

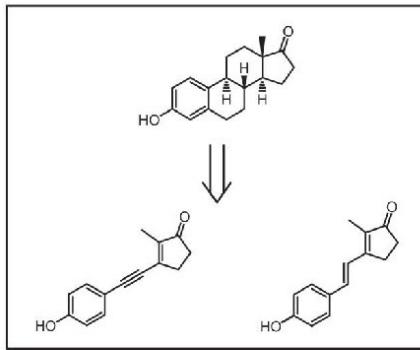


Carsten Albrecht Vock (Autor)

Synthese neuartiger Estron- und Estradiol-Analoga als Liganden für die Aktivierung von Maxi-K⁺- Kanälen und zur Induktion von Pflanzenpromotoren

Carsten Albrecht Vock

Synthese neuartiger Estron- und Estradiol-Analoga
als Liganden für die Aktivierung von
Maxi-K⁺-Kanälen und zur Induktion von
Pflanzenpromotoren



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2607>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

I.	Allgemeiner Teil	1
1.	Einleitung.....	1
2.	Die Naturstoffklasse der Steroide.....	5
2.1	Nomenklatur der Steroide	5
2.2	Biosynthese der Steroide.....	7
2.3	Beispiele für bedeutende Klassen von Steroiden.....	12
2.3.1	Sexualhormone.....	12
2.3.2	Nebennierenrindenhormone.....	14
2.3.3	Steroid-Alkaloide	15
2.4	Verschiedene Synthesewege zum Steroid-Gerüst.....	17
2.5	Estrogen-Rezeptoren und Liganden.....	22
3.	Palladiumkatalysierte Reaktionen.....	27
3.1	Die <i>Sonogashira</i> -Kupplung	27
3.2	Die <i>Heck</i> -Reaktion	35
4.	Grundlagen der biologischen Untersuchungen	38
4.1	Entwicklung und funktionelle Prüfung neuer Liganden für den Maxi-K ⁺ -Kanal.....	38
4.2	Entwicklung chemisch induzierbarer Promotoren	41
II.	Aufgabenstellung.....	43
1.	Planung und Zielsetzung der Arbeit	43
III.	Darstellung der Ergebnisse	48
1.	Synthese der cyclischen Vinyliodide 130.....	48
2.	Synthese von Phenylacetylenen (Variante A).....	49
2.1	Synthese verschiedener Iodaromaten.....	50

2.2	Synthese von Phenylacetylenen über eine Sequenz aus <i>Sonogashira</i> -Reaktion und oxidativer Eliminierung	52
3.	Synthese von Phenylacetylenen (Variante B).....	57
3.1	Synthese verschiedener aromatischer Aldehyde.....	58
3.2	Synthese von Phenylacetylenen über eine Sequenz aus <i>Corey-Fuchs</i> -Reaktion und Eliminierung mit <i>nBuLi</i>	62
3.3	Synthese der Verbindung 168 über eine ungewöhnliche Silylgruppen-umlagerung	65
3.4	Diskussion ausgewählter spektroskopischer und analytischer Daten der Verbindung 168	68
4.	Synthese der Estradiol-Analoga vom Alkin-Typ 132 und 122	71
4.1	Synthese der methylgeschützten Derivate 132	71
4.2	Versuche zur Spaltung der Methylether-Gruppe in den Phenylalkinen 132	73
4.3	Synthese von Verbindungen vom Alkin-Typ 122 mit freier phenolischer Hydroxylgruppe	75
4.4	Diskussion ausgewählter spektroskopischer und analytischer Daten der Verbindung 122a	82
4.5	Diskussion der chemischen Eigenschaften der Verbindungen 122 unter Berücksichtigung der spektroskopischen Daten	85
5.	Versuche zur weiteren Derivatisierung der Estradiol-Analoga vom Alkin-Typ.....	90
5.1	Reduktion der Ketogruppe	90
5.2	Selektive Hydrierung der Dreifachbindung	91
6.	Synthese der Estradiol-Analoga vom Alken-Typ 123	93
6.1	Synthese der benötigten Kupplungspartner	94
6.2	Synthese der methylgeschützten Derivate	97
6.3	Mögliche Ursachen für die Bildung der hydrierten Produkte 184 bei den <i>Heck</i> -Reaktionen.....	104
6.4	Synthese der ungeschützten Zielverbindungen.....	106

