



Carlos Enrique Güntner (Autor)

## **Untersuchungen zur Totalsynthese von Mensacarcin**

Carlos Güntner

---

**Untersuchungen zur  
Totalsynthese von Mensacarcin**

---



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2973>

Copyright:

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

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

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>ALLGEMEINER TEIL</b>	<b>5</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>8</b>
2.1. Theorie der <i>Diels-Alder</i> -Reaktion	8
2.2. Biosynthese der Polyketide	28
<b>3. Aufgabenstellung und Planung der Arbeit</b>	<b>40</b>
<b>4. Aufbau der Seitenkette an einem Testsystem</b>	<b>44</b>
4.1. Aufbau der ( <i>Z</i> )-Seitenkette an einem Testsystem	44
4.2. Aufbau der ( <i>E</i> )-Seitenkette an einem Testsystem	46
4.3. Diskussion der spektroskopischen Daten von <i>rac-62</i> , <i>rac-65</i> , <i>rac-61</i>	49
<b>5. Modellversuche zum Aufbau der Funktionalitäten des C-Ringes</b>	<b>52</b>
5.1. Alkylierungsversuche des Epoxides <b>71</b>	53
<b>6. Synthese der Dienophile</b>	<b>56</b>
<b>7. Synthese der Diene</b>	<b>58</b>
7.1. Synthese des Butadiens <b>84</b>	58
7.2. Synthese des Butadiens <b>88</b>	61
7.3. retro-[1,3]- <i>Brook</i> Umlagerung	62
7.4. Diskussion der spektroskopischen Daten von <b>84</b> und <b>89</b>	64
<b>8. Untersuchungen zur Regioselektivität der <i>Diels-Alder</i>-Reaktion</b>	<b>66</b>
8.1. Untersuchungen der Regioselektivität	67
8.2. Diskussion der spektroskopischen Daten von <b>96</b>	69
<b>9. Darstellung des Grundgerüsts und Epoxidierung</b>	<b>76</b>
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 <i>rac-106</i> , <i>rac-107</i> , <i>rac-109</i>	83
<b>10. Einführung der tertiären Hydroxy-Gruppe und der Seitenkette in das Grundgerüst</b>	<b>88</b>
10.1. Schützung des B-Ringes	88

