

Inhaltsverzeichnis

1	Kurzzusammenfassung	1
2	Einleitung	3
2.1	Naturstoffsynthese	3
2.2	Naturstoffe mit Tetrahydroxanthenon-Struktur	7
2.2.1	Monomere Tetrahydroxanthenone.....	7
2.2.2	Parnafungine	13
2.2.3	Tetrahydroxanthenon-Dimere.....	15
2.2.4	Biosynthese von Tetrahydroxanthenonen.....	19
3	Ziel der Arbeit	21
4	Hauptteil	23
4.1	Synthese von Tetrahydroxanthenon-Biarylen	23
4.1.1	Die STILLE-Reaktion	23
4.1.2	Aufbau von Parnafungin-Derivaten <i>via</i> STILLE-Kupplungen.....	26
4.1.2.1	Retrosynthese von Parnafunginen.....	26
4.1.2.2	Synthese substituierter Salicylaldehyde.....	28
4.1.2.3	Synthese von Tetrahydroxanthenonen-Modellsystemen	31
4.1.2.4	Synthese von Isoxazolidinon-Vorläufern als Kupplungsbausteine.....	33
4.1.2.5	Stannylierung der Kupplungsbausteine	34
4.1.2.6	STILLE-Kupplung von Tetrahydroxanthenonen mit substituierten Benzolen	39
4.1.3	Synthese von Tetrahydroxanthen-Dimeren	44
4.1.3.1	Synthese von Xanthen-Triflaten	44
4.1.3.2	Stannylierungen und STILLE-Kupplungen zum Aufbau von Xanthen-Dimeren	46
4.2	Exkurs – Eliminierung von Alkylethern zu Alkenen	53

4.2.1	Einführung – Eliminierung von Ethern	53
4.2.2	Untersuchung der Reaktionsbedingungen	54
4.2.3	Substratspektrum	56
4.2.4	Mechanismus der Eliminierung von Alkylethern	60
4.3	Mechanismus der Terpencyclisierung in der Biosynthese von Iridoiden.....	64
4.3.1	Iridoide.....	64
4.3.2	Testsubstrate für mechanistische Studien	68
4.3.2.1	Auswahl der Testsubstrate	68
4.3.2.2	Synthese der Testsubstrate	70
4.3.3	Enzymatische Assays der Testsubstrate	74
5	Zusammenfassung.....	79
5.1	Synthese von Tetrahydroxanthenon-Biarylen	79
5.2	Eliminierung von Alkylethern zu Alkenen.....	81
5.3	Untersuchung des Mechanismus der Terpenyclisierung in der Biosynthese von Iridoiden.....	82
6	Ausblick	83
7	Experimenteller Teil	85
7.1	Allgemeines	85
7.1.1	Analytik und Geräte.....	85
7.1.2	Lösungsmittel und Reagenzien.....	88
7.1.3	Präparatives Arbeiten.....	89
7.2	Synthesevorschriften und analytische Daten	91
7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	91
7.2.2	Aufbau von Parnafungin-Derivaten <i>via</i> STILLE-Kupplungen.....	92
7.2.2.1	Synthese substituierter Salicylaldehyde	92
7.2.2.2	Synthese der Kupplungsbausteine	97

7.2.2.3	Stannylierung der Kupplungsbausteine	100
7.2.2.4	STILLE-Kupplung von Tetrahydroxanthenonen mit substituierten Benzolen	103
7.2.3	Synthese von Tetrahydroxanthen-Dimeren	108
7.2.3.1	Synthese von Xanthen-Triflaten	108
7.2.3.2	Stannylierungen zum Aufbau von Xanthen-Dimeren.....	113
7.2.3.3	STILLE-Kupplungen zum Aufbau von Xanthen-Dimeren.....	120
7.2.4	Synthese und Eliminierung von Alkylethern.....	129
7.2.4.1	Eduktsynthese für die Eliminierungen	129
7.2.4.2	Eliminierung von Alkylethern	148
7.2.5	Synthese der Testsubstrate für die Studien zur Aufklärung des Mechanismus der Biosynthese von Iridodial	153
7.2.6	Beschreibung der biochemischen Experimente.....	163
7.3	Kristallographische Daten	167
8	Abkürzungsverzeichnis	171
9	Literaturverzeichnis	175
10	Anhang.....	193
10.1	Lebenslauf.....	193
10.2	Publikationsliste.....	194
10.3	Danksagung	195