6.5	Diskussion ausgewählter spektroskopischer und analytischer Daten der Verbindung (<i>E</i>)- 123h	109
7.	Versuche zur weiteren Derivatisierung der Estradiol-Analoga vom Alken-Typ 123	112
8.	Synthese weiterer Estradiol-Analoga	113
8.1	Synthese von Verbindungen vom Hydrazin-Typ 196	113
IV.	Biologische Ergebnisse.....	115
1.	Funktionelle Prüfung der neuen Liganden für den Maxi-K⁺-Kanal.....	115
2.	Testung der neuen Liganden in der Entwicklung chemisch induzierbarer Promotoren	117
V.	Zusammenfassung.....	123
VI.	Experimenteller Teil	133
1.	Allgemeine Methoden	133
1.1	Analytik und verwendete Meßgeräte	133
1.2	Sonstige Geräte	134
1.3	Chromatographische Methoden	134
1.4	Palladiumkatalysatoren und wichtige Edukte	135
2.	Synthese der cyclischen Vinyliodide 130.....	136
2.1	Synthese der Verbindungen 130a–b	136
2.1.1	3-Iod-2-methyl-cyclopent-2-en-1-on (130a).....	136
2.1.2	3-Iod-2-methyl-cyclohex-2-en-1-on (130b).....	137
3.	Synthese von Phenylacetylenen (Variante A).....	138
3.1	Synthese verschiedener Iodaromaten.....	138

3.1.1	Synthese der Verbindung 129c	138
3.1.1.1	4- <i>tert</i> -Butoxy-2-chlor-1-iod-benzol (129c)	138
3.1.2	Synthese der Verbindung 129d	139
3.1.2.1	4-[2-(4-Iod-phenoxy)-ethyl]-morpholin (129d)	139
3.1.3	Synthese der Verbindung 129e	140
3.1.3.1	(4-Iod-phenoxy)-triisopropyl-silan (129e).....	140
3.1.4	Synthese der Verbindung 129f	141
3.1.4.1	5-Hydroxy-2-iod-benzoësäure (144)	141
3.1.4.2	2-Iod-5-triisopropylsilyloxy-benzoësäure-methylester (129f).....	142
3.1.5	Synthese der Verbindung 129g	143
3.1.5.1	4-Amino-3-brom-phenol (148).....	143
3.1.5.2	2-(3-Brom-4-iod-phenoxy)-tetrahydro-pyran (129g)	144
3.1.6	Synthese der Verbindung 129h	145
3.1.6.1	2-(3,5-Dichlor-2-iod-phenoxy)-tetrahydro-pyran (129h)	145
3.1.6.2	2-(3,5-Dichlor-phenoxy)-tetrahydro-pyran (150)	146
3.1.7	Synthese der Verbindung 129i	147
3.1.7.1	(4-Iod-phenyl)-carbaminsäure- <i>tert</i> -butylester (129i)	147
3.1.8	Synthese der Verbindung 129j	148
3.1.8.1	1-Iod-4-trifluormethyl-benzol (129j).....	148
3.2	Synthese von Phenylacetylenen über eine Sequenz aus <i>Sonogashira</i> -Reaktion und oxidativer Eliminierung	149
3.2.1	Synthese der Verbindung 131a	149
3.2.1.1	3-(4-Methoxy-phenyl)-prop-2-in-1-ol (140a).....	149
3.2.1.2	1-Ethynyl-4-methoxy-benzol (131a)	150
3.2.2	Synthese der Verbindung 131b	150
3.2.2.1	5-Ethynyl-2-methoxy-1,3-dimethyl-benzol (131b)	150
3.2.3	Synthese der Verbindung 131c	152
3.2.3.1	4- <i>tert</i> -Butoxy-2-chlor-1-ethynyl-benzol (131c)	152
3.2.4	Synthese der Verbindung 131d	153
3.2.4.1	4-[2-(4-Ethynyl-phenoxy)-ethyl]-morpholin (131d)	153
3.2.5	Synthese der Verbindung 131e	154
3.2.5.1	(4-Ethynyl-phenoxy)-triisopropyl-silan (131e)	154
3.2.6	Synthese der Verbindung 129f	155

