

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
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
<b>3</b>	<b>Ziel der Arbeit</b>	<b>21</b>
<b>4</b>	<b>Hauptteil</b>	<b>23</b>
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	<b>Zusammenfassung</b> .....	79
5.1	Synthese von Tetrahydroxanthenon-Biarylen .....	79
5.2	Eliminierung von Alkylethern zu Alkenen .....	81
5.3	Untersuchung des Mechanismus der Terpencyclisierung in der Biosynthese von Iridoiden .....	82
6	<b>Ausblick</b> .....	83
7	<b>Experimenteller Teil</b> .....	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 Tetrahydroxanthonen 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	<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>171</b>
9	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>175</b>
10	<b>Anhang.....</b>	<b>193</b>
10.1	Lebenslauf.....	193
10.2	Publikationsliste.....	194
10.3	Danksagung .....	195