

Inhaltsverzeichnis

Allgemeiner Teil

1	Einleitung	3
2	Vorkommen, Biosynthese und Synthese von Cembranoiden	5
2.1	Vorkommen und biologische Eigenschaften von Cembranoiden	5
2.2	Biosynthese von cembranoiden Diterpenen	7
2.3	Synthese von Cembranoiden	11
2.3.1	Makrozyklisierung über Schwefel-stabilisierte Carbanionen	11
2.3.2	Makrozyklisierung über Cyanhydrine	12
2.3.3	Makrozyklisierung über die <i>McMurry</i> -Kupplung	13
3	Theoretische Grundlagen	15
3.1	Faciale Differenzierung von Carbonylverbindungen in Allylierungsreaktionen	15
3.1.1	Asymmetrische Allylierung von Aldehyden über chirale Auxiliare oder Mediatoren	16
3.1.2	Asymmetrische Allylierung von Aldehyden über katalytische Ver- fahren	19
3.1.3	Asymmetrische Allylierung von Ketonen über chirale Auxiliare oder Mediatoren	24
3.1.4	Asymmetrische Allylierung von Ketonen über katalytische Verfahren	26
3.2	Asymmetrische α -Alkylierungen	27
3.2.1	Asymmetrische α -Alkylierungen mit zyklischen chiralen Auxiliaren	27
3.2.2	Asymmetrische α -Alkylierungen mit azyklischen chiralen Auxiliaren	30
3.2.3	Katalytische asymmetrische α -Alkylierungen	31
3.3	Makrozyklisierungen durch Olefinmetathese	33

4	Aufgabenstellung und Planung der Arbeit	41
4.1	Retrosyntheseweg A	41
4.2	Retrosyntheseweg B	43
4.3	Übersicht	45
5	Synthese des Nordwestbausteins	47
5.1	Enantioselektiver Aufbau des Westbausteins	47
5.1.1	Synthese des enantiomerenreinen Homoallylkohols 208	47
5.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	51
5.1.2.1	Homoallylether 194	51
5.1.2.2	Homoallylkohol 208	52
5.1.2.3	Aldehyd 210	52
5.2	Der Aufbau der Nordbausteine	53
5.2.1	Synthese der Nordbausteine	53
5.3	Der Aufbau der Nordwestbausteine	54
5.3.1	Synthese der Nordwestbausteine	54
5.3.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	58
5.3.2.1	Enon 219	58
5.3.2.2	Allylkohol 221	59
5.3.2.3	Epoxide <i>syn</i> - 222 und <i>anti</i> - 222	60
5.3.2.4	Primärer Alkohol 225	61
6	Synthese der Südostbausteine	63
6.1	Diastereoselektive Synthese der Südostbausteine 243 und 244	63
6.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	67
6.2.1	Vinyliodid 240	67
7	Synthese des Westbausteins 198	69
7.1	Racemischer Aufbau des Westbausteins 254	69
7.1.1	Racemische Synthese des Westbausteins 254	69
7.2	Enantioselektiver Aufbau des Westbausteins 264	71
7.2.1	Synthese des Allylierungsauxiliars 257	71
7.2.2	Diskussion der spektroskopischen Daten von 257	72
7.2.3	Enantioselektive Synthese des Westbausteins 264	73
7.2.4	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	75
7.2.4.1	Homoallylether 200	75

7.2.4.2	Alkohol 263	75
8	Synthese der Ostbausteine	77
8.1	Der neue Weg zum Aufbau der Südostbausteine	77
8.1.1	Synthese des Südostbausteins 201	77
8.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	81
8.1.2.1	Amid 265	81
8.1.2.2	Alkyliertes Amid 270	82
8.1.2.3	Alkohol 201	83
8.2	Der Aufbau der Ostbausteine	84
8.2.1	Synthese der Ostbausteine	84
8.2.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	88
8.2.2.1	Keton 199	88
9	Kupplungen der West- und Ostbausteine	91
9.1	Kupplung mit dem racemischen Westbaustein 254	91
9.1.1	Synthese mit racemischen Substraten	91
9.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten von 290	94
9.2	Kupplung mit dem Westbaustein 264	96
9.2.1	Synthese mit enantiomerenreinen Substraten	96
9.2.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	99
9.2.2.1	Kupplungsprodukt 296	99
9.2.2.2	Freier tertiärer Alkohol 303	100
10	Ringschlußmetathese und Folgereaktionen	103
10.1	Ringschlußmetathese der Keton-Substrate	103
10.1.1	Synthese	103
10.1.2	Diskussion der spektroskopischen Daten ausgewählter Verbindungen	107
10.1.2.1	Makrozyklus 307	107
10.1.2.2	Makrozyklus 310	108
10.2	Ringschlußmetathese der Triol-Substrate	109
10.2.1	Synthese der Makrozyklen	109
10.2.2	Diskussion der spektroskopischen Daten des Makrozyklus 312	112
10.3	Folgereaktionen	113
10.3.1	Synthese der Folgeprodukte	113
10.3.2	Diskussion der spektroskopischen Daten des Epoxids 317	115