3.2.6.1	2-(3-Hydroxy-prop-1-inyl)-5-triisopropylsilanyloxy-benzoësäure-methylester (140f)	155
3.2.6.2	2-Ethynyl-5-triisopropylsilanyloxy-benzoësäure-methylester (131f)	156
3.2.7	Synthese der Verbindung 131g	157
3.2.7.1	2-(3-Brom-4-ethynyl-phenoxy)-tetrahydro-pyran (131g).....	157
3.2.8	Synthese der Verbindung 131h	158
3.2.8.1	2-(3,5-Dichlor-2-ethynyl-phenoxy)-tetrahydro-pyran (131h)	158
3.2.9	Synthese der Verbindung 131i	159
3.2.9.1	[4-(3-Hydroxy-prop-1-inyl)-phenyl]-carbaminsäure- <i>tert</i> -butylester (140i)	159
3.2.9.2	(4-Ethynyl-phenyl)-carbaminsäure- <i>tert</i> -butylester (131i)	160
3.2.10	Synthese der Verbindung 131j	161
3.2.10.1	3-(4-Trifluormethyl-phenyl)-prop-2-in-1-ol (140j)	161
3.2.10.2	1-Ethynyl-4-trifluormethyl-benzol (131j)	162
4.	Synthese von Phenylacetylenen (Variante B)	163
4.1	Synthese verschiedener aromatischer Aldehyde.....	163
4.1.1	Synthese der Verbindung 133a	163
4.1.1.1	1-Brom-4-methoxy-2-methyl-benzol (129k)	163
4.1.1.2	4-Methoxy-2-methyl-benzaldehyd (133a)	164
4.1.2	Synthese der Verbindung 133b	165
4.1.2.1	1-Brom-4-methoxy-naphthalin (129l).....	165
4.1.2.2	4-Methoxy-naphthalin-1-carbaldehyd (133b).....	166
4.1.3	Synthese der Verbindung 133c	167
4.1.3.1	4-Methoxy-2,6-dimethyl-benzaldehyd (133c)	167
4.1.4	Synthese der Verbindungen 133d und 133e	168
4.1.4.1	3-Methoxy-biphenyl (158)	168
4.1.4.2	5-Methoxy-biphenyl-2-carbaldehyd (133d)	169
4.1.4.3	3-Methoxy-biphenyl-4-carbaldehyd (133e)	170
4.1.5	Synthese von Verbindung 133f	170
4.1.5.1	2-Fluor-4-methoxy-benzaldehyd (133f)	170
4.1.6	Synthese von Verbindung 133g	171
4.1.6.1	2-Brom-5-hydroxy-benzaldehyd (161)	171
4.1.6.2	4-Triisopropylsilanyloxy-2-triisopropylsilanyloxymethyl-benzaldehyd (133g)	172

