

Inhaltsverzeichnis

1	VORBEMERKUNGEN UND ABKÜRZUNGEN	13
2	KURZZUSAMMENFASSUNG	17
3	EINLEITUNG	19
4	AUFGABENSTELLUNG	23
5	KENNTNISSTAND	27
5.1	ALLYLBORONSÄUREESTER	27
5.1.1	SYNTHESEMETHODEN UND ANWENDUNGEN	29
5.1.2	DIOL 1 -HALTIGE ALLYLBORONSÄUREESTER	35
5.2	S_N2'-REAKTIONEN	49
5.2.1	SYNTHESE VON ORGANOCUPRATEN	53
5.2.2	ORGANOZINKVERBINDUNGEN	56
5.3	MARINE OXYLIPINE	58
5.3.1	ALLGEMEINES	58
5.3.2	MARINE OXYLIPINE: ISOLATION, (VERMUTETE) BIOSYNTHESE UND BISHERIGE PARTIAL- UND TOTALSYNTHESEN VERSCHIEDENER ZIELVERBINDUNGEN	60
5.4	ENZYME IN DER ORGANISCHEN SYNTHESE	70
6	EIGENE ERGEBNISSE	73
6.1	NEUE METHODEN DER SYNTHESE VON ALLYLBORONSÄUREESTERN	74
6.1.1	SYNTHESE DES DIOLS 1	74
6.1.2	NEUE METHODEN ZUR SYNTHESE VON ALLYLBORONSÄUREESTERN DURCH DERIVATISIERUNG DIASTEREOMERENREINER VORLÄUFERVERBINDUNGEN	77
6.1.3	DIOL 1 -SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER DURCH ALLYLISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN MIT ORGANOZINKREAGENZIEEN	88
6.1.4	DIOL 1 -SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER DURCH ALLYLISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN MIT <i>GRIGNARD</i> -REAGENZIEEN	106
6.1.5	HÖHER SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT „DOPPELTEM“ ALLYLBOR-SYSTEM	109
6.1.6	ALLYLISCHE SUBSTITUTION DURCH LITHIUMESTERENOLATE	112
6.1.7	ALLYLISCHE SUBSTITUTION DURCH CU-BORYL-KOMPLEXE (KUPFER-KATALYSIERTE BORYLIERUNG)	115
6.1.8	EXKURS: ENANTIOMERENANGEREICHETERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT EINER STERISCH ANSPRUCHSVOLLEN ACHIRALEN SCHUTZGRUPPE	120
6.1.9	DIOL 1 -SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT QUARTERNÄREM STEREO- GENEN ZENTRUM IN α -POSITION ZUR BORONSÄUREESTERGRUPPE	125
6.2	SYNTHESE VON SCHLÜSSELINTERMEDIATEN UND NATURSTOFFEN	136
6.2.1	CONSTANOLACTON G	136
6.2.2	DICTYOPROLENOL UND NEODICTYOPROLENOL	155
6.2.3	SOLANDELACTON I	160

