

Inhalt

1. Einleitung	1
1.1. Bedeutung von 3-Arylprolinen	1
1.1.1. Bindungsinhibitoren für α 4 β 1-Integrine	2
1.1.2. Konformativ fixierte Substanz-P-Analoga	4
1.1.3. Somatostatin/Sandostatin-Mimetika	4
1.1.4. mGlu-Antagonisten/Agonisten	5
1.1.5. Perizyklische Reaktionen katalysierende Antikörper	6
1.2. Synthesen von 3-Arylprolinen und -prolinolen	8
1.2.1. Addition von Styrolen an <i>N</i> -Methoxycarbonyliminiumionen	8
1.2.2. Die Kondensation von 2-(<i>N</i> -Acylamino)-malonestern mit α,β -ungesättigten Aldehyden	9
1.2.3. Ring-Kontraktionen von 4-Aryl-3-hydroxypiperidinen	10
1.2.4. 3-Arylproline durch Cuprat-Addition an Pyroglutaminsäurederivate	11
1.2.5. Kondensation von Glycin mit α,β -ungesättigten Aldehyden	12
1.2.6. Alkylierung von 4-Oxoprolinderivaten	13
1.2.7. Hydroborierung von β -Vinylaziden	13
1.2.8. Synthese und Reduktion von 3-Arylpyroglutaminsäurederivaten	15
1.2.9. Zusammenfassende Betrachtung der Literatursynthesen	16
1.3. Die Claisen-Umlagerung	18
1.3.1. Reaktionsmechanismus und Stereoselektivität	18
1.3.2. Varianten der Claisen-Umlagerung	20
1.4. Zwitterionische Aza-Claisen-Umlagerung	26
1.4.1. Mechanismus und Nebenreaktionen	26
1.4.2. Modell der Auxilarsteuerung der zwitterionischen Aza-Claisen-Umlagerung	28
1.5. Aufgabenstellung, Retrosynthese und Syntheseplan	34
1.5.1. Aufgabenstellung	34
1.5.2. Retrosynthese	34
1.5.3. Syntheseplan	36
2. Spezieller Teil	38
2.1. Synthese der Allylamine	38
2.2. Herstellung der Auxiliarpyrrolidine	41
2.3. Synthese der Säurefluoride	43
2.4. Auxiliargesteuerte zwitterionische Aza-Claisen-Umlagerungen	46
2.4.1. Präparative Aspekte der Aza-Claisen-Umlagerung	46
2.4.2. Die Stereoselektivität der Umlagerungsreaktion	47
2.4.3. Umlagerung zu Amidinen mit α -Stickstoffsubstituenten	55
2.5. Ringschluß durch Hydroborierung	57
2.6. Auxiliarabspaltung	61
3. Zusammenfassung und Ausblick	64
3.1. Zusammenfassung	64
3.2. Ausblick	65
4. Experimenteller Teil	68
4.1. Material und Methoden	68

4.1.1.	Analytik.....	68
4.1.2.	Chromatographische Verfahren	69
4.1.3.	Präparative Verfahren und Reagenzien.....	70
4.2.	Synthesevorschriften und analytische Daten	71
4.2.1.	Allylalkohole und Allylchloride	71
4.2.2.	Weitere Auxiliare	73
4.2.3.	Allylamine.....	76
4.2.4.	DIBAH-Reduktionen	81
4.2.5.	Silylierungen	84
4.2.6.	Säuren und Säurefluoride.....	87
4.2.7.	Aza-Claisen-Umlagerungen.....	88
4.2.8.	Amidspaltung	96
4.2.9.	Iodlactonisierungen	98
4.2.10.	Ringschlüsse (Hydroborierungen)	99
4.2.11.	Desilylierung und BOC-Schutz.....	104
5.	Anhang: Röntgenstrukturdaten des Bislactam 142	106
6.	Anhang: Abstract.....	108
7.	Verzeichnis der Abkürzungen	109
8.	Literaturverzeichnis.....	111