4.2	Synthese von Phenylacetylenen über eine Sequenz aus <i>Corey-Fuchs</i> -Reaktion und Eliminierung mit <i>n</i> BuLi.....	174
4.2.1	Synthese der Verbindung 131k	174
4.2.1.1	1-(2,2-Dibrom-vinyl)-4-methoxy-naphthalin (153b)	174
4.2.1.2	1-Ethynyl-4-methoxy-naphthalin (131k).....	175
4.2.2	Synthese der Verbindungen 131l und 131m	176
4.2.2.1	2-(2,2-Dibrom-vinyl)-5-methoxy-biphenyl (153d)	176
4.2.2.2	4-(2,2-Dibrom-vinyl)-3-methoxy-biphenyl (153e).....	177
4.2.2.3	2-Ethynyl-5-methoxy-biphenyl (131l).....	177
4.2.2.4	4-Ethynyl-3-methoxy-biphenyl (131m)	178
4.2.3	Synthese der Verbindung 131n	179
4.2.3.1	1-(2,2-Dibrom-vinyl)-4-triisopropylsilanyloxy-2-triisopropylsilanyloxy-methyl-benzol (153g).....	179
4.2.3.2	1-Ethynyl-4-triisopropylsilanyloxy-2-triisopropylsilanyloxymethyl-benzol (131n)	180
4.2.4	Synthese der Verbindung 131o	181
4.2.4.1	1-(2,2-Dibrom-vinyl)-4-methoxy-2-methyl-benzol (153a)	181
4.2.4.2	2-[4-(2,2-Dibrom-vinyl)-3-methyl-phenoxy]-tetrahydro-pyran (153h)	182
4.2.4.3	2-(4-Ethynyl-3-methyl-phenoxy)-tetrahydro-pyran (131o)	183
4.2.5	Synthese der Verbindung 131p	184
4.2.5.1	2-(2,2-Dibrom-vinyl)-5-methoxy-1,3-dimethyl-benzol (153c)	184
4.2.5.2	2-[4-(2,2-Dibrom-vinyl)-3,5-dimethyl-phenoxy]-tetrahydro-pyran (153i)	185
4.2.5.3	2-(4-Ethynyl-3,5-dimethyl-phenoxy)-tetrahydro-pyran (131p)	186
4.2.6	Synthese der Verbindung 131q	187
4.2.6.1	1-(2,2-Dibrom-vinyl)-2-fluor-4-methoxy-benzol (153f)	187
4.2.6.2	2-[4-(2,2-Dibrom-vinyl)-3-fluor-phenoxy]-tetrahydro-pyran (153j)	188
4.2.6.3	2-(4-Ethynyl-3-fluor-phenoxy)-tetrahydro-pyran (131q).....	190
4.3	Synthese der Verbindung 168 über eine ungewöhnliche Silylgruppenumlagerung.	191
4.3.1	Synthese der Verbindung 168	191
4.3.1.1	2-Brom-5-triisopropylsilanyloxy-benzaldehyd (162)	191
4.3.1.2	(2-Brom-5-triisopropylsilanyloxy-phenyl)-methanol (163a)	192
4.3.1.3	[2-(<i>tert</i> -Butyl-dimethyl-silanyl)-5-triisopropylsilanyloxy-phenyl]-methanol (164)	193
4.3.1.4	2-Brommethyl-1-(<i>tert</i> -butyl-dimethyl-silanyl)-4-triisopropylsilanyloxy-benzol (165)	194

4.3.1.5 1,2-Bis[2-(<i>tert</i> -butyl-dimethyl-silanyl)-5-triisopropylsilyloxy-phenyl]ethan (167)	195
4.3.1.6 1-(<i>tert</i> -Butyl-dimethyl-silanyl)-4-triisopropylsilyloxy-2-pentyl-benzol (166)	196
4.3.1.7 1,2-Bis[2-(<i>tert</i> -butyl-dimethyl-silanyl)-5-hydroxy-phenyl]ethan (168)	197
5. Synthese der Estradiol-Analoga vom Alkin-Typ 132 und 122.....	198
5.1 Synthese der methylgeschützten Derivate 132	198
5.1.1 Synthese der Verbindungen 132a und 132b	198
5.1.1.1 3-(4-Methoxy-phenylethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (132a)	198
5.1.1.2 3-(4-Methoxy-phenylethynyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (132b).....	199
5.1.2 Synthese der Verbindungen 132c und 132d	201
5.1.2.1 3-(4-Methoxy-3,5-dimethyl-phenylethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (132c)	201
5.1.2.2 3-(4-Methoxy-3,5-dimethyl-phenylethynyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (132d)....	202
5.1.3 Synthese der Verbindungen 132e und 132f	203
5.1.3.1 3-(4-Methoxy-naphthalin-1-yethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (132e)	203
5.1.3.2 3-(4-Methoxy-naphthalin-1-yethynyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (132f).....	204
5.1.4 Synthese der Verbindungen 132g und 132h	206
5.1.4.1 3-(5-Methoxy-biphenyl-2-yethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (132g)	206
5.1.4.2 3-(5-Methoxy-biphenyl-2-yethynyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (132h).....	207
5.2 Versuche zur Spaltung der Methylether-Gruppen in den Phenylalkinen 132.....	208
5.2.1 Synthese der Verbindung 122a	208
5.2.1.1 3-(4-Hydroxy-phenylethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122a)	208
5.2.2 Synthese der Verbindung 122b	209
5.2.2.1 3-(4-Hydroxy-naphthalin-1-yethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122b)	209
5.2.3 Synthese der Verbindung 122c	210
5.2.3.1 3-(4-Hydroxy-naphthalin-1-yethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122c)	210
5.3 Synthese von Verbindungen vom Alkin-Typ 122 mit freier phenolischer Hydroxylgruppe	211
5.3.1 Synthese der Verbindungen 122a und 122b	211
5.3.1.1 2-Methyl-3-(4-triisopropylsilyloxy-phenylethynyl)-cyclopent-2-enon (132i)	211
5.3.1.2 3-(4-Hydroxy-phenylethynyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122a)	213
5.3.1.3 3-(4-Hydroxy-phenylethynyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122b).....	214

