

4 Anhang

4.1 Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut
ADDP	Azodicarbonyldipiperidid
Ac	Acetyl-
Ar	Aryl-
ber.	berechnet
BOC	<i>t</i> -Butyloxycarbonyl-
Bn	Benzyl-
Bu	Butyl-
BuLi	Butyl-Lithium
c	Konzentration
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Tag / e
DC	Dünnschicht-Chromatogramm / Chromatographie
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DIBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMP	2,2-Dimethoxypropan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalent / e
Et	Ethyl-
Fa.	Firma
FAB	Fast Atom Bombardement
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
h	Stunde / n
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HPLC	high pressure liquid chromatographie
Hünig-Base	N-Ethyl-diisopropylamin
<i>i</i> Pr	Isopropyl-
IR	Infrarot-Spektroskopie

J	Kopplungskonstante
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Lit.	Literatur
LDA	Lithiumdiisopropylamid
m	molar
M	Molmasse
Me	Methyl-
min	Minute / n
mmol	Millimol
MOM	Methoxymethyl-
Ms	Methylsulfonyl-
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effect
NOE-DS	NOE-Differenzspektroskopie
Ox.	Oxidation
Ph	Phenyl-
Phth	Phthalimidyl-
Pip	3,4-Methylenedioxyphenyl- (Piperonyl-)
Piv	Pivaloyl-
ppm	parts per million
Red-Al [®]	Natriumbis-(methoxyethoxy)-aluminiumhydrid
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
SG	Schutzgruppe
Smp.	Schmelzpunkt
TBS	<i>t</i> -Butyldimethylsilyl-
Tf	Trifluormethylsulfonyl-
TFA	Trifluoressigsäure
TPS	<i>t</i> -Butyldiphenylsilyl-
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl-
Tr	Triphenylmethyl- (Trityl-)
Ts	Toluolsulfonyl-
u. a.	unter anderen
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
z.T.	zum Teil

4.2 Nomenklatur und Bezifferung

Die Zuordnung der systematischen Namen erfolgt in der Regel nach der IUPAC-Nomenklatur, wobei die Prioritätenfolge gemäß der Ordnungszahl berücksichtigt wird. Dabei werden insbesondere Schutzgruppen entsprechend ihrer Funktion als Substituenten angesehen und gehen deshalb als Präfixe und nicht als Heterocyclen ein. Zur Beschreibung der Stereochemie wird die *R,S*-Nomenklatur von Cahn-Ingold-Prelog herangezogen. Die Numerierung der Hauptkette erfolgt von der höchsten Oxidationsstufe beginnend, während an einer Seitenkette ab der Verzweigung neu nummeriert wird.

4.3 Abstract

Viele Alkaloide der Pflanzenfamilie der Amaryllidaceae besitzen ein asymmetrisches, quartäres Kohlenstoffzentrum, das oft von zwei weiteren stereogenen Zentren, einer Stickstoff- und einer Sauerstoff-Funktion, umgeben ist. Durch den großen Raumanpruch des quartären Kohlenstoffzentrums sind die Synthesemöglichkeiten für diese quartäre Stereotriade beschränkt. In einer „ex chiral-pool“-Synthese wurden Amino-substituierte β -Ketoester stereoselektiv enolisiert und durch eine Palladium-katalysierte Kupplung in verschiedene definiert konfigurierte, trisubstituierte Acrylester umgewandelt, die die Schlüsselbausteine zum Aufbau eines quartären Kohlenstoffzentrums darstellten. Weder mit der Methode der Iminoketen-Claisen-Umlagerung noch mit der Methode der Ireland-Claisen-Umlagerung konnte die sterische Hinderung der trisubstituierten Doppelbindung mit der benachbarten asymmetrischen Stickstoff-Funktion überwunden und eine quartäre Stereotriade gebildet werden. Mit einer Samariumdiiodid-Kupplung konnte diese sterische Hinderung überwunden und zum ersten Mal ein Aromaten-substituiertes, quartäres Kohlenstoffzentrum neben zwei weiteren stereogenen Zentren diastereoselektiv gebildet werden. Diese Methode sollte zu den ersten enantioselektiven Totalsynthesen von Amaryllidaceen-Alkaloiden mit einer quartären Stereotriade führen.

Many alkaloids of the plant family Amaryllidaceae have an asymmetrical quaternary carbon center, which is often surrounded by two other stereogenic centers, namely an oxygen and nitrogen function. There are only a few methods of synthesis for these three stereogenic centers, because of the big substitution pattern of the quaternary center. A stereoselective ex chiral pool synthesis of trisubstituted acrylesters via an amino substituted β -ketoester is described in this dissertation. This route involves a palladium catalyzed coupling reaction as a key step. The trisubstituted acrylesters served as a key intermediate in synthesis of quaternary centers. All attempts to generate an asymmetrical quaternary carbon center with a iminoketen-Claisen rearrangement or Ireland-Claisen rearrangement failed, because of the trisubstituted double bond next to the asymmetric nitrogen function. A samarium diiodide coupling, on the contrary, is more reactive to trisubstituted acrylesters. In this samarium diiodide coupling reaction, which has never been described until now, a benzylic quaternary carbon center is generated, surrounded by an asymmetric oxygen and asymmetric nitrogen function. This method should lead to the first enantioselective total synthesis of Amaryllidaceae alkaloids with three stereogenic centers, one of which is a quaternary carbon center.

4.4. Lebenslauf

Aus datenschutzrechtlichen Gründen entfernt /08.03.2012