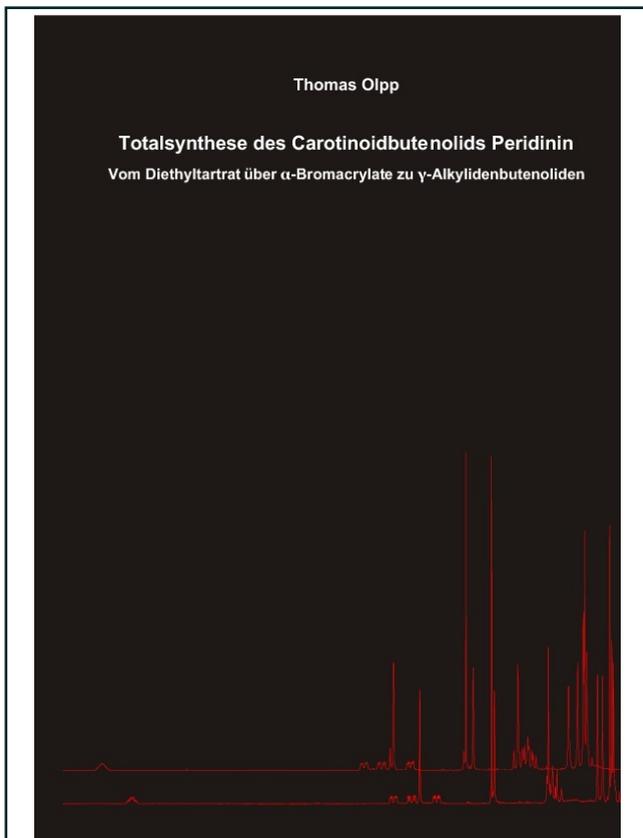




Thomas Olpp (Autor)

Totalsynthese des Carotinoidbutenolids Peridinin

Vom Diethyltartrat über α -Bromacrylate zu γ -
Alkylidenbutenoliden



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2286>

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	Carotinoid- und andere Alkylidenbutenolide	2
1.2	Synthese von stereoeinheitlichen γ -Alkylidenbutenoliden	4
1.3	Literatursynthesen des Carotinoidbutenolids Peridinin	6
1.4	Promotionsziel „Totalsynthese von Peridinin“: Retrosynthetische Betrachtungen und Synthesestrategie	12
2	α-Bromacrylate	15
2.1	α -Bromacrylester in der organischen Synthese	15
2.1.1	Reaktionen am Bromatom von α -Bromacrylaten	16
2.1.2	Reaktionen an der Estergruppe von α -Bromacrylaten	21
2.1.3	Reaktionen an der C=C-Doppelbindung von α -Bromacrylaten	23
2.1.4	α -Bromacrylate in der Naturstoffsynthese	28
2.2	Literaturbekannte Synthesen von α -Bromacrylaten	30
2.2.1	C ₂ -verlängernde Synthesen von α -Bromacrylaten	31
2.2.2	Weitere Synthesen von α -Bromacrylaten	32
2.3	Entwicklung einer neuen Synthese <i>E</i> -konfigurierter α -Bromacrylate	34
2.3.1	Synthese bromierter ANDO-Phosphonate	37
2.3.2	HWE-Olefinierung mit bromierten ANDO-Phosphonaten	55
2.2.3	Kriterien zur Konfigurationsbestimmung von α -Bromacrylaten	62
2.3.4	<i>E</i> -selektive Synthese eines α -Chloracrylats	65
2.4	Die neue HWE-Variante – Erweiterungs- und Verbesserungsmöglichkeiten	67
3	Synthese des Butenolid-Teils von Peridinin	69
3.1	Diethyltartrat \rightarrow α -Brom- und α -Stannylacrylat-Zugang gefolgt von Lactonisierung <i>nach</i> C–C-Kupplung	69
3.1.1	Vom Diethyltartrat zum α -Bromacrylat 213 und zum α -Stannylacrylat 227	70
3.1.2	C–C-Kupplungen des α -Stannylacrylats 227 sowie des α -Bromacrylats 213	74
3.1.3	Ketalspaltung und Lactonisierung	78
3.2	Diethyltartrat \rightarrow α -Bromacrylat-Umwandlung gefolgt von Lactonisierung <i>vor</i> C–C-Kupplung	81
3.2.1	Vom Diethyltartrat zu den α -Bromacrylaten 215 und 217	82
3.2.2	Ketalspaltung und Lactonisierung	97
3.2.3	C–C-Kupplung der α -Brombutenolide gefolgt von β -Eliminierung zu den γ -Alkylidenbutenoliden 305 und 318	103
3.2.4	Strukturaufklärung der γ -Alkylidenbutenolide 305 und 318	104
3.3	Exkurs: Versuchte Butenolid-synthese durch Dihydroxylierung eines α -Bromacrylats	110
3.4	Funktionalisierung eines Butenolid-Teils samt zusätzlicher Hydroxygruppe für eine Olefinierung zu Peridinin	115

3.5	Funktionalisierung der Vorläufer des Butenolid-Teils für eine Olefinierung zu Peridinin	119
3.5.1	Der Butenolid-Teil mit Sulfon	121
3.5.2	Der Butenolid-Teil mit Aldehyd	131
3.6	Die Diethyltartrat \rightarrow (<i>E</i>)- α -Bromacrylat-Strategie zu γ -Alkylidenbutenoliden	138
4	Synthese der Sechsringbausteine	140
4.1	Cyclohexen und Cyclohexenoxid <i>ohne</i> zusätzliche Hydroxy- bzw. Acetoxygruppe	141
4.2	Literaturbefunde zur Synthese des Carotinoid-Cyclohexens und Carotinoid-Cyclohexenoxids <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxy- bzw. Acetoxygruppe	148
4.3	Versuche zu einer neuartigen Synthese des Cyclohexens <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxygruppe: Hydroborierung eines 1,4-Cyclohexadiens	154
4.4	Versuche zu einer neuartigen Synthese des Cyclohexens <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxygruppe: Reduktion eines Cyclohexenons	162
4.5	Gegenüberstellung der getesteten Synthesekonzepte für das Cyclohexen <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxygruppe	180
4.6	Arbeiten auf der KATSUMURA-Route zum Cyclohexen <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxygruppe	181
4.7	Fertigstellung des Cyclohexenoxids <i>mit</i> zusätzlicher Hydroxygruppe	186
4.8	Fertigstellung des Sechsringbausteins mit dem Allensubstituenten	192
5	Totalsynthese von Peridinin	196
5.1	Synthesestrategie zur Verknüpfung der Bausteine	196
5.2	Verknüpfung des Mittelteils 380 mit dem Cyclohexenoxid 52	197
5.3	Verknüpfung von Butenolid- und Allen-Teil: Totalsynthese von Peridinin	200
5.4	Strukturaufklärung der Peridinin-Isomere	210
5.5	NMR- und MS-Daten von Peridinin und 6' <i>cis</i> -Peridinin	215
5.7	Fazit	231
6	Zusammenfassung	233
6.1	Entwicklung einer neuen Methode zur stereoselektiven Darstellung von (<i>E</i>)- α -Bromacrylaten	234
6.2	Entwicklung eines Diethyltartrat \rightarrow α -Bromacrylat-Zugangs zu stereoeinheitlichen γ -Alkylidenbutenoliden	235
6.3	Synthese der Sechsringbausteine	239
6.4	Totalsynthese von Peridinin	240
7	Experimenteller Teil	242
7.1	Vorbemerkungen zu den Experimenten	242
7.2	Beschreibung der Experimente	246
8	Anhang	476
9	Literaturverzeichnis	480