5.3.2	Synthese der Verbindung 122d	215
5.3.2.1	2-(2-Methyl-3-oxo-cyclohex-1-enylethinyl)-5-triisopropylsilanyloxybenzoësäure-methylester (132k).....	215
5.3.2.2	5-Hydroxy-2-(2-methyl-3-oxo-cyclohex-1-enylethinyl)-benzoësäure-methylester (122d).....	217
5.3.3	Synthese der Verbindungen 122e und 122f	218
5.3.3.1	2-Methyl-3-(4-triisopropylsilanyloxy-2-triisopropylsilanyloxymethyl-phenylethinyl)-cyclopent-2-enon (132l).....	218
5.3.3.2	3-(4-Hydroxy-2-hydroxymethyl-phenylethinyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122e).....	219
5.3.3.3	2-Methyl-3-(4-triisopropylsilanyloxy-2-triisopropylsilanyloxymethyl-phenylethinyl)-cyclohex-2-enon (132m).....	220
5.3.3.4	3-(4-Hydroxy-2-hydroxymethyl-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122f)	221
5.3.4	Synthese der Verbindung 122g	222
5.3.4.1	3-(4- <i>tert</i> -Butoxy-2-chlor-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (132n)	222
5.3.4.2	3-(2-Chlor-4-hydroxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122g)	223
5.3.5	Synthese der Verbindungen 122h und 122i	224
5.3.5.1	[4-(2-Methyl-3-oxo-cyclopent-1-enylethinyl)-phenyl]-carbaminsäure- <i>tert</i> -butylester (132o)	224
5.3.5.2	3-(4-Amino-phenylethinyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122h).....	226
5.3.5.3	[4-(2-Methyl-3-oxo-cyclohex-1-enylethinyl)-phenyl]-carbaminsäure- <i>tert</i> -butylester (132p).....	227
5.3.5.4	3-(4-Amino-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122i).....	228
5.3.6	Synthese der Verbindung 122j	229
5.3.6.1	3-(2-Brom-4-hydroxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122j).....	229
5.3.7	Synthese der Verbindungen 122k und 122l	230
5.3.7.1	3-(4-Hydroxy-2-methyl-phenylethinyl)-2-methyl-cyclopent-2-enon (122k).....	230
5.3.7.2	3-(4-Hydroxy-2-methyl-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122l)	232
5.3.8	Synthese der Verbindung 122m	233
5.3.8.1	3-(4-Hydroxy-2,6-dimethyl-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122m)....	233
5.3.9	Synthese der Verbindung 122n	235
5.3.9.1	3-(2-Fluor-4-hydroxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122n)	235
5.3.10	Synthese der Verbindung 122o	236

5.3.10.1 3-(2,4-Dichlor-6-hydroxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclohex-2-enon (122o)	236
5.3.11 Synthese der Verbindungen 132q und 132r	238
5.3.11.1 2-Methyl-3-[4-(2-morpholin-4-yl-ethoxy)-phenylethinyl]-cyclopent-2-enon Hydrochlorid (132q)	238
5.3.11.2 2-Methyl-3-[4-(2-morpholin-4-yl-ethoxy)-phenylethinyl]-cyclohex-2-enon Hydrochlorid (132r).....	239
5.3.12 Synthese der Verbindung 132s	241
5.3.12.1 2-Methyl-3-(4-trifluormethyl-phenylethinyl)-cyclopent-2-enon (132s).....	241