10.2.	Einführung der Seitenkette	91
10.3.	Diskussion der spektroskopischen Daten von <i>rac</i> -116, <i>rac</i> -122, <i>rac</i> -124	95
<b>11.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>99</b>
<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>		<b>110</b>
<b>12.</b>	<b>Allgemeine Methoden</b>	<b>110</b>
12.1.	Verwendete Geräte	110
12.2.	Chromatographische Methoden	112
<b>13.</b>	<b>Aufbau der (<i>Z</i>)-Seitenkette an einem Testsystem</b>	<b>113</b>
13.1.	(1' <i>RS</i> )-3-(1-Hydroxybut-2-ynyl)-furan ( <b>57</b> )	113
13.2.	(1' <i>RS</i> )-3-(1-Hydroxybutyl)-furan ( <b>59</b> )	114
13.3.	(1' <i>RS</i> )-3-(1-Hydroxybut-2( <i>Z</i> )-enyl)-furan ( <b>58</b> )	115
13.4.	(1' <i>RS</i> ,2' <i>RS</i> ,3' <i>RS</i> )-3-(2,3-Epoxy-1-hydroxybutyl)-furan ( <b>60</b> )	116
13.5.	(2' <i>RS</i> ,3' <i>RS</i> )-3-(2,3-Epoxy-1-oxo-butyl)-furan ( <b>61</b> )	117
<b>14.</b>	<b>Aufbau der (<i>E</i>)-Seitenkette an einem Testsystem</b>	<b>118</b>
14.1.	(1' <i>RS</i> )-3-(1-Hydroxybut-2( <i>E</i> )-en)-furan ( <b>62</b> )	118
14.2.	(1' <i>RS</i> ,2' <i>RS</i> ,3' <i>SR</i> )/(1' <i>RS</i> ,2' <i>SR</i> ,3' <i>RS</i> )-3-(2,3-Epoxy-1-hydroxybutan)-furan ( <b>64</b> )	119
14.3.	(2' <i>RS</i> ,3' <i>SR</i> )-3-(2,3-Epoxy-1-oxo-butyl)-furan ( <b>65</b> )	121
<b>15.</b>	<b>Modellversuche zum Aufbau der Funktionalitäten des C-Ringes</b>	<b>122</b>
15.1.	1-Hydroxy-9,10-anthrachinon ( <b>69</b> ), 1-Acetoxy-8-hydroxy-9,10-anthrachinon ( <b>70</b> )	122
15.2.	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,9 <i>aR</i> )-1-Acetoxy-2,3-epoxy-8-hydroxy-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -hexahydro-9,10-anthrachinon ( <b>71</b> )	123
15.3.	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,3 <i>R</i> )-2,8-dihydroxy-1,2-O-isopropyliden-1,2,3,4-tetrahydro-9,10-anthrachinon ( <b>72</b> )	124
15.4.	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,3 <i>R</i> ,4 <i>aR</i> ,9 <i>R</i> ,9 <i>aR</i> )-1-Acetoxy-2,3-epoxy-8,9-dihydroxy-9-(prop-1-ynyl)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -heptahydro-9,10-anthrachinon ( <b>73</b> )	125
<b>16.</b>	<b>Synthese der Dienophile</b>	<b>127</b>
16.1.	5-Hydroxy-1,4-naphthochinon (Juglon) ( <b>75</b> )	127
16.2.	5-Methoxy-1,4-naphthochinon (Methyl-Juglon) ( <b>66</b> )	128
16.3.	3-Brom-5-hydroxy-1,4-naphthochinon ( <b>77</b> )	129
16.4.	3-Brom-5-methoxy-1,4-naphthochinon ( <b>76</b> )	130
<b>17.</b>	<b>Synthese der Diene</b>	<b>131</b>
17.1.	2-Methoxy-essigsäurechlorid ( <b>80</b> )	131
17.2.	3-Ethoxy-2-methoxy-cyclobutanon ( <b>81</b> )	131

17.3.	4-Ethoxy-1-methoxy-2-trimethylsilyloxy-1( <i>Z</i> ),3( <i>E</i> )-butadien (84)	132
17.4.	3-Ethoxy-2-methoxy-4-methyl-cyclobutanon (87)	133
17.5.	4-Ethoxy-1-methoxy-3-methyl-2-trimethylsilyloxy-1( <i>Z</i> ),3( <i>E</i> )-butadien (88)	134
17.6.	4-Ethoxy-1-methoxy-1-trimethylsilyl-but-3( <i>E</i> )-en-2-on (89)	136
17.7.	1-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)-4-ethoxy-1-methoxy-but-3( <i>E</i> )-en-2-on (91)	137
17.8.	4-Ethoxy-1-methoxy-3-methyl-1-trimethylsilyl-but-3( <i>E</i> )-en-2-on (90)	138
17.9.	1-( <i>tert</i> -Butyldimethylsilyl)-4-ethoxy-1-methoxy-3-methyl-but-3( <i>E</i> )-en-2-on (92)	139
<b>18.</b>	<b>Untersuchungen zur Regioselektivität der <i>Diels-Alder</i>-Reaktion</b>	<b>140</b>
18.1.	(1 <i>SR</i> ,4 <i>SR</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-4-Ethoxy-5-hydroxy-1-methoxy-2-oxo-3,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-1 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (93)	140
18.2.	(1 <i>SR</i> ,4 <i>SR</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-4-Ethoxy-5-hydroxy-1-methoxy-3-methyl-2-oxo-3,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-1 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (94)	141
18.3.	(1 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-3-oxo-1,2,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-4 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (95)	142
18.4.	(1 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-1,2,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-4 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (96)	143
<b>19.</b>	<b>Darstellung des Grundgerüsts und Epoxidierung</b>	<b>146</b>
19.1.	4,5-Dimethoxy-3-hydroxy-2-methyl-9,10-anthrachinon (103)	146
19.2.	(1 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-3-trimethylsilyloxy-1,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-9,10-anthrachinon (101)	147
19.3.	(1 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>aSR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,4,4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -tetrahydro-9,10-anthrachinon (102)	148
19.4.	(1 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-trimethylsilyloxy-1,4-dihydro-9,10-anthrachinon (106)	149
19.5.	(1 <i>SR</i> ,2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-2,3-epoxy-1,2,3,4-tetrahydro-9,10-anthrachinon (107)	150
19.6.	(2 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i> )-2,3-Epoxy-5-methoxy-1,4-naphthochinon (108)	151
19.7.	(4 <i>RS</i> ,4 <i>aSR</i> ,9 <i>aRS</i> )-4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -Epoxy-1-ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-4 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (109)	152
19.8.	(2 <i>RS</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aSR</i> )-1-Ethoxy-4 <i>a</i> -Hydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-2,4 <i>a</i> -dihydro-4 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (110)	153
19.9.	(4 <i>RS</i> ,4 <i>aSR</i> ,9 <i>aRS</i> )-1-Ethoxy-4 <i>a</i> -hydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-3-oxo-9 <i>a</i> -trimethylsilyloxy-4 <i>a</i> ,9 <i>a</i> -dihydro-4 <i>H</i> -9,10-anthrachinon (111)	154
<b>20.</b>	<b>Einführung der tertiären Hydroxy-Gruppe und der Seitenkette in das Grundgerüst</b>	<b>156</b>
20.1.	5-Methoxy-naphtalen-1,4-diol (112)	156

