

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Reaktionen von 1,3-Dithianverbindungen untersucht. Aufbauend auf einer in der Masterarbeit entwickelten Methode zur sauren Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden zu den entsprechenden Carbonylverbindungen wurden komplexere und praxisnähere Substrate, die α -Hydroxy-1,3-Dithiane, den Spaltungsbedingungen unterworfen. Neben den Untersuchungen zur Rückgewinnung der Carbonylfunktion wurden auch die Umlagerungsreaktionen von α -Hydroxy-1,3-dithianen unter den entwickelten sauren Spaltungsbedingungen untersucht und die Möglichkeit einer Ein-Kohlenstoff-Homologisierung von Aldehyden zu Carbonsäuren über die Zwischenstufe der Keten-S,S-acetalsulfoxide erforscht. Ein kleinerer Teil der Arbeit beschäftigte sich des Weiteren mit der Isolierung und Strukturaufklärung von Naturstoffen aus Pflanzen und endophytischen Pilzen.

Die Umlagerungsreaktion resultierten bisweilen in überraschenden Ergebnissen. Sekundäre aromatische oder aliphatische Alkohole lieferten die α -Thioketone **30** - **32**, während verwandte tertiäre Alkohole Eliminierungen zu Ketendithioacetalen **4** und **7** eingingen oder auch offenkettige Vinylsulfide **34** und **35** bildeten. Allylische α -Hydroxy-dithiane bildeten in einer Homologisierungsreaktion die Thioester **8** und **9** und zwei tertiäre Alkohole durchliefen eine Deoxygenierung zu den Dithianen **39** und **40**.

Mit der in der Masterarbeit erarbeiteten Spaltungsmethode ist es gelungen α -Hydroxy-1,3-dithian-1-oxide, die eine tertiäre Alkoholfunktion besitzen, in meist guten Ausbeuten in die jeweiligen α -Hydroxyaldehyde zu überführen (**65**, **66** und **68**). Bei zwei weiteren tertiären Alkoholen kann von der vorläufigen Bildung der Aldehyde ausgegangen werden, die allerdings anschließend typische Folgereaktionen zum Hydroxy-Aceton-Derivat **63** und dem Aldehyd-Hydrat **67** eingingen. In beiden Fällen wurde das erhaltene Produkt aber in guten Ausbeuten gebildet. Die Methode versagt bei der Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden mit sekundären Alkoholen in α -Position, hier wurden überraschenderweise die Umlagerungsprodukte **30** - **32** erhalten, was auf eine zunächst abgelaufene Deoxygenierung des Sulfoxids zurückgeführt wurde.

Aldehyde und Ketone konnten durch Reaktion mit 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian-1-oxid, über die Zwischenstufe der Ketenacetalsulfoxide, in die homologen Carbonsäuren überführt werden. Eine modifizierte Peterson-Olefinierung diente zur Synthese der Ketendithioacetalsulfoxide, die dann in guten bis sehr guten Ausbeuten in saurem Acetonitril zu den gewünschten Carbonsäuren gespalten werden konnten (**52** - **61**). Bei der Überführung in die Carbonsäuren konnte auf Grund der ausreichenden Reinheit der Produkte generell auf einen zusätzlichen Reinigungsschritt (Säulenchromatographie o. ä.) verzichtet werden.

Die Untersuchungen der Pflanze *Zanthoxylum rhetsa* und des Pilzes 8908 (*Aureobasidium* sp.) ergaben, neben den bekannten biologisch aktiven Substanzen 6-Acetyldihydrochelerythrin, 1-Methoxy-7,8-dehydrorutaecarpin, Arnottianamid, Skimmianin, Indol-3-carbonsäure, *p*-Hydroxybenzoesäure und *p*-Hydroxymandelsäure, auch die bisher unbekannte Substanz 5,12-Dihydro-12-oxoindolo[2,1-b]quinazolin-6-carbonsäure.