

# Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>I. Einleitung und Zielsetzung</u> .....	1
<u>II. Durchführung</u> .....	11
1. Kettenverlängerung von Serin über C–N-Bindungsknüpfung.....	11
1.1 Synthesestrategie.....	11
1.2 N-Allylierung von 2-Oxazolidinon-4-carbonsäure (12).....	13
1.3 N,O-Acetale von Serinmethylester.....	14
1.4 N-Allylierung von 1-Oxa-4-azaspiro[4.5]decan-3-carbonsäuremethylester (15).....	16
1.5 Versuche zur Umsetzung der N-Allyl-Verbindung (16) zum Säurechlorid.....	17
2. Kettenverlängerung von Serin über C–C-Bindungsknüpfung.....	19
2.1 Synthesestrategie.....	19
2.2 Synthese eines abgewandelten Garner-Aldehydes (17).....	21
2.2.1 Boc-Schätzung des Cyclohexylidenacetals (15).....	22
2.2.2 Nebenproduktanalyse der Boc-Schätzung.....	24
2.2.3 NMR-Spektroskopie von Derivaten des tert-Butylcarbamates (18).....	26
2.2.4 DIBAH-Reduktion von Cyclohexylidenserinester (18).....	28
2.2.5 Reduktions-Oxidations-Sequenz zum Cyclohexylidenserinal (19).....	29
2.2.6 Konfigurative Stabilität des Cyclohexylidenserinals (19).....	30
2.3 (5R,6S)-5-Benzoyloxy-6-hydroxymethyl-5,6-dihydro-2-pyridon (27).....	34
2.3.1 Synthesestrategie.....	34
2.3.2 Synthese von Propargylalkohol (22).....	35
2.3.3 Synthese von Benzylether (24).....	36
2.3.4 Versuche zur Reduktion von (24) zum cis-Alken.....	37
2.3.5 Synthese von Allylalkohol (25).....	38
2.3.6 Benzilylierung von Allylalkohol (25).....	39
2.3.7 Ringschluß zum Dihydropyridon (27).....	40
2.4 (5R,6S)-5-Benzoyloxy-6-hydroxymethyl-5,6-dihydro-2-pyridon (32).....	42
2.4.1 Synthesestrategie.....	42
2.4.2 Synthese von Benzoat (30).....	42
2.4.3 Synthese von cis-Alken (31).....	43
2.4.4 Ringschluß zum Dihydropyridon (32).....	44

2.5	(5S,6S)-5-Benzoyloxy-6-hydroxymethyl-5,6-dihydro-2-pyridon (34).....	46
2.5.1	Synthesestrategie.....	46
2.5.2	Stereoselektivität der Addition von Nukleophilen an Serinal (19).....	48
2.5.3	Syntheseversuche mit Orthopropiolsäureester.....	50
2.5.4	Addition von Trimethylsilylacetylen an Serinal (19).....	52
2.5.5	Umsetzung von (30) zum Propiolsäureester.....	54
2.5.6	Hydrierung von (38) zum cis-Alken.....	56
2.5.7	Ringschluß zum Dihydropyridon.....	56
2.5.8	Weiter Versuche zur Synthese von Derivaten des Dihydropyridons (34).....	58
3.	Synthese von Azazuckern über cis-Dihydroxylierung von (32) und (34).....	63
3.1	Synthesestrategie.....	63
3.2	Synthese des Isopropyliden-Acetal von Dihydropyridon (32).....	64
3.3	Cis-Dihydroxylierung von (49).....	65
3.4	Synthese von N-Isopropyl-desoxyallonojirimycin (59).....	66
3.5	Synthese von Desoxyallonojirimycin (55).....	67
3.6	Cis-Dihydroxylierung an nicht acetal-geschützten Dihydropyridonen .....	69
3.7	Synthese des Isopropyliden-Acetal von Dihydropyridon (34).....	70
3.8	Cis-Dihydroxylierung von (52).....	72
4.	Synthese von Azazuckern über trans-Dihydroxylierung von (32) und (34).....	74
4.1	Synthesestrategie.....	74
4.2	Versuche zur Epoxidierung von Dihydropyridon (32).....	75
4.3	Epoxidierung von Isopropyliden-Acetal (49).....	75
4.4	Versuche zur trans-Dihydroxylierung durch <i>Prevost</i> -Reaktion.....	77
4.5	Versuche zur Epoxidierung von Dihydropyridon (52).....	79
4.6	Epoxidringöffnung in (66) mit Sauerstoff-Nukleophilen.....	79
4.7	Epoxidringöffnung in (66) mit Nicht-Sauerstoff-Nukleophilen.....	82
<u>III.</u>	<u>Zusammenfassung und Ausblick</u> .....	84
<u>IV.</u>	<u>Experimenteller Teil</u> .....	88
1.	Allgemeine Angaben.....	88
2.	Versuchsdurchführungen.....	90
<u>V.</u>	<u>Literaturverzeichnis</u> .....	171