

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Die natürlichen Endiin-Cytostatika	2
1.1.1 Neokarzinostatin	4
1.1.2 Calicheamicine	5
1.1.3 Esperamicine	6
1.1.4 Dynemicine	6
1.1.5 Kedarcidin	8
1.1.6 C-1027 Chromophor	9
2 Aufgabenstellung	10
2.1 Synthese von Chinon-Endiinen als einfache Dynemicin-Analoga	10
2.2 Diels-Alder-Reaktion zur Synthese höher funktionalisierter Arylcyclohexene	12
3 Theoretischer Teil	14
3.1 Zur Reaktivität von Dynemicin-Analoga	14
3.2 Retrosynthetische Analyse der Zielverbindung 6.1	16
3.3 Untersuchungen zur Synthese eines Dynemicin-Analogons mit einem 2,5-Dimethoxyphenylrest	17
3.3.1 Die Darstellung der Kupplungspartner	17
3.3.2 Die Kreuzkupplungsreaktion zum Arylcyclohexenon 10	20
3.3.3 Der Aufbau des Endiinsystems	22
3.3.4 Untersuchungen zur allylischen Epoxidierung und zur Makrocyclisierung	24
3.4 Untersuchungen zur Synthese eines Dynemicin-Analogons mit einem 3-tert-(Butyldimethylsilyloxy)phenylrest	30
3.4.1 Die Synthese des Arylcyclohexenons 37	31
3.4.2 Der Aufbau des Endiinsystems	32
3.4.3 Ein effektiverer Syntheseweg zum Arylcyclohexenon 54	36
3.4.4 Der Aufbau des Endiinsystems	38
3.4.5 Die Stereoselektive Epoxidierung und Cyclisierung zum makrocyclischen Endiin	39
3.4.6 Die Oxidation des makrocyclischen Endiins zum Dynemicin-Analogon	43

3.4.7 Untersuchungen zum Aufbau des Heterocyclus	44
3.4.8 Untersuchungen zur biologischen Aktivität	46
3.5 Untersuchungen zur Synthese höher funktionalisierter Arylcyclohexene über eine intramolekulare Cycloaddition	47
3.5.1 Retrosynthetische Analyse der Zielverbindung 53.1	47
3.5.2 Die Synthese der C ₄ -Bausteine	49
3.5.3 Die Synthese des Diins 101	53
3.5.4 Untersuchungen zur Verknüpfung der C ₄ -Bausteine mit dem Diin 101	55
3.6 Untersuchungen zur Synthese höher funktionalisierter Arylcyclohexene über eine intermolekulare Cycloaddition	58
3.6.1 Retrosynthetische Analyse der Zielverbindung 71.1	58
3.6.2 Die Synthese des Arylcyclohexens 118	58
4 Experimenteller Teil	62
4.1 Allgemeine Angaben	62
4.2 Beschreibung der Versuche	63
5 Zusammenfassung und Ausblick	111
5.1 Die Synthese von Dynemicin-analogen Verbindungen	111
5.2 Die Synthese von höher funktionalisierten Arylcyclohexenen	115
6 Literaturverzeichnis	117

Anhang