

Inhaltsverzeichnis

1. Kenntnisstand zur stereoselektiven Gewinnung von Heteroatom-substituierten Olefinen (Het = O, S, N, Hal) durch decarboxylierende Dehydratisierungen von α-Heteroatom-haltigen β-Hydroxycarbonsäuren	1
1.1 Bisherige Befunde zur stereoselektiven Gewinnung von Enolethern aus α -OR-haltigen β -Hydroxycarbonsäuren.....	5
1.1.1 Literaturbefunde zur Synthese von Enolethern aus α -Alkoxy- bzw. α -Aryloxy- β -hydroxycarbonsäuren.....	5
1.1.2 Vorarbeiten im Rahmen der Diplomarbeit von H. ZIPFEL in unserem Arbeitskreis: Stereoselektive Synthese von Enolethern aus <i>anti</i> -konfigurierten α -Benzyloxy- β -hydroxycarbonsäuren.....	10
1.1.3 Vorarbeiten im Rahmen meiner Diplomarbeit: Stereoselektive Synthese von Enolethern aus <i>syn</i> -konfigurierten α -Benzyloxy- β -hydroxycarbonsäuren	11
1.2 Literaturbefunde zur stereoselektiven Synthese von Thioenolethern, Encarbamaten und Halogenolefinen aus entsprechend α -Heteroatom-substituierten β -Hydroxycarbonsäuren	17
2. Literaturübersicht: Synthese von α,β-Dihydroxycarbonsäurederivaten durch einfach-diastereoselektive Aldoladditionen von Glycolsäure(derivat)-Enolaten	22
2.1 Einführung in die Struktur von Kapitel 2 und Abgrenzung zu verwandten Themengebieten	22
2.1.1 Aufbau der nachfolgenden Unterkapitel 2.2.1–2.4.2	23
2.1.2 Jenseits der Thematik von Kapitel 2: Diastereoselektive Aldoladditionen von α -Hydroxyaldehyden und -ketonen	25
2.1.3 Nicht-Aldol-Zugänge zu diastereomerenreinen α,β -Dihydroxycarbonsäurederivaten	28
2.2 Aldoladditionen von Glycolsäure(derivat)-Enolaten an Aldehyde	33
2.2.1 Aldoladditionen von Glycolat-Enolaten („Glycolsäure-Dianionen“)	33
2.2.2 Aldoladditionen von Glycolsäureester-Enolaten	36
2.2.3 Aldoladditionen von Glycolsäurethioester-Enolaten	45
2.2.4 Aldoladditionen von Glycolsäureimid-Enolaten	48
2.2.5 Aldoladditionen von Glycolsäureamid-Enolaten	62

2.2.6	MUKAIYAMA-Aldoladditionen von Silylketenacetalen, die sich von Glycolsäureestern und -thioestern ableiten	66
2.2.7	Aldoladditionen von Glycolsäurechloriden über Acylammonium-Enolate	76
2.3	Zu Aldoladditionen äquivalente Substitutionen von Glycolsäureimid-Enolaten in Acetalen	77
2.4	Aldoladditionen, die verwandt zu Aldoladditionen von Glycolsäurederivat-Enolaten an Aldehyde sind	78
2.4.1	Ausgewählte einfach-diastereoselektive Aldoladditionen von Glycolsäurederivat-Enolaten an unsymmetrische Ketone	79
2.4.2	Ausgewählte einfach-diastereoselektive Aldoladditionen von Glycolsäurederivat-Enolaten mit einem Methyl-Substituenten an C- α	81
2.5	Die <i>syn</i> -selektivsten und die <i>anti</i> -selektivsten Aldoladditionen von Glycolsäure(derivat)-Enolaten an Aldehyde aus Kap. 2.2.	83
3.	Aufgabenstellung	84
4.	Synthese von Enolethern mit einer disubstituierten C=C-Doppelbindung aus α-Alkoxy-β-hydroxycarbonsäuren, welche <i>syn</i>-selektiven Glycolat-Aldoladditionen entstammen; Gewinnung von Chlorolefinen mittels einer analogen Strategie	90
4.1	Synthese von <i>syn</i> -konfigurierten α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren durch diastereoselektive Glycolat-Aldoladditionen unter Verwendung (meist) von Oxazolidinon-Auxiliaren	91
4.1.1	Bereitstellung von Oxazolidinonen (und Oxazinanonen) der Glycolsäure und von Aldehyden für die Glycolat-Aldoladditionen	91
4.1.2	Screening diverser Oxazolidinone (und Oxazinanone) der Glycolsäure in der Test-Sequenz „Bor-Enolat-Aldoladdition an Hydrozimtaldehyd / Auxiliär-Abspaltung“	98
4.1.3	Bor-Enolat-Aldoladditionen des unsubstituierten und des von Valin abgeleiteten Oxazolidinons der <i>O</i> -Benzyl- und der <i>O</i> -Ethylglycolsäure an diverse Aldehyde	103
4.1.4	Hydrolytische Abspaltung der Auxiliäre aus den Aldoladdukten von Kapitel 4.1.3: Freisetzung der zugrundeliegenden α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren	108
4.1.5	Charakteristische NMR-Daten der Aldoladdukte und der α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren aus Kapitel 4.1.2–4.1.4; Bestätigung der Absolutkonfiguration des Aldoladdukts <i>syn</i> - 472 mittels Röntgenstrukturanalyse	113
4.2	Überführung der <i>syn</i> -konfigurierten α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren in <i>trans</i> -konfigurierte Enolether mittels GROB-Fragmentierung	124

