> .....	191
12.4.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>226</b> .....	193
12.5	Synthese der Tetracyclen <b>266, 267</b> .....	194
12.5.1	Synthese und analytische Daten der Verbindungen <b>254/255</b> .....	194
12.5.2	Synthese und analytische Daten der Verbindungen <b>256/257</b> .....	196
12.5.3	Synthese und analytische Daten der Verbindungen <b>258/259</b> .....	197
12.5.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>262</b> .....	199
12.5.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>263</b> .....	200
12.5.6	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>264</b> .....	201
12.5.7	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>265</b> .....	202
12.5.8	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>266</b> .....	204
12.5.9	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>267</b> .....	205
<b>13</b>	<b>Optimierung der intermolekularen <i>Heck</i>-Reaktion.....</b>	<b>207</b>
13.1	Kupplung des Aromaten <b>171</b> mit dem Cyclopenten <b>276</b> .....	207
13.1.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>285</b> .....	207
13.1.2	Analytische Daten der Verbindung <b>286</b> .....	208
13.2	Kupplung des Aromaten <b>269</b> mit dem Cyclopenten <b>191</b> .....	209
13.2.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>283</b> .....	209
13.2.2	Analytische Daten der Verbindung <b>284</b> .....	210

---

13.3	Kupplung des Aromaten <b>269</b> mit dem Cyclopenten <b>276</b> .....	211
13.3.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>279</b> .....	211
13.3.2	Analytische Daten der Verbindung <b>280</b> .....	213
13.4	Kupplung des Aromaten <b>270</b> mit dem Cyclopenten <b>276</b> .....	214
13.4.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>281</b> .....	214
13.4.2	Analytische Daten der Verbindung <b>282</b> .....	216
<b>14</b>	<b>Synthese der Spinosynanaloge <b>320</b> und <b>312</b> .....</b>	<b>217</b>
14.1	Synthese des Tricyclus <b>292</b> .....	217
14.1.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>289</b> .....	217
14.1.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>288</b> .....	218
14.1.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>290</b> .....	219
14.1.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>291</b> .....	221
14.1.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>292</b> .....	222
14.2	Synthese des Aldehyds <b>297</b> .....	224
14.2.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>293</b> .....	224
14.2.2	Analytische Daten der Verbindung <b>294</b> .....	226
14.2.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>295</b> .....	227
14.2.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>296</b> .....	229
14.2.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>297</b> .....	230
14.3	Synthese des Tetracyclus <b>320</b> .....	232
14.3.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>301</b> .....	232
14.3.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>303</b> .....	233
14.3.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>313</b> .....	235
14.3.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>315</b> .....	236
14.3.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>316</b> .....	238
14.3.6	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>318</b> .....	239
14.3.7	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>320</b> .....	240
14.4	Synthese des Tetracyclus <b>312</b> .....	242
14.4.1	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>304</b> .....	242
14.4.2	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>308</b> .....	243
14.4.3	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>310</b> .....	245
14.4.4	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>311</b> .....	246
14.4.5	Synthese und analytische Daten der Verbindung <b>312</b> .....	247

---

<b>D</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>249</b>
15	Röntgenstrukturdaten der Verbindung 289 .....	249
16	Abkürzungsverzeichnis .....	258
17	Literaturverzeichnis .....	260

**Danksagung**

**Lebenslauf**