

Inhaltsverzeichnis

1. Kurzzusammenfassung	1
2. Einleitung	2
2.1. Die Totalsynthese von Naturstoffen	2
2.2. Vorkommen und biologische Aktivität von Beticolinen	3
2.2.1. Strukturmerkmale der Beticoline	3
2.2.2. Biologische Effekte der Beticoline	6
2.2.3. Verwandte Naturstoffe.....	8
3. Ausgangspunkt der Arbeit	11
3.1. Synthetische Studien zu Substrukturen	11
3.2. Synthesezugänge zu substituierten Anthrachinon-Untereinheiten	11
3.2.1. Michael-Addition an Anthrachinone	12
3.2.2. Aufbau über Pinakolumlagerung	13
3.2.3. Aufbau über eine Naphthoquinone-Diels-Alder-Reaktion	15
3.3. Studien zum Bicyclo[3.2.2]nonan-Gerüst	17
3.3.1. Radikalzyklisierung	18
3.3.2. Zyklisierung durch Heck-Reaktion.....	19
3.4. Studien zur Synthese von Tetrahydroxanthonen	22
3.5. Synthese anderer Beticoline ausgehend von Beticolin 0.....	23
4. Aufgabenstellung	24
5. Hauptteil	26
5.1. Retrosynthetische Analyse	26
5.2. Studien zur Titan-katalysierten Benzochinon-Diels-Alder-Reaktion.....	31
5.2.1. Synthese des Naphthazarin-Ethylesters 70	31
5.2.2. Synthese des Siloxydiens 73	32
5.2.3. Titan-BINOL-vermittelte Naphthochinon-Diels-Alder-Reaktion	33
5.3. Versuche zur gezielten Bindung des Titan-BINOL-Katalysators	35
5.3.1. Überarbeitung des retrosynthetischen Zugangs	35
5.3.2. Versuche zur Darstellung eines Juglon-Derivates	36
5.3.3. Katalysator-Bindung durch Chelatisierung.....	40
5.4. Die Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion	48
5.4.1. Konzept der Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion.....	48

5.4.2. Synthese und Umsetzung der Naphthochinon-Monoketal-Dienophile	49
5.4.3. Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion mit benzylsubstituierten Dienophilen.....	61
5.4.4. Die Organokatalytische Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion	84
5.4.5. Versuche zur diastereoselektiven Naphthochinon-Monoketal- Diels- Alder-Reaktion.....	89
5.5. Benzylsubstituierte 1,4-Naphthochinon-Diels-Alder-Reaktion	94
5.5.1. Darstellung und Umsetzung der Naphthochinone	94
5.5.2. Versuche zur Darstellung eines Modellsystems für die Bizyklisierung	99
5.6. Versuche zu alternativen Synthesen der Naphthazarin-Bausteine	103
5.7. Biologische Tests.....	108
6. Zusammenfassung und Ausblick	110
6.1. Die Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion	112
6.2. Die Thioharnstoff-katalysierte Naphthochinon-Monoketal-Diels-Alder-Reaktion ...	113
6.3. Die 1,4-Naphthochinon-Diels-Alder-Reaktion zu stabilen Trizyklen.....	114
6.4. Ausblick.....	115
7. Experimenteller Teil	118
7.1. Allgemeines	118
7.1.1. Präparatives Arbeiten.....	118
7.1.2. Analytik.....	119
7.1.3. Weitere Geräte	122
7.1.4. Lösungsmittel und Chemikalien	123
7.2. Synthesen und spektroskopische Daten.....	124
7.2.1. Synthesen der Dienophile	124
7.2.2. Synthese der Diene	151
7.2.3. Diels-Alder-Reaktionen	155
7.2.4. Synthese der Modell-Systeme.....	168
7.3. Biologische Testung	171
8. Kristallographischer Anhang.....	173
8.1. Kristallstruktur des Esters 68.....	173
8.2. Kristallstruktur des 1,4-Naphthochinon-Monoketal-Esters 120.....	174
8.3. Kristallstruktur des 1,4-Naphthochinon-Monoketal-Silylalkohols 122	175
8.4. Kristallstruktur des 1,4-Naphthochinon-Monoketal-Aldehyds 125	176
8.5. Kristallstruktur des Hydrochinon-Ethers 129.....	177

Inhaltsverzeichnis

8.6. Kristallstruktur des Aldehyds 132	178
8.7. Kristallstruktur des Benzylalkohols 140.....	179
8.8. Kristallstruktur des 1,4-Naphthochinon-Monoketal-Benzylalkohols 141.....	180
8.9. Kristallstruktur des benzylierten Naphthols 162	181
8.10. Kristallstruktur des jodierten Benzylalkohols 163	182
8.11. Kristallstruktur des jodierten 1,4-Naphthochinon-Monoketals 181	183
8.12. Kristallstruktur des Diels-Alder-Produkts 150a	184
9. Abkürzungen	185
10. Literatur	189
11. Anhang	202
11.1. Lebenslauf	202
11.2. Publikationsliste.....	204
11.3. Danksagung	205