

INHALTSVERZEICHNIS

1	VORBEMERKUNGEN UND ABKÜRZUNGEN.....	10
2	KURZZUSAMMENFASSUNG.....	12
3	ABSTRACT.....	13
3.1	Palladium-catalyzed allylic oxidation.....	14
3.2	Synthesis of the side chain of marine oxylipins, and coupling to Halicholactone (1) and Neohalicholactone (2).....	20
4	EINLEITUNG.....	24
5	AUFGABENSTELLUNG.....	26
6	KENNTNISSTAND.....	28
6.1	Die Wacker-Oxidation.....	28
6.2	Anwendungen der Wacker-Oxidation.....	30
6.3	Palladium-katalysierte Oxidationen.....	33
6.4	Naturstoffsynthesen: Halicholacton (1) und Neohalicholacton (2).....	40
6.4.1	<i>Wills</i> Totalsynthese von Halicholacton (1) und Neohalicholacton (2).....	42
6.4.2	<i>Dattas</i> Formalsynthese von Halicholacton (1) und Neohalicholacton (2).....	45
6.4.3	<i>Tanakas</i> Totalsynthese von Halicholacton (1).....	47
6.4.4	<i>Kitaharas</i> Totalsynthese von Halicholacton (1).....	50
6.4.5	<i>Tangs</i> Totalsynthese von Halicholacton (1).....	53
6.5	Synthesen von Vinylacton 7.....	56
7	EIGENE ERGEBNISSE.....	61
7.1	Palladium-katalysierte allylische C-H-Oxidation.....	62
7.1.1	Oxidation mit 6-Heptensäure (21) als Testsubstrat.....	62
7.1.2	Oxidation weiterer ω -Alkensäuren.....	65
7.1.3	Synthese der verschiedenen Alkensäuren als Substrate.....	66
7.1.4	Erklärungsversuche zum Mechanismus.....	75
7.1.5	Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	80
7.1.5.1	Fluorphasen.....	80
7.1.5.2	Mikrowellenreaktionen.....	83
7.1.6	Enantioselektive Variante der allylischen Oxidation.....	87
7.1.7	Diastereoselektive Variante der allylischen Oxidation.....	89
7.1.7.1	Stereogenes Zentrum in α -Position.....	89
7.1.7.2	Stereogenes Zentrum in β -Position der Alkensäuren.....	95
7.2	Exkurs: Lactone zur physiologischen Untersuchung.....	100
7.3	Zuordnung der Diastereomere.....	104
7.4	Enzymatische Lösungsansätze.....	109
7.4.1	Monooxygenasen.....	109
7.4.2	Racematspaltung von <i>rac</i> -Vinylacton 7.....	113
7.4.2.1	Kinetische Racematspaltung mit Alkoholen als Nukleophil.....	115
7.5	Synthese der Seitenketten der marinen Oxylipine.....	122

7.5.1	Synthese des chiralen Auxiliars.....	122
7.5.2	Modifikationen in der Seitenkette der Boronsäureester	125
7.5.3	Exkurs: Naturstoffsynthese des Amphidinolacton A (220).....	127
7.5.4	Synthese der Carbonylkomponente und Allyladdition	129
7.5.5	Naturstoffsynthese des Halicholactons (1) und Neohalicholactons (2)...	132
7.5.6	Synthese des Kupplungspartners für die Constanolactone A und B, sowie Solandelactone A, B, E und F	136
7.5.7	Synthese des Kupplungspartners für das Solandelacton I (242).....	137
8	AUSBLICK.....	141
8.1	Palladium-katalysierte allylische Oxidation	141
8.1.1	Optimierung der Reaktionsbedingungen	141
8.1.2	Synthese von β - und γ -substituierten Lactonen	142
8.2	Naturstoffsynthese der marinen Oxylipine.....	145
9	ZUSAMMENFASSUNG.....	148
9.1	Palladium-katalysierte allylische Oxidation.....	149
9.2	Seitenkettensynthese der marinen Oxylipine, sowie Kupplung zum Halicholacton (1) und Neohalicholacton (2).....	156
10	EXPERIMENTELLER TEIL	160
10.1	Allgemeines.....	160
10.2	Palladium-katalysierte allylische C-H-Oxidation	166
10.2.1	Synthese der Liganden für die allylische Oxidation	166
10.2.2	Allylische Oxidation verschiedener Alkensäureethylester.....	167
10.2.3	Allylische Oxidation verschiedener ω -Alkensäuren	172
10.2.4	Synthese verschiedener Alkensäuren und allylische Oxidation.....	178
10.2.5	Synthese von α -substituierten ω -Alkensäuren.....	197
10.2.5.1	Einführung einer α -Methylgruppe an das ω -Alkensäuresubstrat	203
10.2.5.2	Einführung einer α -Hydroxygruppe an das ω -Alkensäuresubstrat	214
10.2.6	Synthese von β -substituierten ω -Alkensäuren.....	228
10.3	Enzymatische Lösungsansätze	239
10.3.1	Monooxygenasen	239
10.3.2	Kinetische Racematspaltung von <i>rac</i> -Vinylacton 7	243
10.3.2.1	Synthese der Referenzsubstanzen.....	243
10.3.2.2	Enzymreaktionen.....	249
10.4	Naturstoffsynthesen der marinen Oxylipine	256
10.4.1	Synthese des chiralen Auxiliars.....	256
10.4.2	Modifikationen in der Seitenkette der Boronsäureester	266
10.4.3	Synthesen zu Vorstufen des Amphidinolactons (220)	279
10.4.4	Naturstoffsynthese des Neohalicholactons (2)	283
10.4.5	Naturstoffsynthese des Halicholactons (1)	298
10.4.6	Synthese des Kupplungspartners für die Constanolactone A und B, sowie für die Solandelactone A, B, E und F.....	307
10.4.7	Synthese des Kupplungspartners für das Solandelacton I (242).....	316
11	LITERATURVERZEICHNIS	327

12	DANKSAGUNG	341
13	FORMELREGISTER	343