

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen und Abkürzungen .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung und Aufgabenstellung.....</b>	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand .....</b>	<b>20</b>
3.1	Einsatz von Enzymen in der Naturstoffsynthese .....	20
3.1.1	<i>Allgemeiner Überblick.....</i>	21
3.1.2	<i>Alkoholdehydrogenasen .....</i>	23
3.2	Stereoselektive Cyclopropanierungen.....	26
3.2.1	<i>Metallorganyl-vermittelte Cyclopropanierungen.....</i>	28
3.2.2	<i>Diazo-Verbindungen und Übergangsmetall-Katalyse .....</i>	29
3.2.3	<i>Michael-induzierter Ringschluss .....</i>	31
3.3	Chirale Lactone als Strukturelement vieler Naturstoffe.....	33
3.3.1	<i>Insektenpheromone.....</i>	33
3.3.2	<i>Goniothalamine und Derivate .....</i>	34
3.3.3	<i>Marine Oxylipine mit Cyclopropylacton-Einheit.....</i>	39
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>48</b>
4.1	Synthese von prochiralen Ketonen und Referenzsubstanzen ...	48
4.1.1	<i>Prochirale Ketone als Substrate für die asymmetrische Reduktion .....</i>	48
4.1.2	<i>Synthese von Referenzsubstanzen .....</i>	50
4.2	Biokatalytische Ansätze zu enantiomerenreinen Bausteinen ...	53
4.2.1	<i>Enantioselektive Reduktion mittels Alkoholdehydrogenasen.....</i>	53
4.2.2	<i>Exkurs in die enzymatische reduktive Aminierung.....</i>	69
4.3	Naturstofftotalsynthesen .....	72
4.3.1	<i>Synthese der Vinylactone .....</i>	72
4.3.2	<i>Kreuzmetathese als Schlüsselschritt für Naturstofftotalsynthesen.....</i>	73
4.3.3	<i>Totalsynthese von (S)-5-Hexadecanolid.....</i>	75
4.3.4	<i>Totalsynthese von Goniothalamine und Derivaten .....</i>	76
4.3.5	<i>Synthese der Osthälfte der Constanolactone .....</i>	80
4.3.6	<i>Synthese von Solandelacton-Vorstufen.....</i>	91
<b>5</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>94</b>
<b>6</b>	<b>Ökologische Bewertung.....</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>104</b>

7.1	Chemoenzymatische Synthese von Vinylactonen .....	104
7.2	Naturstoffsynthesen .....	108
7.2.1	<i>Einsatz der Vinylactone in der Naturstofftotalsynthese .....</i>	<i>108</i>
7.2.2	<i>Totalsynthese von (S)-5-Hexadecanolid und Goniotalaminen .....</i>	<i>109</i>
7.2.3	<i>Vinylactone als Schlüsselbaustein für marine Oxylipine .....</i>	<i>110</i>
<b>8</b>	<b>Summary .....</b>	<b>114</b>
8.1	Chemoenzymatic synthesis of vinylactones .....	115
8.2	Application to natural product syntheses .....	117
8.2.1	<i>Total synthesis of (S)-5-Hexadecanolide and goniotalamines .....</i>	<i>117</i>
8.2.2	<i>Vinylactones as key intermediates for marine oxilipins .....</i>	<i>118</i>
<b>9</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>121</b>
9.1	Allgemeines .....	121
9.1.1	<i>Analytikmethoden, Chemikalien und Enzyme .....</i>	<i>121</i>
9.1.2	<i>Synthese von Reagenzien und Katalysatoren .....</i>	<i>125</i>
9.1.3	<i>Allgemeine Arbeitsvorschriften .....</i>	<i>132</i>
9.2	Chemoenzymatische Synthese von Vinylactonen .....	135
9.2.1	<i>Synthese von Substraten und Referenzsubstanzen .....</i>	<i>135</i>
9.2.2	<i>Synthese von Vinylactonen .....</i>	<i>147</i>
9.3	Enzymatische Umsätze .....	151
9.3.1	<i>Enzymatische Reduktion von prochiralen Ketonen .....</i>	<i>151</i>
9.3.2	<i>Versuche zur enzymatischen reduktiven Aminierung .....</i>	<i>159</i>
9.4	Totalsynthese von (S)-Hexadecanolid .....	162
9.5	Totalsynthese von Goniotalamin und Derivaten .....	165
9.5.1	<i>Kreuzmetathesen .....</i>	<i>165</i>
9.5.2	<i><math>\alpha,\beta</math>-ungesättigte Lactone .....</i>	<i>169</i>
9.6	Formalsynthese von marinen Oxylipinen .....	175
9.6.1	<i>Phenyl-Route .....</i>	<i>175</i>
9.6.2	<i>Allylalkohol-Route .....</i>	<i>177</i>
9.6.3	<i>Ester-Route .....</i>	<i>182</i>
9.6.4	<i>Synthese von Solandelacton-Vorstufen .....</i>	<i>189</i>
<b>10</b>	<b>Literatur .....</b>	<b>191</b>
<b>11</b>	<b>Danksagung .....</b>	<b>212</b>
<b>12</b>	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>213</b>
<b>13</b>	<b>Formelregister .....</b>	<b>214</b>