4.3	Versuche zur Überführung der <i>syn</i> -konfigurierten α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren in <i>cis</i> -konfigurierte Enolether durch Lactonisierung und anschließende Pyrolyse ..	130
4.4	Synthese von <i>trans,trans</i> -konfigurierten Bis(enolechtern) durch bidirektionale Anwendung der Sequenz aus Glycolat-Aldoladdition, Hydrolyse und GROB-Fragmentierung.....	136
4.5	Umwandlung geeigneter Enolether aus Kapitel 4.2 in komplexere Enolether durch Folgereaktionen <i>via</i> Organometallverbindungen	139
4.6	Charakteristische NMR-Daten der <i>trans</i> - bzw. <i>cis</i> -konfigurierten Enolether, die in den Kapiteln 4.2–4.5 synthetisiert wurden	141
4.7	Stereokomplementäre Synthese von Chlorolefinen mit einer disubstituierten C=C-Doppelbindung aus einer α -Chlor- β -hydroxycarbonsäure, welche einer <i>anti</i> -selektiven Carboxylat-Enolat-Aldoladdition entstammt	146
5.	Synthese von Enolderivaten mit einer trisubstituierten C=C-Doppelbindung aus α-OR-haltigen β-Hydroxycarbonsäuren, welche <i>cis,vic</i>-Dihydroxylierungen entstammen; Gewinnung von Encarbamaten mittels einer analogen Strategie.....	149
5.1	Bereitstellung von <i>syn</i> - bzw. <i>anti</i> -konfigurierten α,β -Dihydroxycarbonsäureestern mittels <i>cis,vic</i> -Dihydroxylierung	150
5.2	Selektive Funktionalisierung des α -OH von α,β -Dihydroxycarbonsäureestern: Synthese von β -Hydroxycarbonsäureestern mit α -OR-Funktionalität.....	156
5.2.1	Selektive Alkylierung des α -OH von α,β -Dihydroxycarbonsäureestern	156
5.2.2	Selektive Alkoxyalkylierung des α -OH von α,β -Dihydroxycarbonsäureestern	166
5.2.3	Selektive Acylierung des α -OH von α,β -Dihydroxycarbonsäureestern	169
5.3	Synthese von β -Hydroxycarbonsäureestern, welche einen α -NHCbz- bzw. einen α -SPh-Substituenten enthalten (im Gegensatz zum α -OR-Substituenten von Kapitel 5.2)	171
5.4	Spaltung der α -funktionalisierten β -Hydroxycarbonsäureester von Kap. 5.2 und 5.3: Freisetzung der zugrundeliegenden α -Heteroatom-haltigen β -Hydroxycarbonsäuren	175
5.5	Umsetzung der α -Heteroatom-haltigen β -Hydroxycarbonsäuren von Kap. 5.4 zu Enolderivaten (und Encarbamaten) mittels GROB-Fragmentierung oder Lactonisierung/Pyrolyse.....	183

5.6	Ermittlung der Konfiguration der trisubstituierten C=C-Doppelbindungen der Enolderivate (und Encarbamate) von Kapitel 5.5 mit NOESY-Experimenten und $^3J_{^{13}\text{C},^1\text{H}}$ -Kopplungskonstanten	189
6.	Zusammenfassung und Ausblick	194
6.1	Darstellung von Enolethern mit disubstituierter C=C-Doppelbindung aus α -Alkoxy- β -hydroxycarbonsäuren, welche Aldoladditionen entstammen; Gewinnung von Chlorolefinen mit einer analogen Strategie.....	195
6.2	Darstellung von Enolderivaten mit trisubstituierter C=C-Doppelbindung aus α -OR-haltigen β -Hydroxycarbonsäuren, welche <i>cis,vic</i> -Dihydroxylierungen entstammen; Versuche zu analogen Synthesen von Encarbamaten und Thioenolethern ...	206
7.	Experimental Section (<i>Experimenteller Teil</i>)	216
7.1	General Remarks (<i>Vorbemerkungen zu den Experimenten</i>).....	216
7.2	Experimental Procedures and Characterization Data (<i>Beschreibung der Experimente und Analytische Daten</i>)	218
8.	Anhang.....	450
8.1	Kristallstrukturdaten	450
8.2	Verzeichnis aller synthetisierten Verbindungen.....	459
8.3	Verzeichnis aller Fußnoten	462