

KURZZUSAMMENFASSUNG

Isoliert aus der Weichkoralle *Pseudopterogorgia elisabethae*, weisen die Pseudopterosine ein weites Spektrum an biologischer Aktivität auf. Unter anderem zeigen sie eine stärkere schmerzlindernde und entzündungshemmende Wirkung als das zugelassene Analgetikum Indometacin. Obwohl diese marinen Diterpenoide schon im Jahre 1986 isoliert wurden und Ziel zahlreicher Totalsynthesen waren, ist eine kurze und effiziente Synthese aufgrund der limitierten natürlichen Verfügbarkeit von großer Bedeutung. Die vorliegende Arbeit beschreibt einen besonders kurzen und diversitätsorientierten Zugang zu den Pseudopterosinen, wobei katalytische Transformationen für nahezu alle C-C-Knüpfungsreaktionen verwendet wurden. Der chirogene Schritt dieser Synthese ist eine neu entwickelte und operationell einfache Cobalt-katalysierte Hydrovinylierung unter Verwendung chiraler Phosphin-Phosphit-Liganden. Diese Methodik wurde auch auf die Heterodimerisierung von Styrol mit Ethen angewandt und zeigt die bisher beste Enantioselektivität für die Cobalt-katalysierte Hydrovinylierung. Die erarbeitete Synthese ermöglicht einen hoch diastereoselektiven und effizienten Zugang zu dem Pseudopterosin A-F Aglykon in nur 12 Stufen und einer Ausbeute von 31%.

ABSTRACT

Isolated from the Caribbean Sea whip *Pseudopterogorgia elisabethae* the pseudopterosins possess a wide variety of biological activities, for example an analgesic and anti-inflammatory activity which even exceeds the potencies of existing drugs such as indometacin. Although these marine diterpenoids have already been isolated in 1986 and many different total synthetic approaches have been reported, a short and efficient synthesis remains a challenge due to their limited natural availability. The thesis presented describes a particularly short and diversity-oriented route towards the pseudopterosins exploiting catalytic transformations in almost all of the C-C-bond-forming reactions. For instance, the chirogenic step of the synthesis is a newly developed and operationally convenient cobalt-catalyzed hydrovinylation using chiral phosphine-phosphite-ligands. This methodology was also applied for the heterodimerization of styrene with ethene and proved to give the best reported enantiomeric excess for the cobalt-catalyzed hydrovinylation. The established synthesis provides a highly diastereoselective and efficient access to the pseudopterosin A-F aglycon in only 12 steps with 31% yield.