6. Versuche zur weiteren Derivatisierung der Estradiol-Analoga vom Alkin-Typ	242
6.1 Reduktion der Ketogruppe	242
6.1.1 Synthese der Verbindungen 169 , 170 und 125a	242
6.1.1.1 3-(4-Methoxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclopent-2-enol (169).....	242
6.1.1.2 Essigsäure-2-methyl-3-(4-trifluormethyl-phenylethinyl)-cyclopent-2-enylester (170)	243
6.1.1.3 2-Methyl-3-(4-triisopropylsilyloxy-phenylethinyl)-cyclopent-2-enol (171)	245
6.1.1.4 3-(4-Hydroxy-phenylethinyl)-2-methyl-cyclopent-2-enol (125a)	246
6.2 Selektive Hydrierung der Dreifachbindung	247
6.2.1 Synthese der Verbindung 172	247
6.2.1.1 3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-ethyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon (172).....	247
7. Synthese der Zielverbindungen vom Alken-Typ.....	248
7.1 Synthese der benötigten Kupplungspartner	248
7.1.1 Synthese der Verbindungen (<i>E</i>)- 134a–b.....	248
7.1.1.1 (<i>E</i>)-1-(2-Brom-vinyl)-4-methoxy-benzol ((<i>E</i>)- 134a)	248
7.1.1.2 (<i>E</i>)-3-(4-Methoxy-phenyl)-but-2-ensäure ((<i>E</i>)- 174b).....	249
7.1.1.3 (<i>Z</i>)-3-(4-Methoxy-phenyl)-but-2-ensäure ((<i>Z</i>)- 174b)	250
7.1.1.4 (<i>E</i>)-1-(2-Brom-1-methyl-vinyl)-4-methoxy-benzol ((<i>E</i>)- 134b)	250
7.1.1.5 (<i>Z</i>)-1-(2-Brom-1-methyl-vinyl)-4-methoxy-benzol ((<i>Z</i>)- 174b)	251
7.1.2 Synthese der Verbindungen 135a–f	251
7.1.2.1 1-Methoxy-4-vinyl-benzol (135a)	251
7.1.2.2 4-Methoxy-2-methyl-1-vinyl-benzol (135b)	252

7.1.2.3	1-Methoxy-4-vinyl-naphthalin (135c)	253
7.1.2.4	5-Methoxy-1,3-dimethyl-2-vinyl-benzol (135d)	254
7.1.2.5	1-Isopropenyl-4-methoxy-benzol (135e)	255
7.1.2.6	1-(4-Triisopropylsilyloxy-phenyl)-ethanon (182).....	255
7.1.2.7	(4-Isopropenyl-phenoxy)-triisopropyl-silan (135f)	256
7.2	Synthese der methylgeschützten Derivate	258
7.2.1	Synthese der Verbindungen (<i>trans</i>)- 136a und (<i>trans</i>)- 136b	258
7.2.1.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 136a).....	258
7.2.1.2	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon ((<i>trans</i>)- 136b)	260
7.2.2	Synthese der Verbindungen (<i>trans</i>)- 136c , (<i>trans</i>)- 136d und 186	261
7.2.2.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-2-methyl-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 136c).....	261
7.2.2.2	3-[2-(4-Methoxy-2-methyl-phenyl)-ethyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon (184c).....	262
7.2.2.3	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-2-methyl-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon ((<i>trans</i>)- 136d)	263
7.2.2.4	3-[2-(4-Methoxy-2-methyl-phenyl)-ethyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon (184d)	264
7.2.2.5	(<i>trans</i>)-4-Methoxy-1-[2-(3-methoxy-phenyl)-vinyl]-2-methyl-benzol (186).....	265
7.2.2.6	4-Methoxy-1-[1-(3-methoxy-phenyl)-vinyl]-2-methyl-benzol (187).....	266
7.2.3	Synthese der Verbindungen (<i>trans</i>)- 136e und (<i>trans</i>)- 136f	267
7.2.3.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-naphthalin-1-yl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 136e)	267
7.2.3.2	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-naphthalin-1-yl)-vinyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon ((<i>trans</i>)- 136f)	268
7.2.4	Synthese der Verbindung (<i>trans</i>)- 136g.....	269
7.2.4.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Methoxy-2,6-dimethyl-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 136g)	269
7.2.5	Synthese der Verbindung (<i>E</i>)- 136h	270
7.2.5.1	(<i>E</i>)-3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-propenyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>E</i>)- 136h) ...	270
7.2.5.2	(<i>Z</i>)-3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-propenyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>Z</i>)- 136h) ...	273
7.2.5.3	3-[2-(4-Methoxy-phenyl)-allyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon (183a)	274
7.2.6	Synthese der Verbindung (<i>E</i>)- 136i	275

