

Dietmar Gehle

## **„Umsetzung von Černý-Epoxiden mit Gilman-Cupraten. Neue chirale Bausteine für Naturstoffe polyketiden Ursprungs“**

### Zusammenfassung:

Die Benutzung von Kohlenhydraten in der Synthese von Naturstoffen stellt eine alternative und ergänzende Methode zur Asymmetrischen Synthese dar. Der Vorteil von Kohlenhydraten liegt in ihrer eindeutig definierten Chiralität und der somit überflüssigen „de novo“ Erzeugung chiraler Zentren. Die Bereitstellung chiraler Bausteine aus Zuckern ist sowohl aus ökonomischer als auch aus ökologischer Sicht ein interessantes Ziel.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte im ersten Teil die Anwendung der Palladium-katalysierten Allylsubstitution an Kohlenhydraten für die gezielte Synthese eines chiralen Cyclopentens gezeigt werden.

Im zweiten Teil konnte die Umwandlung von 1,6-Anhydrozuckern, die sich durch Pyrolyse von Nachwachsenden Rohstoffen (z.B. Cellulose) gewinnen lassen, zu neuen chiralen Bausteinen demonstriert werden. Diese können als Fragmente in der Synthese von Naturstoffen polyketiden Ursprungs Verwendung finden. Dabei wurde eine neue Reaktionskaskade entwickelt, die auf der Öffnung von Černý-Epoxiden mit Cyano-Gilman Cupraten beruht. Ausgehend von tosylierten Černý-Epoxiden eröffnete diese neu entdeckte Kombination aus Epoxid-Allylalkohol-Umlagerung und anschließender Cuprat Substitution den Zugang zu interessanten und wertvollen Synthesebausteinen mit neuen Verzweigungen, die im Vergleich zu bekannten Derivaten des Levoglucosans eine unterschiedliche Regio- und Stereochemie aufwiesen. Die Strukturelemente finden sich in zahlreichen interessanten Makroliden wieder.

Mit Hilfe weiterer Transformationen an Černý-Epoxiden und an anderen desoxygenierten 1,6-Anhydrozuckern konnten zusätzliche chirale Bausteine zugänglich gemacht werden.

Nahezu alle Reaktionen konnten in exzellenten Ausbeuten und mit Diastereoselektivitäten von 100 % durchgeführt werden. Somit können die in dieser Arbeit erzeugten chiralen Bausteine in zukünftigen Fragmentsynthese von Naturstoffen Verwendung finden und eine Ergänzung zur Asymmetrischen Synthese darstellen. Unterstützt wurden die synthetischen Arbeiten durch die Anwendung von Datenbanken, die in Kooperation mit anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe aufgebaut wurden, und die auch in Zukunft für die weiteren Arbeiten hilfreich sein können.