

Inhaltsverzeichnis

1.	Kurzzusammenfassung	9
2.	Einleitung	11
2.1	Schimmelpilze	11
2.2	Schimmelpilze der Gattung <i>Alternaria</i>	11
2.3	Mykotoxine	12
2.3.1	Aflatoxine	13
2.3.2	Ochratoxine	14
2.3.3	<i>Alternaria</i> -Metaboliten	16
2.4	Weitere Naturstoffe mit 2-Pyrongerüst	20
2.4.1	Nectriapyron (14) und Vermopyron (15)	20
2.4.2	Aplysiopsene A-D (16-19) und 8,9-Dehydroxylaron (20)	22
2.4.3	Phomapyrone A-G (21-23)	23
2.5	Synthese verschiedener Perylenchinone	27
2.6	Synthese 2-pyronbasierter Naturstoffe	30
3.	Aufgabenstellung	37
4.	Ergebnisse und Diskussion	39
4.1	Perylenbasierte Naturstoffe	39
4.1.1	Retrosynthetische Betrachtung	39
4.1.2	Synthese von geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinonen	41
4.1.3	Synthese von 2,6-Dimethoxyanthracen (70)	43
4.1.4	Diels-Alder-Reaktion von 2,6-Dimethoxyanthracen (70) und Vinylencarbonat (71)	44
4.1.5	Synthese des Diols 73	46
4.1.6	Synthese des Dialdehyds 74 ausgehend von Diol 73	46
4.1.7	Synthese des Dioxirans 76	47
4.1.8	Synthese des Dialdehyds 74 ausgehend von Verbindung 76	48
4.1.9	Synthese von 2,6-Dialkoxy-9,10-dihydroanthracen-9,10-diolon	51
4.1.10	Synthese des alkylierten Tetralons 85	55
4.1.11	Synthese von Tetralolen	56
4.1.12	Synthese des Altertoxin-III-Gerüsts	57
4.1.13	Benzyliche Oxidation des Altertoxin-III-Gerüsts	59
4.2	Pyronbasierte Naturstoffe	63
4.2.1	Retrosynthetische Betrachtung	63
4.2.2	Synthese von Vermopyron (15)	64
4.2.3	Synthese von Nectriapyron (14)	66

4.2.4	Synthese von Aplysiopsen A-C (16-18) und <i>ent</i> -Aplysiopsen D (<i>ent</i> -19)	68
4.2.5	Synthese von Phomapyron A (21), D (24) sowie (<i>rac</i>)-9- <i>O</i> -Methylphomapyron C (105)	71
4.2.6	Synthese von 8,9-Dehydroxylaron (20).....	74
4.2.7	Synthese von Infectopyron (13)	77
5.	Zusammenfassung	83
5.1	Synthesestrategien zu Altertoxin III (12)	83
5.2	Totalsynthese pyronbasierter Naturstoffe	84
6.	Experimentaltteil	86
6.1	Allgemeines	86
6.2	Synthese des Altertoxin III-Gerüsts	90
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1) zur Synthese von 2,6-Alkyloxyanthrachinonen.....	90
6.2.2	2,6-Dimethoxyanthrachinon (66)	90
6.2.3	2,6-Dipropoxyanthrachinon (67)	91
6.2.4	2,6-Dibutoxyanthrachinon (68)	92
6.2.5	2,6-Dihexyloxyanthrachinon (69)	92
6.2.6	2,6-Dimethoxyanthracen (70).....	93
6.2.7	2,6-Dimethoxy-9,10,11,15-tetrahydro-9,10-[4,5]epidioxoloanthracen-13-on (72)	94
6.2.8	2,6-Dimethoxy-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracen-11,12-diol (73).....	95
6.2.9	2,6-Dimethoxydispiro[oxiran-2,9'(10' <i>H</i>)-anthracen-10',2"-oxiran] (76)	96
6.2.10	10-(Hydroxymethyl)-2,6,dimethoxyanthracen-9-carbaldehyd (75)	97
6.2.11	2,6-Dibutyloxy-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (79).....	98
6.2.12	2,6-Dibutyloxyanthracen-9-ol (80).....	99
6.2.13	5-Methoxy-1,2,3,4-tetrahydroaphthalin-1-ol (86)	100
6.2.14	5-(Hexyloxy)-3,4-dihydronaphthalin-1(2 <i>H</i>)-on (85).....	100
6.2.15	5-(Hexyloxy)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1-ol (87)	102
6.2.16	4,10-Bis(methoxy)-1,2,3,6b,7,8,9,12b-octahydروperylen (90).....	103
6.2.17	4,10-Bis(hexyloxy)-1,2,3,6b,7,8,9,12b-octahydروperylen (91).....	104
6.2.18	4,10-Dimethoxy-1,7,8,12b-tetrahydروperylen-3,9(2 <i>H</i> ,6 <i>bH</i>)-dion (92)	105
6.3	Synthese pyronbasierter Naturstoffe	106
6.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2)	106
6.3.2	6-Ethyl-4-hydroxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (94).....	106
6.3.3	6-Ethyl-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (45)	107
6.3.4	6-Acetyl-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (15, Vermopyron).....	108
6.3.5	(<i>E</i>)-6-(But-2-en-2-yl)-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (14, Nectriapyron).....	109
6.3.6	(<i>E</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(pent-2-en-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (16, Aplysiopsen A)	110
6.3.7	(<i>E</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(4-methylpent-2-en-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (17, Aplysiopsen B) und (<i>Z</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(4-methylpent-2-en-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (<i>Z</i> -17)	111

