

INHALTSVERZEICHNIS

INHALTSVERZEICHNIS.....	7
1 ALLGEMEINES UND ABKÜRZUNGEN.....	13
1.1 Allgemeines.....	13
1.2 Abkürzungen.....	13
2 ABSTRACT	16
3 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	24
3.1 Einleitung.....	24
3.2 Zielsetzung.....	34
4 KENNTNISSTAND	40
4.1 Biosynthese.....	40
4.2 Retrosynthesestrategien.....	43
4.3 Tetrahydropyransynthesen	44
4.4 Aromatensynthesen	55
4.5 Psymberinsäuresynthesen.....	59
4.6 Kupplungsreaktionen und Totalsynthesen	66
4.7 Psymberinanaloga und ihre biologischen Eigenschaften	78
4.8 Enantioselektive <i>Mukaiyama</i>-Aldolreaktionen.....	84

5	EIGENE ERGEBNISSE	91
5.1	Versuche zur Darstellung der Tetrahydropyran-Einheit	91
5.1.1	Pyruvatderivate als Donoren in der Aldolreaktion	92
5.1.2	Ethylglyoxalat (79) in der Aldolreaktion	93
5.1.3	Synthesen des Ketons 290 und des racemischen Aldols 296	94
5.1.4	Versuche zur enantioselektiven Mukaiyama-Aldolreaktion	96
5.1.5	Zyklisierung zur THP-Einheit ausgehend von Aldol 296	101
5.1.6	Mukaiyama-Aldolreaktionen mit 2-Benzoyloxyacetaldehyd (272)	105
5.1.7	Versuche zur Aufklärung der absoluten Konfiguration von Aldol 312 mittels Mosher-Ester Methode	109
5.1.8	Anwendungsbereich der Mukaiyama-Aldolreaktion	111
5.1.9	Syn-selektive Reduktion von Aldol 312 zu Diol 331	113
5.1.10	Nachweis der absoluten und relativen Konfiguration von Diol 331	115
5.1.11	Zyklisierung zum Tetrahydropyran-Gerüst mit anschließender Modifikation der Seitenkette	119
5.1.12	Testreaktion zum Aufbau des Amids 353 ausgehend vom Benzyl- geschützten Alkohol 340	125
5.2	Darstellung des aromatischen Kupplungspartners	127
5.2.1	π -Säure-katalysierte Umsetzung von Furanalkinen zu Dihydroisocoumarinen	127
5.2.2	Phloroglucinolcarbonsäure-Monohydrat (354) als Startmaterial	135
5.3	Kupplungsversuche und Formalsynthese	141
5.3.1	Kupplungsversuche von THP- und Aldehyd-Einheit und Folgeschritte	141
5.3.2	Synthese der aktivierten, geschützten Psymberinsäure 415	149

Inhaltsverzeichnis

5.3.3	Versuche zur N,O-Halbaminalbildung	150
5.3.4	Formalsynthese.....	151
5.4	Studien zur Synthese von Derivaten.....	152
5.4.1	Synthese von 8-Desmethoxy-psymberin (237) – Intermediat in der Biosynthese des Psymberins (11)?	153
5.4.2	Synthese von Derivaten der Dihydroisocoumarin-Einheit	159
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	163
6.1	Zusammenfassung	163
6.2	Ausblick.....	178
6.2.1	Exkurs – Synthese von Isocoumarin 451.....	182
7	EXPERIMENTELLER TEIL.....	186
7.1	Materialien und Methoden	186
7.2	Experimente.....	191
7.2.1	Generelle Versuchsvorschriften	191
7.2.2	Versuche zur Darstellung der Tetrahydropyran-Einheit.....	196
7.2.3	Versuche zur Darstellung des aromatischen Kupplungsbausteins	255
7.2.4	Versuche zur Kupplung der Tetrahydropyran- und Aromaten-Einheit	301
7.2.5	Versuche zur Synthese der aktivierten Psymberinsäure	322
7.2.6	Versuche zur Synthese von 8-Desmethoxy-psymberin (237).....	326
7.2.7	Versuche zur Synthese von Derivaten der Dihydroisocoumarin-Einheit... ..	336
7.2.8	Exkurs: Versuche zur Synthese von Isocoumarin 442	344
8	LITERATUR	351

Inhaltsverzeichnis

9	CURRICULUM VITAE	372
10	DANKSAGUNG.....	374
11	FORMELREGISTER.....	377