INHALTSVERZEICHNIS

ALLGEMEINER TEIL **5**

1. Einleitung **5**

2. Theoretische Grundlagen **8**

2.1. Theorie der *Diels-Alder*-Reaktion 8

2.2. Biosynthese der Polyketide 28

3. Aufgabenstellung und Planung der Arbeit **40**

4. Aufbau der Seitenkette an einem Testsystem **44**

4.1. Aufbau der (*Z*)-Seitenkette an einem Testsystem 44

4.2. Aufbau der (*E*)-Seitenkette an einem Testsystem 46

4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von *rac*-**62**, *rac*-**65**, *rac*-**61** 49

5. Modellversuche zum Aufbau der Funktionalitäten des C-Ringes **52**

5.1. Alkylierungsversuche des Epoxides **71** 53

6. Synthese der Dienophile **56**

7. Synthese der Diene **58**

7.1. Synthese des Butadiens **84** 58

7.2. Synthese des Butadiens **88** 61

7.3. retro-[1,3]-*Brook* Umlagerung 62

7.4. Diskussion der spektroskopischen Daten von **84** und **89** 64

8. Untersuchungen zur Regioselektivität der *Diels-Alder*-Reaktion **66**

8.1. Untersuchungen der Regioselektivität 67

8.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von **96** 69

9. Darstellung des Grundgerüsts und Epoxidierung **76**

9.1. Synthese des Grundgerüsts 76

9.2. Versuche zur Einführung einer Doppelbindung zwischen B- und C-Ring 77

9.3. Modifizierte Synthese zur Epoxideinführung 79

9.4. Diskussion der spektroskopischen Daten von *rac*-**106**, *rac*-**107**, *rac*-**109** 83

10. Einführung der tertiären Hydroxy-Gruppe und der Seitenkette in das Grundgerüst **88**

10.1. Schützung des B-Ringes 88

10.2. Einführung der Seitenkette 91
10.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von *rac*-**116**, *rac*-**122**, *rac*-**124** 95

11. Zusammenfassung 99

EXPERIMENTELLER TEIL 110

12. Allgemeine Methoden 110
12.1. Verwendete Geräte 110
12.2. Chromatographische Methoden 112

13. Aufbau der (*Z*)-Seitenkette an einem Testsystem 113
13.1. (1'*RS*)-3-(1-Hydroxybut-2-inyl)-furan (**57**) 113
13.2. (1'*RS*)-3-(1-Hydroxybutyl)-furan (**59**) 114
13.3. (1'*RS*)-3-(1-Hydroxybut-2(*Z*)-enyl)-furan (**58**) 115
13.4. (1'*RS*,2'*RS*,3'*RS*)-3-(2,3-Epoxy-1-hydroxybutyl)-furan (**60**) 116
13.5. (2'*RS*,3'*RS*)-3-(2,3-Epoxy-1-oxo-butyl)-furan (**61**) 117

14. Aufbau der (*E*)-Seitenkette an einem Testsystem 118
14.1. (1'*RS*,)-3-(1-Hydroxybut-2(*E*)-en)-furan (**62**) 118
14.2. (1'*RS*,2'*RS*,3'*SR*)/(1'*RS*,2'*SR*,3'*RS*)-3-(2,3-Epoxy-1-hydroxybutan)-furan (**64**) 119
14.3. (2'*RS*,3'*SR*)-3-(2,3-Epoxy-1-oxo-butyl)-furan (**65**) 121

15. Modellversuche zum Aufbau der Funktionalitäten des C-Ringes 122
15.1. 1-Hydroxy-9,10-anthrachinon (**69**), 1-Acetoxy-8-hydroxy-9,10-anthrachinon (**70**) 122
15.2. (1*R*,2*R*,3*R*,4a*R*,9a*R*)-1-Acetoxy-2,3-epoxy-8-hydroxy-1,2,3,4,4a,9a-hexahydro-9,10-anthrachinon (**71**) 123
15.3. (1*R*,2*S*,3*R*)-2,8-dihydroxy-1,2-O-isopropyliden-1,2,3,4-tetrahydro-9,10-anthrachinon (**72**) 124
15.4. (1*R*,2*R*,3*R*,4a*R*,9*R*,9a*R*)-1-Acetoxy-2,3-epoxy-8,9-dihydroxy-9-(prop-1-inyl)-1,2,3,4,4a,9,9a-heptahydro-9,10-anthrachinon (**73**) 125

16. Synthese der Dienophile 127
16.1. 5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon) (**75**) 127
16.2. 5-Methoxy-1,4-naphthochinon (Methyl-Juglon) (**66**) 128
16.3. 3-Brom-5-hydroxy-1,4-naphthochinon (**77**) 129
16.4. 3-Brom-5-methoxy-1,4-naphthochinon (**76**) 130

17. Synthese der Diene 131
17.1. 2-Methoxy-essigsäurechlorid (**80**) 131
17.2. 3-Ethoxy-2-methoxy-cyclobutanon (**81**) 131

