

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG	1
1.1 Allgemeines	3
1.2 Biosynthese der Angucyclin(on)e	4
1.3 Biologische Wirkung der Angucyclin-Antibiotika	7
1.4 Klassifizierung der Angucyclin-Antibiotika	8
1.5 Realisierte Synthesen zum Aufbau der Angucyclin-Antibiotika.....	9
1.5.1 Diels-Alder Reaktion	9
1.5.1.1 Reaktion eines Naphthochinons mit einem substituierten Dien	9
1.5.1.2 Reaktion eines Dehydrobenzols mit einem substituierten Furan.....	12
1.5.2 Cyclisierung eines C-2 alkylierten Anthrachinons	13
1.5.3 Reaktion eines <i>ortho</i> -metallierten Aromaten mit einem substituierten Aromaten als Elektrophil.....	14
1.5.4 Intramolekulare Aldolkondensation eines 2,3-bisalkylierten- Naphthalinderivats	16
2 RETROSYNTHESE / SYNTHESEPLANUNG	18
3 DURCHFÜHRUNG	21
3.1 Synthese der Ausgangsverbindungen.....	21
3.1.1 Synthese bisfunktionalisierter Naphthochinone.....	21
3.1.1.1 Naphthochinone mit unsubstituiertem aromatischem Ring	21
3.1.1.2 Naphthochinone mit substituiertem aromatischem Ring	22
3.1.2 Synthese geschützter 2-Brommethylnaphthohydrochinone	23
3.1.3 Synthese der Alkylierungsreagentien	26
3.1.3.1 Synthese des monoacetalisierten β,δ -Dioxocarbonsäureesters 84 ..	26
3.1.3.2 Synthese von C ₄ -Bausteinen als Michael-Donatoren.....	26
3.1.3.3 Synthese des Tributylstannans 91 als Alkylierungsreagenz	27
3.2 Versuche zum Aufbau von 2-Alkyl-3-methylnaphthochinonen.....	28
3.2.1 Versuche zur Michael-Reaktion an 2-Methylnaphthochinonen	28
3.2.2 Synthese des 2-Methyl-3-(2-oxo-propyl)-[1,4]naphthochinons (111)	33

3.2.2.1 Versuch der Claisen-Umlagerung eines 1,4-disubstituierten Hydrochinonderivats 79	33
3.2.2.2 Pd-katalysierte Stille-Reaktion an 2-Brom-3-methyl-[1,4]naphthochinon (59)	34
3.2.3 Versuche zur Olefinspaltung an 2-Methyl-3-methallyl-[1,4]naphthochinon (110)	34
3.3 Aufbau der monoalkylierten Naphthochinone	36
3.3.1 Synthese der Primäraddukte	36
3.3.2 Synthese unterschiedlich substituierter monoalkylierter Naphthochinone ..	38
3.4 Aufbau eines hochsubstituierten Anthrachinons	40
3.5 Synthese der 2,3-bisalkylierten Naphthochinone	42
3.5.1 Versuche zur Michael-Reaktion an hexylsubstituierten Naphthochinonen .	42
3.5.2 Aufbau der 2,3-bisalkylierten Naphthochinone durch die Pd-katalysierte Stille-Reaktion	44
3.5.3 Olefinspaltung der primären 2,3-bisalkylierten Naphthochinone	45
3.5.3.1 Olefinspaltung der Verbindung 125 mit doppelt aktivierter CH-acider Position in der Hexylseitenkette	45
3.5.3.2 Olefinspaltung der Verbindung 133 ohne doppelt aktivierte CH-acide Position in der Hexylseitenkette	46
3.6 Versuche zum biomimetischen Aufbau der Angucyclinon-Antibiotika	48
3.6.1 Synthese des tetrahydroaromatischen Anthrachinons 136	48
3.6.2 Versuche zur Synthese von Angucyclinonen mit hydroaromatischen Ringen A und B	51
3.6.2.1 Versuche zur Angucyclinon-Synthese des SF-2315-Typs	51
3.6.2.2 Versuche zur Angucyclinon-Synthese des SS-228Y-Typs	52
3.6.3 Synthese von Angucyclinonen mit aromatischem Ring B	53
3.6.3.1 Aromatisierung des Tetrahydroanthrachinons 136	53
3.6.3.2 Cyclisierungen zu Angucyclinonen vom Tetrangomycin-Typ	55
3.6.4 Übertragung der Synthese zum biomimetischen Aufbau des 8-O-Methylrabelomycins (158)	56

4 ZUSAMMENFASSUNG	58
5 AUSBLICK	61
6 EXPERIMENTELLER TEIL	66
6.1 Allgemeines	66
6.2 Versuchsvorschriften	68
6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV).....	68
6.2.2 Versuchsvorschriften mit spektroskopischen Daten.....	74
7 ABKÜRZUNGEN	132
8 LITERATUR	133