11 Zusammenfassung	117
11.1 Synthesestrategie A	118
11.2 Synthesestrategie B	122
11.3 Fazit und Ausblick	126

Experimenteller Teil

1 Allgemeine Methoden	129
1.1 Präparative Methoden	129
1.2 Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte	129
1.3 Chromatographische Methoden	131
2 Synthese der Verbindungen	133
2.1 Synthese der verwendeten Reagenzien	133
2.1.1 Synthese von TBSOTf	133
2.1.2 Synthese von TIPSOTf	133
2.1.3 Synthese von 281	134
2.1.4 Synthese von 282	134
2.1.5 Synthese von IBX	135
2.1.6 Synthese von DMP	135
2.1.7 Synthese von DBBP	136
2.2 Synthese der chiralen Auxilliare	137
2.2.1 Synthese von 256	137
2.2.2 Synthese von 257	138
2.2.3 Synthese von 72	139
2.2.4 Synthese von 234	140
2.2.5 Synthese von 235	140
2.3 Synthese der Westbausteine	141
2.3.1 Synthese von 205	141
2.3.2 Synthese von 194	142
2.3.3 Synthese von 208	143
2.3.4 Synthese von 209	143
2.3.5 Synthese von 210	144
2.3.6 Synthese von 212	145

2.3.7	Synthese von 211	145
2.3.8	Synthese von 247	146
2.3.9	Synthese von 248	147
2.3.10	Synthese von 249	147
2.3.11	Synthese von 250	148
2.3.12	Synthese von 251	149
2.3.13	Synthese von 252	150
2.3.14	Synthese von 253	150
2.3.15	Synthese von 254	151
2.3.16	Synthese von 200	152
2.3.17	Synthese von 258	153
2.3.18	Synthese von 259	154
2.3.19	Synthese von 260	155
2.3.20	Synthese von 261	156
2.3.21	Synthese von 263	157
2.3.22	Synthese von 263	158
2.3.23	Synthese von 264	158
2.4	Synthese der Nordwestbausteine	159
2.4.1	Synthese von 216	159
2.4.2	Synthese von 218	160
2.4.3	Synthese von 219	161
2.4.4	Synthese von 221	162
2.4.5	Synthese von 222	163
2.4.6	Synthese von 223	165
2.4.7	Synthese von 224	166
2.4.8	Synthese von 225	167
2.4.9	Synthese von 226	168
2.5	Synthese der Südostbausteine	169
2.5.1	Synthese von 230	169
2.5.2	Synthese von 231	169
2.5.3	Synthese von 232	170
2.5.4	Synthese von 237	171
2.5.5	Synthese von 238	171
2.5.6	Synthese von 239	172
2.5.7	Synthese von 195	173

2.5.8	Synthese von 240	174
2.5.9	Synthese von 241	175
2.5.10	Synthese von 201	176
2.5.11	Synthese von 242	177
2.6	Neue Synthese des Südostbausteins	177
2.6.1	Synthese von 265	177
2.6.2	Synthese von 269	178
2.6.3	Synthese von 270	179
2.6.4	Synthese von 201	180
2.6.5	Synthese von 272	181
2.6.6	Synthese von 271	182
2.6.7	Synthese von 267	183
2.6.8	Synthese von 268	184
2.6.9	Synthese von 274	184
2.6.10	Synthese von <i>rac</i> - 201	185
2.7	Synthese der Ostbausteine	186
2.7.1	Synthese von 199	186
2.7.2	Synthese von 292	187
2.7.3	Synthese von 284	188
2.7.4	Synthese von 285	188
2.7.5	Synthese von 286	189
2.7.6	Synthese von 287	189
2.7.7	Synthese von 288	190
2.8	Kupplung des West- und Ostbausteins	190
2.8.1	Synthese von 296	190
2.8.2	Synthese von 297	192
2.8.3	Synthese von 298	192
2.8.4	Synthese von 301	193
2.8.5	Synthese von 302	195
2.8.6	Synthese von 303	196
2.8.7	Synthese von 306	197
2.8.8	Synthese von 290	198
2.9	Ringschlußmetathesen	199
2.9.1	Synthese von 307	199
2.9.2	Synthese von 310	200

2.9.3	Synthese von 312	201
2.9.4	Synthese von 316	202
2.10	Folgereaktionen	203
2.10.1	Synthese von 317	203

Anhang

Röntgenstruktur und röntgenographische Daten von 271	207
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	213
Literaturverzeichnis	215
Danksagung	227
Lebenslauf	229