17.3. 4-Ethoxy-1-methoxy-2-trimethylsilanyloxy-1(*Z*),3(*E*)-butadien (**84**) 132
17.4. 3-Ethoxy-2-methoxy-4-methyl-cyclobutanon (**87**) 133
17.5. 4-Ethoxy-1-methoxy-3-methyl-2-trimethylsilanyloxy-1(*Z*),3(*E*)-butadien (**88**) 134
17.6. 4-Ethoxy-1-methoxy-1-trimethylsilyl-but-3(*E*)-en-2-on (**89**) 136
17.7. 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-4-ethoxy-1-methoxy-but-3(*E*)-en-2-on (**91**) 137
17.8. 4-Ethoxy-1-methoxy-3-methyl-1-trimethylsilyl-but-3(*E*)-en-2-on (**90**) 138
17.9. 1-(*tert*-Butyldimethylsilyl)-4-ethoxy-1-methoxy-3-methyl-but-3(*E*)-en-2-on (**92**) 139

18. Untersuchungen zur Regioselektivität der *Diels-Alder*-Reaktion 140

18.1. (1*SR*,4*SR*,4a*RS*,9a*SR*)-4-Ethoxy-5-hydroxy-1-methoxy-2-oxo-3,4,4a,9a-tetrahydro-1*H*-9,10-anthrachinon (**93**) 140
18.2. (1*SR*,4*SR*,4a*RS*,9a*SR*)-4-Ethoxy-5-hydroxy-1-methoxy-3-methyl-2-oxo-3,4,4a,9a-tetrahydro-1*H*-9,10-anthrachinon (**94**) 141
18.3. (1*RS*,4*RS*,4a*RS*,9a*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-3-oxo-1,2,4a,9a-tetrahydro-4*H*-9,10-anthrachinon (**95**) 142
18.4. (1*RS*,4*RS*,4a*RS*,9a*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-1,2,4a,9a-tetrahydro-4*H*-9,10-anthrachinon (**96**) 143

19. Darstellung des Grundgerüsts und Epoxidierung 146

19.1. 4,5-Dimethoxy-3-hydroxy-2-methyl-9,10-anthrachinon (**103**) 146
19.2. (1*RS*,4*RS*,4a*RS*,9a*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-3-trimethylsilyloxy-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-anthrachinon (**101**) 147
19.3. (1*RS*,4*RS*,4a*RS*,9a*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,4,4a,9a-tetrahydro-9,10-anthrachinon (**102**) 148
19.4. (1*RS*,4*RS*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,4-dihydro-9,10-anthrachinon (**106**) 149
19.5. (1*SR*,2*RS*,3*SR*,4*RS*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-2,3-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-9,10-anthrachinon (**107**) 150
19.6. (2*RS*,3*SR*)-2,3-Epoxy-5-methoxy-1,4-naphthochinon (**108**) 151
19.7. (4*RS*,4a*SR*,9a*RS*)-4a,9a,-Epoxy-1-ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-4*H*-9,10-anthrachinon (**109**) 152
19.8. (2*RS*,4*RS*,4a*SR*)-1-Ethoxy-4a-Hydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-2,4a-dihydro-4*H*-9,10-anthrachinon (**110**) 153
19.9. (4*RS*,4a*SR*,9a*RS*)-1-Ethoxy-4a-hydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-9a-trimethylsilyloxy-4a,9a-dihydro-4*H*-9,10-anthrachinon (**111**) 154

20. Einführung der tertiären Hydroxy-Gruppe und der Seitenkette in das Grundgerüst 156

20.1. 5-Methoxy-naphtalen-1,4-diol (**112**) 156

20.2. 4-Hydroxy-5-methoxy-4-(prop-1-inyl)-4*H*-1,4-naphthalen-1-on (**113**) 157
20.3. (+)-4-Hydroxy-5-methoxy-3,4-di-(prop-1-inyl)-3,4-dihydro-2*H*-naphthalen-1-on (**114**) 158
20.4. (1*SR*,4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-inyl)-3-trimethylsilyloxy-1,4,4a,9,9a,10-hexahydro-anthracen-9,10-diol (**115**) 159
20.5. (1*SR*,4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-1-Ethoxy-9,10-dihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-inyl)-1,2,4a,9,9a,10-hexahydro-4*H*-anthracen-3-on (**116**) 160
20.6. (4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-9,10-Dihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-inyl)-4a,9,9a,10-tetrahydro-4*H*-anthracen-3-on (**121**) 161
20.7. (1*RS*,3*S*R,4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-inyl)-3-vinyl-1,2,3,4,4a,9,9a,10-octahydro-anthracene-2,9,10-triol (**122**) 163
20.8. (1*RS*,3*S*R,4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-1-Ethoxy-3,9,10-trihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-inyl)-1,2,3,4,4a,9,9a,10-octahydro-anthracen-3-carbaldehyd (**123a**) 165
20.9. (1*RS*,3*S*R,4*RS*,4a*RS*,9*RS*,9a*SR*,10*SR*)-1-Ethoxy-3-(1-hydroxybut-2-inyl)-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-1,2,3,4,4a,9,9a,10-octahydro-anthracen-2,9,10 (**124**) 167
20.10. Entschützung von 4-Hydroxy-5-methoxy-4-(prop-1-inyl)-4*H*-1,4-naphthalen-1-on (**66**) 169

21. Anhang 170

21.1. Röntgenstrukturdaten von **71**. 170
21.2. Röntgenstrukturdaten von **96**. 175
21.3. Röntgenstrukturdaten von **114**. 180

22. Abkürzungen 185

Literaturverzeichnis 187