20.2.	4-Hydroxy-5-methoxy-4-(prop-1-ynyl)-4 <i>H</i> -1,4-naphthalen-1-on ( <b>113</b> )	157
20.3.	(+)-4-Hydroxy-5-methoxy-3,4-di-(prop-1-ynyl)-3,4-dihydro-2 <i>H</i> -naphthalen-1-on ( <b>114</b> )	158
20.4.	(1 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-3-trimethylsilyloxy-1,4,4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-hexahydro-anthracen-9,10-diol ( <b>115</b> )	159
20.5.	(1 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-1-Ethoxy-9,10-dihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-1,2,4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-hexahydro-4 <i>H</i> -anthracen-3-on ( <b>116</b> )	160
20.6.	(4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-9,10-Dihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-tetrahydro-4 <i>H</i> -anthracen-3-on ( <b>121</b> )	161
20.7.	(1 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-1-Ethoxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-3-vinyl-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-octahydro-anthracene-2,9,10-triol ( <b>122</b> )	163
20.8.	(1 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-1-Ethoxy-3,9,10-trihydroxy-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-octahydro-anthracen-3-carbaldehyd ( <b>123a</b> )	165
20.9.	(1 <i>RS</i> ,3 <i>SR</i> ,4 <i>RS</i> ,4 <i>aRS</i> ,9 <i>RS</i> ,9 <i>aSR</i> ,10 <i>SR</i> )-1-Ethoxy-3-(1-hydroxybut-2-ynyl)-4,5-dimethoxy-2-methyl-9,10-di-(prop-1-ynyl)-1,2,3,4,4 <i>a</i> ,9,9 <i>a</i> ,10-octahydro-anthracen-2,9,10 ( <b>124</b> )	167
20.10.	Entschützung von 4-Hydroxy-5-methoxy-4-(prop-1-ynyl)-4 <i>H</i> -1,4-naphthalen-1-on ( <b>66</b> )	169
<b>21.</b>	<b>Anhang</b>	<b>170</b>
21.1.	Röntgenstrukturdaten von <b>71</b> .	170
21.2.	Röntgenstrukturdaten von <b>96</b> .	175
21.3.	Röntgenstrukturdaten von <b>114</b> .	180
<b>22.</b>	<b>Abkürzungen</b>	<b>185</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>187</b>