7	AUSBLICK	185
7.1	CONSTANOLACTON G/AMPHIDINOLACTON A ₁ /TOPSENTOLIDE B ₁ UND C ₁	185
7.2	ALTERNATIVE SYNTHESWEGE FÜR SEITENKETTEN MARINER OXYLIPINE	193
7.3	WEITERE METHODEN ZUR DARSTELLUNG VON ALLYLBORONSÄUREESTERN DURCH STEREOSELEKTIVE S _N 2'-REAKTIONEN	197
7.3.1	VERWENDUNG GEMISCHT-SUBSTITUIERTER DIORGANOZINKVERBINDUNGEN	197
7.3.2	LIGANDEN-KONTROLLIERTE S _N 2'-REAKTIONEN MIT GRIGNARD-REAGENZIEREN	199
7.3.3	HÖHER SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER UND DEREN FOLGECHEMIE	201
7.3.4	ADDITION VON ENOLATEN AN ALLYLISCHE SUBSTRATE	202
7.3.5	KUPFER-KATALYSIERTE ALLYLISCHE SUBSTITUTION DURCH KETENSILYLACETALE	203
7.3.6	ANWENDUNG DIOL 1-HALTIGER DIBOR-VERBINDUNGEN	204
8	ZUSAMMENFASSUNG	211
8.1	NEUE METHODEN ZUR SYNTHESE VON ALLYLBORONSÄUREESTERN	212
8.1.1	ALLYLBORONSÄUREESTER DURCH DERIVATISIERUNG DIASTEREOMERENREINER VORLÄUFERVERBINDUNGEN	212
8.1.2	DIOL 1-SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER DURCH KUPFER VERMITTELTE/KATALYSIERTE ALLYLISCHE SUBSTITUTIONSREAKTION MIT ORGANOZINKREAGENZIEREN ALS NUKLEOPHILEN	213
8.1.3	DIOL 1-SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER DURCH ALLYLISCHE SUBSTITUTIONSREAKTIONEN MIT WEITEREN NUKLEOPHILEN (GRIGNARD- REAGENZIEREN/LITHIUMESTERENOLATE/KUPFERBORYLE)	215
8.1.4	ENANTIOMERENANGEREICHERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT STERISCH ANSPRUCHSVOLLER ACHIRALER SCHUTZGRUPPE	217
8.1.5	DIOL 1-SUBSTITUIERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT QUARTERNÄREM STEREO- GENEN ZENTRUM IN α-POSITION ZUR BORONSÄUREESTERGRUPPE	218
8.2	SYNTHESE VON SCHLÜSSELINTERMEDIATEN UND NATURSTOFFEN	220
8.2.1	CONSTANOLACTON G	220
8.2.2	(NEO-)DICTYOPROLENOL	221
8.2.3	SOLANDELACTON I	223
9	ABSTRACT	229
9.1	NEW METHODS FOR THE SYNTHESIS OF ALLYLBORONATES	230
9.1.1	SYNTHESIS OF ALLYLBORONATES BY DERIVATISATION OF DIASTEREOMERICALLY PURE PRECURSORS	230
9.1.2	SYNTHESIS OF DIOL 1-SUBSTITUTED ALLYLBORONATES BY COPPER- MEDIATED/COPPER-CATALYSED ALLYLIC SUBSTITUTION REACTIONS UTILISING ORGANOZINC REAGENTS AS NUCLEOPHILES	230
9.1.3	DIOL 1-SUBSTITUTED ALLYLBORONATES BY ALLYLIC SUBSTITUTION REACTIONS UTILISING NUCLEOPHILES BEYOND ORGANOZINC COMPOUNDS (GRIGNARD- REAGENTS/LITHIUM ESTERENOLATES/BORYL COPPER SPECIES)	233
9.1.4	ENANTIOMERICALLY ENRICHED ALLYLBORONATES BEARING A STERICALLY DEMANDING ACHIRAL PROTECTIVE GROUP	235
9.1.5	DIOL 1-SUBSTITUTED ALLYLBORONATES WITH A QUARTERNARY STEREOGENIC CENTER IN α-POSITION TO BORONATE MOIETY	236
9.2	SYNTHESIS OF KEY INTERMEDIATES AND NATURAL PRODUCTS	238
9.2.1	CONSTANOLACTONE G	238
9.2.2	(NEO-)DICTYOPROLENOL	239
9.2.3	SOLANDELACTONE I	240

10 EXPERIMENTALTEIL	247
10.1 ALLGEMEINE HINWEISE.....	247
10.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN	251
10.3 PRÄPARATIVE VORSCHRIFTEN	255
10.3.1 DIOLSYNTHESE.....	255
10.3.2 HYDROBORIERUNG UND SCHUTZGRUPPENABSPALTUNG ZU ALLYLALKOHOL 95	258
10.3.3 ALLYLBORONSÄUREESTER	261
10.3.4 S _N 2'-REAKTIONEN	284
10.3.5 ENANTIOMERENANGEREICHETERTE ALLYLBORONSÄUREESTER MIT ACHIRALER BORONSÄURESCHUTZGRUPPE.....	337
10.3.6 BORYLIERUNG INTERNALER ALKINE	341
10.3.7 SYNTHESE DES CONSTANOLACTON G	361
10.3.8 SYNTHESE VON (NEO-)DICTYOPROLENOL	387
10.3.9 SYNTHESE DES SOLANDELACTON I	397
11 LITERATURVERZEICHNIS.....	437
12 DANKSAGUNG.....	453
13 LEBENSLAUF.....	455
14 FORMELREGISTER	457