



A Inhaltsverzeichnis

A	Inhaltsverzeichnis	1
B	Einleitung	4
C	Theoretische Grundlagen	5
1	Der moderne Pflanzenschutz.....	5
1.1	Pflanzenschutzmittel	5
1.2	Naturstoffe und deren Analoga als Pflanzenschutzmittel	11
1.3	Naturstoffklasse der Spinosyne	14
1.4	Naturstoffderivatisierung.....	20
1.5	Biosynthese	24
1.6	Totalsynthesen von Spinosyn A	26
2	Die Heck-Reaktion.....	29
2.1	Mechanismus der Heck-Reaktion	31
2.2	Regioselektive Heck-Reaktionen.....	37
D	Zielsetzung und Planung der Arbeit	48
3	Planung der Arbeit	48
4	Retrosynthese	49
E	Ergebnisse und Diskussion	52
5	Synthese des aromatischen Vinyliodids 154	52
5.1	Synthese des Glycosylakzeptors 167	52
5.2	Synthese des Vinyliodids 154	52
6	Synthese des Pyridin-Bausteins 164	58
6.1	Synthese des Vinyliodids 164	58
7	Synthese <i>cis</i> -verknüpfter Cyclopentene	61
7.1	Stereochemische Aspekte der Heck-Reaktion	61
7.2	Synthese des Lactons <i>rac</i> -194	62
7.3	Synthese des Aldehyds <i>rac</i> -201	64
7.4	Synthese der Aldehyde 218 und 219	66
7.5	Synthese der Diole 213 und 212	70
7.6	Synthese der Aldehyde 218 und 219	71
8	Synthese des C-6-Fragments 229	73
9	Grignard-Reaktion.....	78

9.1	Synthese der Alkohole 230 und 231	78
9.2	Synthese der Alkohole 233 und 234	79
10	Synthese der Lev- und Fmoc-geschützten Derivate	80
10.1	Synthese der Lev-geschützten Derivate.....	80
10.2	Synthese der Fmoc-geschützten Derivate	81
11	Synthese des enantiomerenreinen Cyclopentens 255	89
12	Synthese diverser Tricyclen	92
12.1	Doppelte Heck-Reaktion	92
12.2	Doppelte Heck-Reaktion mit dem Carbamat 210.....	92
12.3	Doppelte Heck-Reaktion mit dem Alkohol 211.....	93
12.4	Zweifache Heck-Reaktion mit dem Grignard-Produkt 231.....	100
12.5	Heck-Reaktion mit den Glycosiden 271 und 272	102
12.6	Intermolekulare Heck-Reaktion mit dem Macrolacton 248	104
12.7	Synthese der Tricyclen 280 und 282	105
13	Synthese des Alkohols 301	111
13.1	Synthese des Glycosylakzeptors 289	111
13.2	Synthese des Alkohols 301	112
14	Glycosidierung des Spinosyn-Analogons 305	114
14.1	Synthese der Spinosyn-Analoga 306 und 307.....	114
14.2	Diskussion der spektroskopischen Daten des β -Glycosids 306	115
F	Zusammenfassung	119
15	Synthese von Spinosynanaloga.....	119
15.1	Synthese der Vinyliodide 154 und 164	120
15.2	Synthese der Cyclopenten-Derivate	121
15.3	Zweifache Heck-Reaktion.....	124
15.4	Untersuchungen zur Einführung des Forosamins	126
G	Experimenteller Teil	128
16	Allgemeines.....	128
16.1	Instrumentelle Analytik und verwendete Geräte	128
16.2	Chromatographische Methoden	130
17	Verwendung und Herstellung von Reagenzien	132
17.1	Palladiumkatalysatoren.....	132
17.2	Silylierungsreagenzien.....	132
17.3	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan	132
18	Experimentelle Vorschriften	133

18.1	Synthese des Benzaldehydderivates 167	133
18.2	Synthese des Glycosyldonors 168	135
18.3	Synthese des Vinyliodids 154	138
18.4	Synthese des Pyridinderivates 164	141
18.5	Synthese des Cyclopentenbausteins.....	147
18.6	Synthese des C-3-Fragmentes.....	155
18.7	Synthese der Aldehyde 218 und 219	156
18.8	Synthese des C-6-Fragments	170
18.9	Grignard-Reaktionen	177
18.10	Synthese der Lävulinyl-geschützten Derivate	184
18.11	Synthese der Fmoc-geschützten Derivate	191
19	Synthese des enantiomerenreinen Cyclopentenbausteins 289.....	198
19.2	Synthese diverser Tricyclen mittels Heck-Reaktionen	201
19.3	Heck-Reaktion mit dem enantiomerenreinen Cyclopenten 289	210
20	Synthese des Alkohols 284.....	217
21	Glycosylierung mit D-Forosamin-Derivaten	227
22	Gaschromatogramme des Acetats 255	230
23	Abkürzungsverzeichnis	232
24	Literaturverzeichnis	234
H	Danksagung	243