7.2.6.1	(<i>E</i>)-2-Methyl-3-[2-(4-triisopropylsilyloxy-phenyl)-propenyl]-cyclopent-2-enon ((<i>E</i>)- 136i)	275
7.2.6.2	2-Methyl-3-[2-(4-triisopropylsilyloxy-phenyl)-allyl]-cyclopent-2-enon (183b)	276
7.3	Synthese der ungeschützten Zielverbindungen.....	277
7.3.1	Synthese der Verbindung (<i>trans</i>)- 123a.....	277
7.3.1.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Hydroxy-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 123a).....	277
7.3.2	Synthese der Verbindungen (<i>trans</i>)- 123c , (<i>trans</i>)- 123d und 192	278
7.3.2.1	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>trans</i>)- 123c)	278
7.3.2.2	(<i>trans</i>)-3-[2-(4-Hydroxy-2-methyl-phenyl)-vinyl]-2-methyl-cyclohex-2-enon ((<i>trans</i>)- 123d).....	279
7.3.2.3	(<i>trans</i>)-4-[2-(3-Hydroxy-phenyl)-vinyl]-3-methyl-phenol (192)	280
7.3.3	Synthese der Verbindung (<i>E</i>)- 123h	281
7.3.3.1	(<i>E</i>)-3-[2-(4-Hydroxy-phenyl)-propenyl]-2-methyl-cyclopent-2-enon ((<i>E</i>)- 123h)... ..	281
8.	Versuche zur weiteren Derivatisierung der Estradiol-Analoga vom Alken-Typ 123	283
8.1	Versuche zur Synthese der Verbindungen (<i>E</i>)- 126h und (<i>E</i>)- 194	283
8.1.1	(<i>E</i>)-3-[2-(4-Hydroxy-phenyl)-propenyl]-2-methyl-cyclopent-2-enol ((<i>E</i>)- 126h)	283
8.1.2	(<i>E</i>)-2-Methyl-3-[2-(4-triisopropylsilyloxy-phenyl)-propenyl]-cyclopent-2-enol ((<i>E</i>)- 194)	284
9.	Synthese weiterer Estradiol-Analoga	285
9.1	Synthese von Verbindungen vom Hydrazin-Typ 196	285
9.1.1	Synthese der Verbindungen 196a–c	285
9.1.1.1	Benzoesäure- <i>N'</i> -benzoyl- <i>N</i> - <i>tert</i> -butyl-hydrazid (196a)	285
9.1.1.2	4-Methoxy-benzoesäure- <i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N'</i> -(4-methoxy-benzoyl)-hydrazid (196b)... ..	286
9.1.1.3	4-Chlor-benzoesäure- <i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N'</i> -(4-chlor-benzoyl)-hydrazid (196c)	287

VII. Biologische Testsysteme.....	289
1. Funktionelle Prüfung der neuen Liganden für den Maxi-K ⁺ -Kanal	289
2. Testung der neuen Liganden in der Entwicklung chemisch induzierbarer Promotoren.....	293
VIII. Anhang	295
1. Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Akronyme	295
2. Literaturverzeichnis	297
3. Danksagung	307
4. Lebenslauf.....	311