6.3.8	(<i>E</i>)-6-(Hex-2-en-2-yl)-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (18 , Aplysiopsen C)	113
6.3.9	(<i>S</i>)-2-Methylbut-1-yltriphenylphosphoniumbromid (97)	114
6.3.10	(<i>S,E</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(4-methylhex-2-en-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (<i>ent</i> - 19 , <i>ent</i> -Aplysiopsen D).....	115
6.3.11	(<i>E</i>)-2-Methylbut-2-en-1-ol (100).....	116
6.3.12	(<i>E</i>)-1-Brom-2-methylbut-2-en (101)	117
6.3.13	(<i>E</i>)-2-Methylbut-2-en-1-yltriphenylphosphoniumbromid (102)	118
6.3.14	(<i>E,E</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(4-methylhexa-2,4-dien-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (21 , Phomapyron A)	119
6.3.15	6-But-2-yl-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on [105 , (<i>rac</i>)-9- <i>O</i> - Methylphomapyron C]...	120
6.3.16	1-(Triphenylphosphoranylidene)propan-2-on (104)	121
6.3.17	(<i>E</i>)-4-Methoxy-3-methyl-6-(4-oxopent-2-en-2-yl)-2 <i>H</i> -pyran-2-on (24 , Phomapyron D)	121
6.3.18	(<i>E</i>)-But-2-en-1-ol (109)	122
6.3.19	(<i>E</i>)-1-Brombut-2-en (110)	123
6.3.20	(<i>E</i>)-(But-2-en-1-yl)triphenylphosphoniumbromid (111).....	124
6.3.21	(<i>E,E</i>)-6-(Hexa-2,4-dien-2-yl)-4-methoxy-3-methyl-2 <i>H</i> -pyran-2-on (20 , 8,9-Dehydroxylaron)	125
6.3.22	(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-5-(4-Methoxy-3-methyl-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-6-yl)-3-methylhexa-2,4-diensäureethylester (118 , Infectopyronethylester)	126
6.3.23	(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)- und (2 <i>Z</i> ,4 <i>E</i>)-5-(4-methoxy-3-methyl-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-6-yl)-3-methylhexa-2,4- diensäure- <i>tert</i> -butylester (122 und <i>Z</i> - 122 , (<i>E,E</i>)- und (<i>Z,E</i>)-Infectopyron- <i>tert</i> -butylester)....	127
6.3.24	(2 <i>E</i> ,4 <i>E</i>)-5-(4-Methoxy-3-methyl-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-6-yl)-3-methylhexa-2,4-diensäure (13 , Infectopyron).....	129
6.3.25	(2 <i>Z</i> ,4 <i>E</i>)-5-(4-Methoxy-3-methyl-2-oxo-2 <i>H</i> -pyran-6-yl)-3-methylhexa-2,4-diensäure [<i>Z</i> - 13 , (<i>Z</i>)-Infectopyron].	130
7.	Abkürzungsverzeichnis	132
8.	Publikationsliste	135
8.1	Originalarbeiten	135
8.2	Vorträge, Posterbeiträge und Konferenzen.....	135
9.	Lebenslauf	136
10.	Danksagung	137
11.	Literaturverzeichnis	139