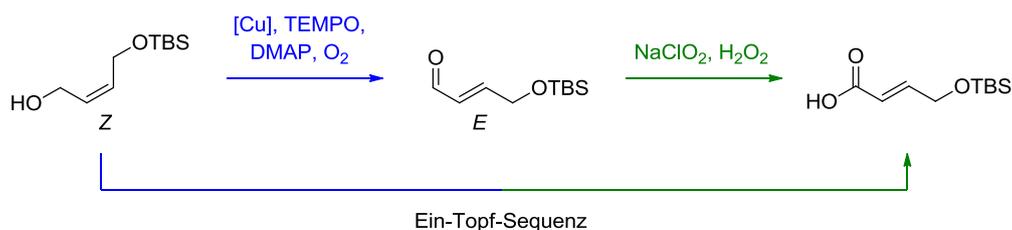


Kurzfassung

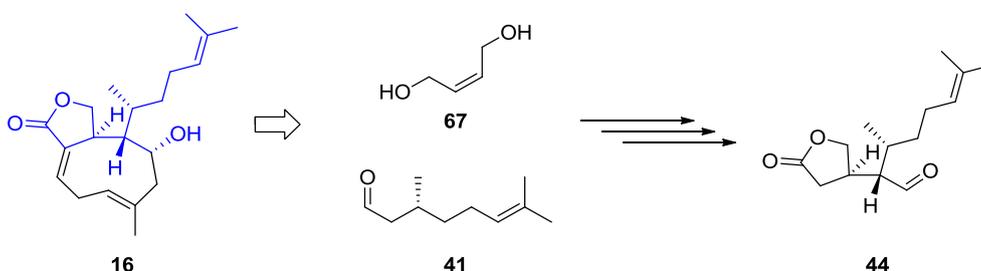
Xenican-Diterpene stellen eine Klasse mariner Naturstoffe dar, deren Vertreter diverse biologische Aktivitäten aufweisen. Trotz vielversprechender cytotoxischer und antibakterieller Eigenschaften sind bisher nur wenige synthetische Zugänge zu Xenican-Diterpenen beschrieben. Einer der Vertreter dieser Naturstoffklasse ist das 4-Hydroxydictyolacton (**16**), welches 1991 von Guella und Pietra erstmals aus der braunen Seealge *Dictyota ciliolata* isoliert und 2009 von Williams *et al.* totalsynthetisch hergestellt werden konnte.

Diese Arbeit beschreibt einen Ansatz, das nördliche Fragment des 4-Hydroxydictyolactons (**16**) in wenigen Stufen, diastereoselektiv und unter Verwendung nachwachsender Rohstoffe und nachhaltiger Synthesemethoden aufzubauen. Dabei konnte eine Kupfer-katalysierte aerobe Oxidation optimiert und in sequentiellen Ein-Topf-Oxidation/Organokatalyse-Reaktionen getestet werden. Eine Ein-Topf-Sequenz aus Oxidation und *Z/E*-Isomerisierung, die von (*Z*)-Allylalkoholen zu (*E*)- α,β -ungesättigten Aldehyden führt, konnte etabliert werden. Dieses System vereint die gewünschte Oxidations- und Isomerisierungsaktivität toxischer Reagenzien wie Pyridiniumchlorochromat (PCC), während es deren toxische und umweltbelastende Eigenschaften meidet und diese Reagenzien somit vollständig ersetzen kann.



Die Kombination von Alkohol-Oxidation, *Z/E*-Isomerisierung und Aldehyd-Oxidation zu einer Ein-Topf-Sequenz machte es möglich, von (*Z*)-Allylalkoholen direkt zu (*E*)- α,β -ungesättigten Carbonsäuren zu gelangen. Eine Reinigung der Carbonsäuren war in den meisten Fällen unnötig.

Der Schlüsselschritt zum diastereoselektiven Aufbau der Chiralitätszentren in **16** war eine weiterentwickelte Mukaiyama-Michael-Addition. Mit Hilfe einer Titan-vermittelten Enamin-Michael-Addition konnte der Aldehyd **44** in guter Ausbeute und hoher Diastereoselektivität erhalten werden.



Ausgehend von (*R*)-Citronellal (**41**) als nachwachsendem Rohstoff und (*Z*)-2-Buten-1,4-diol (**67**) war es so möglich, das nördliche Fragment des 4-Hydroxydictyolactons zu erhalten und den Grundstein für eine zukünftige nachhaltigere Totalsynthese dieses Xenican-Diterpens zu legen.