

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Proteinphosphatasen und -kinasen	1
1.2	Phosphatase-Inhibitoren	3
1.2.1	Fostriecin	5
1.2.2	Phoslactomycine	5
1.3	Aufgabenstellung	7
2	Familie der Phoslactomycine	8
2.1	Struktur und Eigenschaften	8
2.2	Synthese von Phoslactomycin F - Literaturüberblick	10
2.2.1	Leustroducsin B - Synthese von Fukuyama (2003)	10
2.2.2	Totalsynthese von Phoslactomycin B von Kobayashi (2006)	17
3	Marburger-Synthese von Phoslactomycin F	21
3.1	Retrosynthese von Phoslactomycin F	21
3.1.1	Retrosynthese des Cyclohexanrings	22
3.1.2	Retrosynthese des C1-C13-Fragments 8	22
3.2	Synthesedurchführung	26
3.2.1	Synthese des Cyclohexanbausteins	26
3.2.2	Synthese des C5-C11 Fragments	27
3.3	Glycidol-Variante	37
3.3.1	Retrosynthese der Glycidol-Variante	37
3.3.2	Durchführung der Glycidol-Variante	38
3.3.3	Synthese des ν,ν -ungesättigten Lactons	47
3.4	Synthese des C1-C12 Fragments am offenkettigen System	55
3.4.1	TES-Ether als Diol-Schutzgruppe	57
3.4.2	Schutzgruppen mit geringerem sterischen Anspruch	61
3.4.3	Di-geschütztes Amin, um Hemiaminalbildung zu vermeiden	62
3.4.4	DMP-Acetal als Diol-Schutzgruppe und di-TEOC-geschütztes Amin	65
3.4.5	Vergleich der Marburger-Synthese mit den Literatursynthesen	69
4	Zusammenfassung und Ausblick	71
	Ausblick	75
5	Experimenteller Teil	77
5.1	Allgemeine experimentelle Bedingungen	77

5.1.1	Lösungsmittel	77
5.1.2	Verwendete Reagenzien	77
5.1.3	Experimente unter Inertgas	78
5.1.4	Chromatographie	78
5.1.5	Physikalische Daten	79
5.2	Synthesevorschriften	81
5.2.1	Lactam-Variante, Synthese des C5-C11 Fragments	81
5.2.2	Lacton-Variante, Bishydroxylierung am Diensystem	97
5.3	Glycidol-Variante	113
5.3.1	Synthese des C7-C12 Fragments mit Tr und TBS als Schutzgruppen	113
5.3.2	Synthese des C5-C12 Fragments mit PMB und TBS als Schutzgruppen	122
5.3.3	Synthese des ν,ν -ungesättigten Lactons C3-C12 mit TBS und PMB als Schutzgruppen	137
5.3.4	Synthese des C5-C12 Fragments mit PMB und TIPS als Schutzgruppe	141
5.3.5	Synthese des ν,ν -ungesättigten Lactons C1-C12 mit PMB und TIPS als Schutzgruppen	157
5.4	Synthese des C5-C12 Fragments am offenen System	193
5.4.2	TES-Ether als Diol-Schutzgruppe	202
5.4.3	Schutzgruppen mit geringem sterischem Anspruch	219
5.4.4	Di-geschütztes Amin um Hemiaminalbildung zu vermeiden	230
5.4.5	DMP-Acetal als Diol-Schutzgruppe und di-TEOC-geschütztes Amin	239
5.4.6	Reagenzien/Testmoleküle	243
6	Literaturverzeichnis	249
7	Anhang	253