

Titel der Arbeit: Enantioselektive Totalsynthese von (+)-Meloscin

Übersetzter Titel: Enantioselective total-synthesis of (+)-meloscine

Autor: Selig, Philipp Severin

Jahr: 2008

Dokumenttyp: Dissertation

Institution: Fakultät für Chemie

Betreuer: Prof. Thorsten Bach

Sprache: de

Fachgebiet: CHE Chemie

Stichworte: Naturstoffsynthese, Photochemie

Übersetzte Stichworte: natural product synthesis, photochemistry

Kurzfassung: Die Arbeit beschreibt die erste enantioselektive Totalsynthese des Melodinus-Alkaloids (+)-Meloscin. Als Schlüsselschritt wurde hierbei erstmals eine durch Wasserstoffbrückenbindungen templatgesteuerte, intermolekulare, enantioselektive [2+2]-Photocycloaddition erfolgreich in einer Naturstoffsynthese eingesetzt. Weitere Umsetzungen beinhalteten die Retro-Benzilsäureester-Umlagerung des initialen Photoprodukts, eine dreistufige Domino-Reaktion mit intramolekularer reduktiver Aminierung, eine Johnson-Claisen-Umlagerung und eine Ringschlussmetathese. Die neu entwickelte Synthese ermöglicht in 15 linearen Schritten und einer Gesamtausbeute von 7% zudem erstmals den Zugang zum

pentacyclischen Melodan-Skelett in Gramm-Mengen. Zusätzlich wurden eine neuartige photochemische Radikalcyclisierung, eine Photooxidation mit Luftsauerstoff sowie die reduktive Spaltung von annelierten Cyclobutanen zu achtegliedrigen Lactamen untersucht.

Übersetzte Kurzfassung:

The first enantioselective total-synthesis of the melodinus-alkaloid (+)-meloscine is described. As the key step, a hydrogen bond mediated, template-controlled, enantioselective intermolecular [2+2]-photocycloaddition was for the first time employed in natural-product synthesis. Further transformations include a retro-benzilic ester rearrangement of the initial photoproduct, a three-fold domino-reaction with an intramolecular reductive amination, a Johnson-Claisen rearrangement and a ring-closing metathesis. The synthesis uses 15 linear steps with an overall-yield of 7% and also allows for the first multi-gram synthesis of the pentacyclic melodan carbon skeleton. In addition, a novel type of photochemical radical-cyclization, a photochemical oxidation using atmospheric oxygen and the reductive cleavage of annelated cyclobutanes to eight-membered lactams were investigated.

WWW:

<http://mediatum.ub.tum.de/?id=650539>

Abgegeben am:

06.05.2008

Letzte Änderung:

17.01.2012

Occurences:

- Elektronische Prüfungsarbeiten > Fakultät > Fakultät für Chemie
- Einrichtungen > Fakultäten > Fakultät für Chemie > Prüfungsarbeiten > Dissertationen

Entries: