

Die Entwicklung neuer Metathesereaktionen und deren Anwendung in der Naturstoffsynthese

Vorgelegt von
Diplom-Chem.
Roland Stragies
aus Berlin

Vom Fachbereich 5 – Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation
Promotionsausschuß:

Berichter: Prof. Dr. S. Blechert
Prof. Dr. D. Schumann

Tag der mündlichen Prüfung: 19. 01. 2000
Berlin 2000

Diese Arbeit wurde im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. S. Blechert in der Zeit von Oktober 1996 bis September 1999 angefertigt.

Ich danke meinen Eltern und meinem Bruder für die Hilfe und Unterstützung bei dieser Arbeit.

Weiterhin danke ich Prof. Dr. S. Blechert für das interessante Thema und der Gewährung weitgehender Freiheiten bei der Umsetzung dieser Arbeit.

Meinen Kollegen danke ich für ihre Unterstützung und die gute Zusammenarbeit im Labor. Besonders möchte ich mich bei Michael Grenz, Matthias Schuster, Stephan Schürer und Anke Rückert bedanken.

Ich möchte mich bei Babera Becker für die Anfertigung der Elementaranalysen, Herrn Höhne für die Aufnahme der Massenspektren sowie Frau Klose für die Messung der IR-Spektren bedanken.

Thomas von Schrader und Christian Stapper möchte ich für das Korrekturlesen danken.

Herrn Prof. H.-G. Schmalz möchte ich für seine Anregungen zum experimentellen Teil dieser Arbeit danken.

Abstract

Diese Arbeit beschäftigte sich mit neuen Anwendungen der Olefinmetathese in der organischen Synthese. Im ersten Teil der Arbeit wurde Untersuchungen zu einer neuen Metathesereaktion durchgeführt. Mit einer Reihe von Beispielen konnte gezeigt werden, daß selektive Kupplungen zwischen terminalen Alkinen und Alkenen zu 1,3-Butadienen in hohen Ausbeuten durchführbar sind. Der Einfluß von sterischen und elektronischen Faktoren auf die In-En-Metathese wurde untersucht. Der Name In-En-Metathese bezieht sich auf den vermutlichen Mechanismus der Reaktion und stellt die erste selektive Kreuzmetathese dieser Art dar. Bei Totalsynthese von **a**-Triticen in 58 % Gesamtausbeute konnte die In-En-Metathese erstmalig in der Naturstoffsynthese angewendet werden. Der Versuch der Totalsynthese von (-)-Germacren D mit Hilfe der In-En-Metathese scheiterte jedoch am geplanten Metatheseschritt. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß diese Reaktion auch intramolekular durchgeführt werden kann. So wurden 1,6-Heptadiene, unter Verwendung verschiedener Olefine, zu fünfgliedrigen Carbocyclen bzw. *N*-, *O*-Heterocyclen umgesetzt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zur Ringumlagerungsmetathese durchgeführt. Der Einfluß der Substituenten auf die Gleichgewichtslage der Ringumlagerung wurde untersucht. Die Metatheseprodukte wurden aus (1*S*,4*R*)-4-Acetoxy-cyclopentenol, unter Zuhilfenahme kurzer und flexibel einsetzbarer Synthesesequenzen, mit verschiedener relativer und absoluter Stereochemie synthetisiert. Mit Hilfe der Ringumlagerungsmetathese wurden dann verschiedene Piperidinderivate dargestellt. Mit der Totalsynthese von (+)-Ethylnorlobelol in 43 % Gesamtausbeute konnte die Struktur dieses Alkaloides erneut bestätigt werden. Bei der Totalsynthese von (-)-Halosalin wurden verschiedene Strategien zum Aufbau dieses Piperidinalkaloides durch Metathesereaktionen eingesetzt. Dabei führte die doppelte Ringschlußmetathese letztendlich zum Erfolg und (-)-Halosalin wurde in 40 % Gesamtausbeute isoliert.

Eine Kombination von palladiumkatalysierter Dominoreaktion und Ringumlagerungsmetathese wurde bei der Synthese der Tetraoponerine **T1-T8** angewendet. Dabei gelang es die Metatheseprodukte durch eine asymmetrische palladiumkatalysierte Dominoreaktion in 80 % Ausbeute und >98.5 % *ee* zu synthetisieren. Dies stellt eine spezielle Weiterentwicklung der von Trost entwickelten asymmetrischen palladiumkatalysierten Allylsubstitution dar. Durch den Einsatz verschiedener *N*-Schutzgruppen konnten die entsprechenden Heterocyclen in einer Ringumlagerungsmetathese in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Synthese der vier Tetraoponerine **T7**, **T4**, **T6** und **T8** in ca. 40 % Gesamtausbeute wurde durch eine Wacker-Oxidation, Takai-Olefinierung sowie eine säurekatalysierte Cyclisierung abgeschlossen.

Inhaltsverzeichnis

I. Theoretischer Teil

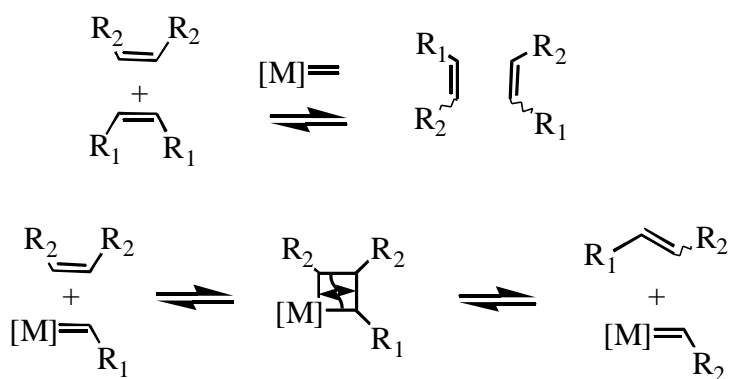
1. Einleitung	1
1. 1. Metathesekatalysatoren	1
2. Metathesereaktionen	4
2. 1. Ringschlußmetathese	4
2. 2. Kreuzmetathese	5
2. 3. Ringöffnungsmetathese	5
2. 4. Metathesereaktionen mit Dreifachbindungen	7
3. Aufgabenstellung	9
4. In-En Metathese	10
5. Versuch der Totalsynthese von (-)-Germacren D	14
6. Die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese	17
7. Synthese von Heterocyclen durch rutheniumkatalysierte Ringumlagerungen	
7. 1. Die Metallcarben-katalysierte Ringumlagerung	21
7. 2. Synthese substituierter Cyclopentenderivate	22
7. 3. Beispiele zur Ringumlagerungsmetathese	24
8. Totalsynthese von (+)-Ethylnorlobelol	26
9. Totalsynthese von (-)-Halosalin	
9. 1. Einleitung	28
9. 2. Ringumlagerung / Kreuzmetathese-Sequenz	29
9. 3. Ringumlagerung / Ringschluß-Sequenz	30
10. Totalsynthese von Tetraonerinen	
10. 1. Einleitung	32

10. 2. Vorversuche zur doppelten Ringschlußmetathese	37
10. 3. Untersuchungen zur palladiumkatalysierten Dominoallylierung	41
10. 4. Ringumlagerungsmetathesen	44
10. 5. Synthese der Tetraonerine T4 , T6 , T7 und T8	46
11. Zusammenfassung	50
<u>II Experimenteller Teil</u>	
1. Allgemeines	53
Experimenteller Teil zu Kapitel 4	55
Experimenteller Teil zu Kapitel 5	64
Experimenteller Teil zu Kapitel 6	68
Experimenteller Teil zu Kapitel 7. 2.	78
Experimenteller Teil zu Kapitel 7. 3.	86
Experimenteller Teil zu Kapitel 8	88
Experimenteller Teil zu Kapitel 9. 2.	91
Experimenteller Teil zu Kapitel 9. 3.	93
Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 2.	99
Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 3.	109
Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 4.	118
Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 5.	
Totalsynthese der Tetraonerine T4 und T8	123
Totalsynthese von Tetraonerin T7	129
Totalsynthese von Tetraonerin T6	131
12. Abkürzungsverzeichnis	135
13. Literaturverzeichnis	136

I. Theoretischer Teil

1. Einleitung

Eine der Herausforderungen für den organischen Chemiker ist die Verwendung katalytischer Methoden, um in effizienter Weise ein Syntheseziel zu erreichen. Die Nachfrage nach kostengünstigen Synthesen ist nicht nur in der Chemischen Industrie gestiegen. Zu den Forschungsgebieten, auf denen in den letzten Jahren große Anstrengungen unternommen wurden, gehören übergangsmetallkatalysierte C-C-Verknüpfungsreaktionen. Eine wichtige Reaktion dieser Art ist die Olefinmetathese.^[1-9] Bei der Metathesereaktion kommt es formal zu einem Austausch von Alkylidenresten zwischen zwei Alkenen (Schema 1). Die Reaktion verläuft über eine [2+2]-Cycloadditions-Cycloreversionssequenz zwischen einer C-C-Doppelbindung und einem Metallcarbenkomplex. Die Bildung eines Metallacyclobutans und der Austausch der Alkylidenreste in der Metathesereaktion wurde durch den Einsatz von ¹³C-markierten Olefinen bewiesen.^[10-13] Mit Ausnahme von intramolekularen Reaktionen verläuft die Olefinmetathese in der Regel nicht stereoselektiv und es treten *E/Z*-Isomerengemische auf.



Schema 1. Mechanismus der Olefinmetathese zwischen disubstituierten Alkenen.

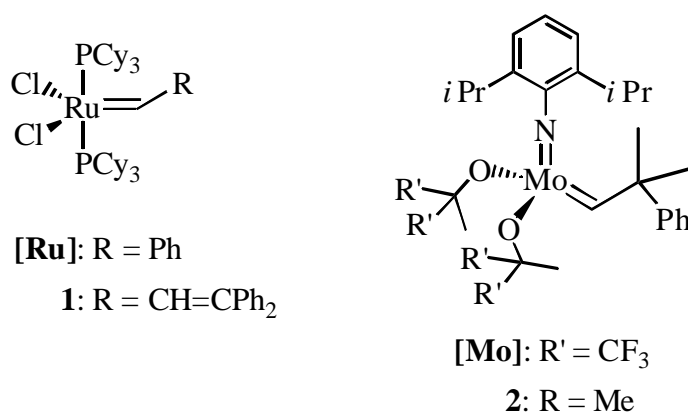
Die Entwicklung von stabilen Katalysatoren mit einer hohen Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen schuf völlig neue Möglichkeiten für die Anwendung der Olefinmetathese in der organischen Synthese.

1. 2. Metathesekatalysatoren

Die Olefinmetathese ist vor allem aus petrochemischen Prozessen^[14-15] und der Polymerchemie^[17-19] bekannt. Technische Katalysatoren für die Olefinmetathese werden vorwiegend heterogen eingesetzt und bestehen aus Mo-, Co-, W- und Re-Oxiden bzw. -Chloriden. Die für den großen

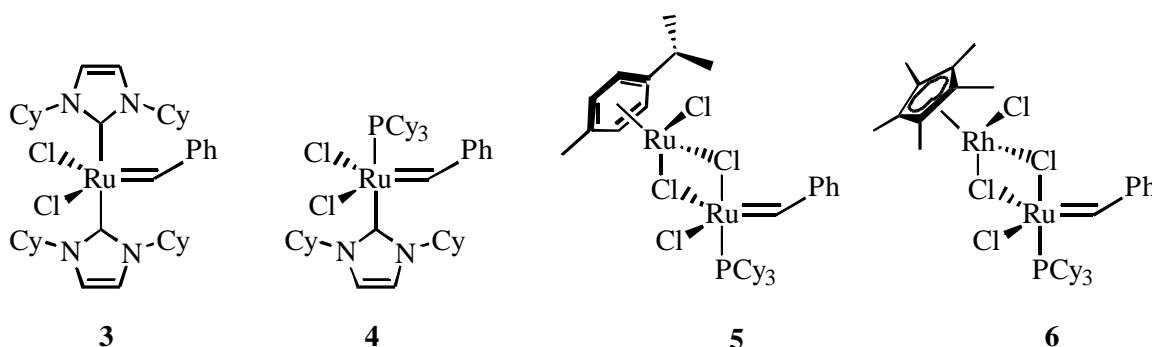
1. Einleitung

Erfolg der Olefinmetathese in der organischen Synthesechemie verantwortlichen „klassischen“ Katalysatoren sind in Schema 2 dargestellt. Vor allem die von Grubbs^[20, 21] entwickelten Rutheniumkatalysatoren **1** und **[Ru]** (Fluka-Reagenz 1998) und die von Schrock^[22] auf Molybdän basierenden Katalysatoren **2** und **[Mo]** werden in Metathesereaktionen eingesetzt. Beide Katalysatortypen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. So zeigt der Molybdänkatalysator **[Mo]** im Gegensatz zu **[Ru]** eine geringe Akzeptanz gegenüber Alkoholen und Ketonen, liefert dagegen im Falle sterisch gehinderter Substrate höhere Ausbeuten.



Schema 2. Klassische Metathesekatalysatoren in der organischen Synthese (Cy = Cyclohexyl).

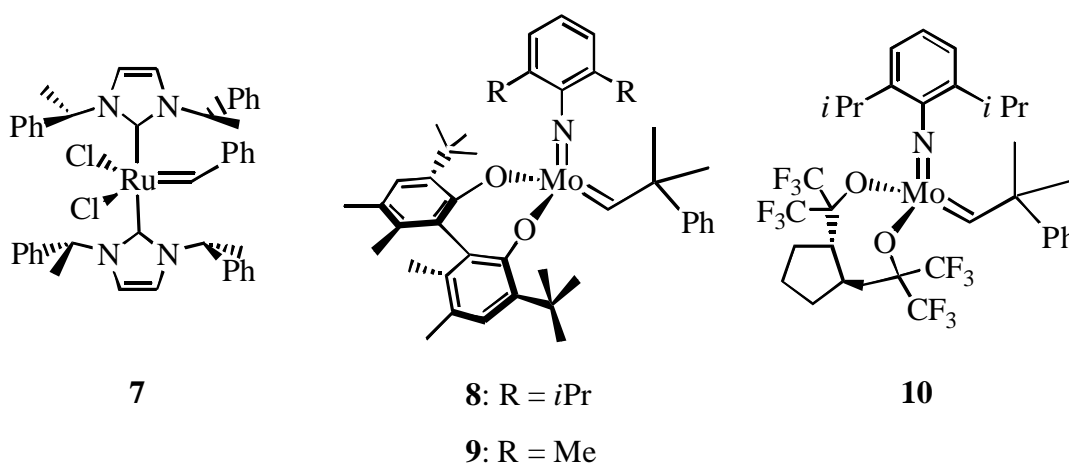
In den letzten Jahren wurde jedoch eine Anzahl neuer Katalysatoren entwickelt. Die in den Arbeitsgruppen von Herrmann^[23, 24] und Grubbs^[25, 26] vorgestellten Katalysatortypen (Schema 3) lassen sich ausgehend von **[Ru]** in wenigen Stufen synthetisieren und sind nur ausgewählte Beispiele für eine ganze Reihe weiterer Rutheniumkatalysatoren.^[27, 28]



Schema 3. Neue Katalysatoren für die Olefinmetathese.

Diese neuartigen Katalysatoren haben eine deutlich höhere Reaktivität als der ursprüngliche Grubbs-Katalysator **[Ru]**. Auch die erhöhte thermische Stabilität entspricht den synthetischen Erfordernissen.

Obwohl die Zahl von Beispielen für Metathesereaktionen groß ist, gibt es nur wenige Beispiele für asymmetrische C–C-Verknüpfungen. Es konnte zwar gezeigt werden, daß Ringschlußmetathesen in einigen Fällen diastereoselektiv verlaufen, aber diese Beispiele bleiben auf spezielle Anwendungen beschränkt.^[39] Im Gegensatz zu den schwach gebundenen Phosphinen^[30] eignen sich Imidazolin-Liganden hervorragend für die Synthese chiraler Rutheniumkatalysatoren (**7**) (Schema 4).^[24]



Schema 4. Chirale Metallcarbenkomplexe.

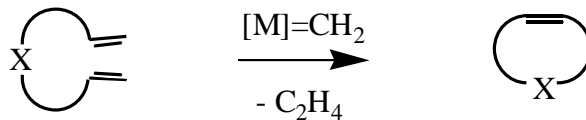
Die Anwendung dieser asymmetrischen Rutheniumkatalysatoren ist noch in der Entwicklung. Kinetische Racematspaltungen und Desymmetrisierungsreaktionen gelangen bisher nur mit chiralen Molybdänkatalysatoren.^[31-33] Die Anwendungsbeispiele für chirale Katalysatoren sind bis jetzt aber immer noch substratspezifisch und weit entfernt von der Vielfalt ihrer achiralen Derivate. Die vorgestellten Metathesekatalysatoren stellen somit nur den Anfang einer Entwicklung dar, welche flexibel einsetzbare Katalysatoren für eine Reihe Syntheseprobleme liefern wird.

2. Metathesereaktionen

Die hier aufgeführten Metathesereaktionen stellen ausgewählte Beispiele für den derzeitigen Stand der Forschung auf dem Gebiet der Olefinmetathese dar. Sie sollen auch den Stellenwert aufzeigen, den die Olefinmetathese in der organischen Synthese einnimmt.

2. 1. Ringschlußmetathese

Die meistgenutzte Metathesereaktion in der organischen Synthese ist die Ringschlußmetathese (RCM) (Schema 5). Dabei werden durch eine intramolekulare Reaktion zwei Doppelbindungen verknüpft. Die Bildung von Ethylen ist die Triebkraft dieser Reaktion.



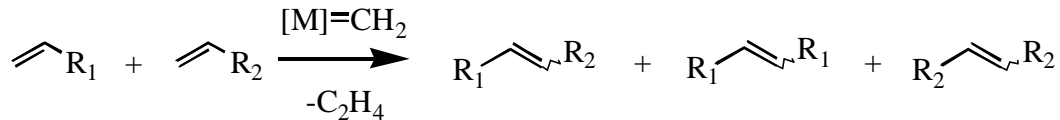
Schema 5. Ringschlußmetathese (RCM).

Der Siegeszug dieser speziellen Metathesereaktion in der organischen Synthesechemie wird durch die immense Anzahl von Publikationen auf diesem Gebiet deutlich.^[1-9] Die breite Akzeptanz dieser Reaktion in verschiedenen Bereichen der Chemie ist vor allem in der Anwendung der RCM bei der Synthese bedeutender Naturstoffe begründet. So verfolgten die Arbeitsgruppen von Danishefsky^[34] und Nicolaou^[35] bei der Synthese von *Epothilon A* die gleiche Strategie zum Aufbau des 16-gliedrigen Makrolactons. Dabei wurde eine RCM als abschließender Cyclisierungsschritt eingesetzt. Die darauf folgende Flut an Beispielen für RCM macht eine kurze Abhandlung dieses Gebietes nahezu unmöglich.

Grundsätzlich kann aber gesagt werden, daß bei entsprechender Wahl des Substrates und der Reaktionsbedingungen jede beliebige (≥ 5) Ringgröße durch RCM zugänglich ist. Die Einsetzbarkeit der RCM für Makrocyclisierungen ist dabei besonders intensiv untersucht worden. So konnte durch die Verwendung von Additiven^[36] oder durch die Ausnutzung von Templateffekten^[37] der Ringschluß erzwungen und die Bildung von Dimerisierungsprodukten unterdrückt werden. Das große Engagement vieler Arbeitsgruppen wird für weitere Beispiele auf diesem Gebiet der Olefinmetathese sorgen.

2. 2. Kreuzmetathese

Die intermolekulare C-C-Verknüpfung zweier Doppelbindungen durch Olefinmetathese wird als Kreuzmetathese (CM) bezeichnet (Schema 6).



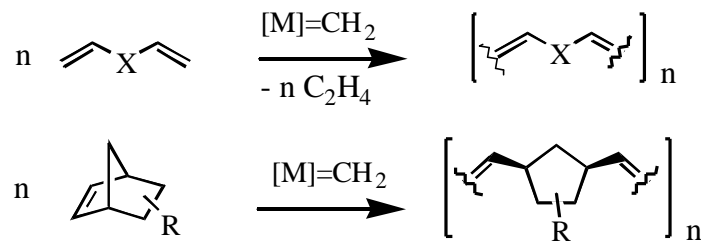
Schema 6. Kreuzmetathese zwischen zwei terminalen Olefinen.

Für die CM eignen sich besonders terminale monosubstituierte Doppelbindungen. Die Anzahl an Beispielen für selektive Kreuzmetathesen ist aber im Vergleich zur RCM verhältnismäßig klein. Das bis jetzt noch ungelöste Problem der geringen Selektivität der Verknüpfungsreaktion ist der Haupthinderungsgrund für einen breiten Einsatz dieser Reaktion. Zusätzlich zu den gebildeten *E/Z*-Isomergemischen im Produkt können bei der Verwendung von monosubstituierten Alkenen auch Homodimere der Edukte auftreten (Schema 6). Es konnte gezeigt werden, daß Heteroatome in der Nähe der Reaktionszentren (z.B. Allylposition) die selektive Verknüpfung zweier unterschiedlicher Olefine ermöglichen.^[38-40] So können zum Beispiel terminale Doppelbindungen mit Allyltrimethylsilanen in hohen Ausbeuten selektiv verknüpft werden.^[41-43] Über die Einflüsse von Heteroatomen auf die Selektivität sowie über diastereoselektive Effekte bei der CM gibt es noch keine aussagekräftigen Untersuchungen. Durch die Entwicklung selektiverer Metathesekatalysatoren und neuer Metathesereaktionen^[44] könnte die Kreuzmetathese einen ähnlichen Stellenwert einnehmen wie die Ringschlußmetathese.

2. 3. Ringöffnungsmetathese

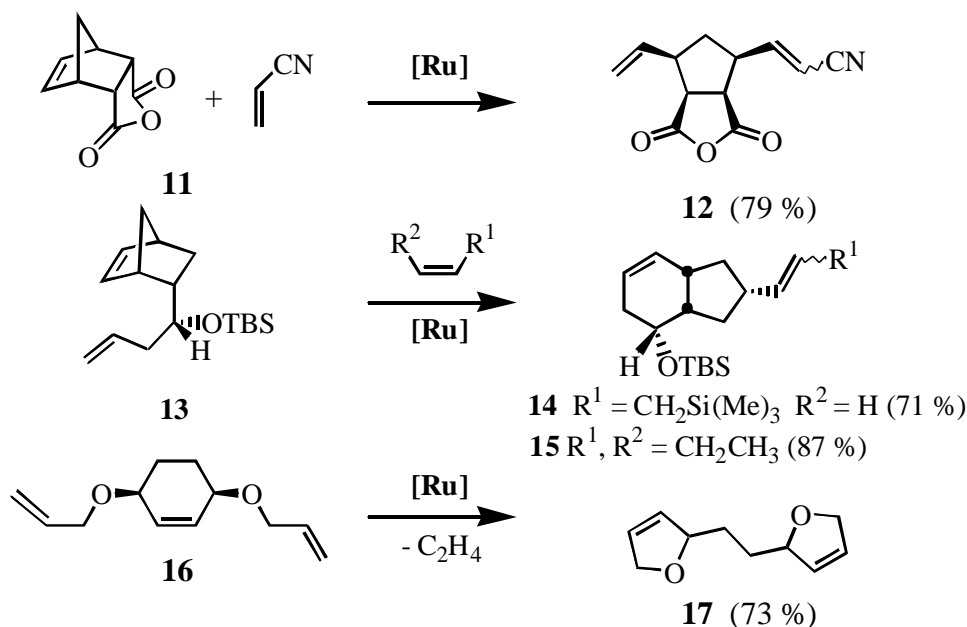
Ein interessante Anwendung der Metathese, die in den letzten Jahren viel Aufmerksamkeit gefunden hat, sind Dominoreaktionen, bei denen mehrere Olefine in einem konzertierten Prozeß miteinander reagieren. Durch die acyclische Dien-Metathese (ADMET) können Diene zu linearen Polymeren verknüpft werden. Dabei können zum Beispiel hochkonjugierte Polymere aufgebaut werden.^[45] Der Kettenaufbau erfolgt durch die Aneinanderreihung einzelner Kreuzmetatheseschritte (Schema 7). Bei der ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) eines Cycloolefins liegt dagegen eine „lebende“ Polymerisation vor.^[46, 47]

2. Metathesereaktionen



Schema 7. Metathesepolymerisationen.

Die Polymerisation von Norbornen ist ein oft zitiertes Beispiel für diesen Reaktionstyp. Die irreversible Ringöffnung ist die Triebkraft für diese Reaktion. Diese Polymerisationen können bei anderen Metatheseprozessen auch als Nebenreaktionen auftreten. Gespannte Cycloolefine können aber auch durch die Ringöffnungsmetathese zu Verbindungen mit definierter Konfiguration transformiert werden (Schema 8).^[48] Die Metathesereaktion des Bicyclus **11** mit Acrylnitril führt zur Bildung von **12**.^[49,50] Die Verringerung der Ringspannung ist die Triebkraft für die Ringöffnung. Bei der abschließenden Kreuzmetathese treten jedoch *E/Z*-Isomerengemische auf. Eine Intramolekularisierung dieser Reaktion kann durch Einbau einer terminalen Doppelbindung in das Molekül erreicht werden.^[51] **13** reagiert dann mit verschiedenen Olefinen zu den Bicyclen **14** bzw. **15**. In beiden Fällen wurde durch die Zugabe eines zusätzlichen Olefins die Polymerisation des hochreaktiven Eduktes verhindert.



Schema 8. Ringöffnungsmetathesen.

Eine Ringöffnung des nichtgespannten Cyclohexenderivates **16** kann durch einen doppelten Ringschluß erreicht werden.^[52] Dabei führt die Abspaltung von Ethylen zur Bildung von **17**. Die

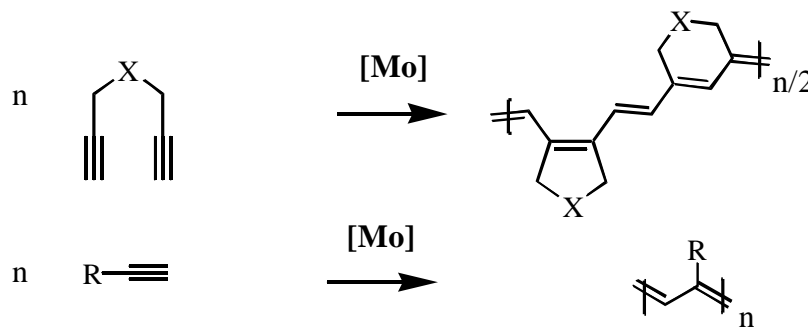
2. Metathesereaktionen

Ringöffnungsmetathese ermöglicht den einfachen Zugang zu definierten Carbo- und Heterocyclen aus leicht zugänglichen Ausgangsmaterialien. Da diese Metathesereaktionen nur für spezielle Syntheseprobleme geeignet sind, gibt es bis heute nur wenige Anwendungen.^[53] Trotzdem besitzt die Ringöffnungsmetathese ein hohes Synthesepotential, und weitere Beispiele für diese Reaktion werden nicht auf sich warten lassen.

2. 4. Metathesereaktionen mit Dreifachbindungen

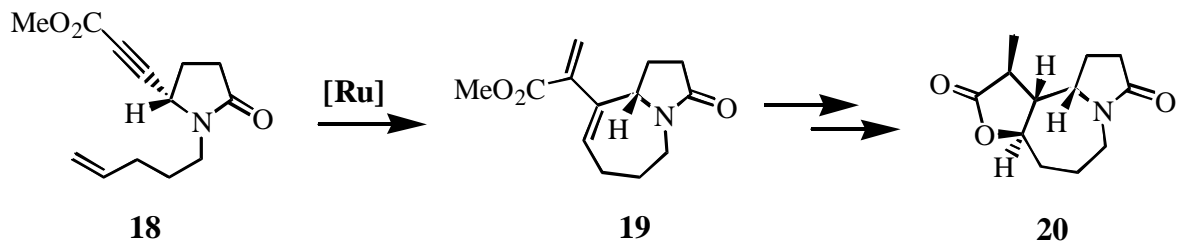
Reaktionen von nichtaktivierten Dreifachbindungen mit Übergangsmetallen, wie cobaltkatalysierte Cyclotrimerisierungen^[54] von Alkinen, sind bekannte Reaktionen in der organischen Chemie. Dagegen ist die von Trost *et. al.* entwickelte rutheniumkatalysierte Kupplung^[55] von terminalen Alkinen und Alkenen zu 1,4-Dienen ein neueres Beispiel für die Forschungsanstrengungen auf diesem Gebiet.^[56, 57] Eine unlängst entdeckte weitere Möglichkeit der Verwendung von Alkinen in C-C-Verknüpfungen ist die von Fürstner und Seidel beschriebene wolframkatalysierte Makrocyclisierung disubstituierter Diene.^[58]

Metathesereaktionen von Dreifachbindungen sind dagegen vorwiegend aus Polymerisationsreaktionen bekannt. Die Polymerisation terminaler Alkine mit [Mo] liefert zum Beispiel konjugierte Polymere mit hoher Polydispersität.^[59] Auch können aus 1,6-Heptadienen hochstrukturierte Copolymere aufgebaut werden (Schema 9).^[47]



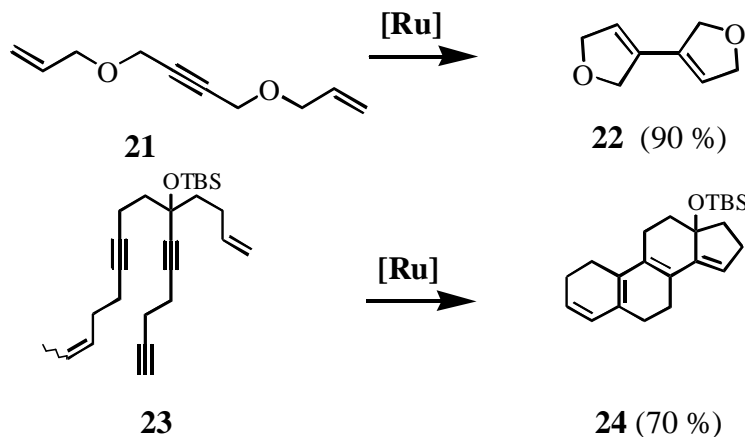
Schema 9. Metathesepolymerisationen von Alkinen.

Neben Polymerisationen sind Metathesen mit Dreifachbindungen insbesondere aus Ringschlußreaktionen bekannt. Dabei werden Doppelbindungen als Reaktionspartner für den Ringschluß eingesetzt. So wurde beispielsweise über Cyclisierungen von Eninen zu fünf- bis siebengliedrigen Ringen berichtet.^[60] Eine elegante Anwendung fand dieses Reaktionsprinzip bei der Synthese von Stemoamid **20** (Schema 10).^[61]



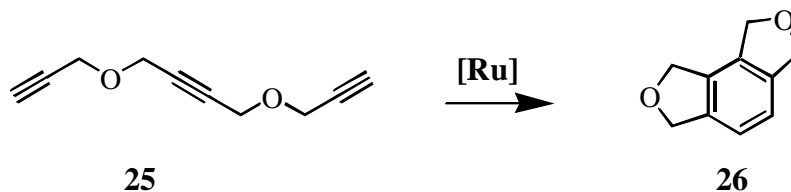
Schema 10. Synthese von Stemoamid durch En-In-Cyclisierung.

Durch Umsetzung geeigneter Dienine gelingt auch eine doppelte Ringschlußmetathese zu Polycyclen.^[62] Eine Erweiterung dieser Polycyclisierung stellt der Aufbau des Steroidgerüsts **24** dar (Schema 11).^[62]



Schema 11. Polycyclisierungen von In-Enen.

Eine weitere Metathesereaktion von Alkinen ist die rutheniumkatalysierte Cyclisierung von Triinen.^[63] Obwohl diese Reaktion mit verschiedenen Metallen katalysierbar ist, war über das entsprechende Reaktionsverhalten von Rutheniumcarbenkomplexen bisher nichts bekannt.

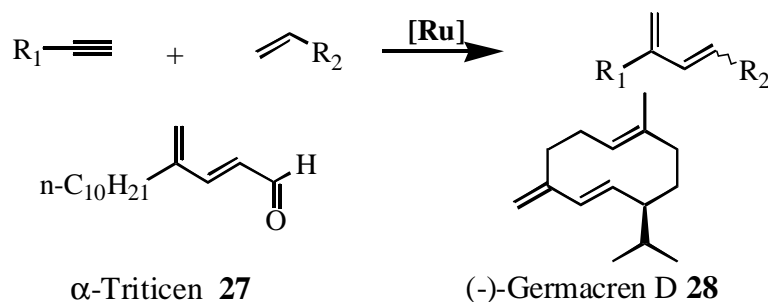


Schema 12. Rutheniumkatalysierte Cycloaromatisierung.

Die Reaktion blieb aber auf bestimmte Ringgrößen der annellierten Ringe beschränkt. Reaktionen von Alkinen in Kombination mit Olefinen stellen eine wertvolle Erweiterung der Olefinmetathese in der organischen Synthese dar. Mit dem entsprechenden retrosynthetischen „Blick“ (Beispiel **20** und **24**) sind auch komplexe Verbindungen durch diese Gruppe von Metathesereaktionen zugänglich. Systematische Untersuchungen auf diesem Gebiet führten zur Entdeckung zweier neuer Reaktionstypen von Dominoreaktionen, welche in dieser Arbeit noch vorgestellt werden.

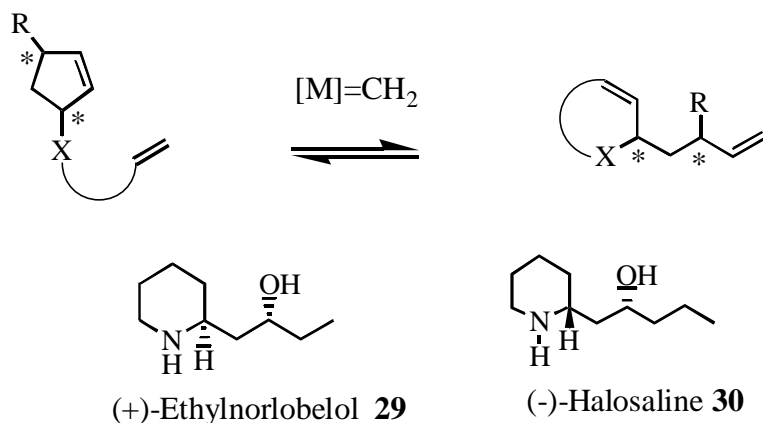
3. Aufgabenstellung

Die hier vorgestellte Arbeit befaßt sich mit der erweiterten Anwendung der Olefinmetathese in der organischen Synthese. Dabei sollen durch Dominometatheseprozesse oder neue Metathesereaktionen aus einfachen Edukten wertvolle Synthesebausteine aufgebaut werden, und in der Synthese von Naturstoffen ihre Anwendung finden. Im ersten Teil der Arbeit sollen Untersuchungen zur Verwendung von Alkinen in Metathesereaktionen durchgeführt werden. Dabei soll untersucht werden, ob es sich bei der (in einer Nebenreaktion gefundenen) In-En-Metathese um eine allgemein einsetzbare Reaktion handelt. Auch die Möglichkeit der Verwendung der In-En-Metathese in den Totalsynthesen von α -Triticen **27** und (-)-Germacren D **28** (Schema 13) soll untersucht werden. Weiterhin soll geklärt werden, ob es möglich ist, die In-En-Metathese in einer Ringschlußreaktion zwischen zwei terminalen Alkinen einzusetzen.



Schema 13. In-En-Metathese.

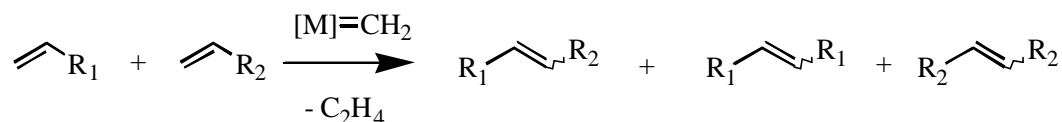
Der zweite Teil dieser Arbeit befaßt sich mit der Ringumlagerungsmetathese (Schema 14). Dabei soll ausführlich der Einfluß des Substituenten R und der funktionellen Gruppe X auf die Lage des Gleichgewichtes dieser Metathesereaktion untersucht werden. Darauf aufbauend sollen verschiedene Piperidinderivate und (+)-Ethylnorlobelol **29** enantiomerenrein synthetisiert werden. Weiterhin soll die Ringumlagerungsmetathese in der Synthese weiterer geeigneter Naturstoffe, wie zum Beispiel (-)-Halosalin **30**, unter Verwendung neuer Synthesekonzepte ihre Anwendung finden.



Schema 14. Ringumlagerungsmetathese.

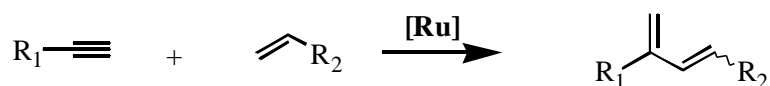
4. In-En Metathese^[65]

Die Synthese acyclischer Olefine durch selektive Kreuzmetathese ist eine bekannte Metathesereaktion. Bei der gekreuzten Metathese zweier terminaler Olefine ist zwar grundsätzlich mit der Bildung der Homodimeren zu rechnen (Schema 15), doch zeigte sich, daß hochselektive Kupplungen durch die Wahl geeigneter Substituenten möglich sind. Über das Reaktionsverhalten von Acetylderivaten in Kreuzmetathesen ist bislang nichts bekannt.



Schema 15. Gekreuzte Metathese zweier terminaler Olefine.

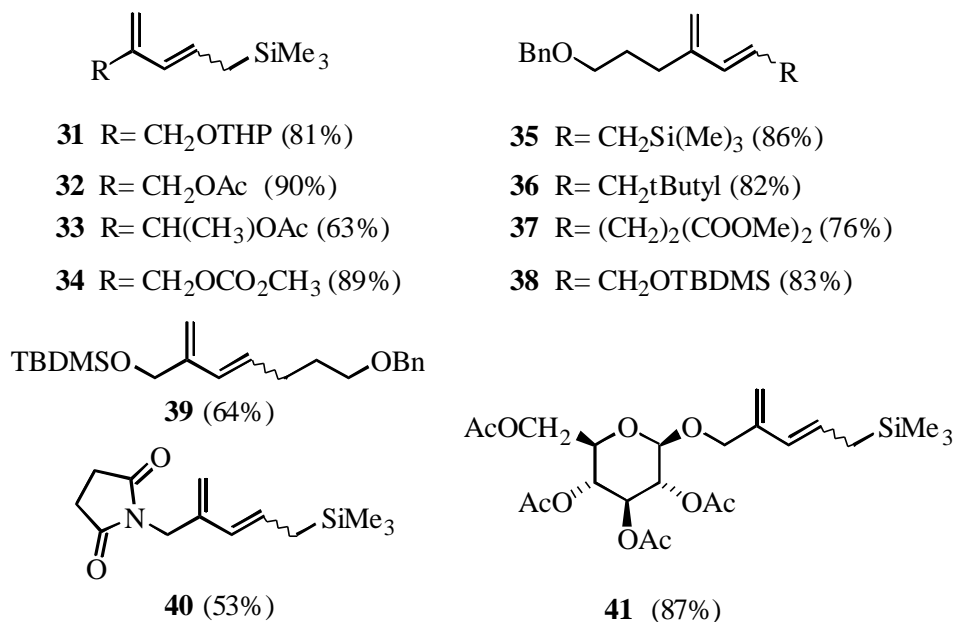
Neben der Polymerisation einfacher Acetylene^[66] ist vor allem die ringschließende Metathesepolymerisation von 1,6-Heptadienen^[67,68] auf großes Interesse gestoßen. Diese Reaktionen wurden aber ausschließlich mit Hilfe von Molybdänkomplexen durchgeführt. Die einzige bekannte rutheniumkatalysierte Reaktion zur Synthese niedermolekularer Verbindungen, neben den erwähnten Polycyclisierungen von Inenen, ist die Isomerisierung von Alkinen zu 1,3-Butadienen mit Hilfe von Ethylen.^[69] Im Zuge systematischer Untersuchungen zur selektiven Kreuzmetathese wurde erstmalig im Arbeitskreis Prof. S. Blechert von Dr. M. Schuster eine Reaktion beobachtet, bei der ein terminales Alkin und ein terminales Alken rutheniumkatalysiert zu einem disubstituierten Dien umgesetzt wurden. Die Bildung dieses, in einer Nebenreaktion auftretenden, 1,3-Butadiens erfolgte ausschließlich mit dem Grubbsschen Rutheniumkatalysator **[Ru]**. Der Einsatz des reaktiveren Schrock'schen Molybdänkatalysators **[Mo]** hat unter identischen Reaktionsbedingungen lediglich die Polymerisation der Alkin Komponente zur Folge. Die Allgemeingültigkeit der in Schema 16 dargestellten In-En-Metathese sollte nun anhand von Beispielreaktionen untersucht werden.



Schema 16. Gekreuzte In-En-Metathese.^[70]

Die Ausgangsmaterialien für diese Reaktionen waren käuflich oder konnten aus käuflichen Edukten in einem Schritt durch Einführung einfacher Schutzgruppen^[71] (z.B. Benzyl, Silyl und Acetyl) erhalten werden (nicht beschrieben). Die Metathesereaktionen wurden unter Verwendung von 5 bis 7 mol% **[Ru]** und eines zwei- bis dreifachen Überschusses der Alkenkomponente

durchgeführt (Schema 17). Ein größerer Überschuß erbrachte keine Ausbeutesteigerung. Bei einem 1:1-Verhältnis der Edukte erhielt man die Diene zwar als Hauptprodukt, jedoch in geringeren Ausbeuten. Die Reaktionszeiten lagen bei 12 - 48 h. Eine Dimerisierung der Alkene wurde nur in sehr geringem Maße beobachtet.



Schema 17. Produkte der gekreuzten In-En Metathese.

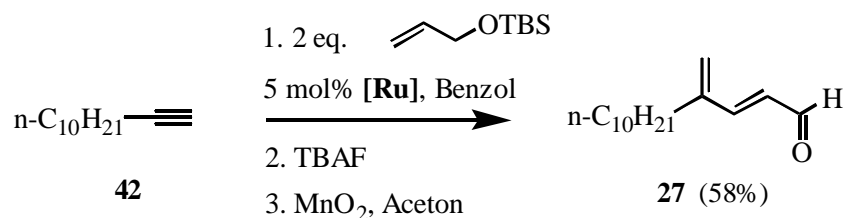
Aufgrund des hohen synthetischen Potentials von Allylsilanen wurde bei ersten Versuchen Allyltrimethylsilan mit Alkinen umgesetzt. Nachdem in der Reaktion mit THP-geschütztem Propargylalkohol mit brauchbarer Ausbeute eine hochselektive C,C-Verknüpfung des Olefins zu einem 1, 3-disubstituierten Butadien **31** festgestellt wurde, wurden Propargylacetate und -carbonate eingesetzt. Die Beispiele **32** - **34** belegen, daß auch derartige Kupplungen gut gelingen. Die Verwendung der entsprechenden ungeschützten Alkohole lieferte bis zu 20 % schlechtere Ausbeuten.

Die glatt verlaufenden selektiven Kreuzkupplungen mit Allylsilanen sind nicht auf spezielle elektronische Eigenschaften dieser Verbindungsklasse zurückzuführen. Der Vergleich von **35** und **36** zeigte, daß das Kohlenstoffanalogon 5,5-Dimethylpenten mit ähnlich hohen Ausbeuten reagierte. Das aus benzylgeschütztem 4-Pentanol und 3-Butenylmalonsäuredimethylester erhältliche Kupplungsprodukt **37** belegte die Einsetzbarkeit stark CH-acider Alkene. Die entsprechende Reaktion mit dem Allylmalonsäuredimethylester erfolgte jedoch nicht. Die Ursache war vermutlich eine sterische Hinderung der Alkenkomponente. Die Kupplung eines TBS-geschützten Allylalkohols mit einem Alkin zu **38** gelang ebenso wie die „inverse“ Kombination von Alken und Alkin zu **39**. Die Synthese von **40** und **41** belegten, daß auch stickstoffhaltige und

hochfunktionalisierte Substrate einsetzbar waren. Mit der Darstellung von **41** konnte nun auch das von Dr. M. Schuster erstmalig als Nebenprodukt isolierte Dien in 87 % Ausbeute erhalten werden. Disubstituierte Alkine oder 1,2-disubstituierte Alkene reagieren unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht. Auch die Verwendung von Allyl- oder Propargylhalogeniden als Kupplungspartner führte zu keinem Erfolg.

Die Kupplungsprodukte **31** - **41** entstanden als *Z/E*-Isomerengemische. Die Bestimmung der *E/Z*-Verhältnisse erfolgte über ¹H-NMR Integration. Das *E*-Isomer lag bei allen Verbindungen im kleinen Überschuß vor. Das Verhältnis von *Z*- zu *E*-Isomer lag zwischen 0.66 und 0.96. Eine Ausnahme bildet das Acetat **33**. Hier konnte ein *Z/E*-Isomerenverhältnis von 0.35 bestimmt werden, was möglicherweise auf den Einfluß der propargylischen Methylgruppe zurückzuführen ist.

Aufgrund dieser mangelnden Stereoselektivität wurden Verfahren zur Isomerisierung der Doppelbindungsisomere untersucht. Eine spezielle Möglichkeit zeigt die Synthese des aus Getreidekeimen isolierten, antifungisch wirkenden *α*-Triticens^[72] **27** (Schema 18).

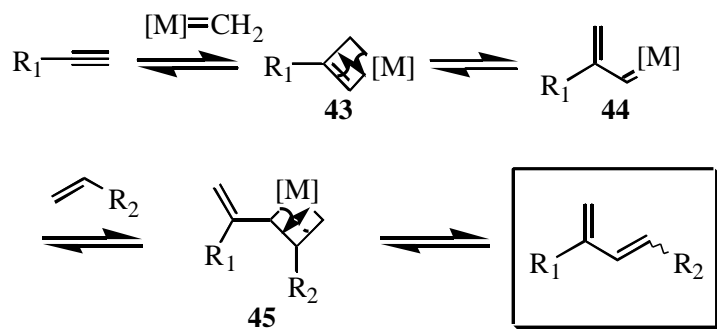


Schema 18. Synthese von *α*-Triticen.

Die Metathese wurde aufgrund der besseren Löslichkeit des Alkyls **42** in Benzol durchgeführt. Das Metatheseprodukt wurde entschützt und nach Aufnahme des Rohproduktes in Aceton mit MnO₂ oxidiert. Unter den Bedingungen der Braunsteinoxidation erfolgte die vollständige Isomerisierung zum gewünschten *E*-Isomer, welches in einer Gesamtausbeute von 58% isoliert wurde. Die Synthese von *α*-Triticen **27** stellt somit die erste Anwendung der In-En-Metathese in der Naturstoffsynthese dar.

Als Intermediate bei der Umsetzung von Acetylenen mit Metathesekatalysatoren werden Metallacyclobutenkomplexe angenommen.^[43] Für die rutheniumkatalysierte In-En-Metathese sind verschiedene Mechanismen denkbar. Dies bezieht sich auch auf andere in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismen und Reaktionsverläufe. Eine genaue Aufklärung des Mechanismus durch einfache Experimente ist aufgrund der Komplexität der im Gleichgewicht liegenden einzelnen Metathesesequenzen nicht möglich. Die vorgestellten Reaktionsverläufe basieren aber auf den Erkenntnissen aus verschiedensten Metathesereaktionen. Versuche im Arbeitskreis Blechert zur In-En-Metathese an fester Phase zeigten zum Beispiel, daß bei der Immobilisierung der Alkylkomponente eine deutliche Färbung des Trägers während der Metathese auftrat. Bei der Immobilisierung der Alkenkomponente wurde dieser Effekt nicht beobachtet. Dies spricht für einen

in Schema 19 dargestellten Reaktionsverlauf, welcher mit einer Reaktion des Carbenkomplexes mit der Alkinkomponente beginnt. Im ersten Schritt erfolgt eine regioselektive [2+2]-Cycloaddition des katalytischen Methylen-Komplexes an die Dreifachbindung. Nach anschließender Cycloreversion kommt es zur Ausbildung eines stabilisierten konjugierten Carbenkomplexes **44**. Dieser reagiert unter weiterer [2+2]-Cycloaddition und Cycloreversion mit der Alkenkomponente zum konjugierten Dien.



Schema 19. Möglicher Mechanismus der In-En-Metathese.

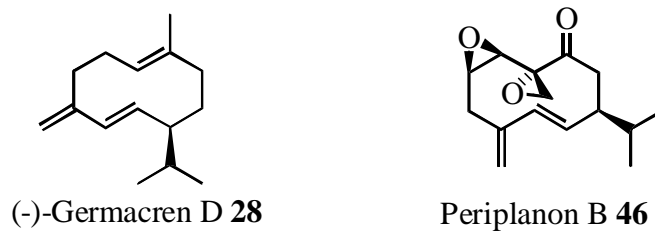
Die Beschränkung der Kupplung auf monosubstituierte Dreifachbindungen ist möglicherweise auf sterische Gründe zurückzuführen. Die im Vergleich zu konventionellen Kreuzmetathesen längeren Reaktionszeiten können durch die Bildung des stabileren und damit in seiner Reaktivität abgeschwächten konjugierten Carbenkomplexes erklärt werden. Die Triebkraft der In-En-Metathese könnte in der Bildung des konjugierten Diens bestehen.

In der gekreuzten Metathese terminaler Alkene entsteht Ethylen, wohingegen die In-En-Metathese atomökonomisch^[73] verläuft. Sie stellt somit die erste selektive Kreuzmetathese dieser Art dar. Die Anwendbarkeit der Kreuzmetathese zwischen terminalen Alkinen und Alkenen wurde durch die Synthese verschieden funktionalisierter Diene demonstriert. Die Reaktion eröffnet den Zugang zu interessanten Strukturelementen. So haben konjugierte Allylsilane diverse Anwendungen z.B. in Sakurai-Reaktionen gefunden.^[74] Die synthetisierten Allylacetate bieten vielseitige Möglichkeiten für Folgereaktionen, beispielsweise für die Palladiumchemie.^[75, 76] Auch im Hinblick auf Diels-Alder-Reaktionen sind die Metatheseprodukte von Interesse, was im Arbeitskreis Prof. S. Blechert durch eine Vielzahl von Beispielen belegt wurde.^[77, 78]

Die Synthese von **a**-Triticen ist das erste Beispiel für die In-En-Metathese in der Naturstoffsynthese, und es soll nun nach weiteren Anwendungen für diese Reaktion gesucht werden.

5. Versuch der Totalsynthese von (-)-Germacren D

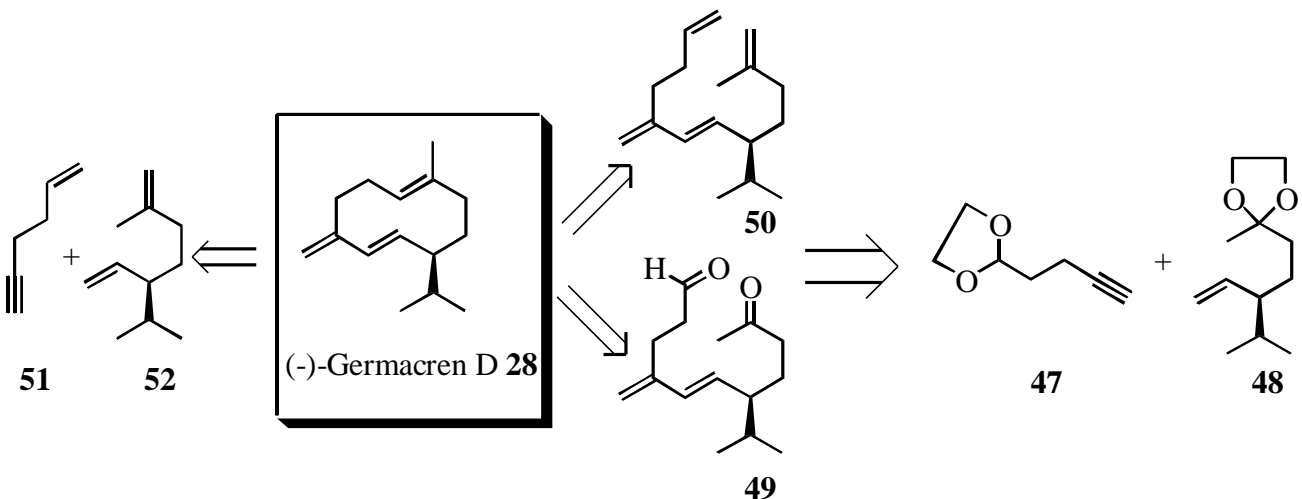
Die in der In-En-Metathese gebildeten 1,3-Butadiene sind Strukturelemente einer großen Gruppe von Sesquiterpenen. Im Folgenden soll nun die Möglichkeit untersucht werden, die In-En-Metathese bei der Synthese dieser Naturstoffklasse einzusetzen. Sesquiterpene werden sowohl von Pflanzen als auch von Pilzen, Bakterien und maritimen Organismen synthetisiert. (-)-Germacren D **28**, ein typisches Zehnringsesquiterpen dieser Art, ist als Inhaltsstoff vieler Pflanzen bekannt (Schema 20).



Schema 20. (-)-Germacren D **28** und Periplanon B **46**.

Häufig wird (-)-Germacren D **28** als Vorstufe in der Biosynthese^[79] seiner oxygenierten Verbindungen gebildet, welche als Duftstoffe, Antibiotika, Insektenabwehrstoffe und Pheromone bekannt sind. (-)-Germacren D **28** wurde erstmalig von Yoshihara *et.al.* aus *Pseudotsuga japonica* isoliert.^[80] Es besitzt eine ähnliche sexuell stimulierende Aktivität wie Periplanon B **46**, ein Sexualduftstoff der amerikanischen Schabe *Periplaneta americana*.^[81] Eine kurze racemische Synthese von (-)-Germacren D **28** wurde erstmalig von Schreiber *et. al.* vorgestellt.^[82]

Für die Anwendung der Olefinmetathese in einer Totalsynthese von (-)-Germacren D **28** sind verschiedene Strategien denkbar (Schema 21). Der Aufbau der Dieneinheit kann über eine In-En-Metathese zwischen dem Alkin **47** und dem Olefin **48** erfolgen.



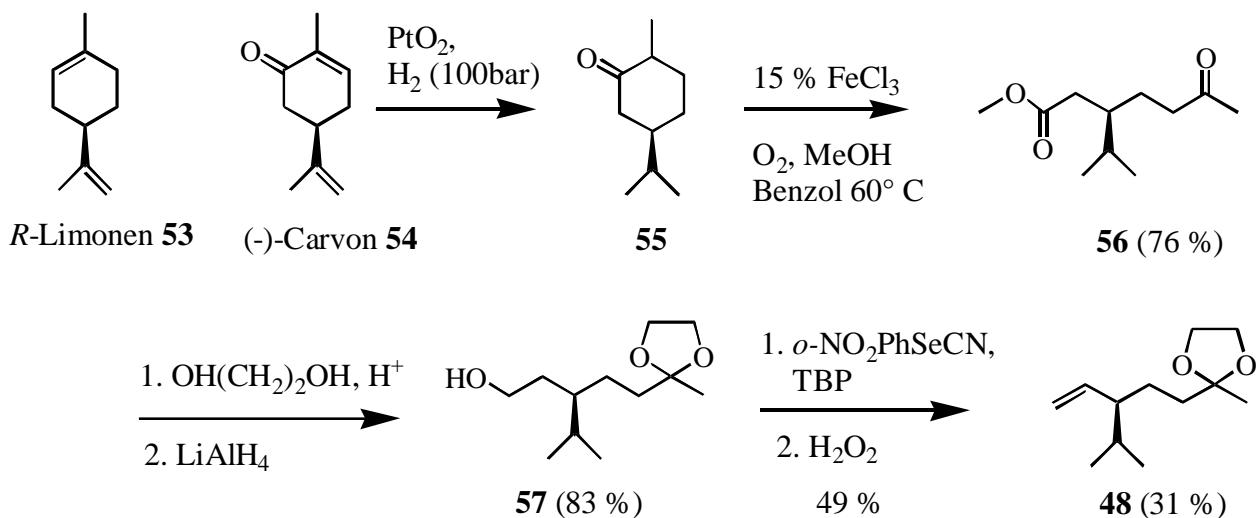
Schema 21. Möglichkeiten der Retrosynthese von (-)-Germacren D **28**.

5. Versuch der Totalsynthese von (-)-Germacren D

Aufgrund der Unverträglichkeit von Aldehyden und Ketonen mit dem Rutheniumkatalysator sollten die Carbonylfunktionen als Ketale geschützt sein. Die Freisetzung der Carbonylgruppen nach der Metathesereaktion zu **49** und Cyclisierung durch eine McMurry-Reaktion^[83] würden dann eine Synthese von (-)-Germacren D **28** ermöglichen.

Der Aufbau des Zehnrings könnte dagegen auch durch eine Ringschlußmetathese von **50** erfolgen, welches durch eine (Wittig-) Olefinierung der Carbonylfunktionen leicht zugänglich wäre. Die Disubstitution der Doppelbindung in **50** könnte den Ringschluß zwar erschweren, aber der Einsatz des Molybdänkatalysators wäre eine Alternative zu einer rutheniumkatalysierten RCM. Der vollständige Aufbau des Germacrengerüsts durch Olefinmetathese müßte dann konsequenterweise aus den Olefinen **51** und **52** erfolgen.

Für eine Totalsynthese von (-)-Germacren D **28** wurden zunächst die Olefine **47** und **48** synthetisiert. Dabei sollte **48** enantiomerenrein erhalten werden. In der Literatur wurde für die Synthese vergleichbarer isopropylsubstituierter Bausteine in der Regel von dem sehr preiswerten *R*-Limonen **53** ausgegangen (Schema 22). Dabei wurde die exocyclische Doppelbindung zuerst selektiv hydriert. Die oxidative Spaltung der zweiten Doppelbindung erfolgte dann über eine Ozonolyse (nicht dargestellt).^[84, 85] Oxidation des Sekundärozonids mit Jones'-Reagenz und weitere Transformationen führten schließlich zum Ketoesters **56**.^[86]



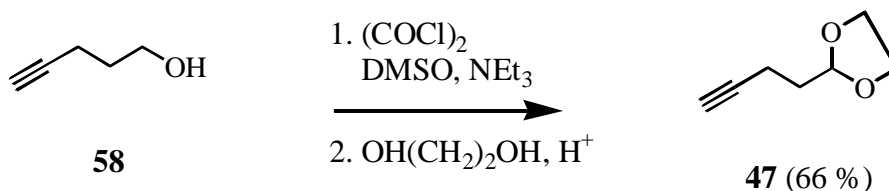
Schema 22. Synthese des Olefins **48**.

Für die Synthese des Olefins **48** wurde eine alternative Syntheseroute gewählt. Einen effizienteren Zugang zu **56** bietet die FeCl_3 katalysierte Oxidation von **55** mit Sauerstoff in Gegenwart von MeOH.^[87] Die Verbindung **55** wurde aus (-)-Carvon **54** durch Hydrierung mit PtO_2 und Wasserstoff bei 100 bar erhalten. Die Umsetzung mit 15 mol% FeCl_3 bei 60°C in Benzol in Gegenwart von MeOH unter Sauerstoffatmosphäre ergab den Ketoester **56** in 76% Ausbeute. Nach anschließender säurekatalysierter Ketalisierung und Reduktion des Methylesters mit LiAlH_4 in THF bei 0°C

5. Versuch der Totalsynthese von (-)-Germacren D

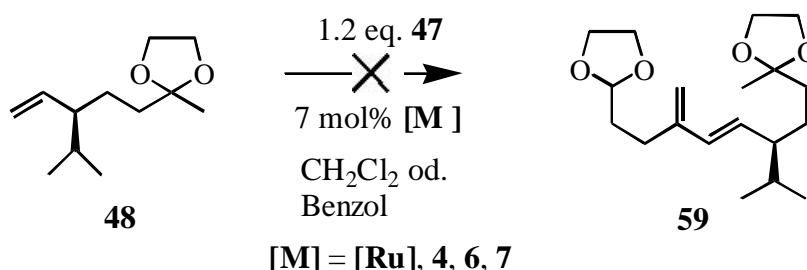
konnte der Alkohol **57** in 83 % Ausbeute über beide Stufen erhalten werden. Die Reaktion der OH-Gruppe mit *o*-Nitrophenylselenenylcyanid und anschließende Umsetzung mit 30-%iger H₂O₂-Lösung ergab das Olefin **48** in 31 % Gesamtausbeute.^[88]

Das Alkin **47** wurde über eine Swern-Oxidation von 4-Pentanol **58** und Ketalisierung des entstandenen Aldehydes mit Ethylenglykol in 66 % Gesamtausbeute synthetisiert (Schema 23).



Schema 23. Synthese des Alkins **47**.

Nach der Synthese von **47** und **48** wurde nun versucht, eine In-En-Metathese zwischen diesen beiden Olefinen durchzuführen. Dabei wurde **48** mit 1.2 eq. der Alkinkomponente **47** und 7 mol% [Ru] in CH₂Cl₂ umgesetzt (Schema 24). Die Bildung des Diens **59** konnte aber auch bei Reaktionszeiten bis zu 48 h und weiterer Zugabe von [Ru] nicht beobachtet werden. Auch bei Durchführung der Metathese in Benzol unter den gleichen Reaktionsbedingungen kam es zu keiner Produktbildung. Das Scheitern der Metathese kann möglicherweise mit der sterischen Hinderung der terminalen Doppelbindung von **48** durch die Isopropylgruppe begründet werden.



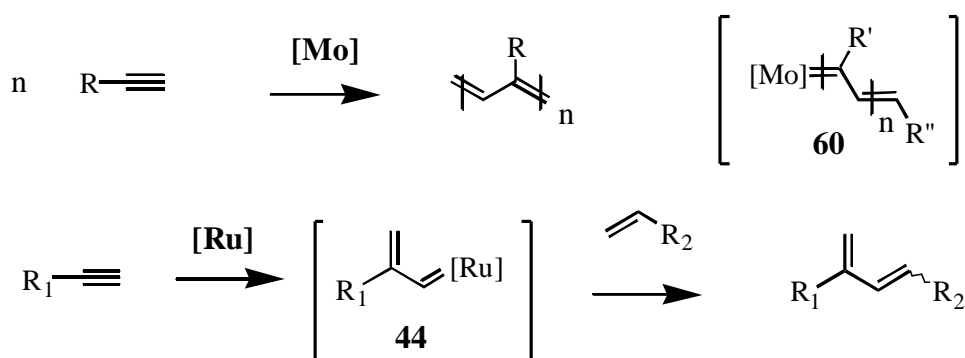
Schema 24. Versuch der In-En-Metathese zwischen **47** und **48** mit verschiedenen Ru-Katalysatoren.

Auch der Einsatz der Imidazolin-Ru-Katalysatoren **4** und **7** sowie des bimetallischen Rh / Ru-Katalysators **6**, welche eine deutlich höhere Aktivität und auch höhere thermische Stabilität besitzen als der Grubbssche Rutheniumkatalysator [Ru], führte zu keiner Bildung von **59**. Damit erwies sich das vorgeschlagene Konzept zur Synthese von (-)-Germacren D **28** als ungeeignet.

Obwohl es in kurzen Syntheseschritten gelang, die benötigten Olefine zu synthetisieren, scheiterte die Synthese an der beabsichtigten In-En-Metathese. Die Synthesestrategie könnte aber dennoch zum Erfolg führen. Für ein erfolgreiches Synthesekonzept wäre dann eine Modifizierung des Olefins **48** notwendig. Bei der Anwendung der In-En-Metathese in der Naturstoffsynthese sollten daher sterische Faktoren stärker berücksichtigt werden.

6. Die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese^[89]

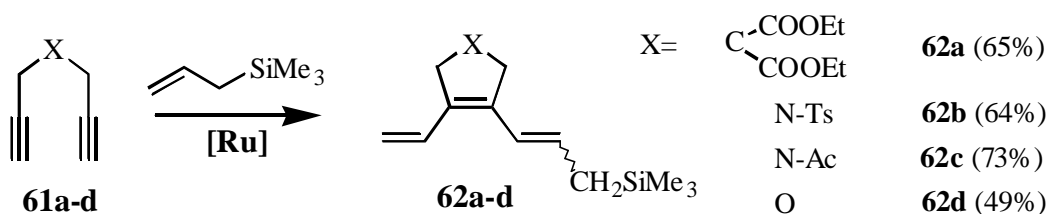
Der Einsatz von Dienen zum Aufbau kleiner bis mittlerer Ringe durch RCM ist eine weit verbreitete Anwendung der Metathese in der organischen Synthese. Bei Verwendung von terminalen Diinen in Metathesereaktionen tritt dagegen eine rasche Polymerisation des Ausgangsmaterials ein. So können aus 1,6-Heptadiinen molybdänkatalysiert hochstrukturierte Copolymere aufgebaut werden.^[47] Wie schon in Kapitel 4 gezeigt wurde, reagieren Alkine unter Verwendung des Grubbsschen Rutheniumkatalysators **[Ru]** mit Alkenen selektiv zu 1,3-Dienen (Schema 25).



Schema 25. Beispiele für Metathesereaktionen von Alkinen.

Bei der Metathesepolymerisationen von Alkinen treten als Zwischenprodukte die konjugierten Carbenkomplexe **60** auf.^[90] Diese stabilen Komplexe (**44**) werden auch bei der In-En-Metathese (Schema 19, Kap. 4) gebildet. Durch eine Reaktion von terminalen Diinen mit einem Alken sollte es daher möglich sein, kleine bis mittlere Ringe aufzubauen. Der Zusatz eines zusätzlichen Olefins würde dann die Polymerisation der Alkinkomponente verhindern.

Als Olefin wurde zunächst Allyltrimethylsilan verwendet, welches eine hohe Metatheseaktivität besitzt.^[41] Zur Vermeidung von Regioselektivitätsproblemen wurden anfänglich symmetrisch substituierte 1,6-Heptadiine verwendet. Bei der Umsetzung von Diethyl-2,2-dipropargylmalonat **61a** mit 3 eq. Allyltrimethylsilan und 10 mol% **[Ru]** in CH_2Cl_2 konnte der Carbocyclus **62a** in 65 % Ausbeute isoliert werden (Schema 26). Bei Verwendung von **[Mo]** konnte unter den gleichen Reaktionsbedingungen dagegen nur die Polymerisation des Eduktes beobachtet werden.

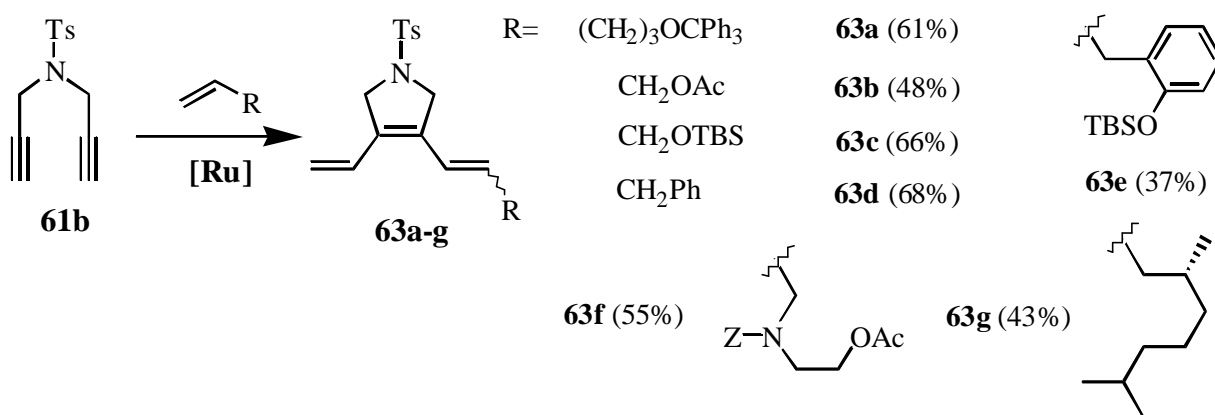


Schema 26. Beispiele für die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierungs-Kreuzmetathese.

6. Die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese

Bei der Verwendung einfacherer *N*- und *O*-funktionalisierter Diine^[91] **61b**–**61d** konnten unter diesen Standardbedingungen die Dihydropyrrole **62b** und **62c** bzw. das Dihydrofuranderivat **62d** erhalten werden.

Obwohl *S*-haltige Heptadiine erfolgreich bei der beschriebenen [Mo]-Polymerisation eingesetzt wurden,^[92] schlugen alle Versuche fehl, *S*-Heterocyclen aus den entsprechenden Sulfiden, Sulfonen oder Sulfoxiden^[93] zu synthetisieren. Dies ist vermutlich auf eine schnelle Isomerisierung der Diine in die entsprechenden Allene zurückzuführen. Eine mögliche Unverträglichkeit mit dem Katalysator könnte dieses Ergebnis auch erklären. Um das Synthesepotential dieser Tandemreaktion zu erweitern, wurden nun verschieden funktionalisierte Olefine als Alkenkomponente bei der Synthese von Dihydropyrrolderivaten eingesetzt (Schema 27).



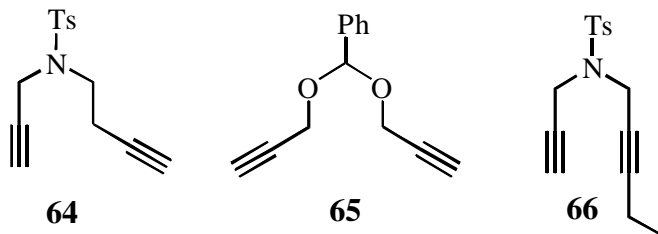
Schema 27. Beispiele für die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierungs-Kreuzmetathese.

Wie die Beispiele **63a-c** belegen, können geschützte Alkohole in akzeptablen Ausbeuten mit **61b** zu Heterocyclen umgesetzt werden. Die geringe Ausbeute von 37 % bei der Synthese von **63e** kann auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Wie die Beispiele **63f** und **63g** belegen, können sowohl Terpendervative als auch *N*- und *O*-geschützte Aminoalkohole in dieser Reaktion verwendet werden. Mit Ausnahme sterisch gehinderter Olefine (**63c**, *E/Z* = 5:1; **63f**, *E/Z* = 2.5:1) wurden alle Produkte mit *E/Z*-Isomerenverhältnissen von 1:1 – 1:1.5 isoliert.

Diese mangelnde Stereoselektivität ist ein bekanntes Problem bei Kreuzmetathesen. Auch ist bei Kreuzmetathesen immer mit der Bildung von Homodimeren zu rechnen. In den beschriebenen Reaktionen konnten aber nur Spuren der Alken-Homodimere gefunden werden, was für die Selektivität der Tandemreaktion spricht. Der Umstand, daß eine vollständige Umsetzung des Eduktes stattfand und die isolierten Ausbeuten nur 49 % - 73 % betragen, deutet aber an, daß die Polymerisation der Alkinkomponente unter den erwähnten Reaktionsbedingungen nicht völlig unterdrückt werden konnte.

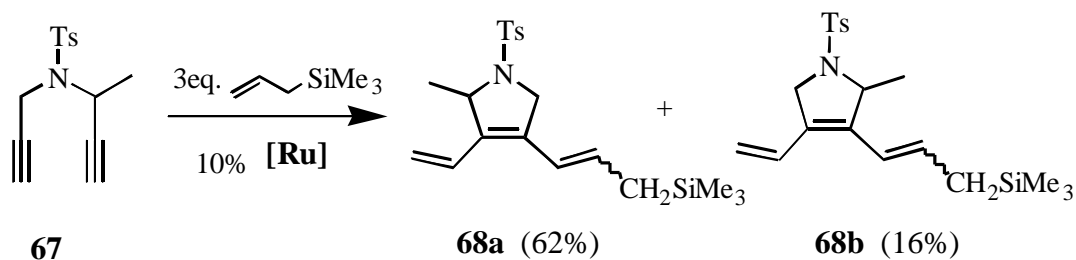
Für den Aufbau von sechs- und siebengliedrigen Heterocyclen wurden die Diine **64** und **65** synthetisiert (Schema 28). Jedoch konnten keine Cyclisierungsprodukte in Gegenwart von

Allyltrimethylsilan isoliert werden. Dagegen konnte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion die Bildung von Verbindungen beobachtet werden, welche aus einer In-En Metathese einer oder beider terminalen Dreifachbindungen mit je 1 eq. Allyltrimethylsilan resultierten. Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß für den Cyclisierungsschritt ein spezifischer Abstand der Dreifachbindungen notwendig ist.^[64]



Schema 28. Diene **64**, **65** und **66**.

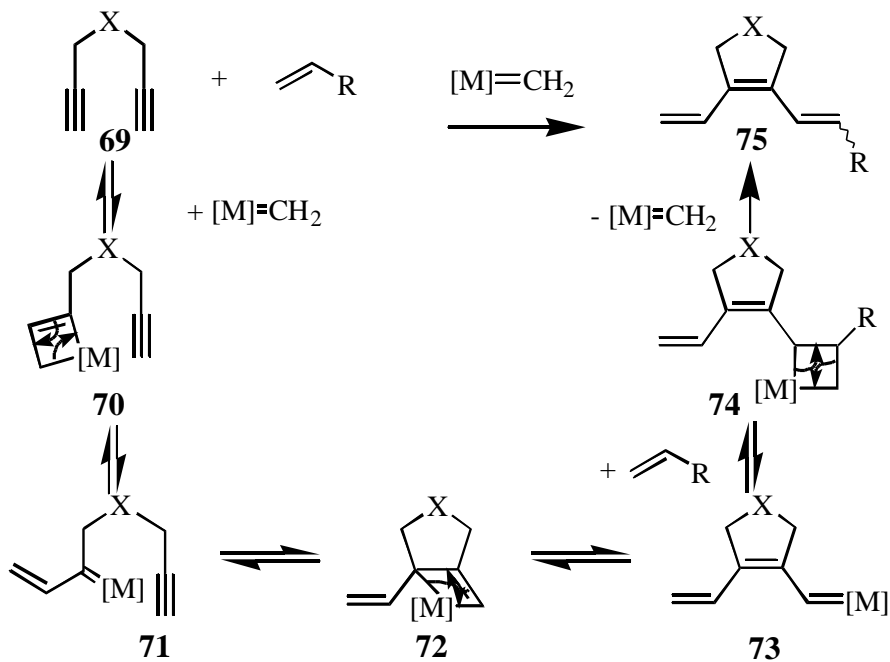
Bei der Reaktion von **66** wurden ebenfalls keine cyclischen Produkte isoliert. Damit bleibt, wie bei der In-En Metathese, dieser Tandemprozeß auf monosubstituierte Alkine beschränkt. Bei der Umsetzung des unsymmetrischen Diins **67** mit Allyltrimethylsilan verläuft die Tandemmetathese mit einer gewissen Regioselektivität (Schema 29).



Schema 29. Reaktion von **67** mit Allyltrimethylsilan.

68a und **68b** wurden in einem Verhältnis von 4:1 in 78 % Gesamtausbeute gebildet. Eine Erhöhung der Selektivität könnte sicherlich durch eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erreicht werden. Die zusätzliche Methylgruppe hatte jedoch einen positiven Effekt auf den Cyclisierungsschritt, was durch die hohe Gesamtausbeute deutlich wurde.

Für die beschriebene Tandemmetathese ist ein möglicher Reaktionsweg in Schema 30 dargestellt. Die Reaktion beginnt mit der Addition des Katalysators an die Dreifachbindung unter Bildung von **70**. Intramolekulare Addition des resultierenden Carbenkomplexes **71** an die zweite Dreifachbindung ergibt den Ruthenium-Alkylidenkomplex **73**. Dieser kann dann direkt unter [2+2]-Cycloaddition-Cycloreversion mit einem Olefin zum gekreuzten Produkt **75** reagieren. Bei der dargestellten Dominometathese wurden erstmalig terminale Diene intramolekular miteinander verknüpft. Wie die In-En-Metathese verläuft auch diese Tandemreaktion atomökonomisch.



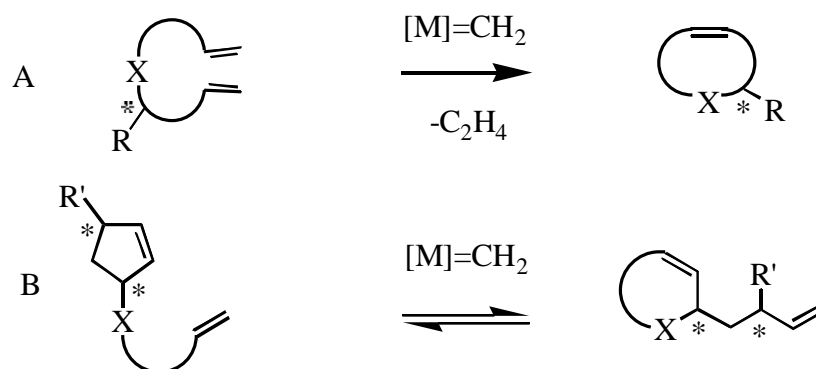
Schema 30. Möglicher Reaktionsweg der Diin–Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese.

Wie diese Beispiele demonstrierten, eignet sich die rutheniumkatalysierte Diin–Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese für die Synthese funktionalisierter Carbo- und Heterocyclen. Obwohl die Reaktion auf fünfgliedrige Ringe limitiert zu sein scheint, lassen sich durch Variation der Olefinkomponenten vielfältige Synthesebausteine synthetisieren. Das konjugierte Doppelbindungssystem macht diese Bausteine für Folgereaktionen interessant. Die Reaktion ist ein weiteres Beispiel dafür, wie mit Hilfe der Olefinmetathese, ausgehend von einfachen Edukten, Systeme mit struktureller Vielfalt synthetisiert werden können.

7. Synthese von Heterocyclen durch rutheniumkatalysierte Ringumlagerungen

7. 1. Die Metallcarben-katalysierte Ringumlagerung

Der Aufbau von kleinen und mittleren Ringen durch eine Ringschlußmetathese (RCM) ist eine bekannte Reaktion in der organischen Synthese. Für die Synthese von chiralen Carbo- und Heterocyclen durch RCM werden chirale acyclische Diene verwendet (Schema 31A). Eine Möglichkeit, den Einsatz chiraler acyclischer Diene als Ausgangsmaterial zu umgehen, bietet die Ringumlagerungsmetathese (Schema 31B). Bei dieser Reaktion wird ein Carbocyclus durch eine intramolekulare Ringöffnungs-Ringschlußmetathese zu einem neuen Carbo- oder Heterocyclus isomerisiert.



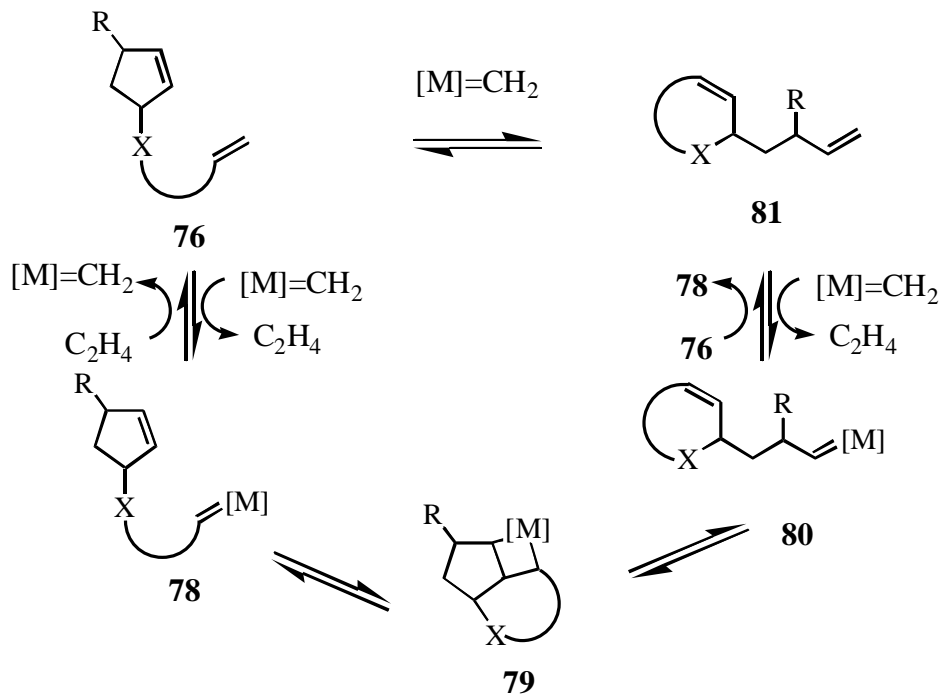
Schema 31. Synthese chiraler Heterocyclen durch A: RCM, B: Ringumlagerungsmetathese.

Durch diese Metathesesequenz ist es wie bei der RCM möglich, chirale Heterocyclen zu synthetisieren. Die hierfür verwendeten enantiomerenreinen Cyclopentenderivate sind jedoch viel leichter zugänglich. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist, bei entsprechender Wahl des Ausgangsmaterials (R), ein zusätzlicher Chiralitätstransfer aus dem Ring in die neu gebildete Seitenkette hinein.

Der Reaktionsverlauf der Ringumlagerungsmetathese ist in Schema 32 dargestellt. Bei einer Reaktion des Cyclopentenderivates **76** mit dem Katalysatorkomplex wird die terminale Doppelbindung zuerst angegriffen, und der Metallcarbenkomplex **78** wird gebildet. Eine intramolekulare Addition an die cyclische Doppelbindung führt zum Metallacyclobutankomplex **79**. Die anschließende [2+2]-Cycloreversion ergibt **80**. Der Katalysezyklus wird durch eine Reaktion von **80** mit einem weiteren Molekül **76** geschlossen. Abhängig von der Regioselektivität der Addition findet eine Kreuzmetathese mit **76** statt, (nicht beobachtet) oder ein Methylentransfer führt zur Entstehung von **81**. Das Gleichgewicht **76** : **81** ist abhängig von thermodynamischen Faktoren wie zum Beispiel den unterschiedlichen Ringspannungen in **76** und **81**. Die Bildung von **81** hängt damit stark von X und vom Substituenten R ab, da diese die Ringspannung sowie die Konformation

7. Die rutheniumkatalysierte Ringumlagerung

der Seitenkette stark beeinflussen. Auch die Größe des gebildeten Ringes hat einen entscheidenden Einfluß auf die Gleichgewichtslage.

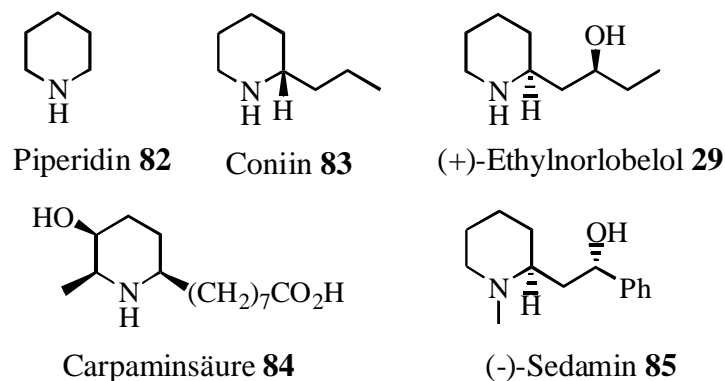


Schema 32. Mechanismus der Ringumlagerungsmetathese.

Im Folgenden soll nun der Einfluß von X und des Substituenten R auf die Ringumlagerung in der Synthese von Dihydropyridinderivaten untersucht werden.

7.2. Synthese substituierter Cyclopentenderivate

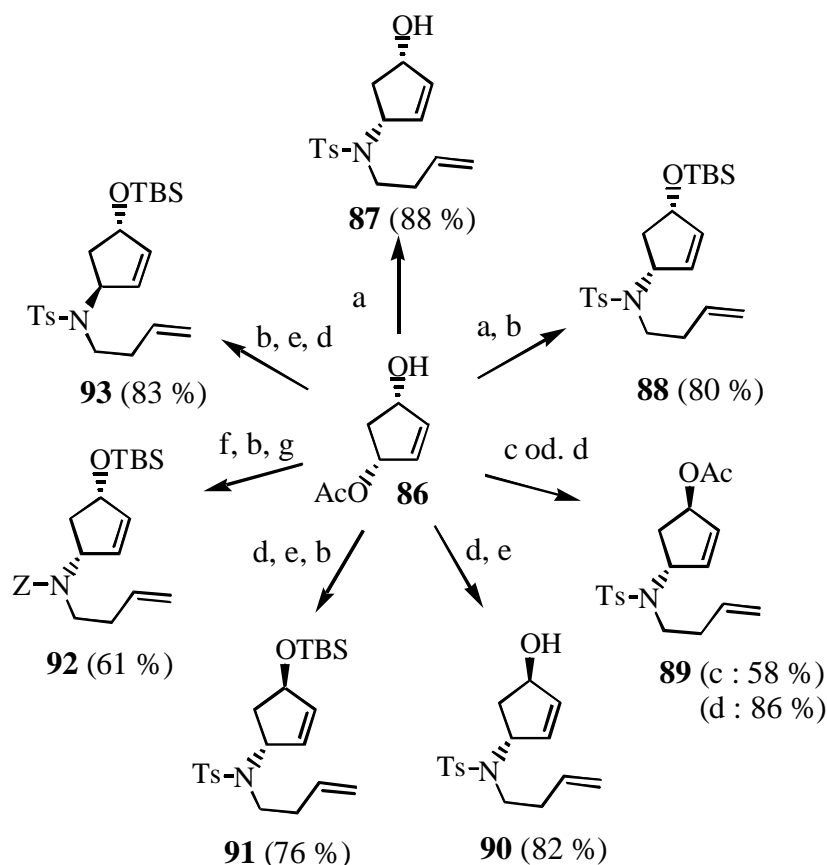
Der Piperidinring ist ein weit verbreitetes Strukturelement pflanzlicher und tierischer Naturstoffe (Schema 33).^[94] Die breite Palette der biologischen Aktivitäten von Piperidinalkaloiden und deren synthetischen Derivaten haben besonders das Interesse der pharmazeutischen Industrie geweckt. Kurze und flexible Synthesen für diese Gruppe von Verbindungen stellen daher ein wichtiges Ziel für den organischen Chemiker dar.^[95]



Schema 33. Beispiele für Piperidinnaturstoffe.

7. Die rutheniumkatalysierte Ringumlagerung

Für die Anwendung der Ringumlagerungsmetathese in der Synthese chiraler Piperidinderivate wurde als erstes die Darstellung der entsprechenden Cyclopentenderivate in Angriff genommen. Dabei sollte neben der für den Aufbau des Piperidinringes essentiell notwendigen Aminobuteneinheit ($X = N$) noch eine zusätzliche Hydroxyfunktion ($R = OH$) eingeführt werden. Die Positionierung der OH-Gruppe sollte so gewählt werden, daß sie der natürlich vorkommenden Derivate entspricht (z.B. **29**, **85**).



Schema 34. a) 1.2 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, NaH, Pd(PPh₃)₄, DMF; b) TBSCl, Imidazol, DMF; c) 2.5 eq. DEAD, 3 eq. PPh₃, 2.5 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, THF; d) 2.5 eq. ADDP, 3 eq. TBP, 2.5 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, Benzol; e) NEt₃, MeOH, 18 h; f) 2.5 eq. 3-Butenylamin, NEt₃, Pd(PPh₃)₄, DMF; g) Benzyloxycarbonylchlorid, Pyridin.

Als Ausgangsmaterial diente hierbei das Acetat **86**, welches in hoher enantiomerer Reinheit (> 99 % *ee*) durch enzymatische Hydrolyse des *meso*-Diacetates erhalten wurde (Schema 34).^[96] Die Substitution der Acetat- bzw. OH-Funktion kann entweder unter Retention oder Inversion erfolgen. Die palladiumkatalysierte Allylsubstitution^[97] bietet die Möglichkeit, verschiedene *N*-Nucleophile unter Retention (doppelte Inversion) einzufügen.^[98] So konnte unter Verwendung von *N*-Tosylbut-3-enylamin und katalytischer Mengen Pd(PPh₃)₄ **87** in 88 % Ausbeute erhalten werden. Auch die Umsetzung mit 2.5 eq. 3-Butenylamin gelang glatt mit 81 %. Um einen Zugang zu den *trans*-substituierten Cyclopentenderivaten zu erhalten, wurde eine Mitsunobu-Reaktion an der sekundären OH-Gruppe durchgeführt.^[99] Erste Versuche zeigten, daß bei der Umsetzung von **86**

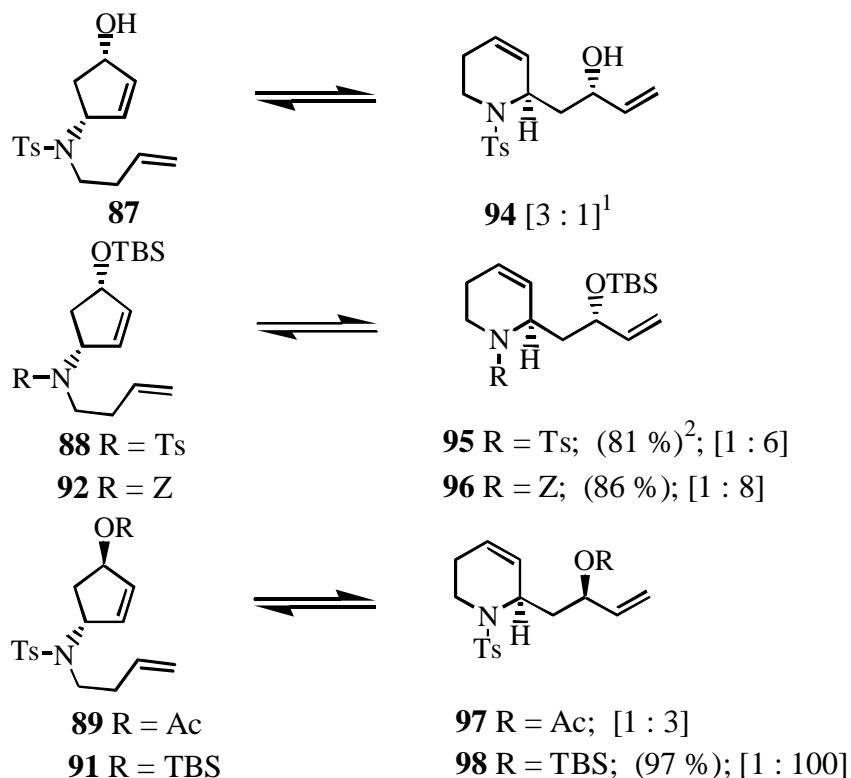
7. Die rutheniumkatalysierte Ringumlagerung

mit 2.5 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, 2.5 eq. DEAD und 3 eq. PPh₃ die Ausbeute an **89** nur 58 % betrug. Eine deutliche Steigerung der Ausbeute auf 86 % konnte durch die Verwendung von Tributylphosphin (TBP) und Azodicarbonsäuredipiperidid (ADDP) erreicht werden.^[100] Mit Hilfe der palladiumkatalysierten Substitution und Mitsunobu-Reaktion in Kombination mit konventioneller Schutzgruppenchemie wurden verschiedene Cyclopentenderivate synthetisiert. So konnten nicht nur enantiomerenreine Derivate mit unterschiedlicher relativer Stereochemie der Substituenten, wie die Verbindungen **87** und **90** belegen, sondern auch, wie die Verbindungen **91** und **93** zeigen, unterschiedlicher absoluter Stereochemie erhalten werden. **92** konnte durch den Einsatz von 3-Butenylamin in der Palladiumreaktion und der Verwendung der Benzyloxycarbonyl – Schutzgruppe in 61 % Gesamtausbeute erhalten werden.

Unter Zuhilfenahme kurzer und flexibel einsetzbarer Synthesesequenzen war es möglich, die Metathesedukte mit verschiedener relativer und absoluter Konfiguration zu synthetisieren. Ausgehend vom Synthesebaustein **86** konnten die Verbindungen **87** bis **93** in 61 % - 83 % Gesamtausbeute isoliert werden. Weiterführend wurde nun mit eingehenden Untersuchungen zur Ringumlagerungsmetathese begonnen.

7.3. Beispiele zur Ringumlagerungsmetathese

Die Metathesereaktionen wurden mit 7 % [Ru] in CH₂Cl₂ (0.05 - 0.1 M) bei Raumtemperatur in Gegenwart von Ethylen durchgeführt (Schema 35).

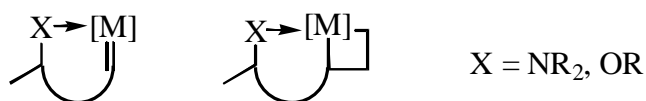


Schema 35. Ringumlagerungsmetathesen. 7 % [Ru], CH₂Cl₂, C₂H₄, RT; 1.: Edukt / Produkt-Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR-Integration; 2.: isolierte Ausbeuten.

Wie erste $^1\text{H-NMR}$ – Versuche zeigten, stellte sich bei einer Reaktion von **87** mit $[\text{Ru}]$ ein Edukt / Produkt-Verhältnis von 3 : 1 ein. Wurde dagegen der TBS-geschützte Alkohol **88** eingesetzt, konnte eine starke Verschiebung des Gleichgewichtes hin zur Produktseite beobachtet werden. Das Edukt / Produkt-Verhältnis betrug 1 : 6, und die Verbindung **95** konnte in 81 % Ausbeute isoliert werden.

Eine erhöhte Ringspannung von **88** im Vergleich zu **87**, bedingt durch die sterisch anspruchsvolle TBS – Gruppe, könnte der Grund für die Verschiebung des Gleichgewicht zugunsten des Heterocyclus **95** sein. Auch eine Einschränkung der freien Drehbarkeit der Seitenkette von **95** gegenüber **94** stellt eine Erklärung für dieses Reaktionsverhalten dar. In der Komplexierung des Katalysators durch die freie OH – Gruppe könnte möglicherweise eine weitere Ursache für die Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Eduktseite zu finden sein (Schema 36). Die genauen Auswirkungen dieser Effekte auf das Gleichgewicht sind aber noch unklar und bedürfen weiterer Untersuchungen.

Die Variation der *N*-Schutzgruppe hatte nur einen geringen Einfluß auf die Gleichgewichtslage der Ringumlagerung. Bei der Bildung von **95** und **96** wurde jeweils ein Edukt / Produkt-Verhältnis von 1 : 6 bzw. 1 : 8 beobachtet. Die Ausbeute von **96** betrug 86 %.



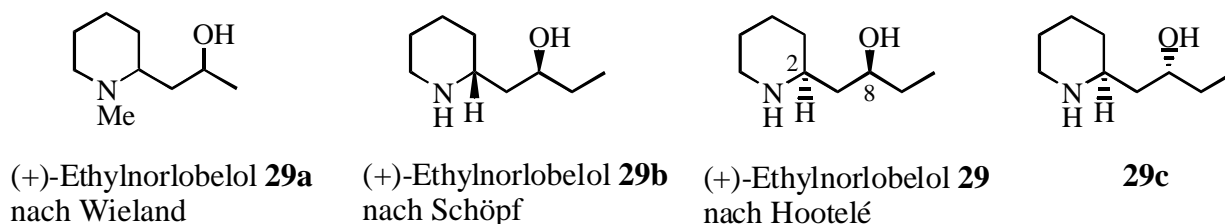
Schema 36. Mögliche Komplexierung des Katalysators durch Heteroatome.

Auch bei den *trans*-substituierten Cyclopentenderivaten **89** und **91** konnte der Einfluß unterschiedlicher *O* – Substituenten auf die Metatheseumlagerung festgestellt werden. Bei der Reaktion des Acetats **89** mit $[\text{Ru}]$ in einem $^1\text{H-NMR}$ – Versuch wurde ein Edukt / Produkt-Verhältnis von 1 : 3 beobachtet. Bei der Umsetzung des TBS - geschützten Alkohols **91** zeigte das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Reaktion keine Spuren des Ausgangsmaterials **91** mehr, und **98** wurde in 97 % Ausbeute isoliert.

Durch die Gegenwart von Ethylen konnten Homodimerisierungen durch Kreuzmetathese vermieden werden. In Abwesenheit von Ethylen verliefen die Reaktionen langsamer, und die Ausbeuten waren geringer. Zum Beispiel betrug die Ausbeute von **98** ohne Ethylen 80 %, mit Ethylen dagegen 97 %. Obwohl das Gleichgewicht der Metatheseumlagerung in einigen Fällen auf der Seite des Eduktes lag, konnte durch die Wahl der geeigneten Schutzgruppen der entsprechende Heterocyclus in hohen Ausbeuten erhalten werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnte nun mit dem Einsatz der Metatheseumlagerung in der Synthese von (+)-Ethylnorlobelol **29** begonnen werden.

8. Totalsynthese von (+)-Ethylnorlobelol

(+)-Ethylnorlobelol **29** wurde erstmalig 1939 von Wieland *et. al.* aus dem Extrakt von *Lobelia inflata* isoliert (Schema 37).^[101] Als Struktur wurde anfänglich das *N*-Methylpiperidin **29a** angenommen, sie wurde aber 1957 von Schöpf *et. al.* korrigiert. Schöpf *et. al.* legten die absolute Stereochemie von (+)-Ethylnorlobelol mit 2*R*, 8*S* fest (**29b**), aber die zugrundeliegenden Daten wurden nicht publiziert.^[102] Diese absolute Stereochemie wurde von Hootelé *et. al.* 1996 aufgeklärt.^[103] Die Struktur von (2*S*,8*S*) (+)-Ethylnorlobelol **29** wurde mit der Synthese der vier möglichen Stereoisomere bewiesen.

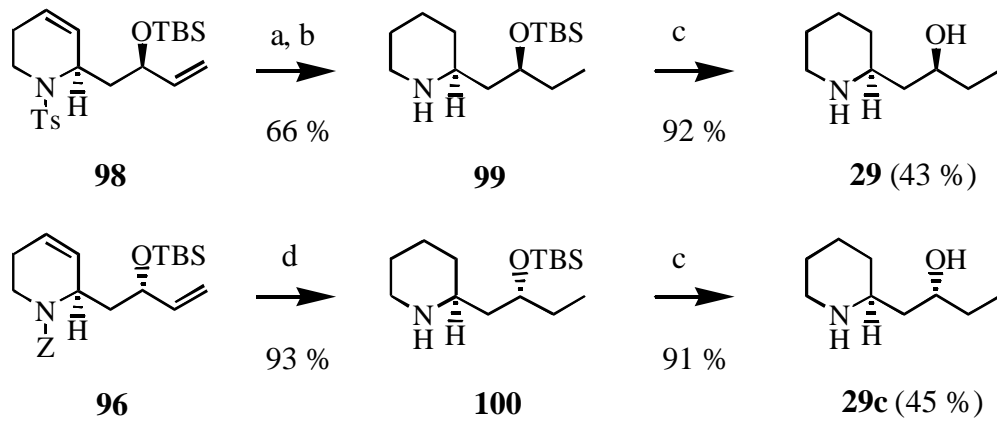


Schema 37. Strukturvorschläge für (+)-Ethylnorlobelol.

Der Vergleich der CD-Spektren verschiedener 2-substituierter Piperidinalkaloide hatte gezeigt, daß bei einer Korrelation der Daten mit denen der synthetischen *N*-Methylderivate die Konfiguration an C2 bestimmt werden kann.^[104] Um letzte Zweifel bezüglich der Konfiguration von (+)-Ethylnorlobelol **29** zu beseitigen, sollte neben **29** auch der Aminoalkohol **29c** synthetisiert werden, welcher sich in der Stereochemie an C8 von **29** unterscheidet.

Ausgehend von **89** wurde **98** in 71 % Ausbeute synthetisiert (Schema 34, 35). Hydrierung der Doppelbindungen und anschließende Tosyl – Spaltung mit Na/Naphthalin in DME lieferte **99** in 66 % Ausbeute (Schema 38). Die Entfernung der Silylschutzgruppe erfolgte durch 95-%ige TFA und (+)-Ethylnorlobelol **29** konnte in 43 % Gesamtausbeute erhalten werden. Bei der Synthese des Aminoalkohols **29c** wurde eine ähnliche Sequenz verwendet. **100** wurde mit 93 % Ausbeute aus **96** (Schema 34, 35) durch Hydrierung mit Pd / C (10-%ig) erhalten. Abschließende TFA – Spaltung ergab **29c** in 45 % Gesamtausbeute über alle Stufen. Die spektroskopischen Daten und der spezifische Drehwert von **29** $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.5^{\circ}$ ($c = 1.2$ in EtOH) entsprachen denen des Naturstoffs $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +22.3^{\circ} \pm 1.5$ ($c = 1.56$ in EtOH).^[101, 103] Der Drehwert von **29c** betrug $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.0^{\circ}$ ($c = 2.2$ in EtOH); Lit.^[103] $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11.2^{\circ}$ ($c = 2.2$ in EtOH). Die OH – Gruppe ist somit *S*-konfiguriert.

8. Totalsynthese von (+)-Ethylnorlobelol



Schema 38 a) Pd/BaSO₄, H₂; b) Na, Naphthalin, DME; c) 95 % TFA; d) Pd/C, H₂.

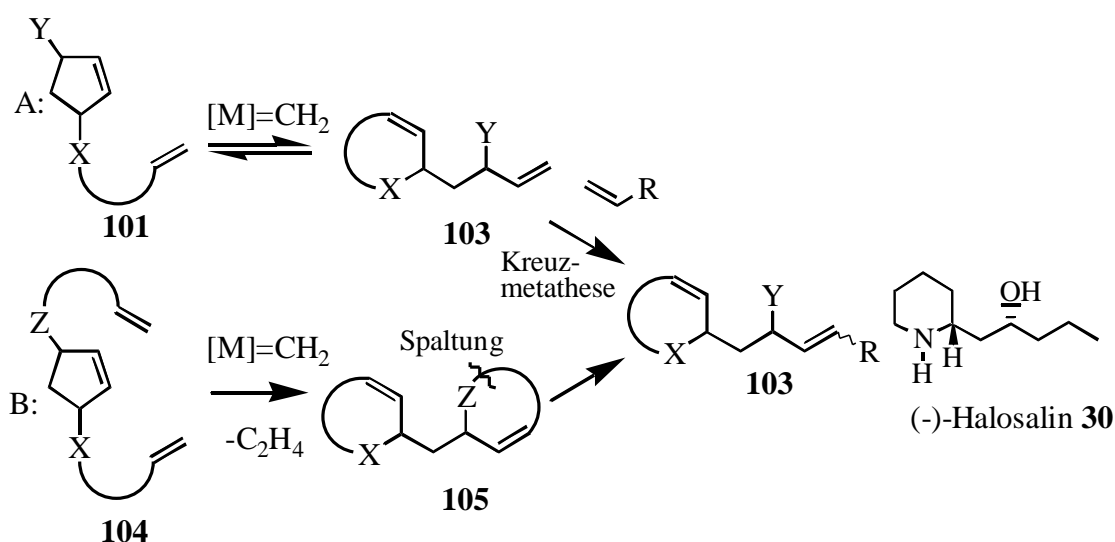
Die von Hootelé *et. al.* beschriebene Struktur von (2*S*,8*S*) (+)-Ethylnorlobelol **29** konnte damit bestätigt werden.

Mit der Synthese von (+)-Ethylnorlobelol **29** konnte die Anwendbarkeit der Ringumlagerungsmetathese in der Naturstoffsynthese demonstriert werden. In wenigen Schritten gelang die Synthese von **29** und **29c** in 43 % bzw. 45 % Gesamtausbeute. Mit der Ringumlagerung gelang nicht nur der Aufbau des Dihydropyridins sondern auch gleichzeitig die richtige Positionierung der OH – Funktion in der Seitenkette. Durch geringe Variation in der Synthese der Metatheseedukte ließen sich die verschiedenen Konfigurationen leicht synthetisieren. Ein ebenso simples Synthesekonzept, unter Verwendung einer Ringschlußmetathese – Strategie (Schema 31A), wäre in diesem Fall nicht so einfach zu verwirklichen gewesen. Es sollten nun weitere Anwendungen für die Metatheseumlagerung in der Synthese von Alkaloiden bearbeitet werden.

9. Totalsynthese von (-)-Halosalin^[105]

9.1. Einleitung

Wie schon in der Totalsynthese von (+)-Ethylnorlobelol **29** demonstriert wurde, hat die rutheniumkatalysierte Ringumlagerung ein hohes Potential in der Synthese funktionalisierter Heterocyclen. Gerade der Transfer von Chiralität aus dem Ring in die entstehende Seitenkette hinein und der leichte Zugang zu den Ausgangsmaterialien macht diese Reaktion interessant. Weiterführend sollte nun die Möglichkeit untersucht werden, diese Umlagerung mit zusätzlichen Metathesereaktionen zu kombinieren. Diese Dominoreaktion würde das Synthesepotential der Ringumlagerung erheblich erweitern. In der Synthese von (-)-Halosalin **30**, welches erstmalig aus *Haloxylon Salicornicum* isoliert wurde,^[106] sollen zwei unterschiedliche Synthesekonzepte auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht werden (Schema 39).



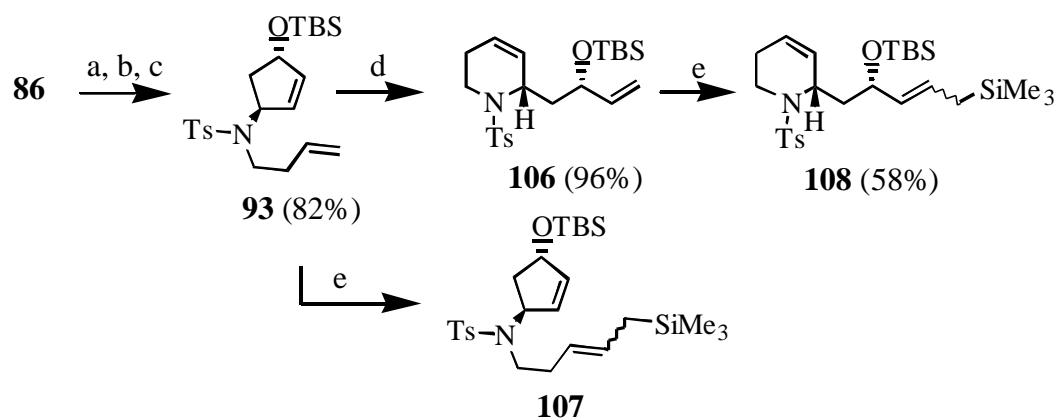
Schema 39. A: Ringumlagerung mit Kreuzmetathese. B: Ringumlagerung mit Ringschlußmetathese.

Im Fall A soll die Metatheseumlagerung von **101** mit einer Kreuzmetathese zwischen **102** und einem Olefin kombiniert werden. Die Verlängerung der Seitenkette von **102** kann durch Wahl eines geeigneten Olefins bewirkt werden.

Dagegen wird im Fall B die Seitenkette durch einen zweiten Ringschluß eingeführt. Die Bildung von Ethylen ist die Triebkraft für den doppelten Ringschluß von **104**. Bei Verwendung einer geeigneten funktionellen Gruppe (Z) führt eine selektive Spaltung des Bicyclus **6** nach der Metathesereaktion zum Produkt **103**. Diese Sequenz soll vorher an einem Modellsystem untersucht werden. Die Entfernung der Schutzgruppen und anschließende Hydrierung der Doppelbindungen würde dann den Zugang zu (-)-Halosalin **30** ermöglichen.

9. 2. Ringumlagerung / Kreuzmetathese-Sequenz

Für die Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** wurde zunächst die Ringumlagerung / Kreuzmetathese-Sequenz untersucht. Diese Art der Dominoreaktion wurde im Arbeitskreis Prof. S. Blechert schon erfolgreich mit Norbornenderivaten durchgeführt.^[61]



Schema 40. a) TBSCl, Imidazol, DMF. b) NEt_3 , MeOH, 18 h. c) 2.5 eq. ADDP, 3 eq. TBP, 2.5 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, Benzol. d) 5 mol % **[Ru]**, CH_2Cl_2 , 5 h. e) 3 eq. Allyltrimethylsilan, 10 mol % **[Mo]**, CH_2Cl_2 .

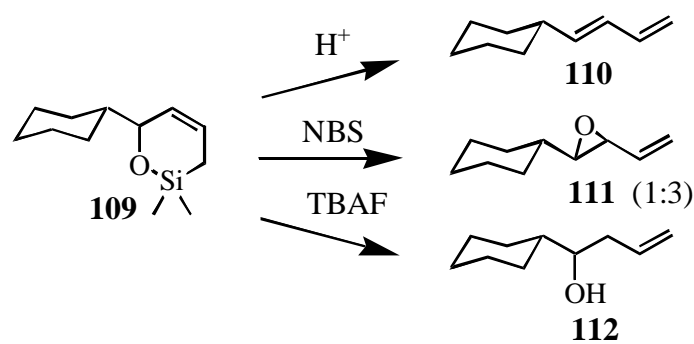
Als OH - Schutzgruppe diente eine TBS-Gruppe, da schon die Synthese von (+)-Ethylnorlobelol **29** gezeigt hatte, daß dadurch hohe Ausbeuten im Metatheseschritt zu erwarten sind. Als Kupplungspartner im Kreuzmetatheseschritt wurde Allyltrimethylsilan gewählt, welches für seine hohe Metatheseaktivität bekannt ist.^[41] In ersten Versuchen zeigte sich jedoch, daß in der Reaktion von **93** mit 3 eq. Allyltrimethylsilan und 10 mol % **[Ru]** die Verbindung **107** nur in 10 % Ausbeute gebildet wurde. Der Heterocyclus **106** war unter diesen Bedingungen das Hauptprodukt. Für dieses Ergebnis könnten sterische Gründe die Ursache sein. Bei Verwendung des viel reaktiveren Schrockschen Molybdänkatalysators **[Mo]** zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes nur eine teilweise Bildung von **107** (nicht isoliert). Es konnten keine umgelagerten Produkte **106** oder **108** gefunden werden.

Aus diesem Grund wurden die Ringumlagerung und die Kreuzmetathese separat durchgeführt. Die Verbindung **106** konnte mit 97 % Ausbeute aus **93** in Gegenwart von Ethylen und 7 mol % **[Ru]** isoliert werden. Die anschließende Umsetzung mit 3 eq. Allyltrimethylsilan und 10 mol % **[Mo]** ergab **108** in 58 % Ausbeute. Eine Sequenz aus Protodesilylierung, Hydrierung und Entfernung der Schutzgruppen würde sicherlich einen Zugang zu (-)-Halosalin **30** ermöglichen.

Aufgrund der unbefriedigenden Ausbeute im Kreuzmetatheseschritt wurde die Synthese an dieser Stelle abgebrochen. Die Synthese von **108** zeigt aber die grundsätzliche Anwendbarkeit der verwendeten Dominoreaktion in der Naturstoffsynthese. Basierend auf diesen Erkenntnissen wurde nun mit Untersuchungen zum zweiten Synthesekonzept begonnen.

9.3. Ringumlagerung / Ringschluß-Sequenz

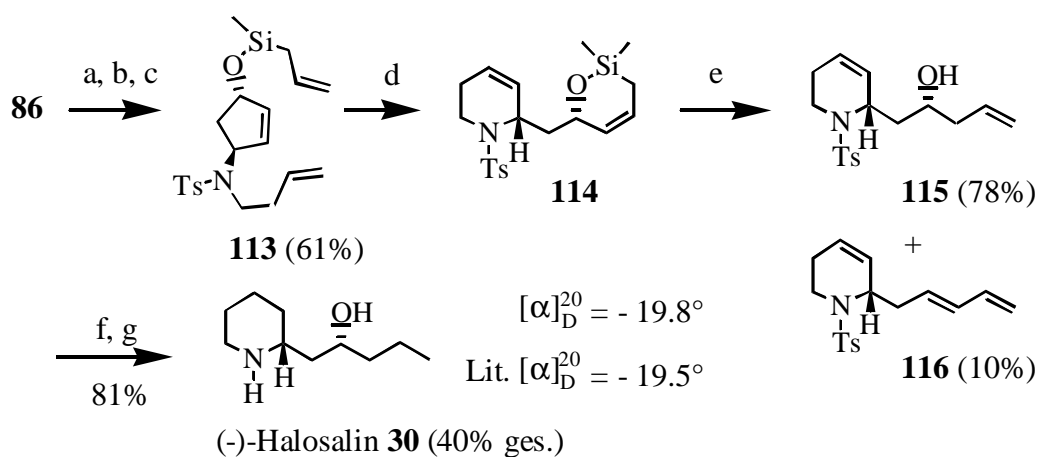
Für die geplante Ringumlagerung mit anschließendem Ringschluß (Schema 39B) mußte zuerst eine geeignete funktionelle Gruppe Z gefunden werden. Diese Gruppe müßte nicht nur den Ringschluß ermöglichen, sondern auch durch eine selektive Spaltung den gewünschten Alkohol an C8 freisetzen. Die Verwendung von Silylethern in Metathesereaktionen wurde im Arbeitskreis Prof. S. Blechert schon erfolgreich durchgeführt. So zeigten Silyl - geschützte Alkohole höhere Ausbeuten bei Kreuzkupplungen als die entsprechen freien OH - Funktionen. Auch lassen sich Silylether unter sauren Bedingungen oder mit Nucleophilen (Cl^- , F) leicht entfernen. Da über das Verhalten der entsprechenden cyclischen Derivate^[107] wenig bekannt ist, wurde der Silylether **109** synthetisiert und in ^1H - NMR-Versuchen verschiedenen Spaltungsbedingungen unterworfen (Schema 41).



Schema 41. Verschiedene Reaktionsbedingungen der Silylspaltung von **109**.

Dabei zeigte sich, daß unter protisch-sauren Bedingungen (TFA, HCl) nur das Dien **110** gebildet wurde. Bei Verwendung von NBS entstand das Epoxid **111**. Erst beim Einsatz von TBAF gelang die Darstellung des Alkohols **112**. Damit war die geeignete funktionelle Gruppe und deren Spaltungsbedingung gefunden, und es konnte mit der Synthese von (-)-Halosalin **30** begonnen werden.

In Schema 42 ist die Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** dargestellt. Zuerst wurde **86** mit Allyldimethylchlorosilan und Pyridin in CH_2Cl_2 umgesetzt. Acetatspaltung mit DiBAH, gefolgt von einer Mitsunobu-Reaktion, komplettierten die Synthese von **113**. Die Metathesereaktion erfolgte quantitativ mit 5 mol % **[Ru]** in CH_2Cl_2 innerhalb von 4 h. Die Transformation in den Alkohol **115** wurde ohne die Isolierung des Bicyclus **114** durchgeführt. Durch Zugabe von wasserfreier TBAF - Lösung (1 M in THF) bei -78° und anschließender Erwärmung auf Raumtemperatur konnte **115** in 78 % Ausbeute isoliert werden. Das Dien **116** wurde zu 10 % gebildet. Die anschließende Hydrierung der Doppelbindungen von **115** erfolgte quantitativ mit Pd / C (10-%ig). Die reduktive Entfernung der Tosyl - Schutzgruppe wurde mit Na / Hg in einem methanolischen Phosphatpuffer durchgeführt.^[108]



Schema 42. a) 1.5 eq. Allyldimethylchlorosilan, Pyridin, CH_2Cl_2 . b) 3 eq. DiBAH, THF. c) 2.5 eq. ADDP, 3 eq. TBP, 2.5 eq. *N*-Tosylbut-3-enylamin, Benzol. d) 5 mol % **[Ru]**, CH_2Cl_2 , rt., 4 h. e) 3 eq. TBAF, -78°C – Erwärmung auf RT, CH_2Cl_2 . f) H_2 , Pd/C. g) Na/Hg, MeOH, K_2HPO_4 , refl. 12 h.

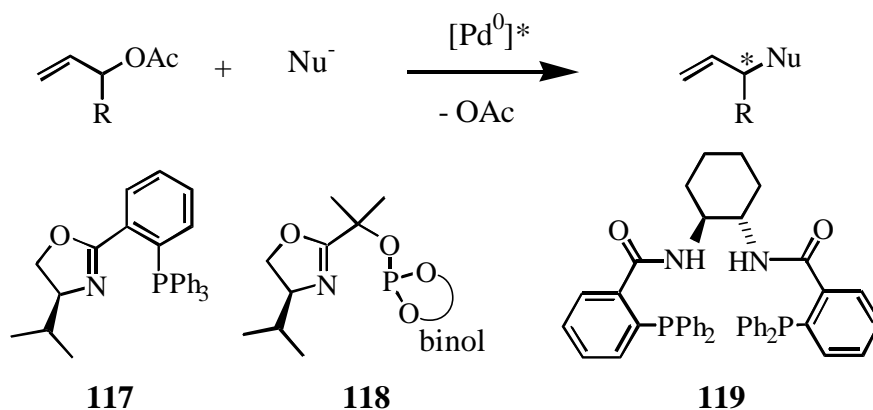
(-)-Halosalin **30** konnte mit einer Gesamtausbeute von 40 % isoliert werden. Die spektroskopischen Daten und der Drehwert $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19.8^{\circ}$ ($c = 0.6$, in 95% EtOH) entsprechen denen des Naturstoffs $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19.5^{\circ}$ ($c = 0.6$, in 95% EtOH). Mit der Einführung eines zweiten Ringschlusses in die Ringumlagerung gelang es, das Problem der geringen Ausbeute im Kreuzmetatheseschritt zu umgehen. Mit der ersten stereoselektiven Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** konnte jedoch eindeutig demonstriert werden, daß beide Metathesequenzen interessante Einsatzmöglichkeiten in der Naturstoffsynthese bieten.

10. Totalsynthese von Tetraonerinen

10. 1. Einleitung

Das Potential der rutheniumkatalysierten Ringumlagerung in der Naturstoffsynthese wurde mit der Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** und (+)-Ethylnorlobenol **29** eindeutig demonstriert. Da bei beiden Naturstoffen von enantiomerenreinem (1*S*,4*R*)-4-Acetoxy-cyclopent-2-enol **86** ausgegangen wurde, waren keine weiteren stereoselektiven Schritte in der Synthese notwendig. Für die erweiterte Anwendung der Metathesereaktion in der Naturstoffsynthese sollte nun die rutheniumkatalysierte Ringumlagerung mit einer weiteren katalytischen Reaktion zu einem kombinierten Synthesekonzept verknüpft werden.

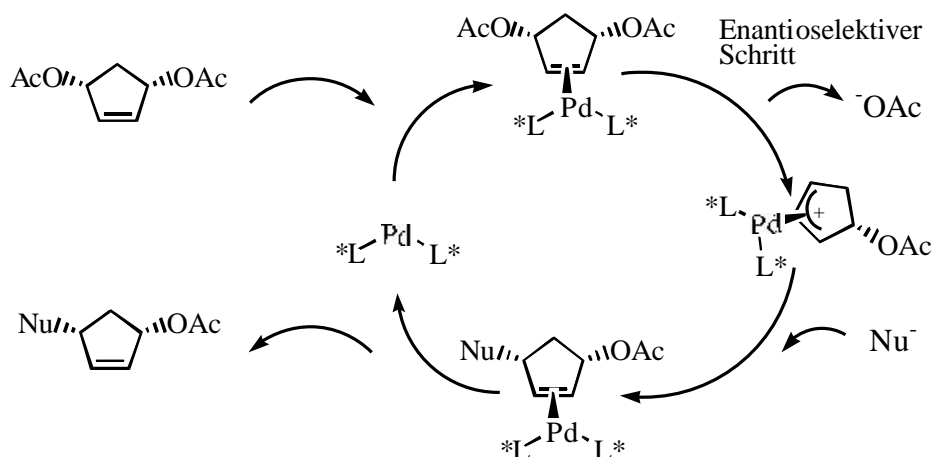
Die palladiumkatalysierte Allylsubstitution eignet sich für die Substitution von Allylacetaten bzw. Carbonaten durch eine Vielzahl von *C*-, *N*- und *O*-Nucleophilen.^[109-112] Die Reaktion verläuft über einen Palladium – Allylkomplex. Die Reaktion kann auch asymmetrisch in hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten durchgeführt werden (Schema 43).^[113, 114] Für diese asymmetrische Variante der Reaktion wurden verschiedene Ligandentypen entwickelt. Die in den Arbeitsgruppen Helmchen (**117**)^[115] und Pfaltz (**118**)^[116] vorgestellten Phosphinooxazolin-Liganden eignen sich hervorragend für die Umsetzung acyclischer Allylacetate.



Schema 43. Asymmetrische palladiumkatalysierte Allylsubstitution.

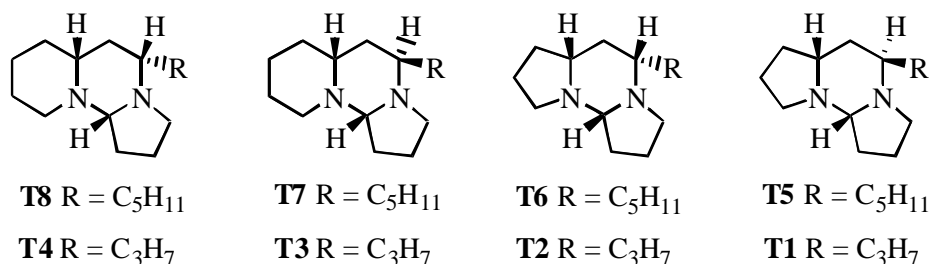
Der in der Arbeitsgruppe von Trost entwickelte Ligand **119** wird dagegen häufiger bei der Substitution von cyclischen Allylacetaten eingesetzt.^[117] Dies wurde auch mit der Synthese von (+)-Polyoxamsäure^[118] und den Glycosidaseinhibitoren^[119] Allosamizolin und Mannostatin A demonstriert. Dabei wird von *meso*-Verbindungen ausgegangen, welche in einer Desymmetrisierungsreaktion mit Nucleophilen umgesetzt werden. Der Vorteil dieser Strategie ist der im Gegensatz zur kinetischen Racematspaltung vollständige Umsatz des Eduktes. Die Reaktion beginnt mit der Komplexierung des Katalysators *anti* zu den Substituenten des

Cyclopentenderivates (Schema 44). Nach der Entfernung eines Acetates entsteht der Palladium – Allylkomplex. Dabei wird durch die chiralen Liganden am Palladium zwischen den beiden Abgangsgruppen des prochiralen Diacetats differenziert. Der gebildete chirale Allylkomplex reagiert dann mit einem Nucleophil zum chiralen Produkt. Experimentelle Befunde hatten gezeigt, daß disubstituierte Produkte nur in geringem Maße auftreten.



Schema 44. Mechanismus der asymmetrischen Pd-Allylierung von *meso*-Diacetaten.

Die Kombination dieser palladiumkatalysierten Reaktion mit einer anschließenden Ringumlagerungsmetathese sollte es ermöglichen, chirale Heterocyclen aufzubauen. Als Synthesziel wurden die Tetraponerine **T1-T8** angestrebt (Schema 45). Die Tetraponerine **T1-T8** wurden aus dem Extrakt der aus Neuguinea kommenden Ameise *Tetraponera sp.* isoliert.^[120] Sie sind der Hauptbestandteil eines Kontaktgiftes, welches zur Verteidigung eingesetzt wird. Kontaminierte Feinde zeigen schon nach kurzer Zeit Symptome einer Nervenvergiftung.

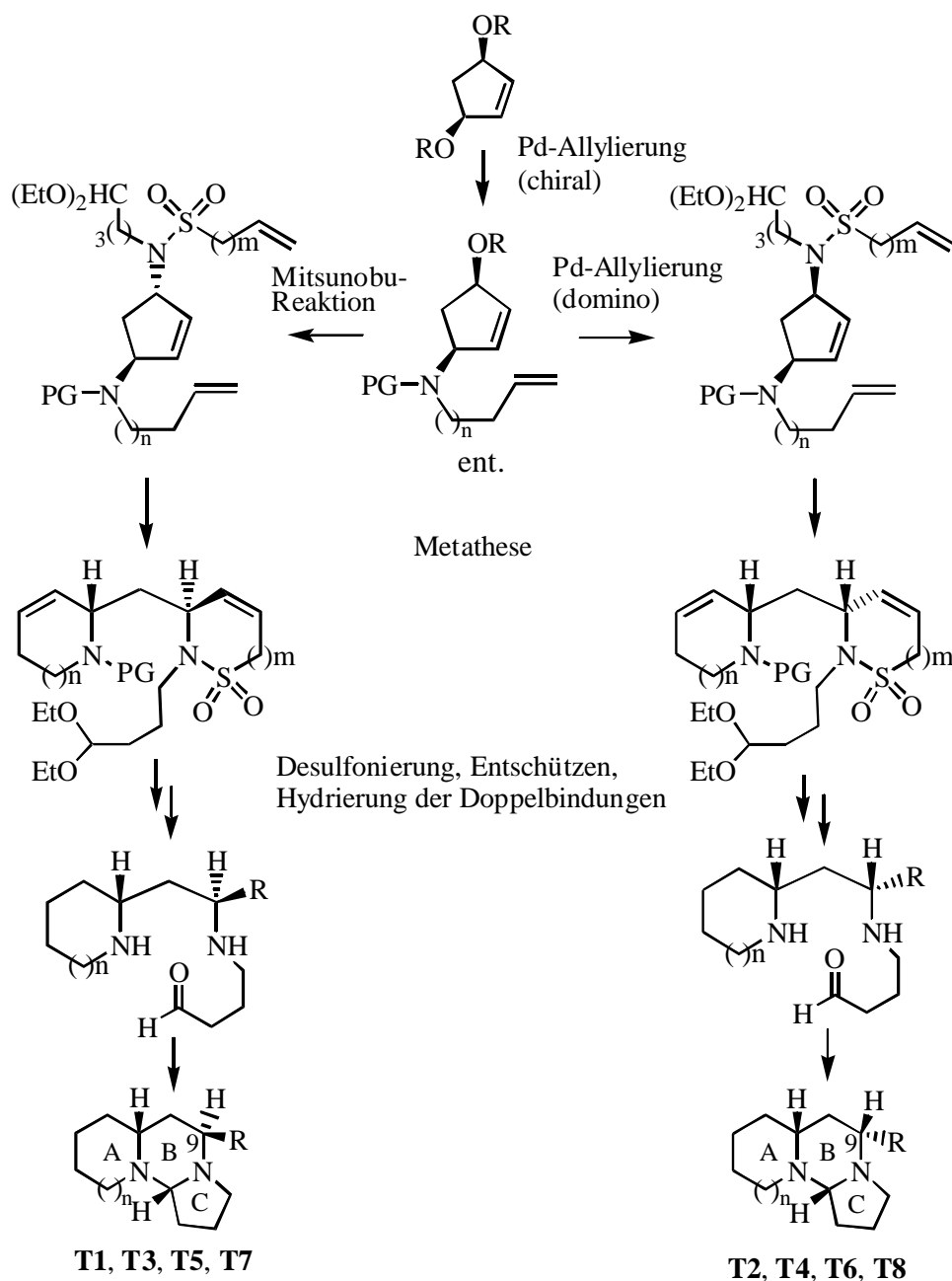


Schema 45. Tetraponerine **T1-T8**.

Die Synthese der Tetraponerine **T1-T8** beinhaltet mehrere Herausforderungen. So unterscheiden sich diese ungewöhnlichen Alkaloide in der Länge der Seitenkette R, in der Stereochemie an C9 und in der Größe des Ringes A. Diese Eigenheiten haben das Interesse vieler Arbeitsgruppen an dieser Gruppe von Naturstoffen geweckt. So wurden bis jetzt verschiedene diastereo- und

10. Totalsynthese von Tetraoponerinen

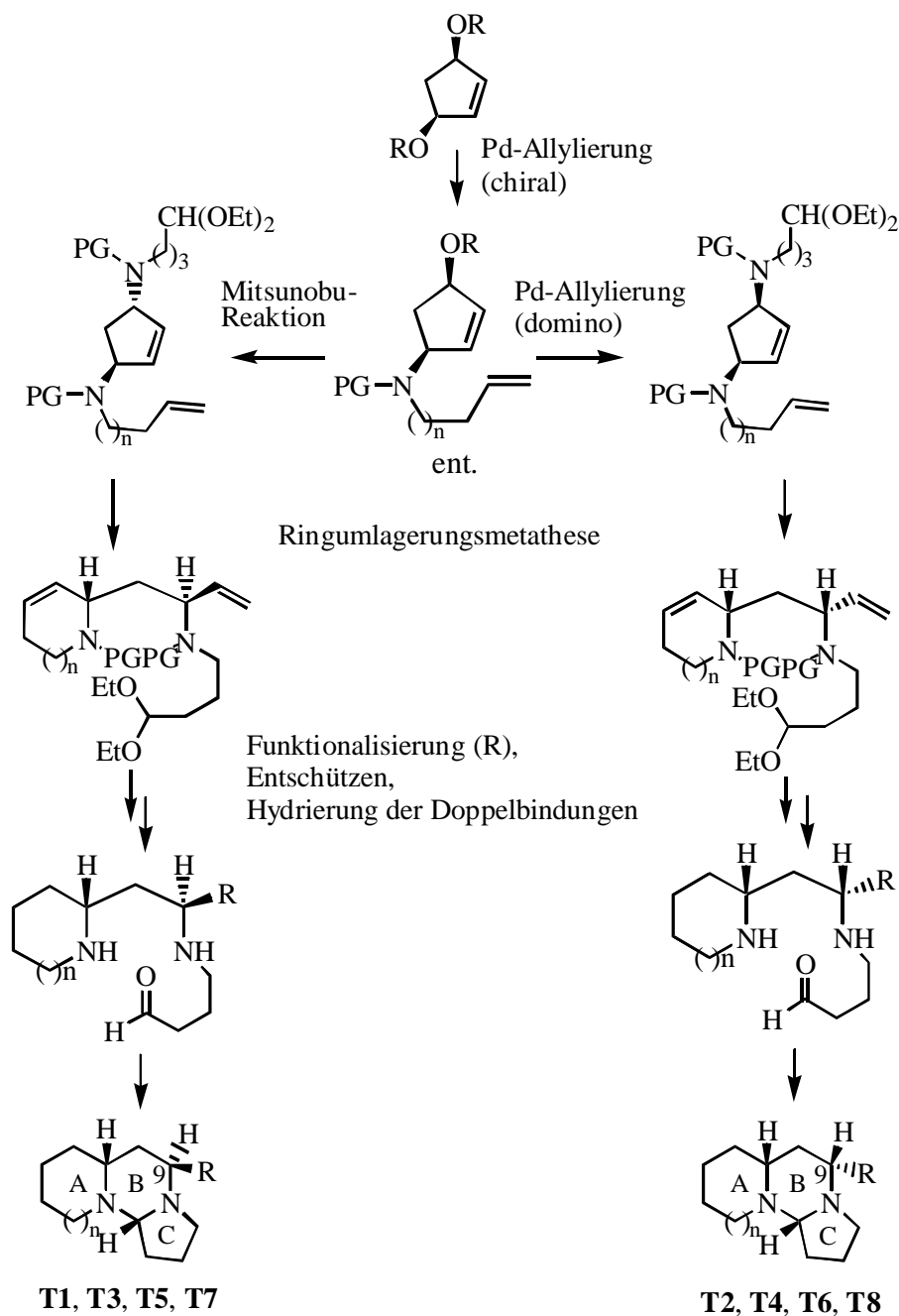
enantioselektive Synthesen einzelner Tetraoponerine publiziert.^[121-123] Dabei dominierte vor allem die Arbeitsgruppe um Braekman, welche sich nach der erstmaligen Isolierung besonders mit der Synthese und Strukturaufklärung einzelner Tetraoponerine beschäftigt.^[124-129] Bis jetzt erwies sich aber das von Royer *et. al.* vorgestellte Synthesekonzept als das erfolgreichste, was mit der Synthese aller acht Tetraoponerine bewiesen wurde.^[130] Für die hier angestrebte Synthese der Tetraoponerine durch die flexible Kombination aus doppelter palladiumkatalysierter Aminierung und Metathesereaktion sind zwei generelle Synthesekonzepte denkbar.



Schema 46. Synthese der Tetraoponerine **T1-T8** durch doppelte Ringschlußmetathese.

Eine Möglichkeit für die Synthese der Tetraoponerine wäre das Konzept der doppelten Ringschlußmetathese, das schon bei der Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** angewendet (Schema

38b, Kap. 9) wurde (Schema 46). Dabei soll eine enantioselektive Dominopalladiumreaktion durchgeführt werden, bei der beide Sulfonamide in einem Schritt eingeführt werden. Sulfonylschutzgruppen haben sich als sehr effektiv für diese Palladiumreaktionen erwiesen. Nach der Palladiumreaktion erfolgt die doppelte Ringschlußmetathese. Spaltung der Sulfonamide, Hydrierung der Doppelbindungen und säurekatalysierte Cyclisierung können dann die Tetraoponerine **T2**, **T4**, **T6** und **T8** zugänglich machen. Eine Sequenz aus enantioselektiver (mono-)Allylierung und Mitsunobu-Reaktion würde den Zugang zu den Tetraoponerinen **T1**, **T3**, **T5** und **T7** ermöglichen. Die Synthese und die reduktive Desulfonierung der cyclischen Alkenylsulfonamide sollen an einer Modellverbindung untersucht werden.



Schema 47. Synthese der Tetraoponerine **T1-T8** durch Ringumlagerungsmetathese.

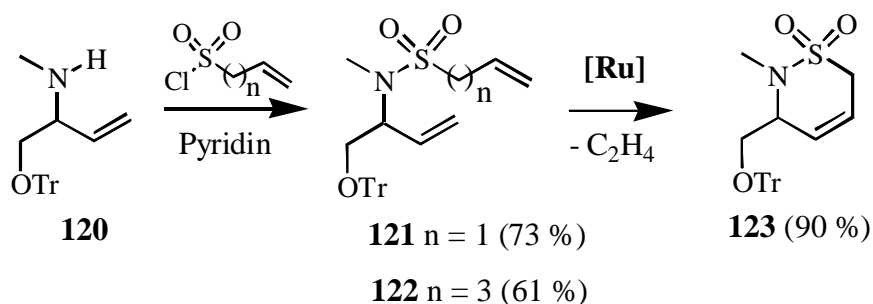
Eine zweite Möglichkeit zur Synthese der Tetraonerine bietet die Ringumlagerungsmetathese (Schema 47). Auch hier würden beide Amide wahlweise durch eine Dominiopalladiumreaktion oder eine Kombination aus palladiumkatalysierter (mono) Allylierung und Mitsunobu-Reaktion eingeführt werden. Nach der Metatheseumlagerung müßte die terminale Doppelbindung weiter funktionalisiert werden, um die erforderliche Seitenkette zu erhalten. Das Entfernen der Schutzgruppen, die Hydrierung der Doppelbindungen und eine säurekatalysierte Cyclisierung würden auch hier die Synthese der Tetraonerine abschließen.

Beide Konzepte würden den Aufbau der erforderlichen Ringgrößen und Seitenketten bei unterschiedlicher Stereochemie der Metatheseedukte erlauben. Es sollte nun mit den Untersuchungen zum Synthesekonzept der doppelten Ringschußmetathese begonnen werden.

10. 2. Vorversuche zur doppelten Ringschlußmetathese

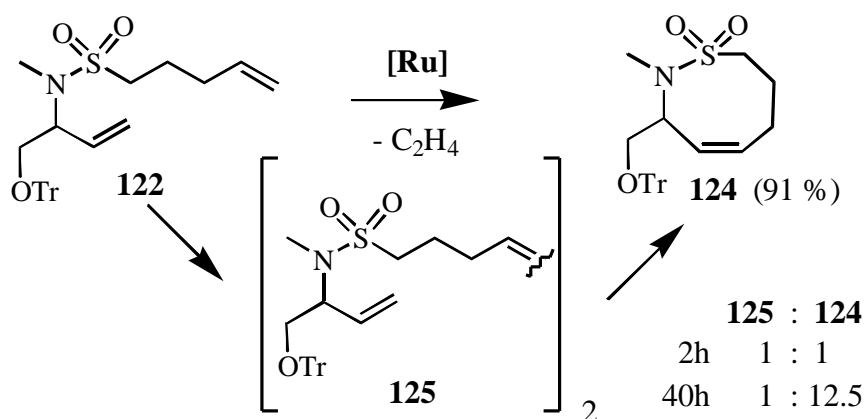
Um das in Schema 46 beschriebene Synthesekonzept umzusetzen, mußte als erstes eine geeignete funktionelle Gruppe R gefunden werden. Im Idealfall sollte diese Gruppe folgende Eigenschaften in sich kombinieren: 1.) eine genügend hohe Reaktivität für die Palladiumallylierung, 2.) eine gute Verträglichkeit mit dem Metathesekatalysator und 3.) eine gute Spaltbarkeit in die „nackte“ Kohlenstoffkette. Ein Sulfonamid erfüllt zunächst die ersten beiden Bedingungen. Wie die Synthesen von (+)-8-Ethylnorlobelol **29** und (-)-Halosalin **30** gezeigt hatten, können Sulfonamide mit hohen Ausbeuten in Palladiumsubstitutionen eingesetzt werden. Auch ließen sich diese Verbindungen problemlos in Metathesereaktionen verwenden. Über die Reduktion und Desulfonierung von cyclischen Sulfonamiden ist in der Literatur wenig bekannt.^[131]

Um nun die Eignung von Sulfonamiden für die geplante Naturstoffsynthese zu überprüfen, wurde zuerst ein passendes Modellsystem entwickelt. Die Reaktion von **120**, welches durch den Overmann-Prozeß leicht zugänglich ist,^[132] mit den entsprechenden Sulfonylchloriden in Pyridin / CH₂Cl₂ ergab die Verbindungen **121** und **122** in 73 % bzw. 61 % Ausbeute (Schema 48).

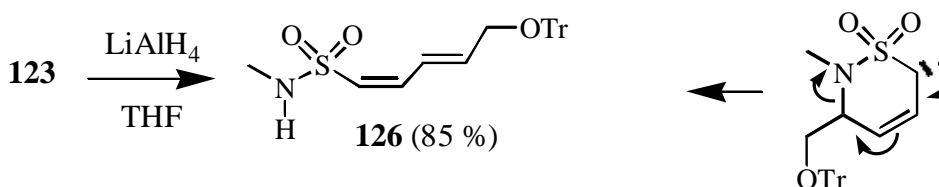


Schema 48. Synthese cyclischer Sulfonamide.

Die jeweiligen Sulfonylchloride wurden durch Chlorierung der Sulfonnatriumsalze mit POCl₃ erhalten, welche aus den entsprechenden Bromiden und Na₂SO₃ synthetisiert wurden.^[133] Die Kettenlänge der Sulfonylchloride wurde so gewählt, daß nach einer reduktiven Desulfonierung der cyclischen Derivate die gewünschte C3- und C5-Alkylkette entstehen würde. Die Metathesereaktion von **121** wurde mit 5 mol% [Ru] in CH₂Cl₂ unter Rückfluß durchgeführt. Dabei konnte das Sulfonamid **123** in 90 % Ausbeute isoliert werden. Bei der Reaktion von **122** konnte beobachtet werden, daß sich der Ringschluß zu **124** nicht direkt vollzog (Schema 49).

Schema 49. Ringschlußmetathese von **122**.

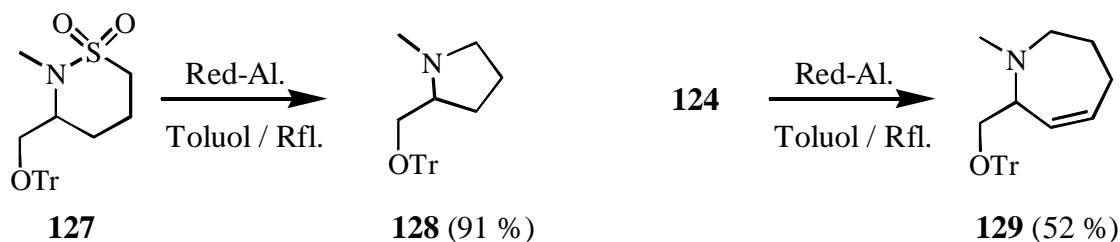
So wurde im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Reaktion das Homodimer **125** identifiziert. Das Verhältnis von **124** : **125** betrug nach 2 h 1 : 1. Nach längerer Reaktionszeit wurde **125** durch den Angriff des Katalysators an die terminale Doppelbindung und anschließende Ringschlußreaktion mit der 1,2-disubstituierten Doppelbindung in das cyclische Produkt **5** umgewandelt. Das Verhältnis von **124** : **125** betrug nach 40 h 12.5 : 1, und **124** konnte in 91 % Ausbeute isoliert werden. Die Umsetzung mit LiAlH_4 ,^[134] welches neben anderen reduktiven Bedingungen^[135] eine der möglichen Methoden zur Spaltung von Tosylschutzgruppen ist, ergab die Verbindung **126** in 85 % Ausbeute.

Schema 50. Reaktion von **122** mit LiAlH_4 .

Dieses Produkt könnte durch eine Fragmentierung, wie in Schema 50 dargestellt, entstanden sein. Um diese unerwünschte Reaktion zu vermeiden, wurde die Doppelbindung mit Pd/C hydriert (**127**). Jedoch führte die Verwendung von Metallhydriden wie LiAlH_4 , AlH_3 und DiBAH zu keinem Erfolg. Auch durch den Einsatz von Nickelkomplexen,^[136] welche bei der Desulfonierung von Alkylsulfonen^[137] mit Erfolg verwendet wurden, konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Unter reduktiven Bedingungen wie Na/Naphthalin oder Na/Hg kam es nur zur Abspaltung der Tritylgruppe. Das Sulfonamid erwies sich auch gegenüber hydrolytischen Bedingungen (HCl, PhOH) und Nucleophilen (PhLi, PhMgBr) als inert.

Eine interessante Nebenreaktion trat bei der Verwendung von Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid ($\text{Red-Al}^\circledast$) auf (Schema 51).^[138] Bei einer Reaktion von **126** mit $\text{Red-Al}^\circledast$ in Toluol konnte nach 2.5 h erwärmen auf 80°C das Methylprolinol^[139] **128** in 91% Ausbeute isoliert

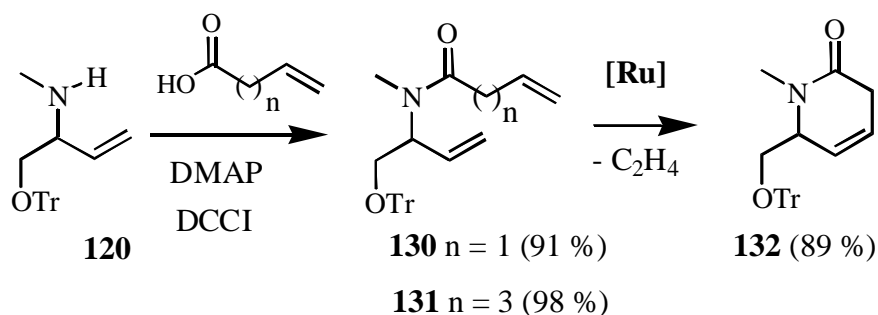
werden. Untersuchungen des Reaktionsverlaufes mittels GCMS lassen darauf schließen, daß erst eine totale Reduktion des Sulfonamids zum entsprechenden Thioamin erfolgte, bevor eine Desulfonierungsreaktion unter Ringkontraktion zu **128** stattfand.



Schema 51. Reaktion cyclischer Sulfonamide mit Red-Al[®].

Auch bei der Umsetzung von **124** mit Red-Al[®] trat diese Reaktion auf, und **129** konnte in 52 % Ausbeute erhalten werden. Über ein derartiges Reaktionsverhalten cyclischer Sulfonamide war in der Literatur bis jetzt nichts bekannt. Trotz des Einsatzes verschiedenster Reagenzien gelang es nicht, eine geeignete Methode zu finden, die Sulfonamide **123**, **124** und **127** in die gewünschten offenkettigen Derivate zu überführen. Damit hatte sich diese funktionelle Gruppe für die Synthese als ungeeignet erwiesen.

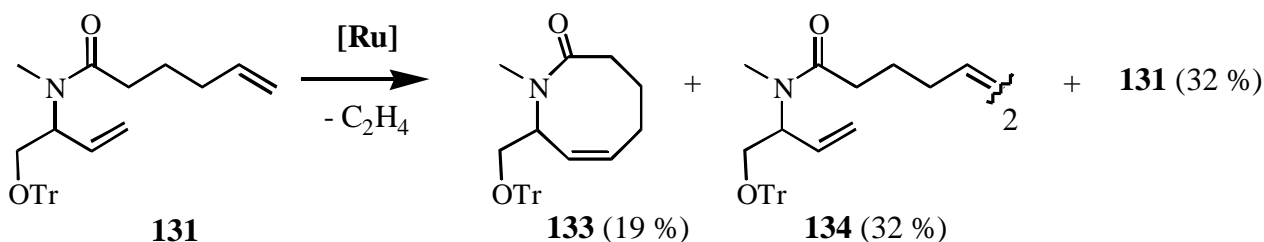
Als Alternative kam ein Carboxylamid in Frage. Obwohl die Acidität dieser Gruppe für eine Palladiumreaktion zu gering ist, eignet sie sich doch hervorragend für Metathesereaktionen. Im Gegensatz zu Sulfonamiden ist eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, diese Amide zu spalten. Die entstehenden Carbonsäuren(-ester) würden nach einer Decarboxylierung die gewünschten Alkylketten ergeben.^[140] Die Darstellung erfolgte über eine Kupplung von **120** mit den entsprechenden Säuren (Schema 52).



Schema 52. Synthese des Lactams **132**.

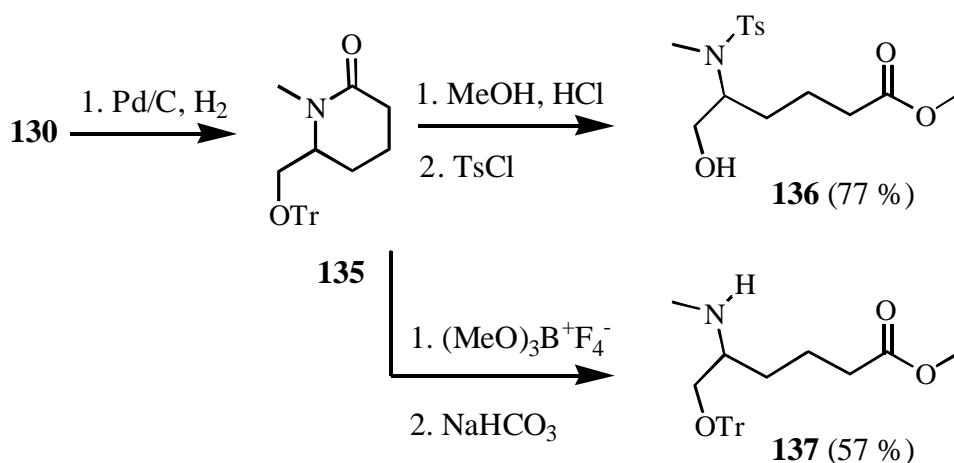
Die Ringschlußmetathese von **130** mit 5 mol% **[Ru]** in CH₂Cl₂ erfolgte innerhalb von 12 h glatt zu **132** in 89 % Ausbeute. Bei einer Reaktion von **131** unter den gleichen Bedingungen konnte der Achtring **133** nur in 19 % Ausbeute erhalten werden (Schema 53). Neben dem reisolierten Edukt

131 (32 %) trat auch das durch Kreuzmetathese entstandene Homodimer **134** in 32 % Ausbeute auf. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen oder auch die Verwendung des reaktiveren Molybdänkatalysators [**Mo**] würde sicher eine Erhöhung der Ausbeute an **133** bewirken.



Schema 53. Ringschlußmetathese von **131**.

Die Synthese der Verbindungen **132** und **133** beweist aber die prinzipielle Eignung dieser funktionellen Gruppe für die Metathesereaktion. Um unerwünschte Nebenreaktionen bei der Spaltung des Amids zu vermeiden, wurde die Doppelbindung in **132** mit Pd/C quantitativ hydriert (Schema 54). Eine saure Hydrolyse von **135** mit MeOH / HCl und anschließende Tosylierung des Amins lieferte die Verbindung **136** in 77 % Ausbeute.^[141] Die Tritylgruppe wurde quantitativ abgespalten. Bei der geplanten Naturstoffsynthese (Schema 46) würde unter diesen Bedingungen das verwendete Diethoxyketal ebenfalls freigesetzt werden. Es sollte nun nach einer Methode gesucht werden, unter welcher diese Gruppe erhalten bleibt. Die Umsetzung von **135** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat in Et₂O und anschließende Hydrolyse des Hydroximethers lieferte **137** in 57 % Ausbeute.^[142] Die Tritylgruppe blieb unter diesen Bedingungen erhalten.



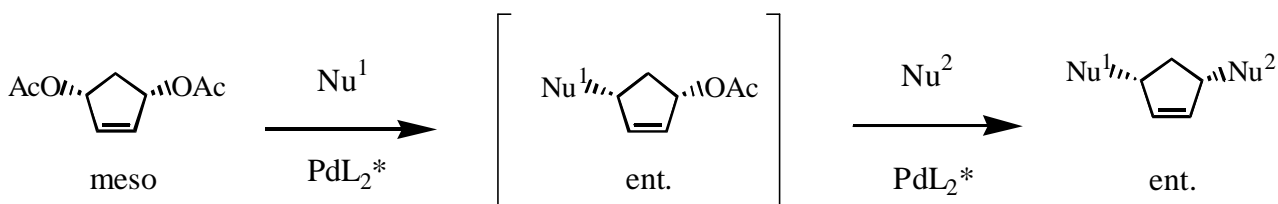
Schema 54. Amidspaltung von **135**.

Somit war die geeignete Gruppe für die geplante doppelte Ringschluß-Spaltungs-Sequenz gefunden (Schema 46). Die Synthese des Amids entsprechender Kettenlänge würde nun nach dem

Palladiumsubstitutionsschritt erfolgen. Dazu müßte das Amin freigesetzt und wie bei der Synthese von **130** und **131** mit den geeigneten Carbonsäuren gekuppelt werden. Die noch ausstehenden Versuche zur erforderlichen Decarboxylierung würden in einem späteren Stadium der Naturstoffsynthese direkt durchgeführt werden. Es konnte nun mit den Untersuchungen zur Domino-Palladiumreaktion begonnen werden.

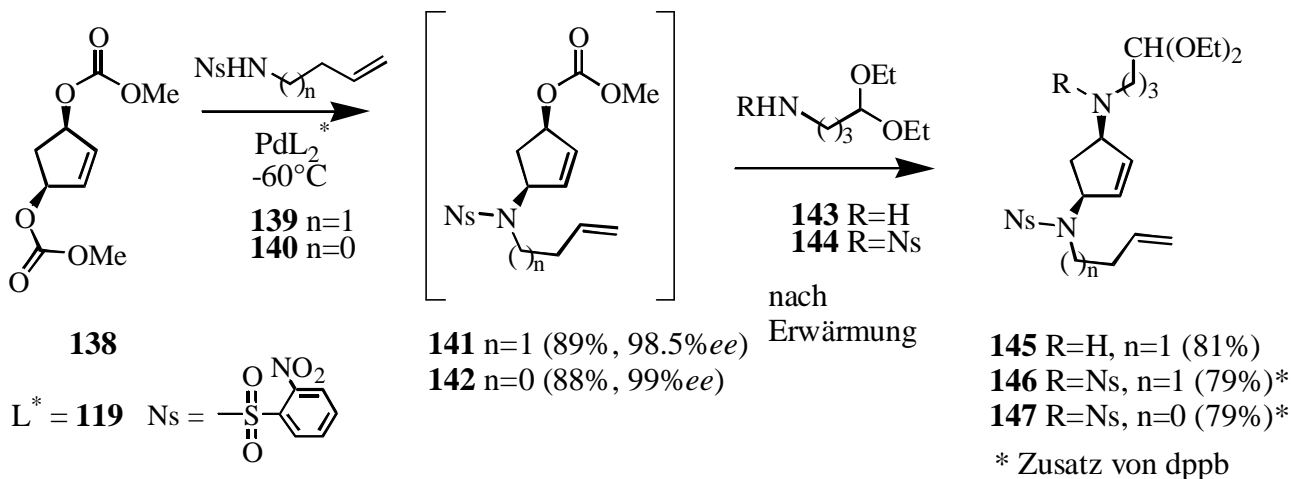
10. 3. Untersuchungen zur palladiumkatalysierten Dominoallylierung

Die Einführung zweier unterschiedlicher Amide in einer Eintopfreaktion erforderte, daß der erste (enantioselektive) Substitutionsschritt mit hohen Ausbeuten und *ee*-Werten durchgeführt würde (Schema 56). Die anschließende Zweitsubstitution mit einem weiteren Amid wird durch den schon eingeführten Substituenten gesteuert und benötigt keinerlei weitere Stereodifferenzierung durch den chiralen Katalysator.



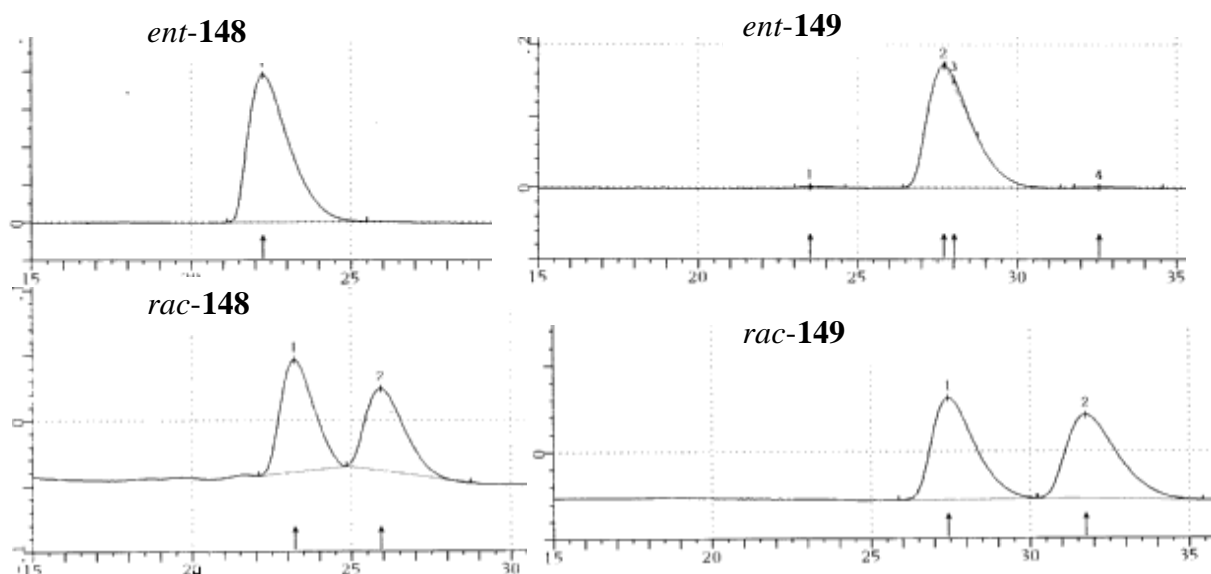
Schema 56. Palladiumkatalysierte Dominoallylierung.

Für die geplante Umsetzung dieser Reaktion wurde von dem *meso*-Dicarbonat **138** ausgegangen (Schema 57), welches durch Umsetzung des Diols mit Methylchloroformiat und Pyridin in CH_2Cl_2 bei 0°C quantitativ erhalten wurde. Die höhere Reaktivität von Allylcarbonaten als Abgangsgruppe ermöglichte es, die Reaktion bei tieferen Temperaturen durchzuführen und damit eine höhere Stereodifferenzierung zu erreichen.



Schema 57. Ergebnisse der palladiumkatalysierten Dominoallylierung.

Als *N*-Schutzgruppe wurde auf die *o*-Nitrobenzolsulfonylfunktion zurückgegriffen, da diese im Gegensatz zur Tosyl-Schutzgruppe unter milden Bedingungen abgespalten werden kann.^[143] Bei der Umsetzung von 1 eq. **138** mit 1 eq. der entsprechenden Nucleophile **139** und **140** und 1.5 mol% des Katalysators konnten die Amide **141** und **142** in 89 % bzw. 88 % Ausbeute erhalten werden. Die Reaktion wurde in THF bei -65°C durchgeführt, wobei anschließend die Reaktionslösung langsam auf -35°C erwärmt wurde. Doppelt aminierte Nebenprodukte wurden nur in 5 % – 9 % Ausbeute isoliert. HPLC Analyse der entsprechende Alkohole ergaben *ee*-Werte von 98.5 % für **141** bzw. 99 % für **142** (Schema 58). Die absolute (*1R,4S*) Stereochemie der Produkte kann durch die Konfiguration des Liganden **119** vorhergesagt werden. Weitere HPLC-Vergleiche mit den (*1S,4R*) Stereoisomeren (synthetisiert aus **86**) bestätigten die (*1R,4S*) Konfiguration der Produkte.



Schema 58. HPLC Analyse mit einer CHIRACEL OJ Säule (DIACEL CHEMICAL Ind.). Isopropanol (15 %) / Hexan (85 %), 0.9 ml / min.

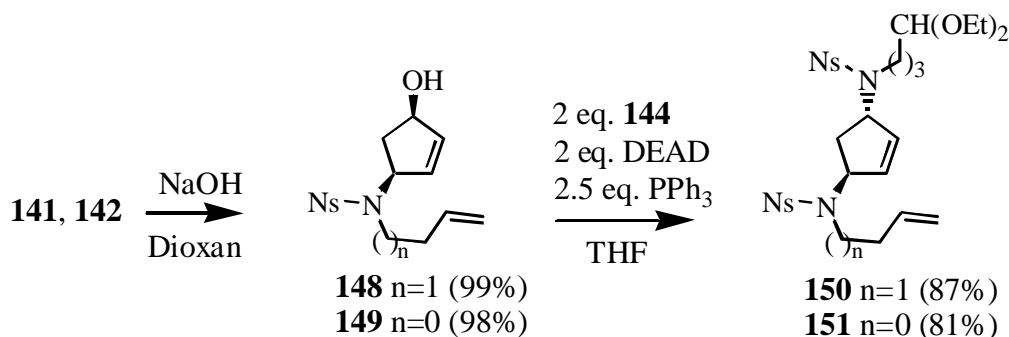
Bei der durchgeführten Palladiumreaktion erwies sich der Zusatz von 3 eq. NEt_3 in bezug auf Ausbeute und Enantioselektivität als essentiell. In Abwesenheit von NEt_3 kam es auch bei langen Reaktionszeiten nur zu geringem Umsatz (10%). Dieses Resultat läßt vermuten, das NEt_3 als Kosolvens wirkt und möglicherweise einen stabilisierenden Effekt auf den Pd-Allylkomplex hat. Auch zeigte sich, daß die Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur eine Abnahme der *ee*-Werte ($< 80\%$) zur Folge hatte.

Mit der Synthese der Amide **141** und **142** in guten Ausbeuten und Enantioselektivitäten waren die Voraussetzungen für einen Dominoprozeß geschaffen (Schema 57). Basierend auf diesem Ergebnis wurde nun versucht, den zweiten Substitutionsschritt durchzuführen. Erste Experimente zeigten aber, daß die Zugabe des (käuflichen) Amins **143** bei -65°C nach dem ersten Reaktionsschritt nur eine Zersetzung des Ausgangsmaterials **141** zur Folge hatte. Erst durch vorheriger Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur und anschließende Zugabe von **143** konnte das Amin **145** in 81 % Gesamtausbeute isoliert werden. Bei der Verwendung des *o*-Nitrobenzolsulfonyl geschützten

10. Totalsynthese von Tetraponerinen

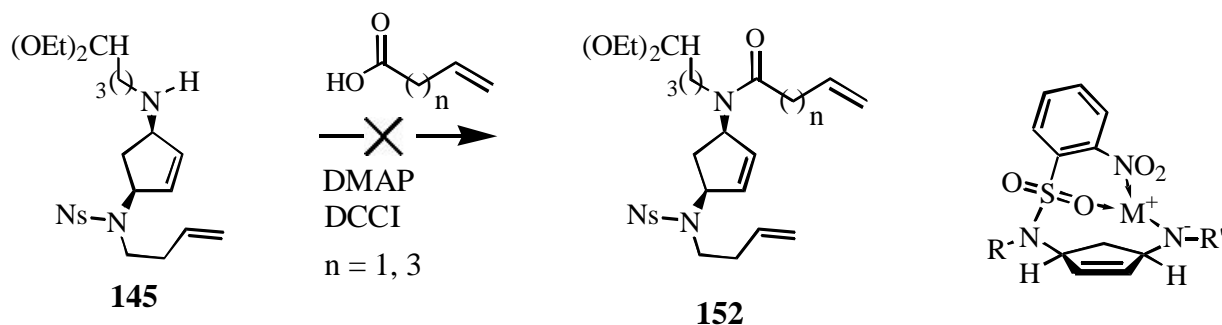
Amids **144** konnte dagegen keinerlei Reaktion beobachtet werden. Da bei vergleichbaren Disubstitutionen 1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan (dppb) erfolgreich eingesetzt wurde,^[144] wurde der Pd-Ligand gewechselt. Der Austausch des Liganden **119** durch dppb erfolgte nach der ersten Addition. Anschließende Erwärmung auf Raumtemperatur und Zugabe von **144** ergab nach weiteren 2 h die Diamide **146** und **147** in jeweils 79 % Gesamtausbeute. Durch diesen Dominoprozeß war es nun möglich, einen Zugang zu den Tetraponerinen mit der all-*cis* Stereochemie zu erhalten.

Für die Synthese der *trans*-substituierten Cyclopentenderivate wurde eine Mitsunobu-Reaktion durchgeführt (Schema 59). Nach der basischen Hydrolyse der Carbonate **141** und **142** mit NaOH / Dioxan wurden die entsprechenden Alkohole mit 2 eq. **144**, 2 eq. DEAD und 2.5 eq. PPh₃ in THF umgesetzt. Die *trans*-Diamide **150** und **151** wurden in 87 % und 81 % Ausbeute isoliert.



Schema 59. Synthese der *trans*-Cyclopentenderivate **150** und **151**.

Alle Versuche, das Amin **145** mit den entsprechenden Carbonsäuren umzusetzen, schlugen fehl (Schema 60). Auch alle weiteren Anstrengungen, das freie Amin mit einer Tosyl-, Ns-, Acetyl-, Trifluoracetyl- oder Boc-Schutzgruppe zu funktionalisieren, scheiterten. Eine mögliche Ursache könnte in einer Komplexierung des deprotoniertenamins durch die *o*-Nitrobenzolsulfonylgruppe während der Reaktion zu suchen sein (Schema 60). Diese Komplexierung ist nur bei *cis*-Anordnung der Substituenten möglich.

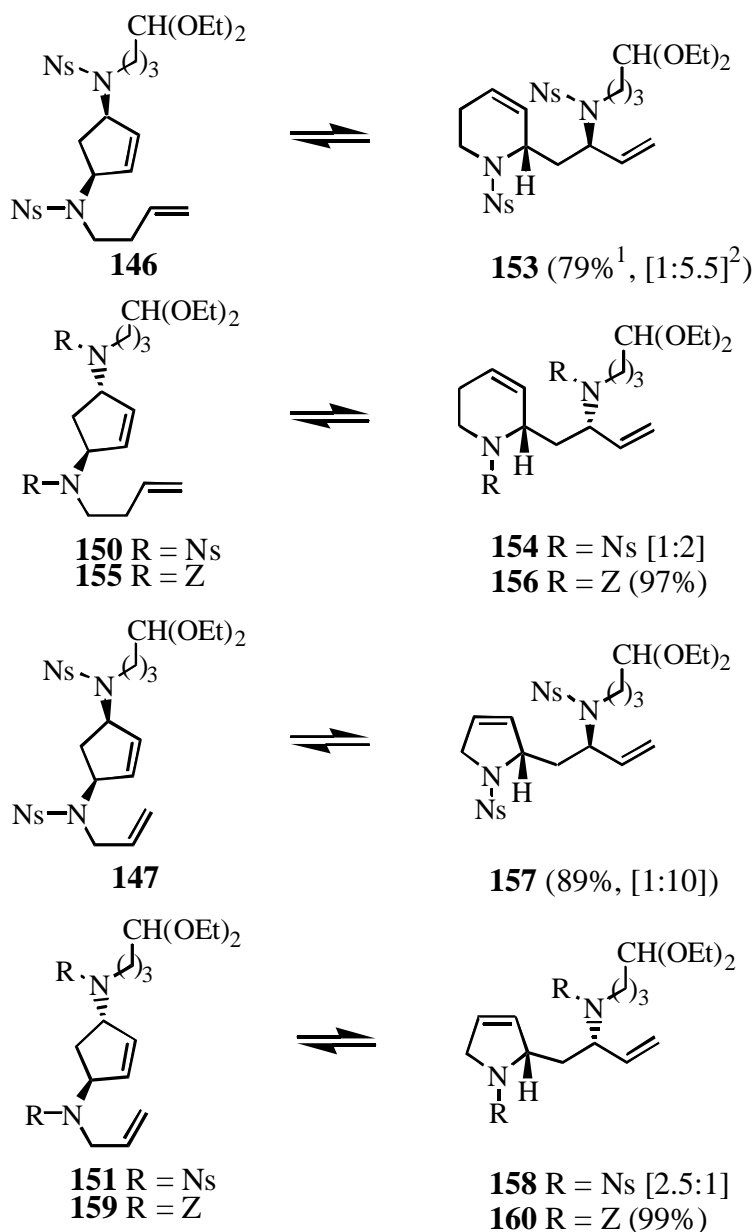


Schema 60. Versuch der Synthese des Amids **152**.

Damit war der geplante Syntheseweg über eine doppelte Ringschlußmetathese gescheitert. Es wurde daher mit den Untersuchungen zur Ringumlagerung begonnen.

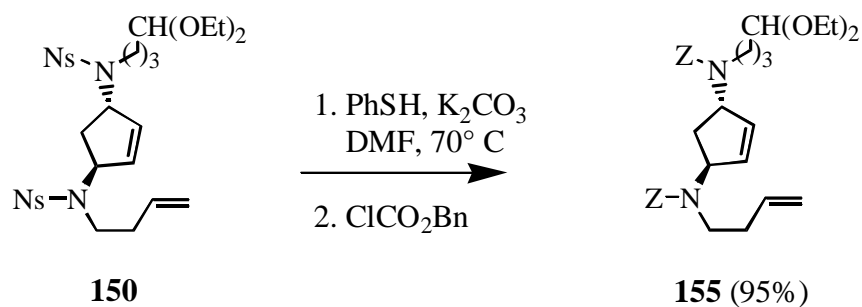
10. 4. Ringumlagerungsmetathesen

Durch den palladiumkatalysierten Dominoprozeß und die Mitsunobu-Reaktion standen nun alle erforderlichen Ausgangsstoffe für die Metathesereaktion zur Verfügung. Die Reaktionen wurden mit 5 mol% **[Ru]** in CH₂Cl₂ durchgeführt (Schema 61). Auch hier beschleunigte der Zusatz von Ethylen die Reaktionen und lieferte höhere Ausbeuten.



Schema 61. Ringumlagerungsmetathesen. 1: isolierte Ausbeute. 2: Edukt/Produkt-Verhältnis bestimmt durch ¹H-NMR.

Erste Versuche zeigten, daß bei Raumtemperatur nur eine langsame Umsetzung von **146** zu **153** stattfand. Erst eine Erwärmung auf 35° C wurde nach 48 h **153** in 79 % Ausbeute erhalten. Es wurden keine weiteren Produkte isoliert. Das Edukt / Produkt-Verhältnis **146** / **153** der Metathesereaktion betrug 1 : 5.5. Bei Zugabe von **[Ru]** zum isolierten Heterocyclus **153** stellte sich das gleiche Verhältnis ein. Dieses Ergebnis bestätigt, daß es sich bei der Ringumlagerungsmetathese um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Bei der Reaktion des *trans*-konfigurierten Cyclopentenderivates **150** stellte sich ein Edukt / Produkt-Verhältnis **150** / **154** von 1 : 2 ein. Diese verschiedenen Gleichgewichtslagen könnten durch die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der gebildeten Produkte erklärt werden. Es wurde nun der Einfluß der *N*-Schutzgruppen auf das Gleichgewicht untersucht. Aufgrund der Verträglichkeit mit dem Metathesekatalysator **[Ru]** wurde eine Benzyloxycarbonylfunktion als Schutzgruppe gewählt. Die Abspaltung der *o*-Nitrobenzolsulfonylgruppen und das Schützen des entstandenen Diamins wurde in einer Eintopfreaktion durchgeführt. Die Umsetzung mit K₂CO₃ und 2.2 eq. Thiophenol in DMF bei 70° C, gefolgt von Benzylchloroformiat, ergab **155** in 95 % Gesamtausbeute.



Schema 62. Wechsel der *N*-Schutzgruppen.

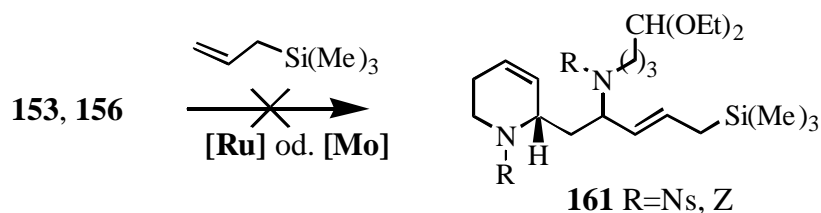
Die Ringumlagerung von **155** zu **156** verlief quantitativ, und das Roh-¹H-NMR Spektrum der Reaktion zeigte keine Spuren des Eduktes mehr. Der Heterocyclus **156** wurde in 97 % Ausbeute isoliert. Der Austausch der Schutzgruppen hatte das Gleichgewicht der Umlagerung auf die Produktseite verschoben. Nach der Synthese der Sechsring-Heterocyclen **153** und **156** wurde nun mit den Untersuchungen zur Synthese der Dihydropyrrolderivate begonnen. Die Metathesereaktion von **147** ergab den Heterocyclus **157** in 89 % Ausbeute. Verglichen mit der Reaktion von **146** (1 : 5.5) betrug das Edukt / Produkt-Verhältnis **147** / **157** 1 : 10. Bei der Reaktion von **151** konnte ein Edukt / Produkt-Verhältnis von 2.5 : 1 beobachtet werden. Der Wechsel der *N*-Schutzgruppen erfolgte quantitativ mit der beschriebenen Eintopfsynthese und führte auch hier zu einer deutlichen Verschiebung der Gleichgewichtslage auf die Produktseite. So konnte **160** in 99 % Ausbeute isoliert werden.

Der Einfluß der relativen Stereochemie der Substituenten auf die Gleichgewichtslage war vergleichbar mit den bei der Synthese der Piperidinderivate beobachteten Effekte. Im Gegensatz zu

den *cis*-konfigurierten Derivaten lag das Gleichgewicht der *trans*-Cyclopentene mehr auf der Eduktseite. In allen Fällen erfolgte nach dem Wechsel der *N*-Schutzgruppen die Ringumlagerungsmetathese quantitativ. Im Fall der *cis*-konfigurierten Cyclopentenderivate war das Edukt / Produkt-Verhältnis weit genug auf der Produktseite, um die entsprechenden Heterocyclen in guten Ausbeuten zu isolieren.

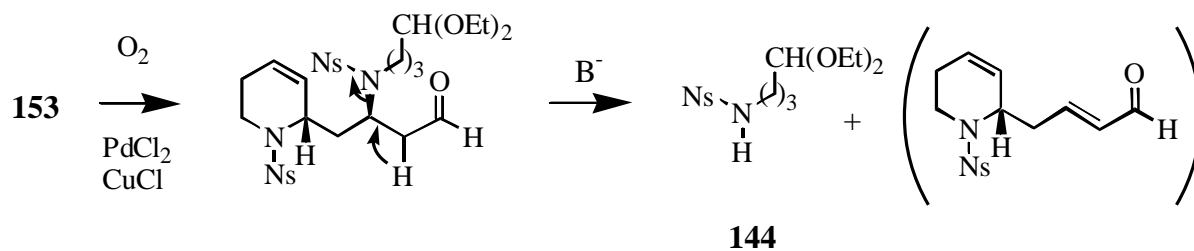
10. 5. Synthese der Tetraonerine T4, T6, T7 und T8

Nach den Ringumlagerungsreaktionen wurde nun mit dem Aufbau der Seitenkette der Tetraonerine begonnen. Dabei mußte die terminale Doppelbindung um eine C1- bzw. C3-Einheit verlängert werden. Hierbei sollte eine Kreuzmetathese eingesetzt werden (Schema 63). Bei der Umsetzung von **153** bzw. **156** mit 3 eq. Allyltrimethylsilan und 10 % **[Ru]** konnten aber keine gekreuzten Produkte **161** isoliert werden. Auch durch die Verwendung des reaktiveren Molybdänkatalysators **[Mo]** konnte keine Umsetzung beobachtet werden. Vermutlich ist eine sterische Hinderung der terminalen Doppelbindung für dieses Ergebnis verantwortlich.



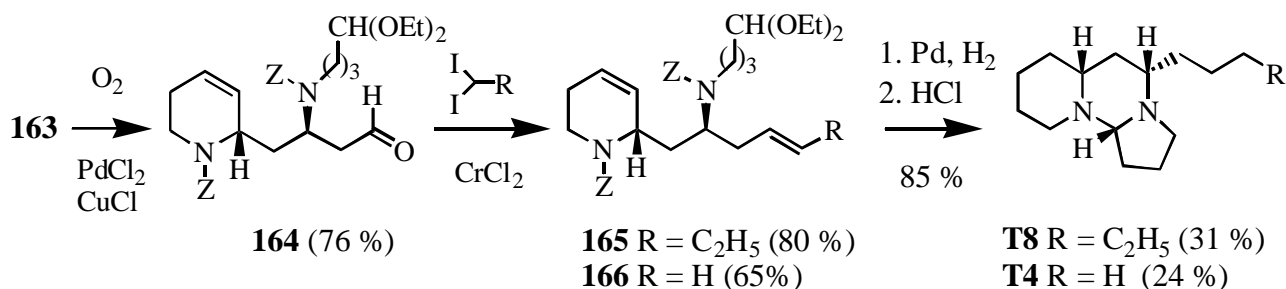
Schema 63. Versuchte Kreuzmetathese mit Allyltrimethylsilan.

Es wurden nun verschiedene Versuche zur Funktionalisierung der terminalen Doppelbindung unternommen, welche den Aufbau der erforderlichen Seitenkette ermöglichen würden. Versuche zur Dihydroxylierung waren bezüglich Ausbeuten und Selektivitäten nicht befriedigend. Auch erwiesen sich verschiedene Hydroborierungsmethoden als nicht geeignet. Unter den Bedingungen der Wacker-Oxidation^[145] zeigte sich jedoch, daß die terminalen Doppelbindungen der Metatheseprodukte glatt zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert wurden. In der Reaktion von **153** mit 10 mol% PdCl₂ und 0.5 eq. CuCl, gelöst in DMF / H₂O (4 / 1), unter Sauerstoffatmosphäre konnte jedoch nur das Amin **144** isoliert werden. Eine Retro-Michael-Reaktion des gebildeten Aldehydes würde dieses Produkt ergeben (Schema 64). Der ungesättigte Aldehyd konnte nicht isoliert werden. Bei der Umsetzung von **156** unter den gleichen Bedingungen konnte dagegen eine glatte Oxidation beobachtet werden und ergab den Aldehyd **162** in 79 % Ausbeute. Daher wurde das Amid **153** in das entsprechende Benzyloxycarboxylderivat **163** mit der schon beschriebenen Eintopfreaktion in 96 % Ausbeute überführt.



Schema 64. Wacker-Oxidation und Retro-Michael- Reaktion.

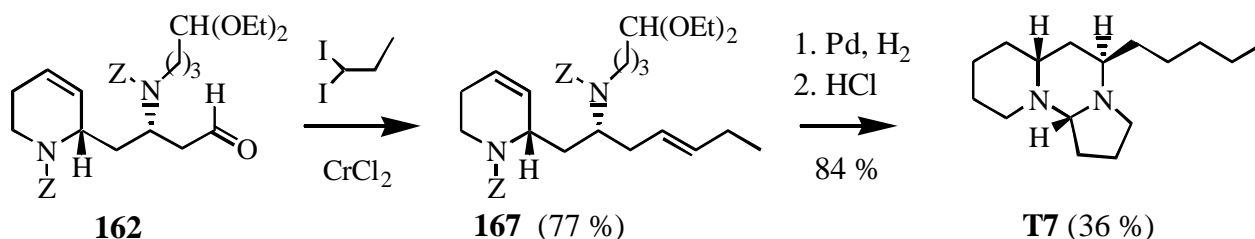
Bei der anschließenden Wacker-Oxidation konnte der Aldehyd **164** in 76 % Ausbeute erhalten werden (Schema 65). Erste Versuche zur Olefinierung ergaben, daß bei der Umsetzung von **164** in einer Wittig-Reaktion mit $(\text{Ph})_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ das gewünschte Produkt **165** nur in 38 % Ausbeute gebildet wurde. Der vollständige Umsatz des Eduktes deutete darauf hin, daß unter diesen Bedingungen erneut eine Retro-Michael-Reaktion stattfand. Um die stark basischen Bedingungen während der Reaktion zu vermeiden, wurde eine Takai-Olefinierung^[146] als Alternative^[147] zur Wittig-Reaktion durchgeführt. Die Reaktion wurde mit CrCl_2 und $\text{I}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ ^[148] in THF durchgeführt und ergab **166** in 80 % Ausbeute. Die Umsetzung von **164** mit I_2CH_2 und CrCl_2 ergab **166** in 65 % Ausbeute.

Schema 65. Synthese der Tetraponerine **T4** und **T8**.

Nach dem Aufbau der verschiedenen Kettenlängen wurde die Synthese mit der Hydrierung der Doppelbindungen und der Abspaltung der Schutzgruppen fortgesetzt. Beides wurde durch Hydrierung mit Wasserstoff und Pd/C in EtOH durchgeführt. Die anschließende säurekatalysierte Hydrolyse (5 % HCl) des Diethoxyketals und basische Aufarbeitung mit NaOH komplettierten die Synthese der Tetraponerine **T8** und **T4**. Die Ausbeute über beide Stufen betrug 85 %, und **T8** konnte in 31 % Gesamtausbeute isoliert werden. Die spektroskopischen Daten $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ und der Drehwert = $+101.0^\circ$ ($c = 2.0$, CHCl_3) stimmten mit denen $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ des Naturstoffs überein = $+102^\circ$ ($c = 0.2$, CHCl_3).^[127] Tetraponerin **T4** wurde in 24 % $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ Gesamtausbeute isoliert: = $+96^\circ$ ($c = 0.2$, CHCl_3), Lit.:^[127] = $+94^\circ$ ($c = 0.2$, CHCl_3).

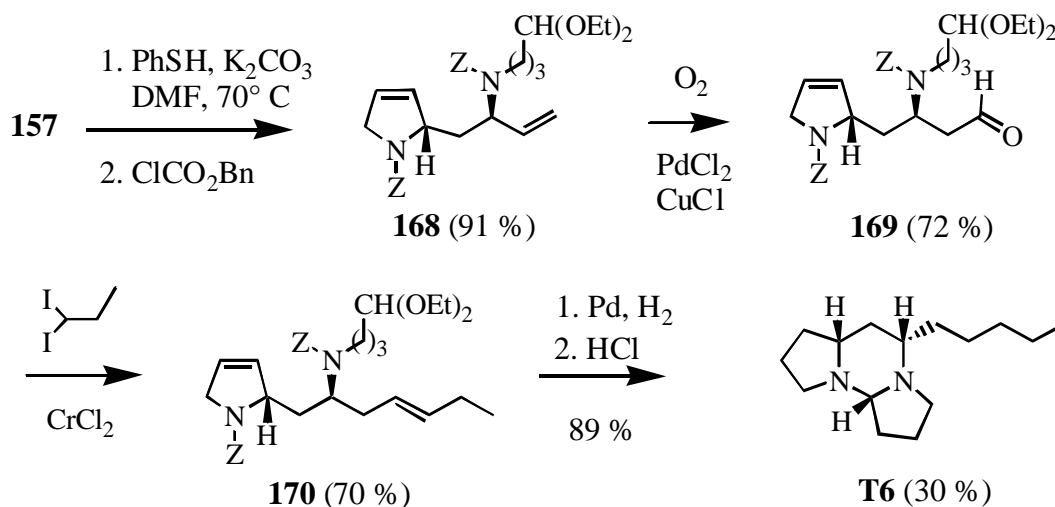
Es wurde nun mit der Synthese des Tetraponerin **T7** begonnen, welches im Gegensatz zu **T8** und **T4** die inverse Konfiguration an C9 hat (Schema 67). Unter Verwendung der beschriebenen

Reaktionssequenz wurde Tetraopnerin **T7**, ausgehend vom Aldehyd **162**, in 36 % Gesamtausbeute synthetisiert. Der Drehwert betrug $[\alpha]_D^{20} = +29.5^\circ$ ($c = 2.2$, CHCl_3), (Lit.:^[127] $[\alpha]_D^{20} = +30^\circ$ ($c = 0.22$, CHCl_3)).



Schema 67. Synthese des Tetraopnerins **T7**.

Für die Synthese eines Tetraopnerines mit einem fünfgliedrigen A-Ring wurde nun, ausgehend von **157** Tetraopnerin **T6** synthetisiert (Schema 68). Als erstes erfolgte auch hier der Wechsel der *N*-Schutzgruppen. Die Oxidation der Doppelbindung und die Olefinierung des entstandenen Aldehydes verliefen in vergleichbaren Ausbeuten. Die Gesamtausbeute der Synthese des Tetraopnerin **T6** betrug 30 %: $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$ ($c = 0.15$, CHCl_3), Lit.:^[127] $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$ ($c = 0.15$, CHCl_3).



Schema 68. Synthese des Tetraopnerins **T6**.

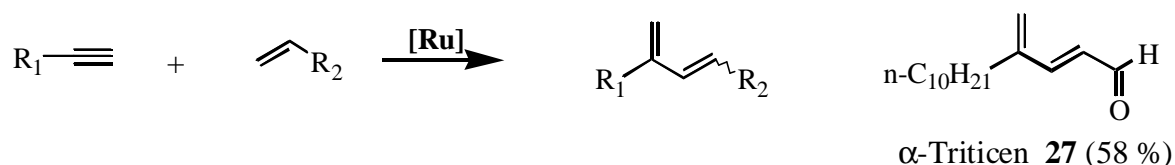
Mit der Synthese der vier Tetraopnerine konnte die Effizienz der Metathesereaktion demonstriert werden. Durch die palladiumkatalysierte Dominoreaktion wurden die erforderlichen Metatheseedukte enantioselektiv in hohen Ausbeuten synthetisiert. Die effektive Kombination dieser beiden katalytischen Reaktionen ermöglichte eine flexible Synthese der Tetraopnerine **T4**, **T6**, **T7** und **T8**. Weiterhin konnte auch gezeigt werden, daß durch die Variation der *N*-Schutzgruppen die Gleichgewichtslage der Ringumlagerungsmetathese entscheidend beeinflußt werden konnte. Die Verwendung von fünf verschiedenen metallorganischen Syntheseschritten

10. Totalsynthese von Tetraponerinen

verdeutlicht außerdem die Bedeutung von Übergangsmetall - Reaktionen in der organischen Synthese. Das in der Synthese der Tetraponerine verwendete Konzept der Kombination katalytischer Reaktionen könnte den Zugang zu weiteren Naturstoffen ermöglichen. Die Entwicklung von ähnlichen Synthesestrategien dieser Art stellen sicherlich eine reizvolle Aufgabe für die Zukunft dar.

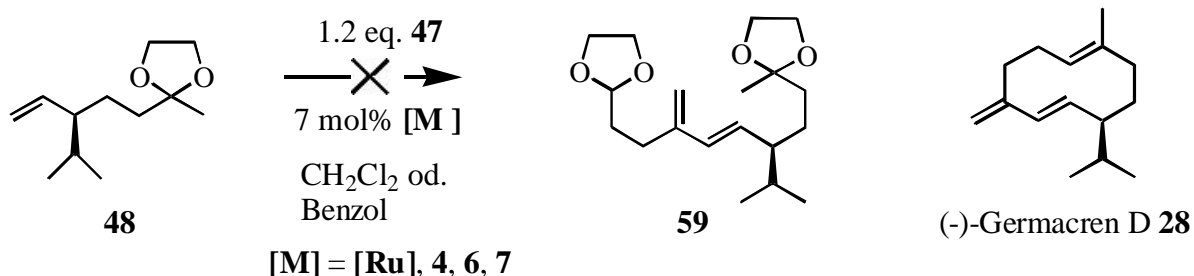
11. Zusammenfassung

Mit einer Vielzahl von Beispielreaktionen zur In-En-Metathese konnte gezeigt werden, daß selektive Kupplungen zwischen terminalen Alkinen und Alkenen zu 1,3-Butadienen in hohen Ausbeuten durchführbar sind. Die In-En-Metathese ist somit die erste selektive Kreuzmetathese, die atomökonomisch verläuft. Der Einfluß von sterischen und elektronischen Faktoren auf die Reaktion wurde untersucht. Mit der Totalsynthese von α -Triticen **27** in 58 % Gesamtausbeute konnte die Anwendbarkeit der In-En-Metathese in der Naturstoffsynthese demonstriert werden (Schema 69).

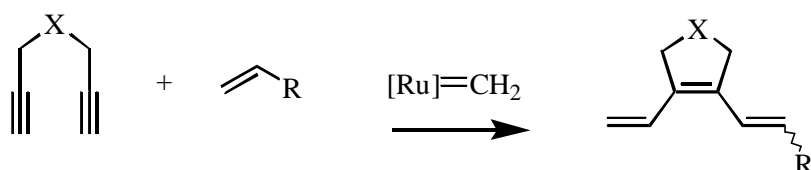


Schema 69. In-En-Metathese.

Für die Totalsynthese von (-)-Germacren D **28** konnten die Olefine **47** und **48** in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Die Synthese scheiterte aber am geplanten Metatheseschritt. Auch der Einsatz von verschiedenen Carbenkomplexen führte nicht zum gewünschten Produkt **59**.

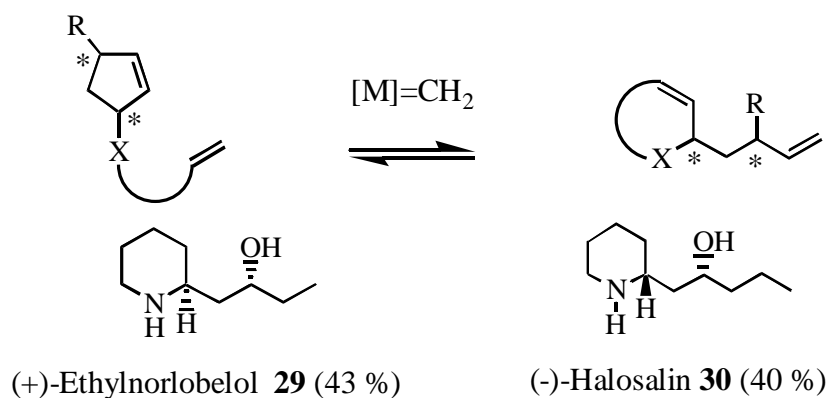
Schema 70. Versuch der Totalsynthese von (-) Germacren D **28**.

Mit Untersuchungen zu einem neuen Tandemmetathese-prozeß wurden die Arbeiten zu Alkinen in Metathesereaktionen abgeschlossen. Durch die Verwendung von verschiedenen Alkenen und Diinen konnte eine Reihe von Carbocyclen bzw. *N*-, *O*-Heterocyclen synthetisiert werden (Schema 71). Der Einfluß von Substituenten auf die Regiochemie des Tandemprozesses wurde an einem Beispiel demonstriert.



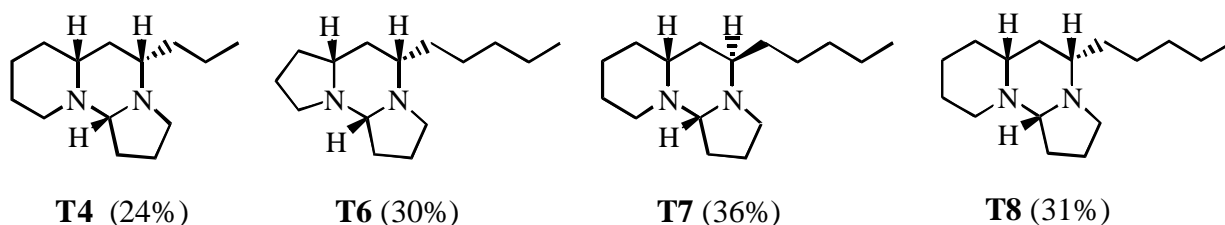
Schema 71. Die rutheniumkatalysierte Diin-Cycloisomerisierung-Kreuzmetathese.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zur Ringumlagerungsmetathese (Schema 72) durchgeführt. Unter Zuhilfenahme kurzer und flexibel einsetzbarer Sequenzen war es möglich, die Metatheseedukte mit verschiedener relativer und absoluter Konfiguration zu synthetisieren. Mit Hilfe der Ringumlagerungsmetathese konnten verschiedene Piperidinderivate synthetisiert werden. Der Einfluß der Substituenten auf die Gleichgewichtslage der Ringumlagerung wurde untersucht. Durch die enantioselective Synthese von (+)-Ethylnorlobelol **29** in 43 % Gesamtausbeute konnte die Struktur dieses Alkaloides zweifelsfrei bestätigt werden. Bei der Totalsynthese von (-)-Halosalin **30** wurden verschiedene Strategien zum Aufbau dieses Piperidinalkaloides durch Metathesereaktionen eingesetzt. Dabei führte die doppelte Ringschlußmetathese letztendlich zum Erfolg, und (-)-Halosalin **30** wurde in 40 % Gesamtausbeute isoliert.



Schema 72. Die Ringumlagerungsmetathese.

Eine Kombination von palladiumkatalysierter Dominoreaktion und Ringumlagerungsmetathese wurde bei der Synthese der Tetraoponerine **T1-T8** angewendet (Schema 73). Dabei gelang es, durch die richtige Wahl von Substraten und Reaktionsbedingungen die Metatheseedukte durch eine asymmetrische palladiumkatalysierte Dominoreaktion in 80 % Ausbeute und >98.5 % *ee* zu synthetisieren. Durch den Einsatz verschiedener *N*-Schutzgruppen konnten die entsprechenden Heterocyclen in einer Ringumlagerungsmetathese in hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Synthese wurde durch eine Wacker-Oxidation, Takai-Olefinierung sowie einer säurekatalysierten Cyclisierung abgeschlossen. Mit der Synthese der vier Tetraoponerine **T7**, **T4**, **T6** und **T8** konnte die Flexibilität des vorgestellten Synthesekonzeptes demonstriert werden.

Schema 73. Totalsynthese der Tetraoponerine **T7**, **T4**, **T6** und **T8**.

Mit der hier vorgestellten Arbeit konnte deutlich das hohe Synthesepotential der Olefinmetathese in der organischen Synthese aufgezeigt werden. Ausgehend von einfachen Edukten konnten unter Verwendung verschiedener Metathesereaktionen unterschiedliche Synthesebausteine synthetisiert werden. Ihre Anwendung fanden diese Metathesereaktionen in kurzen und flexiblen Synthesen verschiedener Naturstoffe. Auch die kombinierte Synthesestrategie von Olefinmetathese und asymmetrischer Pd-Allylsubstitution erwies sich als äußerst effektiv. Diese Arbeit demonstrierte somit neue Anwendungen der Olefinmetathese in der organischen Synthesechemie.

II Experimenteller Teil

1. Allgemeines

¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten DRX 500 (500 MHz), AM 400 (400 MHz) und AC 200 (200 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel und innerer Standard wurden Deuteriochloroform oder Deuterobenzol-D₆ verwendet. Die chemischen Verschiebungen wurden in δ -Werten (ppm) (Hochfeld) angegeben. In Klammern wurden die Signalmultiplizität, die Kopplungskonstante(n) in [Hz] und die durch elektronische Integration ermittelte Protonenzahl angegeben. Die Multiplizitäten wurden wie folgt gekennzeichnet: s (Singulett), d (Duplett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multipllett), b (breites Signal).

¹³C-Spektren wurden mit dem DRX 500 und AM 400 (100.64 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Als Lösungsmittel und Referenzsubstanz dienten Deuteriochloroform oder Deuterobenzol-D₆. Die chemischen Verschiebungen wurden den Protonen-breitbandenkoppelten Spektren entnommen und in δ -Werten (ppm) (Hochfeld) angegeben. Die Zahl der direkt gebundenen Protonen wurde durch DEPT ermittelt und in Klammern angeführt, quartäre Kohlenstoffatome wurden als C_q abgekürzt.

IR-Spektren wurden mit dem NICOLET FTIR-Spektrometer Magna 750 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform verwendet. Die Lage der Banden wurde in Wellenzahlen [cm^{-1}] angegeben. Ihre Intensitäten wurden wie folgt gekennzeichnet: s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

Massenspektren mit Hoचाuflösungen (HRMS) wurden mit einem FINNIGAN MAT 95 SQ unter Elektronenstoß-Ionisation aufgenommen. Das Ionisierungspotential betrug 70eV. Die Proben wurden entweder über Referenzeinlaß oder Direkteinlaß (DI) aufgegeben. Die relativen Signalintensitäten wurden in Klammern in Prozent angegeben.

GCMS-Spektren wurden mit dem Gaschromatographen Varian 3700 (Säule CP Sil 8 CP, Trägergas Stickstoff) am MAT 44 S aufgenommen.

Dünnschichtchromatogramme (DC) wurden mit MERCK DC-Folien (Kieselgel 60 F 254, Schichtdicke 0.2 mm) angefertigt. Das Anfärben erfolgte mit Kaliumpermanganat-Lösung und Usui-Reagenz.

Säulenchromatographie wurde mit Flash-Kieselgel der Firma MERCK (Korngröße 0.03 – 0.06 mm) bei 0.5- 1.5 bar durchgeführt.

HPLC wurde mit einer HPLC-Anlage der Firma KNAUER und einer gepackten Säule der Firma WATERS (8 mm und 16 mm Innendurchmesser, Eurospher 100, Korngröße 5 μm) durchgeführt. Die Chirale HPLC wurde mit einer HPLC-Anlage der Firma WATERS unter Verwendung einer CHIRACEL OJ Säule (DIACEL CHEMICAL Ind.) durchgeführt. (Isopropanol (15 %) / Hexan (85 %), 0.9 ml / min.)

Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert und gegebenenfalls getrocknet. Tetrahydrofuran (THF) wurde über Kalium, Diethylether und Toluol über Natrium und Dichlormethan über Calciumhydrid destilliert.

Schutzgase waren Argon oder Stickstoff.

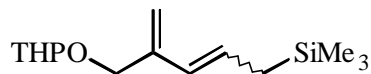
Metathesereaktionen wurden (teilweise) in einer BRAUN MB 150B-G Inertgasbox durchgeführt.

Drehwerte wurden mit einem PERKIN-ELMER 141 Polarimeter bei 20° C bestimmt.

Charakterisierte Verbindungen wurden als DC-reine Substanzen isoliert. In einigen Fällen wurden analytische Proben (von Rohprodukten) für die erforderlichen Analysen weiter gereinigt. Die NMR-Spektren zeigten (neben eventuellen Spuren von Lösungsmitteln oder H₂O) keine weiteren Verunreinigungen. Die *E/Z*-Doppelbindungsisomere der Metatheseprodukte (Kap.4 und 6) wurden unabhängig von den tatsächlichen Isomerenverhältnissen als 1 : 1 Summenspektren dargestellt. Bei ausgewählten Verbindungen wurde durch NMR-Korrelationsspektroskopie die einzelnen *E/Z*-Doppelbindungsisomere bestimmt und zugeordnet. Auch wurden bei ausgewählten Verbindungen mit dieser Methode die einzelnen Signale zugeordnet.

Experimenteller Teil zu Kapitel 4

Synthese von (2-Methylen-5-trimethylsilylanyl)-pent-3-enyltetrahydropyranylether (31).



50 mg (0.360 mmol) 2-Propinyl-tetrahydropyranylether und 120 mg (1.07 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 3 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 15 mg (0.018 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 81 mg (0.319 mmol, 81 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:2.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 5.92 (d, 1 H, $J = 16$ Hz, Olefin), 5.80 (dt, 1 H, $J = 16$ Hz, 8 Hz, Olefin), 5.72 (d, 1 H, $J = 12$ Hz, Olefin), 5.58 (dt, 1 H, $J = 12$ Hz, 8 Hz, Olefin), 5.23 (s, 1 H, Olefin), 5.05 (s, 2 H, Olefin), 4.96 (s, 1 H, Olefin), 4.65 (m, 2 H), 4.48 (d, 1 H, $J = 13$ Hz), 4.21 (d, 1 H, $J = 13$ Hz), 4.08 (d, 1 H, $J = 13$ Hz), 3.97 (d, 1 H, $J = 13$ Hz), 3.86 (m, 2 H), 3.50 (m, 2 H), 1.83 (m, 2 H), 1.74 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 1.69 (m, 2 H), 1.60 (m, 2 H), 1.54 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 0.02 (s, 9 H, SiMe_3), -0.02 (s, 9 H, SiMe_3).

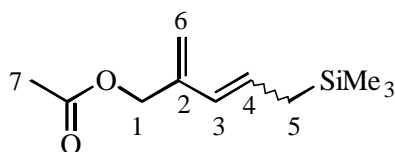
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 142.3 (Cq, Olefin), 141.8 (Cq, Olefin), 129.5 (CH, Olefin), 128.1 (CH, Olefin), 127.8 (CH, Olefin), 124.6 (CH, Olefin), 113.3 (CH_2 , Olefin), 112.6 (CH_2 , Olefin), 97.4 (CH), 97.2 (CH), 69.5 (CH_2), 66.9 (CH_2), 61.8 (CH_2), 61.7 (CH_2), 30.3 (CH_2), 30.3 (CH_2), 26.6 (CH_2), 25.2 (CH_2), 23.2 (CH_2), 20.0 (CH_2), 19.1 (CH_2), -1.8 (CH_3 , SiMe_3), -2.0 (CH_3 , SiMe_3).

IR (ATR): 3082 (w), 3002 (w), 2951 (s), 2897 (m), 2872 (m), 2852 (m), 1938 (sb), 1730 (w), 1640 (w), 1441 (s), 1260 (m), 1248 (s), 1136 (s), 1120 (s), 1078 (s), 1069 (s), 1036(s), 905 (m), 856 (s), 852 (s), 840 (s), 697 (w).

MS m/z (%): 254 (3) [M^+], 173 (8) [$\text{M-Si}(\text{CH}_3)_3^+$], 154 (10) [$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{OSi}^+$], 85 (100) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{O}^+$], 73 (90) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 57 (18).

HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$ [M^+]: 254.1702, gef.: 254.1700.

Synthese von 2-Methylen-5-trimethylsilylanyl-pent-3-enylacetat (32).



280 mg (2.85 mmol) Propargylacetat und 980 mg (8.57 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 165 mg (0.19 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 14 h bei

Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 543 mg (2.56 mmol, 90 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.5.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): **32-E** δ (ppm) = 5.91 (d, 1 H, J = 16 Hz, H3), 5.7 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, H4), 5.03 (s, 1 H, H6), 5.00 (s, 1 H, H6), 4.70 (s, 2 H, H1), 2.07 (s, 3 H, H7), 1.54 (d, 2 H, J = 8 Hz, H5), -0.02 (s, 9 H, SiMe₃). **32-Z**: δ (ppm) = 5.65 (d, 1 H, J = 13 Hz, H3), 5.63 (dd, 1 H, J = 13 Hz, 8 Hz, H4), 5.22 (d, 1 H, J = 2 Hz, H6), 5.10 (s, 1 H, H6), 4.66 (s, 2 H, H1), 2.07 (s, 3 H, H7), 1.73 (d, 2 H, J = 8 Hz, H5), 0.04 (s, 9 H, SiMe₃).

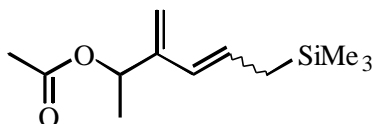
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃), **32-E**: δ (ppm) = 170.5 (Cq, Carbonyl), 140.1 (Cq, Olefin), 128.5 (CH, Olefin), 127.3 (CH, Olefin), 113.8 (CH₂, Olefin), 64.1 (CH₂), 23.6 (CH₂), 20.7 (CH₃, Acetyl), -1.95 (CH₃, SiMe₃). **32-Z**: δ (ppm) = 170.4 (Cq), 139.8 (Cq, Olefin), 130.4 (CH, Olefin), 123.7 (CH, Olefin), 114.5 (CH₂, Olefin), 66.8 (CH₂), 20.7 (CH₃, Acetyl), 20.0 (CH₂), -2.2 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 2953 (s), 2864 (m), 1743 (w), 1696 (m), 1419 (m), 1372 (s), 1248 (s), 1027 (s), 964 (m), 858 (s), 841 (s), 761 (w), 695 (w).

MS m/z (%) 212 (5) [M⁺], 197 (3), 169 (5) [M-C₂H₃O⁺], 117 (25), 79 (100), 73 (91) [C₃H₉Si⁺], 43 (18).

HRMS: ber. für C₁₁H₂₀O₂Si [M⁺]: 212.1233, gef.: 212.1220.

Synthese von *rac.* 1-Methyl-2-methylen-5-trimethylsilanyl-pent-3-enylacetat (**33**).



50 mg (0.45 mmol) 1-Methyl-prop-2-ynylacetat und 150 mg (1.4 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 18 mg (0.022 mmol) [Ru] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 64 mg (0.28 mmol, 63 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.84 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.79 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.65 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.63 (dd, 1 H, J = 12 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.54 (q, 1 H, J = 7 Hz), 5.29 (q, 1 H, J = 7 Hz), 5.20 (s, 1 H), 5.00 (s, 1 H), 4.99 (s, 1 H), 4.94 (s, 1 H), 2.05 (s, 3 H, Acetyl), 2.04 (s, 3 H, Acetyl), 1.73 (d, 2 H, J = 8 Hz), 1.54 (d, 2 H, J = 8 Hz), 1.37 (d, 3 H, J = 7 Hz), 1.30 (d, 3 H, J = 7 Hz), 0.02 (s, 9 H, SiMe₃), 0.00 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.0 (Cq, Carbonyl), 146.2 (Cq, Olefin), 144.4 (Cq, Olefin), 130.6 (CH, Olefin), 128.1 (CH, Olefin), 127.0 (CH, Olefin), 123.2 (CH, Olefin), 112.3

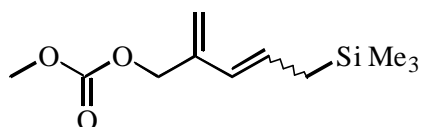
(CH₂, Olefin), 110.4 (CH₂, Olefin), 72.8 (CH), 69.7 23.7 (CH₂), 20.0 (CH₃, Acetyl), 19.7 (CH₂), 19.4 (CH₃, Acetyl), -1.9 (CH₃, SiMe₃), -2.2 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 2927 (s), 2852 (m), 2026 (w), 1957 (w), 1925 (m), 1734 (s), 1448(m), 1270 (m), 1248 (m), 1121 (m), 1027 (m), 851 (m).

MS m/z (%): 226 (2) [M⁺], 133 (10), 117 (25), 79 (100), 73 (91) [C₃H₉Si⁺], 45 (23), 43 (18) [C₂H₃O⁺].

HRMS: ber. für C₁₂H₂₂O₂Si [M⁺]: 226.1389, gef.: 226.1397.

Synthese von Methyl-(2-methylen-5-trimethylsilanyl)-pent-3-enylcarbonat (34).



50 mg (0.44 mmol) Methyl-prop-2-ynylcarbonat und 150 mg (1.31 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 25 mg (0.03 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 89 mg (0.39 mmol, 89 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.5.

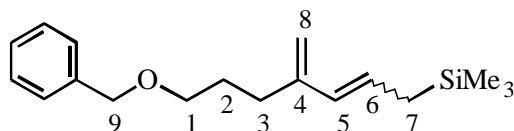
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.91 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.73 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.63 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.22 (dt, 1 H, J = 12 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.22 (s, 1 H, Olefin), 5.11 (s, 1 H, Olefin), 5.06 (s, 1 H, Olefin), 5.02 (s, 1 H, Olefin), 4.77 (s, 2 H), 4.62 (s, 2 H), 3.78 (s, 6 H, Carbonat), 1.73 (d, 2 H, J = 8 Hz), 1.55 (d, 2 H, J = 8 Hz), 0.04 (s, 9 H, SiMe₃), -0.01 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.6 (Cq, Carbonyl), 155.5 (Cq, Carbonyl), 155.0 (Cq, Olefin), 145.0 (Cq, Olefin), 139.5 (Cq, Olefin), 131.0 (CH, Olefin), 128.7 (CH, Olefin), 127.3 (CH, Olefin), 123.5 (CH, Olefin), 115.0 (CH₂, Olefin), 114.1 (CH₂, Olefin), 70.3 (CH₂), 54.6 (CH₃, Carbonat), 23.8 (CH₂), 20.3 (CH₂), -1.8 (CH₃, SiMe₃), -2.1 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 2956 (s), 2897 (m), 1751 (s), 1642 (w), 1443 (s), 1264 (s), 1248 (s), 1146 (s), 983 (s), 986 (s), 854 (s), 842 (s), 791 (s), 856 (m), 698 (s).

MS m/z (%): 149 (8), 133 (15), 89 (40) [C₃H₅O₃⁺], 79 (100), 73 (95) [C₃H₉Si⁺], 59 (16) [C₂H₃O₂⁺].

HRMS: ber. für C₁₁H₂₀O₃Si [M⁺]: 288.1182, gef.: 288.1190.

Synthese von Benzyl-(4-methylen-7-trimethylsilyl)-hept-3-enylether (35).

50 mg (0.17 mmol) Benzyl-pent-4-ynylether und 60 mg (0.53 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 10 mg (0.0012 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 44 mg (0.152 mmol, 86 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.5.

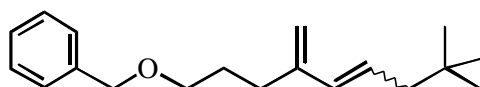
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): **35-E**: δ (ppm) = 7.36 (m, 5 H, Phenyl), 5.94 (d, 1 H, $J = 16$ Hz, H5), 5.75 (dd, 1 H, $J = 16$ Hz, 8 Hz, H6), 4.97 (s, 1 H, H8), 4.89 (s, 1 H, H8), 4.52 (s, 2 H, H9), 3.52 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, H1), 2.30 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, H3), 1.80 (m, 2 H, H2), 1.56 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, H7), 0.02 (s, 9 H, SiMe_3). **35-Z**: δ (ppm) = 7.36 (m, 5 H, Phenyl), 5.81 (dd, 1 H, $J = 12$ Hz, 2 Hz, H5), 5.75 (dd, 1 H, $J = 12$ Hz, 8 Hz, H6), 4.84 (s, 1 H, H8), 4.80 (s, 1 H, H8), 4.52 (s, 2 H, H9), 3.47 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, H2), 2.21 (t, 2 H, $J = 7$ Hz, H3), 1.80 (m, 2 H, H2), 1.74 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, H7), 0.05 (s, 9 H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) **35-E**: δ (ppm) = 145.0 (Cq, Olefin), 138.6 (Cq, Phenyl), 130.4 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl), 127.6 (CH, Phenyl), 127.6 (CH, Phenyl), 127.5 (CH, Olefin), 112.7 (CH₂, Olefin), 72.8 (CH₂), 70.0 (CH₂), 34.0 (CH₂), 28.5 (CH₂), 20.0 (CH₂), -1.9 (CH₃, SiMe_3). **35-Z**: δ (ppm) = 146.0 (Cq, Olefin), 138.6 (Cq, Phenyl), 130.4 (CH, Olefin), 128.4 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl), 127.6 (CH, Phenyl), 127.5 (CH, Phenyl), 111.7 (CH₂, Olefin), 72.8 (CH₂), 69.8 (CH₂), 28.8 (CH₂), 28.3 (CH₂), 23.5 (CH₂), -1.6 (CH₃, SiMe_3).

IR (ATR): 2952 (s), 2856 (m), 1722 (m), 1682 (w), 1603 (s), 1453 (s), 1248 (s), 1103 (s), 857 (s), 840 (s), 735 (w), 697 (w).

MS m/z (%): 288 (5) [M^+], 273 (5) [$\text{M}-\text{CH}_3$], 197 (3), 154 (7), 107 (32), 91 (100), 79 (18), 73 (95) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 59 (16).

HRMS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_1\text{Si}$ [M^+]: 288.1909, gef.: 288.1910.

Synthese von Benzyl-(8,8-Dimethyl-4-methylen)-non-6-enylether (36).

40 mg (0.23 mmol) Benzyl-pent-4-ynylether und 70 mg (0.69 mmol) 4,4-Dimethylpent-1-en wurden in 3 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 13 mg (0.016 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 51 mg (0.19 mmol, 82 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.3:1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.47 (m, 8 H, Phenyl), 7.30 (m, 2 H, Phenyl), 6.05 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.87 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.77 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.59 (dt, 1 H, J = 12 Hz, 8 Hz, Olefin), 4.99 (s, 1 H, Olefin), 4.92 (s, 1 H, Olefin), 4.89 (s, 1 H, Olefin), 4.86 (s, 1 H, Olefin), 4.53 (s, 2 H), 4.52 (s, 2 H), 3.56 (t, 2 H, J = 7 Hz), 3.49 (t, 2 H, J = 7 Hz), 2.33 (m, 2 H), 2.21 (t, 2 H, J = 7 Hz), 2.15 (dt, 2 H, J = 8 Hz, 2 Hz), 1.99 (dt, 2 H, J = 7 Hz, 1 Hz), 1.84 (m, 2 H), 1.75 (m, 2 H), 0.91 (s, 9 H, ^tButyl), 0.92 (s, 9 H, ^tButyl).

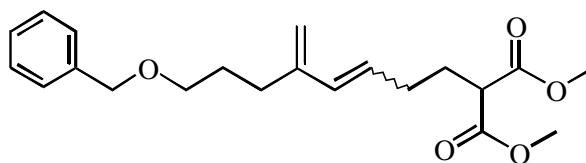
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.5 (Cq, Olefin), 144.7 (Cq, Olefin), 138.4 (Cq, Phenyl), 132.9 (CH, Olefin), 133.6 (CH, Olefin), 130.6 (CH, Olefin), 129.2 (CH, Olefin), 128.1 (CH, Phenyl), 127.4 (CH, Olefin), 127.35 (CH, Phenyl), 127.3 (CH, Phenyl), 127.2 (CH, Phenyl), 113.3 (CH₂, Olefin), 113.2 (CH₂, Olefin), 72.7 (CH₂), 72.6 (CH₂), 69.7 (CH₂), 69.5 (CH₂), 47.1 (CH₂), 41.9 (CH₂), 34.4 (CH₂), 33.6 (CH₂), 31.4 (CH₂), 31.0 (CH₂), 29.1 (CH₃, ^tButyl), 28.6 (CH₂), 28.2 (CH₂), 26.7 (Cq, ^tButyl), 25.0 (CH₂).

IR (ATR): 3087 (w), 3065 (w), 3029 (w), 3006 (w), 2953 (s), 2864 (s), 1723 (w), 1605 (w), 1496 (m), 1475 (m), 1464 (m), 1454 (s), 1364 (s), 1104 (s), 1028 (m), 969 (m), 896 (m), 734 (s), 697 (s).

MS m/z (%): 272 (5) [M⁺], 181 (12), 110 (21), 107 (24), 91 (95) [C₇H₇⁺], 82 (44), 5 (100) [C₃H₉⁺], 41 (24).

HRMS: ber. für C₁₉H₂₈O [M⁺]: 272.2140, gef.: 272.2137.

Synthese von 2-[5-(3-Benzoyloxy-propyl)-hexa-3,5-dienyl]-malonsäuredimethylester (37).



70 mg (0.40 mmol) Benzyl-pent-4-inyloxyethers und 150 mg (0.8 mmol) 2-(But-3-enyl)-malonsäuredimethylester wurden in 3 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23.5 mg (0.028 mmol) **[Ru]** zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 110 mg (0.31 mmol, 76 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.5:1.

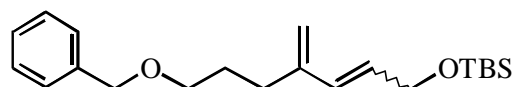
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.36 (m, 5 H, Phenyl), 7.28 (m, 5 H, Phenyl), 6.06 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.83 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.64 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.42 (dt, 1 H, J = 12 Hz, 7 Hz, Olefin), 4.98 (s, 1 H, Olefin), 4.92 (s, 1 H, Olefin), 4.88 (s, 1 H, Olefin), 4.80 (s, 1 H, Olefin), 4.50 (s, 2 H, Benzyl), 4.49 (s, 2 H, Benzyl), 3.73 (s, 6 H, OMe), 3.72 (s, 6 H, OMe), 3.49 (t, 2 H, J = 7 Hz), 3.46 (t, 2 H, J = 7 Hz), 3.38 (t, 1 H, J = 7 Hz), 3.37 (t, 1 H, J = 7 Hz), 2.26 (m, 4 H), 2.14 (m, 4 H), 2.00 (m, 4 H), 1.79 (m, 2 H), 1.71 (m, 2 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.7 (Cq, Carbonyl), 145.3 (Cq, Olefin), 144.6 (Cq, Olefin), 138.5 (Cq, Phenyl), 133.5 (CH, Olefin), 131.3 (CH, Olefin), 130.1 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl), 127.7 (CH, Olefin), 127.6 (CH, Phenyl), 127.5 (CH, Phenyl), 114.2 (CH_2 , Olefin), 113.7 (CH_2 , Olefin), 72.8 (CH_2), 69.9 (CH_2), 69.7 (CH_2), 52.5 (CH_3 , OMe), 51.1 (CH), 50.9 (CH), 33.5 (CH_2), 30.4 (CH_2), 29.0 (CH_2), 28.5 (CH_2), 28.4 (CH_2), 28.3 (CH_2), 26.3 (CH_2).

IR (ATR): 2953 (m), 2859 (m), 1751 (s), 1734 (s), 1452 (m), 1436 (m), 1275 (m), 1231 (m), 1201 (w), 1072 (m), 745 (w), 716 (w), 700 (m).

MS m/z (%): 113 (23), 91 (100) [C_7H_7^+], 77 (64), 73 (81) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 41 (45), 41 (36), 39 (46).

Synthese von [4-(3-Benzoyloxy-propyl)]-penta-2,4-dienyl-*tert.*-butyldimethylsilylether (38).



70 mg (0.40 mmol) Benzyl-pent-4-inylether und 150 mg (0.8 mmol) Allyl-*tert.*-butyldimethylsilylether wurden in 1.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 23 mg (0.028 mmol) [Ru] zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 115 mg (0.33 mmol, 83 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.6:1.

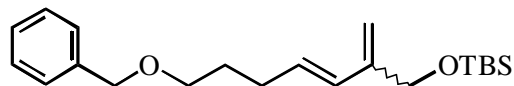
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.34 (m, 10 H, Phenyl), 6.24 (d, 1 H, $J = 16$ Hz, Olefin), 5.83 (d, 1 H, $J = 12$ Hz, Olefin), 5.79 (dt, 1 H, $J = 16$ Hz, 7 Hz, Olefin), 5.65 (dt, 1 H, $J = 12$ Hz, 7 Hz, Olefin), 5.02 (s, 1 H, Olefin), 4.98 (s, 1 H, Olefin), 4.94 (s, 1 H, Olefin), 4.68 (s, 1 H, Olefin), 4.51 (s, 2 H), 4.49 (s, 2 H), 4.35 (dt, 2 H, $J = 7$ Hz, 2 Hz), 4.24 (dt, 2 H, $J = 7$ Hz, 1.5 Hz), 3.50 (t, 2 H, $J = 7$ Hz), 3.47 (t, 2 H, $J = 7$ Hz), 2.30 (t, 2 H, $J = 7$ Hz), 2.18 (t, 2 H, $J = 7$ Hz), 1.84 (q, 2 H, $J = 7$ Hz), 1.73 (q, 2 H, $J = 7$ Hz), 0.94 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.90 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.09 (s, 6 H, SiMe_2), 0.07 (s, 6 H, SiMe_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 145.1 (Cq, Olefin), 144.4 (Cq, Olefin), 138.6 (Cq, Phenyl), 138.5 (Cq, Phenyl), 132.9 (CH, Olefin), 131.6 (CH, Olefin), 130.0 (CH, Olefin), 128.4 (CH, Phenyl), 128.3 (CH, Olefin), 127.6 (CH, Phenyl), 127.5 (CH, Phenyl), 115.1 (CH_2 , Olefin), 114.6 (CH_2 , Olefin), 72.9 (CH_2), 70.0 (CH_2), 69.6 (CH_2), 63.8 (CH_2), 60.6 (CH_2), 33.5 (CH_2), 31.6 (CH_2), 28.6 (CH_2), 28.4 (CH_2), 28.2 (CH_2), 27.0 (CH_2), 26.9 (CH_2), 26.8 (CH_2), 26.3 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 26.2 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 22.6 (Cq, $^t\text{Butyl}$), 18.4 (Cq, $^t\text{Butyl}$), 2.85 (CH_3 , SiMe_2), 2.8 (CH_3 , SiMe_2).

IR (ATR): 2951 (s), 2929 (s), 2856 (s), 1721 (s), 1472 (m), 1463 (m), 1453 (m), 1361 (w), 1274 (s), 1253 (s), 1111 (s), 1073 (s), 837 (s), 779 (s), 713 (m), 698 (m).

MS m/z (%): 346 (58) [M^+], 211 (10), 183 (24), 123 (8), 91 (100) [C_7H_7^+], 73 (81) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$].

HRMS: ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Si}$ [M^+]: 346.2328, gef.: 346.2323.

Synthese von (7-Benzyloxy-2-methylen)-hept-3-enyl-*tert.*-butyldimethylsilylether (39).

50 mg (0.28 mmol) Benzyl-pent-4-enylether und 140 mg (0.8 mmol) Prop-2-ynyl-*tert.*-butyldimethylsilylether wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 16 mg (0.02 mmol) **[Ru]** zugegeben und 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 62 mg (0.22 mmol, 64 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.

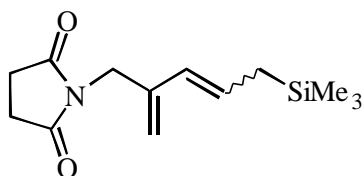
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.44 (m, 10 H), 6.18 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.79 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.65 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.54 (dt, 1 H, J = 12 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.31 (m, 1 H, Olefin), 5.10 (m, 1 H, Olefin), 4.99 (m, 2 H, Olefin), 4.50 (s, 4 H), 4.30 (s, 2 H, Benzyl), 4.14 (s, 2 H, Benzyl), 3.59 (t, 4 H, J = 7 Hz), 2.33 (dtd, 2 H, J = 7 Hz, 7 Hz, 2 Hz), 2.16 (dtd, 2 H, J = 7 Hz, 7 Hz, 2 Hz), 1.94 (q, 4 H, J = 7 Hz), 0.92 (s, 18 H, ^tButyl), 0.10 (s, 6 H, SiMe₂), 0.09 (s, 6 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.6 (Cq, Olefin), 144.3 (Cq, Olefin), 138.6 (Cq, Phenyl), 138.2 (Cq, Phenyl), 132.9 (CH, Olefin), 130.1 (CH, Olefin), 129.1 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl), 127.6 (CH, Phenyl), 127.5 (CH, Olefin), 127.1 (CH, Olefin), 112.5 (CH₂, Olefin), 112.4 (CH₂, Olefin), 72.9 (CH₂), 69.8 (CH₂), 69.6 (CH₂), 65.7 (CH₂), 62.9 (CH₂), 31.5 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.7 (CH₂), 29.3 (CH₂), 26.0 (CH₃, ^tButyl), 18.4 (Cq, ^tButyl), 3.1 (CH₃, SiMe₂), 3.0 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 2953 (s), 2929 (s), 2883 (m), 2856 (s), 1722 (m), 1472 (m), 1463 (s), 1361 (m), 1253 (s), 101 (s), 837 (s), 778 (s), 736 (m), 697 (s).

MS m/z (%): 289 (22) [M-^tButylCH₂⁺], 197 (10), 155 (8), 141 (7), 91 (100) [C₇H₇⁺], 75 (13) [C₃H₇OSi⁺].

HRMS: ber. für C₁₇H₂₅O₂Si [M-^tButyl]⁺: 289.1624, gef.: 289.1621.

Synthese von 1-(2-Methylen-5-trimethylsilylanyl-pent-3-enyl)-pyrrolidin-2,5-dion (40).

70 mg (0.511 mmol) 1-Prop-2-ynyl-pyrrolidin-2,5-dion und 175 mg (1.53 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 30 mg (0.036 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 68 mg (0.251 mmol, 53 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:2.5.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.99 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.94 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.60 (m, 2 H, Olefin), 5.09 (s, 2 H, Olefin), 5.03 (s, 1 H, Olefin), 4.70 (s, 1 H, Olefin), 4.21 (s, 2 H), 4.08 (s, 2 H), 2.71 (s, 4 H), 2.69 (s, 4 H), 1.68 (d, 2 H, J = 7 Hz), 1.51 (d, 2 H, J = 7 Hz), 0.02 (s, 9 H, SiMe₃), 0.03 (s, 9 H, SiMe₃).

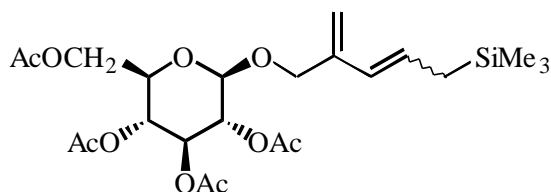
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 176.7 (Cq, Carbonyl), 139.1 (Cq, Olefin), 138.6 (Cq, Olefin), 131.1 (CH, Olefin), 128.5 (CH, Olefin), 127.9 (CH, Olefin), 124.1 (CH, Olefin), 113.9 (CH₂, Olefin), 112.4 (CH₂, Olefin), 43.7 (CH₂), 40.0 (CH₂), 28.1 (CH₂), 23.8 (CH₂), 19.9 (CH₂), -1.8 (CH₃, SiMe₃), -2.0 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 3465 (w), 3004 (w), 2954 (m), 2897 (w), 1778 (m), 1707 (s), 1640 (w), 1424 (m), 1395 (s), 1248 (s), 1173 (s), 983 (s), 856 (s), 841 (s), 697 (w), 662 (w).

MS m/z (%): 251 (30) [M⁺], 236 (8) [M-CH₃⁺], 156 (38) [C₁₀H₁₈Si⁺], 79 (16), 73 (100) [C₃H₉Si⁺], 55 (11).

HRMS: ber. für C₁₃H₂₁O₂NSi [M⁺]: 251.1342, gef.: 251.1355.

Synthese von Tetraacetyl-β-*O*-(2-methylen-5-trimethylsilanyl-pent-3-enyl)-glucose (41).



50 mg (0.129 mmol) Tetraacetyl-β-*O*-propargylglucose und 45 mg (0.39 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 7.5 mg (0.004 mmol) [Ru] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedunstet und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 54 mg (0.108 mmol, 87 %), brauner Feststoff; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:2.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.87 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.81 (dt, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.85 (m, 2 H, Olefin), 5.60 (m, 2 H, Olefin), 5.10 (s, 1 H), 5.08 (s, 1 H), 5.02 (m, 2 H), 4.97 (m, 1 H), 4.53 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 2 Hz), 4.47 (d, 1 H, J = 13 Hz), 4.32 (d, 1 H, J = 13 Hz), 4.53 (dd, 2 H, J = 13 Hz, 5 Hz), 4.11 (m, 2 H), 4.06 (d, 1 H, J = 13 Hz), 3.30 (m, 2 H), 2.07 (s, 3 H), 2.02 (s, 3 H, Acetyl), 2.01 (s, 3 H, Acetyl), 1.99 (s, 3 H, Acetyl), 1.98 (s, 3 H, Acetyl), 1.97 (s, 3 H, Acetyl), 1.71 (dd, 2 H, J = 8 Hz, 5 Hz), 1.50 (d, 2 H, J = 8 Hz), 0.02 (s, 9 H, SiMe₃), -0.02 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.6 (Cq, Carbonyl), 170.2 (Cq, Carbonyl), 169.3 (Cq, Carbonyl), 169.2 (Cq, Carbonyl), 140.8 (Cq, Olefin), 140.4 (Cq, Olefin), 130.4 (CH, Olefin),

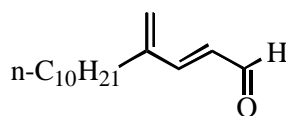
128.4 (CH, Olefin), 127.7 (CH, Olefin), 123.9 (CH, Olefin), 114.9 (CH₂, Olefin), 113.7 (CH₂, Olefin), 98.9 (CH), 72.8 (CH), 71.6 (CH), 71.1 (CH), 68.9 (CH₂), 68.4 (CH), 61.8 (CH₂), 26.9 (CH₂), 23.8 (CH₂), 20.6 (CH₃, Acetyl), 20.6 (CH₃, Acetyl), 20.5 (CH₃, Acetyl), 20.3 (CH₃, Acetyl), -1.8 (CH₃, SiMe₃), -2.0 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 2955 (w), 2897 (w), 1756 (s), 1640 (w), 1431(w), 1367 (m), 1221 (s), 1040 (s), 906 (w), 856 (m).

MS m/z (%): 500 (15) [M⁺], 368 (23), 331 (20) [C₁₄H₁₉O₉⁺], 279 (15), 266 (18), 229 (21), 169 (100) [C₉H₁₉OSi⁺], 149 (37), 109 (43), 80 (70), 73 (81) [C₃H₉Si⁺], 69 (42).

HRMS: ber. für C₂₃H₃₆O₁₀Si [M⁺]: 500.2077, gef.: 500.2086.

Synthese von *a*-Triticen (27).



200 mg (1.19 mmol) **42** und 270 mg (2.38 mmol) Allyl-*tert*.-butyldimethylsilylether wurden in 5 ml Benzol gelöst. Dann wurden 49 mg (0.06 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 50 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 3 ml (1M in THF) Tetrabutylammoniumfluorid – Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 5 h gerührt. Nach Zugabe von 30 ml MTBE und 10 ml H₂O wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Aceton aufgenommen und 1 g (11.5 mmol) MnO₂ zugegeben. Die Suspension wurde 5 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit MTBE / PE (0.5:9.5), (R_f = 0.5, MTBE / PE = 1:10) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 153 mg (0.108 mmol, 87 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.69 (d, 1 H, J = 8 Hz, Carbonyl), 7.11 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 6.19 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz, Olefin), 5.48 (s, 1 H, Olefin), 5.43 (s, 1 H, Olefin), 2.24 (t, 2 H, J = 8 Hz), 1.52 – 1.42 (m, 2 H), 1.35 - 1.18 (m, 14 H), 0.89 (t, 3 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 194.1 (C_q, Aldehyd), 154.7 (CH, C2), 145.1 (C_q, C4), 128.6 (CH, C3), 124.9 (CH₂, Methylen), 31.8 (CH₂), 31.6 (CH₂), 31.5 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.3 (CH₂), 29.2 (CH₂), 27.9 (CH₂), 22.6 (CH₂), 22.5 (CH₂), 14.0 (CH₃).

IR (ATR): 2954 (s), 2925 (s), 2854 (s), 2716 (w), 1928 (w), 1685 (s), 1624 (m), 1467 (mbr), 1126 (m), 972 (m).

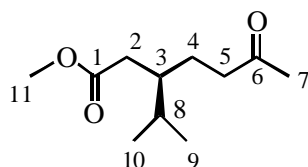
MS m/z (%): 222 [M⁺], 193 (37) [M-CHO⁺], 137 (18), 123 (14), 109 (25), 97 (79), 95 (95) [C₆H₇O⁺], 81 (100) [C₃H₅O⁺], 67, (42), 55 (45) [C₄H₇⁺], 43 (47), 41 (70).

143 (84) [M^+ -CH₃COCH₂], 127 (32) [M^+ -CH₂COOCH₃], 83 (100) [C₅H₇O⁺], 69 (74) [C₄H₅O⁺], 55 (48) [C₃H₃O⁺].

HRMS: ber. für C₁₅H₂₆O [M^+]: 222.1984, gef.: 222.1987.

Experimenteller Teil zu Kapitel 5

Synthese von (3*R*)-3-(2-Methylethyl)-6-oxo-heptansäuremethylester (56).



Der Autoklav wurde mit Stickstoff gespült und mit 5 g (33.3 mmol) (-)-Carvon **54**, 45 mg PtO₂ und 35 ml Methanol gefüllt. Der Autoklav wurde mit Wasserstoff bei 100 bar gefüllt und die Reaktionslösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Der Katalysator wurde über Kieselgel abfiltriert, das Reaktionsgemisch auf ca. 20 g eingengt und unter Sauerstoffatmosphäre mit 200 ml Benzol und 810 mg (5.0 mmol) FeCl₃ versetzt und 3 Tage unter Rückfluß bei 60° C gerührt. Die entstandene braune Lösung wurde zuerst abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Reaktionsgemisch wurde in 150 ml MTBE aufgenommen, mit 50 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr (160° C, 8·10⁻¹ bar) destilliert.

Ausbeute: 5.08 g (25.4 mmol, 76 %), gelbes Öl.

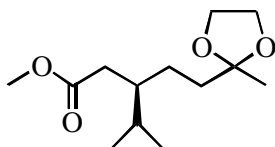
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.64 (s, 3 H, H11), 2.42 (t, 2 H, J = 8 Hz, H5), 2.31 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 5 Hz, H2), 2.12 (s, 3 H, H7), 2.09 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 5 Hz, H2), 1.54 - 1.78 (m, 3 H, H3, H4), 1.40 - 1.52 (m, 1 H, H8), 0.78 - 0.94 (m, 6 H, H9, H10).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 174.2 (Cq, Ester), 128.3 (Cq, Carbonyl), 51.5 (CH₃, OMe), 41.6 (CH₂), 40.3 (CH₃, Me), 35.6 (CH), 29.9 (CH), 29.9 (CH₂), 25.1 (CH₂), 19.3 (CH₃, ⁱProp), 18.4 (CH₃, ⁱProp).

IR (ATR): 1157 (s), 1369 (m), 1717 (s), 1736 (s), 2959 (w).

MS m/z (%): 200 (5) [M^+], 143 (84) [M^+ -CH₃COCH₂], 127 (32) [M^+ -CH₂COOCH₃], 83 (100) [C₅H₇O⁺], 69 (74) [C₄H₅O⁺], 55 (48) [C₃H₃O⁺].

HRMS: ber. für C₁₁H₂₀O₃ [M^+]: 200.1412, gef.: 200.1411.

Synthese von (3*R*)-6-(1,3-Dioxo-2-yl)-3-(2-methyl-ethyl)-heptansäuremethylester.

5.2 g (26.1 mmol) **56**, 2.2 g (35.5 mmol) Ethylenglycol und eine Spatelspitze PPTS wurden mit 150 ml Benzol versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend 12 h bei 90° C am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wurde mit 30 ml ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen und die wäßrige Phase zweimal mit je 100 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und der Rückstand am Rotationsverdampfer eingeengt.

Ausbeute: 6.11 g (22.3 mmol, 96 %), farbloses Öl.

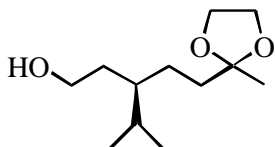
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.80 - 3.90 (m, 4 H, Ketal), 3.58 (s, 3 H, OMe), 2.24 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz), 2.08 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 8 Hz), 1.50 - 1.72 (m, 1 H), 1.32 - 1.42 (m, 1 H), 1.22 (s, 3 H, Me), 1.16 - 1.28 (m, 1 H), 0.82 (d, 3 H, J = 6 Hz, ⁱProp), 0.74 (d, 3 H, J = 6 Hz, ⁱProp).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 174.2 (Cq, Carbonyl), 109.9 (Cq, Ketal), 64.4 (CH₂, Ketal), 51.2 (CH₃, OMe), 40.7 (CH₃, Me), 36.5 (CH₂), 35.6 (CH₂), 29.7 (CH), 25.1 (CH₂), 23.5 (CH), 19.2 (CH₃, ⁱProp), 18.4 (CH₃, ⁱProp).

IR (ATR): 1168 (s), 1376 (s), 1738(m), 2876 (w), 2956 (m).

MS m/z (%): 244 [M⁺], 229 (12) [M⁺CH₃], 213 (2) [M⁺CH₃O], 115 (3) [C₅H₁₁O₂⁺], 87 (100) [C(OCH₂)₂].

HRMS: ber. für C₁₃H₂₄O₄ [M⁺]: 244.1675, gef.: 244.1673.

Synthese von (3*R*)-6-(1,3-dioxo-2-yl)-3-(2-methyl-ethyl)-heptan-1-ol (57**).**

420 mg (11.2 mmol) LiAlH₄ wurden in 100 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf 0° C abgekühlt. 3.65 g (15.0 mmol) Methylester wurden in 80 ml THF gelöst und langsam zur Suspension getropft. Nach 2 h Rühren wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. 10 ml H₂O / THF (1:1) wurden zugegeben und weitere 10 min. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel MTBE / Hexan (1:4) chromatographiert.

Ausbeute: 2.74 g (12.9 mmol, 86 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.90 - 4.00 (m, 4 H, Ketal), 3.75 (bs, 1 H, CH₂OH), 3.60 - 3.72 (m, 2 H), 1.48 - 1.74 (m, 7 H), 1.20 - 1.46 (m, 8 H), 0.83 - 0.92 (m, 7 H).

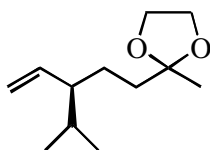
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 110.2 (Cq, Ketal), 64.4 (CH₂, Ketal), 61.4 (CH₂), 40.1 (CH₃, Me), 36.7 (CH₂), 33.4 (CH₂), 29.3 (CH), 26.8 (CH), 24.6 (CH₂), 23.5 (CH), 19.2 (CH₃, ⁱProp), 18.6 (CH₃, ⁱProp).

IR (ATR): 1051 (m), 1376 (s), 1720 (s), 2873 (m), 2936 (m), 2955 (w), 3700 - 3200 (br, OH).

MS m/z (%): 216 [M⁺], 201 (48) [M⁺-CH₃], 199 (1) [M⁺-OH], 115 (8) [C₅H₁₁O₂⁺], 87 (100) [CH₃C(OCH₂)₂].

HRMS: ber. für C₁₂H₂₄O₃ [M⁺]: 216.1725, gef.: 216.1723.

Synthese von (3R)-2-(3-Isopropyl-pent-4-enyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (48).



5.6 g (26 mmol) **57** und 8 g (31 mmol) TBP wurden in 30 ml THF gelöst und 7.2 g (33 mmol) o-Nitrophenylselenocyanid langsam unter Kühlung zugegeben. Nach 2 h Rühren wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reaktionslösung wurde mit 150 ml MTBE versetzt, mit 50 ml ges. NaHCO₃-Lösung und 60 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit MTBE / Hexan (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 6.8 g (17 mmol, 65 %) gelbes Öl.

Der Selenoether wurde erst in 150 ml THF gelöst und dann 75 ml 30-%iges H₂O₂ langsam zugegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 20 ml H₂O wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml PE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde am Kugelrohr (170° C, 8·10⁻¹ bar) destilliert.

Ausbeute: 2.52 g (12.7 mmol, 49 % (bezogen auf **57**), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 5.54 (ddd, 1 H, J = 18 Hz, 10 Hz, 10 Hz, Olefin), 5.01 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 5 Hz, Olefin), 4.93 (dd, 1 H, J = 18 Hz, 5 Hz, Olefin), 3.88 - 3.98 (m, 4 H, Ketal), 1.40 - 1.78 (m, 6 H), 1.24 - 1.38 (m, 4 H), 0.88 (d, 1 H, J = 7 Hz), 0.83 (d, 1 H, J = 7 Hz).

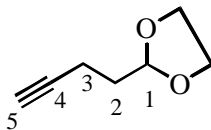
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ = 140.5 (CH, Olefin), 115.6 (CH₂, Olefin), 64.5 (CH₂, Ketal), 64.5 (CH₂, Ketal), 50.8 (CH₃, Me), 37.2 (CH₂), 31.6 (CH), 26.1 (CH₂), 23.7 (CH), 20.6 (CH₃, ⁱProp), 18.8 (CH₃, ⁱProp).

IR (ATR): 911 (s), 947 (s), 1376 (s), 1639 (m), 2873 (w), 2931 (w), 2957 (w).

MS m/z (%): 198 [M⁺], 183 (8) [M⁺-CH₃], 155 (1) [M⁺-CH(CH₃)₂], 87 (100) [C₄H₇O₂].

HRMS: ber. für $C_{11}H_{19}O_2$ [M^+-CH_3]: 183.1385, gef.: 183.1391.

Pent-4-ynyl-1,3-dioxolan (47).



3.25 g (25.6 mmol) Oxalylchlorid wurden in 25 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf $-60^\circ C$ abgekühlt. Dann wurden 2.26 g (29.0 mmol) DMSO, gelöst in 5 ml CH_2Cl_2 , zugegeben. Nach 10 min. Rühren wurden 1.4 g (17.1 mmol) 4-Pentynol **58**, gelöst in 15 ml CH_2Cl_2 , langsam zugetropft. Nach weiteren 15 min. Rühren wurden 5.52 g (54.6 mmol) NEt_3 zugegeben. Ein weißer Niederschlag fiel aus. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurden 20 ml 10-%ige HCl und 50 ml PE zugegeben. Die organische Phase wurde zweimal mit je 30 ml PE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde in 50 ml Benzol aufgenommen. Dann wurden 2.1 g (34.1 mmol) Ethylenglycol und eine Spatelspitze p-TsOH zugegeben. Die Lösung wurde 12 h am Wasserabscheider refluxiert. Die Reaktionslösung wurde mit 30 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen, mit 100 ml MTBE extrahiert, über $MgSO_4$ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde am Kugelrohr $165^\circ C$ ($1 \cdot 10^{-1}$ bar) destilliert.

Ausbeute: 1.42 g (11.3 mmol, 66 %), farbloses Öl (flüchtig).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 4.97 (t, 1 H, J = 5 Hz, H1), 3.82 - 3.98 (m, 4 H, Ketal), 2.25 - 2.35 (td, 2 H, J = 17 Hz 2 Hz, H3), 1.94 (t, 1 H, J = 2 Hz, H4), 1.81 - 1.91 (m, 2 H, H2).

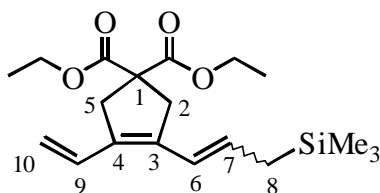
^{13}C -NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ = 103.0 (CH, Ketal), 83.5 (Cq, Alkin), 68.4 (CH, Alkin), 65.0 (CH₂, Ketal), 32.6 (CH₂), 13.2 (CH₂).

IR (ATR): 1025 (w), 1082 (s), 1432 (m), 2117 (s), 2881 (w), 2942 (w), 3290 (w).

MS m/z (%): 125 (7) [$M-H^+$], 86 (5) [$C_4H_6O_2^+$], 73 (100) [$CH(OCH_2)_2^+$].

HRMS: ber. für $C_7H_9O_2$ [$M-H^+$]: 125.0603, gef.: 125.0601.

Experimenteller Teil zu Kapitel 6

Synthese von 3-(3-Trimethylsilyl-propenyl)-4-vinyl-cyclopent-3-en-1,1-dicarbonsäure ethylester (**62a**).

100 mg (0.424 mmol) **61a** und 140 mg (1.27 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst. 35 mg (0.04 mmol) **[Ru]** wurden zugegeben und die Lösung 12 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (1:9), (R_f 0.6, MTBE / Hexan (2:8)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 101 mg (0.288 mmol, 68 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.1:1.

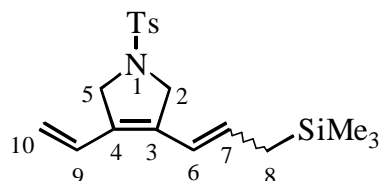
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): *E*-**62a**: δ (ppm) = 6.75 (dd, 1 H, $J = 19$ Hz, 11 Hz, H9), 6.29 (d, 1 H, $J = 15$ Hz, H6), 5.71 (dt, 1 H, $J = 15$ Hz, 8 Hz, H7), 5.10 (m, 2 H, H10), 4.20 (q, 4 H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.21 (s, 2 H, H2), 3.05 (s, 2 H, H5), 1.73 (t, 6 H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.25 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, H8), 0.00 (s, 9 H, SiMe_3). *Z*-**62a**: δ (ppm) = 6.67 (dd, 1 H, $J = 19$ Hz, 11 Hz, H9), 6.08 (d, 1 H, $J = 12$ Hz, H6), 5.53 (dt, 1 H, $J = 12$ Hz, 8 Hz, H7), 5.10 (m, 2 H, H10), 4.20 (q, 4 H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 3.37 (s, 2 H, H2), 3.21 (s, 2 H, H5), 1.73 (t, 6 H, $J = 7$ Hz, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$), 1.61 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 0.02 (s, 9 H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.0 (Cq, Carbonyl), 172.0 (Cq, Carbonyl), 135.1 (Cq, Olefin), 134.0 (Cq, Olefin), 130.6 (CH, Olefin), 130.2 (CH, Olefin), 130.0 (CH, Olefin), 129.5 (CH, Olefin), 121.6 (CH, Olefin), 119.5 (CH, Olefin), 114.4 (CH_2 , Olefin), 113.4 (CH_2 , Olefin), 61.5 (CH_2), 57.5 (Cq), 56.8 (Cq), 44.3 (CH_2), 41.4 (CH_2), 40.5 (CH_2), 39.5 (CH_2), 24.4 (CH_2), 21.5 (CH_2), 13.9 (CH_3), -1.9 (CH_3 , SiMe_3), -2.0 (CH_3 , SiMe_3).

IR (ATR): 3470 (w), 2981 (m), 2955 (m), 2906 (m), 1732 (s), 1670 (w), 1456 (w), 1446 (m), 1367 (m), 1250 (s), 1187 (s), 1071 (s), 837 (s), 760 (m), 695 (m).

MS m/z (%): 350 (6) [M^+], 335 (10), 219 (16), 188 (40), 115 (32), 73 (100) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$].

HRMS ber. für: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Si}$ [M^+]: 350.1913, gef.: 350.1924.

Synthese von *N*-Tosyl-3-(3-trimethylsilyl-propenyl)-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (62b).

100 mg (0.402 mmol) **61b** und 140 mg (1.2 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 3 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 33 mg (0.04 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 93 mg (0.249 mmol, 64 %), gelbes Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.5

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) *E*-**52b**: δ (ppm) = 7.73 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.31 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 6.54 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 12 Hz, H₉), 6.31 (d, 1 H, J = 16 Hz, H₆), 5.58 (m, 1 H, H₇), 5.12 (d, 1 H, J = 12 Hz, H₁₀), 4.97 (dd, 1 H, J = 16 Hz, H₁₀), 4.25 (s, 2 H, H₂), 4.21 (m, 2 H, H₅), 2.41 (s, 6 H, CH₃Tosyl), 1.59 (d, 2 H, J = 8 Hz, H₈), -0.01 (s, 9 H, SiMe₃), -0.04 (s, 9 H, SiMe₃).

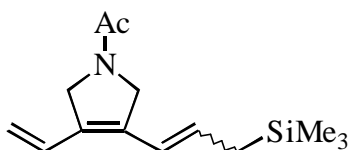
Z-**52b**: δ (ppm) = 7.73 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.31 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 6.60 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 12 Hz, H₉), 5.96 (d, 1 H, J = 12 Hz, H₆), 5.58 (m, 2 H, H₇), 5.14 (d, 1 H, J = 12 Hz, H₁₀), 4.99 (dd, 1 H, J = 16 Hz, H₁₀), 4.38 (m, 2 H, H₂), 4.21 (m, 2 H, H₅), 2.41 (s, 6 H, CH₃Tosyl), 1.58 (d, 2 H, J = 8 Hz, H₈), -0.01 (s, 9 H, SiMe₃), -0.04 (s, 9 H, SiMe₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.5 (Cq, Tosyl), 133.9 (Cq, Tosyl), 132.6 (Cq, Olefin), 132.3 (CH, Olefin), 132.1 (Cq, Olefin), 131.7 (CH, Olefin), 130.9 (Cq, Olefin), 129.7 (CH, Tosyl), 127.7 (CH, Olefin), 127.4 (CH, Olefin), 127.2 (CH, Tosyl), 119.0 (CH), 116.7 (CH), 115.7 (CH₂), 115.2 (CH₂), 57.2 (CH₂), 55.3 (CH₂), 54.7 (CH₂), 53.6 (CH₂), 24.7 (CH₂), 21.9 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl), -1.9 (CH₃, SiMe₃), -2.0 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 3026 (w), 2953 (m), 2923 (m), 2898 (m), 2870 (w), 1722 (w), 1598 (m), 1347 (s), 1248 (s), 1164 (s), 1100 (s), 856 (s), 815 (s), 666 (s).

MS m/z (%): 361 (28) [M⁺], 256 (18), 206 (70) [M-Tosyl⁺], 180 (32), 155 (25) [Tosyl⁺], 149 (38), 132 (43), 91 (100) [C₇H₇⁺], 73 (100) [C₃H₉Si⁺].

HRMS: ber. für C₁₉H₂₇O₂NSiS [M⁺]: 361.1532, gef.: 361.1533.

Synthese von *N*-Acetyl-3-(3-trimethylsilyl-propenyl)-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (62c).

50 mg (0.37 mmol) **61c** und 130 mg (1.12 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 4 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 31 mg (0.04 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur

gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 68 mg (0.25 mmol, 73%), weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 6.75 - 6.56 (m, 2 H), 6.08 (d, 1 H, 12 Hz, Olefin), 6.04 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.64 - 5.53 (m, 2 H, Olefin), 5.19 - 4.86 (m, 4 H), 4.47 (m, 2 H), 4.35 (d, 2 H, J = 3 Hz), 4.30 (m, 2 H), 2.08 (s, 6 H, Acetyl), 1.66 (d, 2 H, J = 8 Hz), 1.59 (d, 2 H, J = 8 Hz), -0.02 (s, 18 H, SiMe₃).

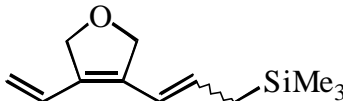
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.8 (Cq, Carbonyl), 168.7 (Cq, Carbonyl), 133.6 - 114.3 Olefin 130.8 (CH, Olefin), 56.9 (CH₂), 55.3 (CH₂), 53.0 (CH₂), 51.7 (CH₂), 21.9 (CH₃), 21.8 (CH₃), -1.9 (CH₃ SiMe₃), -2.0 (CH₃, SiMe₃).

IR (ATR): 3019 (w), 2953 (s), 2895 (m), 2858 (m), 1719 (m), 1656 (sbr), 1621(sbr), 1417 (sbr), 1248 (s), 1140 (s), 1100 (m), 855 (sbr).

MS m/z (%): 249 (18) [M⁺], 204 (8) [M-Ac⁺], 84 (100) [C₄H₁₀Si⁺], 75 (58), 73 (78) [C₃H₉Si⁺], 56 (16).

HRMS: ber. für C₁₄H₂₃ONSi [M⁺]: 249.1549, gef.: 249.1544.

Synthese 3-(3-Trimethylsilylpropenyl)-4-vinyl-2,5-dihydrofuran (62d).



70 mg (0.745 mmol) **61d** und 250 mg (2.2 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 2 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 43 mg (0.05 mmol) [Ru] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 78 mg (0.375 mmol, 49 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:2.1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.70 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 12 Hz, Olefin), 6.66 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 12 Hz, Olefin), 6.23 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 6.16 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.55 (m, 2 H, Olefin), 5.17 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.13 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.08 (s, 1 H), 5.05 (s, 1 H), 5.04 (s, 1 H), 5.01 (s, 1 H), 4.81 (s, 1 H), 4.77 (dd, 1 H, J = 4 Hz, 4 Hz), 1.62 (d, 2 H, J = 8 Hz), 1.58 (d, 2 H, J = 8 Hz), 0.02 (s, 3 H, SiMe₃), 0.02 (s, 3 H, SiMe₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 134.2 (CH), 133.9 (Cq, Olefin), 132.5 (Cq, Olefin), 131.4 (CH, Olefin), 130.6 (CH, Olefin), 127.2 (CH, Olefin), 126.9 (CH, Olefin), 118.7 (CH, Olefin), 116.6 (CH, Olefin), 115.1 (CH₂, Olefin), 114.6 (CH₂, Olefin), 77.7 (CH₂), 76.3 (CH₂), 75.9 (CH₂), 74.5 (CH₂), 24.6 (CH₂), 22.1 (CH₂), -1.9 (CH₃), -2.0 (CH₃).

IR (ATR): 3100 - 3600 (br), 2953 (m), 2896 (w), 1756 (w), 1732 (w), 1662 (w), 1622 (w), 1407 (w), 1358 (w), 1248 (s), 1069 (m), 1004 (m), 854 (s), 842 (s), 695 (m).

MS m/z (%): 208 (25) [M⁺], 193 (7) [M-CH₃⁺], 180 (13) [M-C₂H₄⁺], 147 (40) [C₈H₇Si⁺], 116 (23) [C₆H₁₆Si⁺], 86 (32) [C₄H₁₀Si⁺], 84 (55) [C₄H₈Si⁺], 75 (53), 73 (100) [C₃H₉Si⁺].

HRMS: ber. für C₁₂H₂₀O₃Si [M⁺]: 208.1283, gef.: 208.1288.

Synthese von N-Tosyl-3-(5-trityloxy-pent-1-enyl)-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (63a).



70 mg (0.281 mmol) **61b** und 185 mg (0.562 mmol) Trityl-pent-4-enylether wurden in 2 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23 mg (0.003 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 98 mg (0.167 mmol, 61 %), gelbes Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.

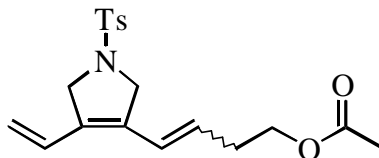
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.78 (d, 3 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.71 (d, 1 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.60 (m, 14 H, Tr), 7.30 (m, 18 H, Tr), 6.58 (m, 2 H, Olefin), 6.32 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 6.06 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.51 (m, 2 H, Olefin), 5.20 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.18 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.06 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 5.04 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 4.42 (sbr, 2 H), 4.30 (sbr, 2 H), 4.26 (sbr, 2 H), 4.22 (sbr, 2 H), 3.10 (m, 4 H), 2.43 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.36 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.27 (m, 4 H), 1.73 (m, 4 H).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.2 (Cq, Tosyl), 143.5 (Cq, Tosyl), 134.7 (CH, Tosyl), 134.4 (CH), 132.2 (Cq), 131.8 (Cq), 129.8 (CH), 129.7 (CH, Tosyl), 128.6 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH, Tosyl), 127.1 (CH), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 120.9 (CH), 119.3 (CH), 166.5 (CH₂), 116.0 (CH₂), 86.4 (CH), 86.3 (CH), 62.6 (CH₂), 62.4 (CH₂), 57.2 (CH₂), 55.3 (CH₂), 53.8 (CH₂), 55.3 (CH₂), 30.2 (CH₂), 30.0 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl).

IR (ATR): 3088 (w), 3002 (w), 3057 (w), 3023 (w), 2926 (w), 2867 (w), 1597 (w), 1490 (m), 1448 (m), 1348 (s), 1165 (s), 1099 (s), 1071 (s), 1033 (w), 1069 (s), 747 (m), 706 (s), 698 (s), 667 (s).

MS m/z (%): 332 (5) [M-Tr⁺], 243 (55) [Tr⁺], 241 (11) [C₁₁H₁₅O₃SN⁺], 176 (12) [C₁₁H₁₄ON⁺], 165 (100) [C₁₃H₉⁺], 155 (10) [Tosyl⁺], 105 (13) [C₇H₇N⁺], 91 (29) [C₇H₇⁺], 77 (10) [C₆H₅⁺].

HRMS: ber. für C₃₇H₃₇O₃NS [M⁺]: 575.2494, gef.: 575.2487.

Synthese von [4-(*N*-Tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol-3-yl)]-but-3-enylacetat (63b).


70 mg (0.281 mmol) **61b** und 96 mg (0.843 mmol) But-3-enylacetat wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 48 mg (0.133 mmol, 48 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.4:1.

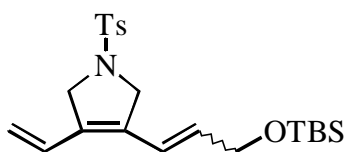
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.745 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.74 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.33 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.32 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 6.60 (dd, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, Olefin), 6.50 (dd, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, Olefin), 6.38 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 6.14 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.51 (m, 2 H, Olefin), 5.20 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.20 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.06 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 4.38 (sbr, 2 H), 4.26 (s, 4 H), 4.22 (sbr, 2 H), 4.09 (t, 2 H, J = 7 Hz), 4.06 (t, 2 H, J = 7 Hz), 2.44 (m, 4 H), 2.41 (s, 6 H CH₃Tosyl), 2.03 (s, 3 H, Acetyl), 2.01 (s, 3 H, Acetyl).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.9 (Cq), 143.6 (Cq), 143.5 (Cq), 134.3 (CH), 133.8 (Cq), 133.1 (Cq), 131.7 (Cq), 131.1 (Cq), 130.9 (Cq), 129.8 (CH), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 127.4 (CH), 126.9 (CH), 122.8 (CH), 121.5 (CH), 117.0 (CH₂), 116.6 (CH₂), 63.2 (CH₂), 63.1 (CH₂), 57.0 (CH₂), 55.2 (CH₂), 54.8 (CH₂), 53.7 (CH₂), 32.4 (CH₂), 28.9 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl), 20.9 (CH₃, Acetyl), 20.8 (CH₃, Acetyl).

IR (ATR): 3089 (w), 3029 (w), 2955 (w), 2921 (w), 2853 (w), 1737 (s), 1597 (w), 1345 (s), 1238 (s), 1164 (s), 1101 (s), 1038 (m), 816 (m), 709 (w), 667 (s).

MS m/z (%): 361 (46) [M⁺], 332 (40) [M-CHO⁺], 319 (39) [M-C₂H₂O⁺], 342 (42) [M-C₂H₃O₂⁺], 290 (100) [C₁₆H₂₀O₂NS⁺], 274 (78) [C₁₅H₁₆O₂NS⁺], 248 (11), 206 (45) [M-Tosyl⁺], 164 (38), 155 (43) [Tosyl⁺], 146 (98) [C₁₀H₁₂N⁺], 118 (59) [C₈H₉N⁺], 130 (26), 91 (94) [C₇H₇⁺], 77 (12) [C₆H₅⁺].

HRMS: ber. für C₁₉H₂₃O₄NS [M⁺]: 361.1349, gef.: 361.1351.

Synthese von 3-(3-*tert*-Butyldimethylsilanyloxy-propenyl)-*N*-tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (63c).


70 mg (0.281 mmol) **61b** und 140 mg (0.843 mmol) Allyl-*tert*-butyldimethylsilylether wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 14 h

bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 78 mg (0.186 mmol, 66 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 5:1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.71 (m, 2 H, Tosyl), 7.30 (m, 2 H, Tosyl), 6.56 (m, 2 H, Olefin), 5.77 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.61 (m, 2 H, Olefin), 5.38 (m, 2 H, Olefin), 5.29 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 5.04 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 4.25 (s, 4 H), 4.28 (s, 4 H), 2.40 (s, 6 H), 1.64 (d, 2 H, J = 7 Hz), 0.90 (s, 9 H, ^tButyl), 0.88 (s, 9 H, ^tButyl), 0.13 (s, 6 H, SiMe₂), 0.06 (s, 6 H, SiMe₂).

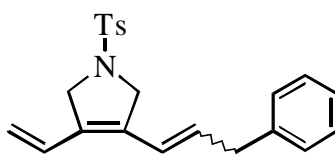
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.3 (Cq, Tosyl), 143.5 (Cq, Tosyl), 133.8 (CH, Tosyl), 132.7 (CH), 132.1 (CH), 131.7 (Cq), 131.3 (Cq), 130.7 (CH), 129.9 (CH, Tosyl), 129.6 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (CH, Tosyl), 121.3 (CH), 121.0 (CH), 119.5 (CH), 119.3 (CH), 116.6 (CH₂), 112.1 (CH), 63.3 (CH₂), 63.2 (CH₂), 55.3 (CH₂), 54.9 (CH₂), 54.3 (CH₂), 54.1 (CH₂), 25.9 (CH₃, ^tButyl), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 25.7 (CH₃, ^tButyl), 25.5 (CH₃, ^tButyl), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.3 (Cq, ^tButyl), 18.2 (Cq, ^tButyl), -0.4 (CH₃, SiMe₂), -0.4 (CH₃, SiMe₂), -0.5 (CH₃, SiMe₂), -0.8 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 2954 (s), 2929 (s), 2856 (s), 1726 (w), 1598 (m), 1472 (m), 1463 (m), 1347 (s), 1253 (s), 1164 (s), 1101 (s), 1070 (s), 962 (s), 837 (s), 814 (s), 780 (s), 708 (m), 666 (s).

MS m/z (%): 420 (15) [MH⁺], 362 (40) [M-^tButyl⁺], 264 (10), 206 (11), 167(40), 149 (90) [C₉H₁₁ON⁺], 132 (35) [C₆H₁₆OSi⁺], 117 (15) [C₈H₇N⁺], 103 (20), 91 (100) [C₇H₇⁺], 75 (100) [C₂H₇OSi⁺], 73 (60) [C₃H₉Si⁺].

HRMS: ber. für C₂₂H₃₄O₃NS [MH⁺]: 420.2029, gef.: 420.2024.

Synthese von 3-(3-Phenyl-propenyl)-*N*-tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (63d).



70 mg (0.281 mmol) **61b** und 100 mg (0.84 mmol) Allylbenzol wurden in 2 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 68 mg (0.186 mmol, 66 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 2:1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.73 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.40 - 7.10 (m, 14 H, Aromat), 6.70 (m, 2 H, Olefin), 6.38 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 6.07 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.70 (m, 2 H, Olefin), 5.20 (d, 2 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.05 (d, 2 H, J = 17 Hz, Olefin), 4.28 (s, 4

H), 4.03 (sbr, 2 H), 3.94 (sbr, 2 H), 3.46 (d, 2 H, $J = 7$ Hz), 3.39 (d, 2 H, $J = 7$ Hz), 2.41 (s, 6 H, CH_3Tosyl), 1.75 (d, 2 H, $J = 7$ Hz).

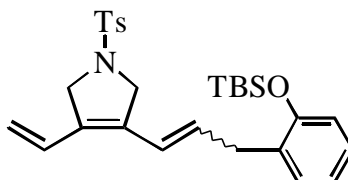
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 150 - 110 (C Aromat, Olefin), 57.3 (CH_2), 55.3 (CH_2), 55.2 (CH_2), 54.8 (CH_2), 54.0 (CH_2), 53.8 (CH_2), 39.5 (CH_2), 38.8 (CH_2), 21.4 (CH_3 , CH_3Tosyl), 17.1 (CH_3).

IR (ATR): 3084 (w), 3061 (w), 3027 (w), 2921 (w), 2851 (w), 1725 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1452 (w), 1346 (s), 1163 (s), 1100 (m), 1038 (m), 815 (m), 699 (m), 666 (s).

MS m/z (%): 365 (39) [M^+], 274 [$\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7$], 248 (11), 208 (34), 194 (15), 155 (14) [Tosyl^+], 149 (23), 130 (18), 117 (100) [C_9H_9^+], 104 (20), 91 (83) [C_7H_7^+], 77 (13) [C_6H_5^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{NS}$ [M^+]: 365.1450, gef.: 365.1444

Synthese von 3-[3-(2-*tert.*-Butyldimethylsilanyloxy-phenyl)-propenyl]-*N*-tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (63e).



70 mg (0.281 mmol) **61b** und 140 mg (0.562 mmol) *tert.*-Butyldimethylsilyl-2-(prop-2-enyl)-benzylether wurden in 3 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) [**Ru**] zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 51 mg (0.103 mmol, 37 %), bräunliches Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 - 6.75 (m, 14 H, Aromat), 6.60 (m, 3 H, Olefin), 6.31 (d, 0.5 H, $J = 16$ Hz, Olefin), 6.15 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, Olefin), 6.06 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, Olefin), 5.71 (m, 1 H, Olefin), 5.56 (m, 1 H, Olefin), 5.30 - 4.95 (m, 2 H, Olefin), 4.42 (sbr, 1 H), 4.26 (s, 3 H), 4.01 (sbr, 2 H), 3.92 (sbr, 2 H), 3.44 (d, 2 H, $J = 7$ Hz), 3.39 (d, 2 H, $J = 7$ Hz), 2.41 (s, 3 H, CH_3Tosyl), 2.40 (s, 3 H, CH_3Tosyl), 1.75 (d, 2 H, $J = 7$ Hz), 0.99 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.98 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.26 (s, 3 H, SiMe_2), 0.25 (s, 3 H, SiMe_2), 0.22 (s, 6 H, SiMe_2).

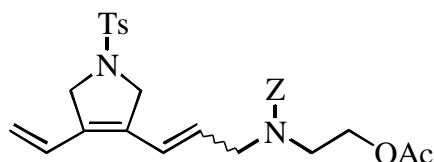
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.4 (Cq), 153.3 (Cq), 153.40 (Cq), 145 - 110 (C Aromat, Olefin), 64.6 (CH_2), 57.3 (CH_2), 55.4 (CH_2), 55.0 (CH_2), 54.9 (CH_2), 54.4 (CH_2), 54.1 (CH_2), 54.0 (CH_2), 34.1 (CH_2), 30.1 (CH_2), 25.8 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 21.5 (CH_3 , CH_3Tosyl), 18.3 (Cq, $^t\text{Butyl}$), 18.2 (Cq, $^t\text{Butyl}$), 17.2 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), -4.1 (CH_3 , SiMe_2), -4.2 (CH_3 , SiMe_2).

IR (ATR): 3063 (w), 3028 (w), 2955 (m), 2929 (m), 2896 (m), 2884 (m), 2857 (m), 1728 (w), 1597 (m), 1490 (m), 1452 (m), 1348 (s), 1253 (s), 1164 (s), 1099 (m), 921 (s), 839 (s), 782 (s), 665 (s).

MS m/z (%): 495 (10) [M^+], 438 (33) [M - t Butyl $^+$], 340 (25) [M -Tosyl $^+$], 282 (16), 165 (75), 149 (39), 91 (100) [$C_7H_7^+$], 73 (90) [$C_3H_9Si^+$], 57 (35) [$C_4H_9^+$].

HRMS: ber. für $C_{28}H_{37}O_3NSiS$ [M^+]: 495.2263, gef.: 495.2245.

Synthese von *N*-Benzyloxycarbonyl-3-[3-(*N*-tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol)-prop-2-enyl]-glycinolacetat (63f).



70 mg (0.281 mmol) **61b** und 160 mg (0.562 mmol) 3-Allyl-*N*-benzyloxycarbonyl-glycinolacetat wurden in 1.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedunstet und mit MTBE / PE (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 83 mg (0.154 mmol, 55 %), weißer Feststoff; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 2.5:1.

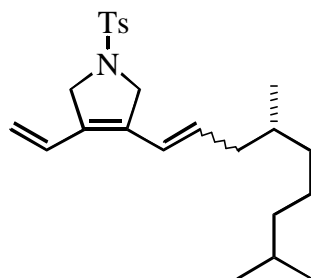
1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.71 (m, 6 H, Aromat), 7.30 (m, 12 H, Aromat), 7.00 (m, 2 H, Tosyl), 6.40 (m, 6 H, Olefin), 6.12 (m, 2 H, Olefin), 5.30 - 5.00 (m, 12 H), 4.30 - 3.80 (m, 24 H), 3.45 (m, 12 H), 2.40 (s, 6 H, CH_3 Tosyl), 2.05 (m, 6 H), 1.63 (d, 1 H, $J = 7$ Hz).

^{13}C -NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 143.7 (Cq), 143.6 (Cq), 136.4 (Cq), 134.1 (Cq), 133.7 (Cq), 133.7 (Cq), 133.7 (Cq), 132.2 (Cq), 131.2 (Cq), 131.2 (Cq), 131.1 (Cq), 130.6 (CH), 130.5 (CH), 130.4 (CH), 130.4 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 128.6 (CH), 128.5 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 122.4 (CH), 122.3 (CH), 122.2 (CH), 117.7 (CH_2), 117.6 (CH_2), 117.2 (CH_2), 77.8 (CH), 77.6 (CH), 77.5 (CH), 77.4 (CH), 67.4 (CH_2), 62.6 (CH_2), 62.5 (CH_2), 62.5 (CH_2), 62.2 (CH_2), 62.2 (CH_2), 62.2 (CH_2), 57.1 (CH_2), 55.3 (CH_2), 55.2 (CH_2), 54.8 (CH_2), 54.3 (CH_2), 53.9 (CH_2), 53.5 (CH_2), 53.4 (CH_2), 53.4 (CH_2), 50.1 (CH_2), 50.1 (CH_2), 49.4 (CH_2), 47.0 (CH_2), 45.7 (CH_2), 45.5 (CH_2), 45.5 (CH_2), 45.4 (CH_2), 27.0 (CH_3), 21.5 (CH_3 , CH_3 Tosyl), 20.7 (CH_3 , CH_3 Tosyl).

IR (ATR): 3091 (w), 3064 (w), 3033 (w), 2954 (w), 2856 (w), 1740 (s), 1703 (s), 1624 (w), 1455 (m), 1415 (m), 1345 (s), 1226 (s), 1161 (s), 1131 (m), 1048 (w), 699 (m), 666 (s).

MS m/z (%): 524 (10) [M^+], 433 (6) [M - $C_7H_7^+$], 373 (12), 325 (9), 288 (20) [M - $C_{12}H_{14}O_4N^+$], 274 (35) [M - $C_{13}H_{16}O_4N^+$], 206 (73) [$C_{11}H_{14}O_2N^+$], 155 (27) [Tosyl $^+$], 132 (90) [$C_8H_5O_2^+$], 118 (85) [$C_8H_8N^+$], 91 (100) [$C_7H_7^+$], 65 (30) [$C_5H_9^+$], 55 (10).

HRMS: ber. für $C_{28}H_{32}O_6N_2S$ [M^+]: 524.1981, gef.: 524.1996.

Synthese von (4R)-3-(4,8-Dimethyl-non-1-enyl)-N-tosyl-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (63g).

70 mg (0.281 mmol) **61b** und 130 mg (0.843 mmol) (4R)-4,8-Dimethyl-non-1-en wurden in 2 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 23 mg (0.03 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 48 mg (0.120 mmol, 43 %), farbloses Öl; Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1:1.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.74 (dd, 4 H, J = 7 Hz, 3 Hz, Tosyl), 7.32 (d, 4 H, J = 7 Hz, Tosyl), 6.64 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 6.59 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 6.54 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 6.56 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 6.28 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 6.07 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.55 (m, 2 H, Olefin), 5.17 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.16 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 5.02 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 5.01 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 4.37 (sbr, 2 H), 4.26 (s, 4 H), 4.22 (m, 2 H), 2.67 (m, 2 H), 2.40 (s, 6 H, CH₃Tosyl), 1.92 (m, 2 H), 1.50 (m, 4 H), 1.30 - 1.00 (m, 12 H), 0.84 (m, 18 H, Me).

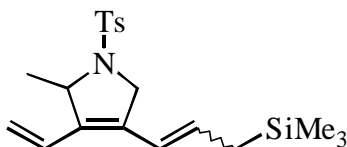
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.4 (Cq, Tosyl), 134.3 (CH, Tosyl), 133.9 (CH), 132.3 (Cq), 132.1 (Cq), 131.9 (Cq), 129.7 (CH, Tosyl), 129.6 (CH, Tosyl), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 127.1 (CH, Tosyl), 121.5 (CH), 119.6 (CH), 116.5 (CH₂), 115.8 (CH₂), 57.3 (CH₂), 55.3 (CH₂), 54.7 (CH₂), 53.7 (CH₂), 40.7 (CH₂), 39.1 (CH₂), 36.7 (CH₂), 33.7 (CH), 33.1 (CH), 27.8 (CH₃), 24.8 (CH₂), 24.7 (CH₂), 22.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 21.4 (CH₃, Me), 19.5 (CH₃, Me).

IR (ATR): 2953 (s), 2926 (s), 2868 (m), 1723 (w), 1667 (w), 1598 (w), 1463 (m), 1347 (s), 1164 (s), 1099 (s), 1068 (s), 814 (m), 708 (w), 667 (s).

MS m/z (%): 401 (3) [M⁺], 348 (5), 301 (30) [M-C₇H₁₆⁺], 286 (10), 267 (15), 244 (55) [M-Tosyl⁺], 155 (27) [Tosyl⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 69 (50) [C₃H₉⁺], 55 (35).

HRMS: ber. für C₂₄H₃₅O₂NS [M⁺]: 401.2389, gef.: 401.2396.

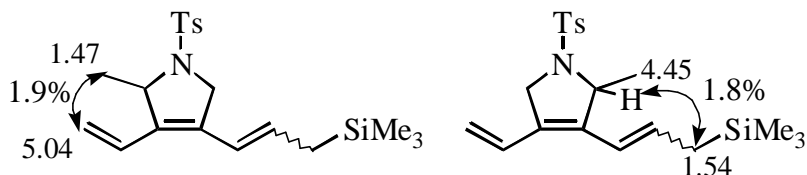
Synthese von 2-Methyl-N-tosyl-4-(3-trimethylsilyl-propenyl)-3-vinyl-2,5-dihydropyrrol (68a) und 2-Methyl-N-tosyl-3-(3-trimethylsilyl-propenyl)-4-vinyl-2,5-dihydropyrrol (68b).



70 mg (0.268 mmol) **67** und 92 mg (0.8 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 22 mg (0.027 mmol) **[Ru]** zugegeben und die Lösung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / PE (2:8) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 79 mg (0.211 mmol, 78 %), farbloses Öl; Das **68a** / **68b**-Isomerenverhältnis betrug 4:1.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, Tosyl), 7.67 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, Tosyl), 7.31 - 7.22 (m, 6 H, Tosyl), 6.57 - 6.28 (m, 3 H), 6.07 (d, 1 H, 16 Hz, Olefin), 6.00 (d, 1 H, 15 Hz, Olefin), 5.98 (d, 1 H, 12 Hz, Olefin), 5.68 - 5.50 (m, 4 H), 5.20 - 4.99 (m, 6 H), 4.75 (m, 1 H), 4.52 (m, 1 H), 4.45 (dd, 1 H, $J = 16$ Hz, 3 Hz), 4.36 - 4.17 (m, 4 H), 2.37 (s, 6 H, CH_3Tosyl), 1.58 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 1.54 (d, 4 H, $J = 8$ Hz), 1.47 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, Me), 1.46 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, Me), 1.42 (d, 3 H, $J = 7$ Hz, Me), -0.02 (s, 9 H, SiMe_3), -0.04 (s, 9 H, SiMe_3) -0.12 (s, 9 H, SiMe_3).



NOE-Messungen zur Bestimmung der Regioisomere.

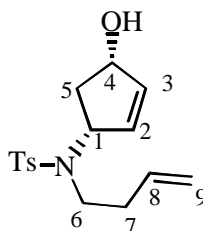
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.2 (Cq, Tosyl), 143.2 (Cq, Tosyl), 137 - 127 (CH), 119.2 (CH), 118.7 (CH), 117.5 (CH), 117.5 (CH), 116.7 (CH), 115.7 (CH_2), 115.2 (CH_2), 57.2 (CH_2), 55.3 (CH_2), 54.7 (CH_2), 53.6 (CH_2), 24.7 (CH_2), 21.9 (CH_2), 21.4 (CH_3 , CH_3Tosyl), -1.9 (CH_3 , SiMe_3), -2.0 (CH_3 , SiMe_3).

IR (ATR): 3026 (w), 2953 (m), 2923 (m), 2898 (m), 2870 (w), 1722 (w), 1598 (m), 1347 (s), 1248 (s), 1164 (s), 1100 (s), 856 (s), 815 (s), 666 (s).

MS m/z (%): 375 (40) [M^+], 276 (28), 248 (30), 155 (75) [Tosyl^+], 149 (66), 91 (100) [C_7H_7^+], 73 (68) [$\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$], 65 (30) [C_3H_5^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{NSiS}$ [M^+]: 375.1688, gef.: 375.1679.

Experimenteller Teil zu Kapitel 7. 2.

Synthese von (1*R*,4*S*)-1-But-3-enyl-1-(4-hydroxy-cyclopent-2-enyl)-*N*-tosyl-amin (87).

950 mg (4.22 mmol) *N*-Tosylbut-3-enylamin wurden langsam zu einer Suspension aus 100 mg (4.22 mmol) NaH und 20 ml abs. DMF unter Stickstoffatmosphäre gegeben und 10 min. bei 50° C gerührt. Es kam zu einer Gasentwicklung und die Lösung klarte auf. Dann wurden 300 mg (2.11 mmol) **86** und 120 mg (0.106 mmol) Pd(PPh₃)₄ zugegeben und die Lösung 1.5 h bei 50° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 570 mg (1.86 mmol, 88 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.66 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.27 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.89 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, H2), 5.69 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz, H8), 5.56 (m, 1 H, H3), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz, H9), 4.98 (d, 1 H, J = 11 Hz, H9), 4.78 (m, 1 H, H4), 4.59 (m, 1 H, H1), 3.11 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H6), 2.96 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H6), 2.5 – 2.3 (m, 6 H, H10, CH₃Tosyl, H5), 1.23 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 5 Hz, 5 Hz, H5).

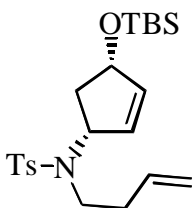
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.3 (Cq, Tosyl), 137.1 (Cq, Tosyl), 137.0 (CH, C3), 134.9 (CH, C8), 133.1 (CH, C2), 129.6 (CH, Tosyl), 127.1 (CH, Tosyl), 116.7 (CH₂, C9), 74.3 (CH, C4), 62.2 (CH, C1), 43.6 (CH₂, C6), 37.9 (CH₂, C7), 35.9 (CH₂, C5), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl).

IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 3063 (w), 2926 (w), 2873 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1452 (w), 1332 (sbr), 1157 (s), 1089 (m), 890 (m), 662 (s).

MS m/z (%): 266 (80) [M⁺-C₃H₅], 184 (98) [CH₃NTosyl⁺], 155 (100) [Tosyl⁺], 91 (95) [C₇H₇⁺], 83 (83) 69 (90), 55 [C₇H₇⁺].

HRMS ber. C₁₃H₁₆O₃NS [M⁺-C₂H₅]: 266.0851, gef. 266.0852.

Synthese von (1*R*,4*S*)-1-But-3-enyl-1-[4-(*tert.*-butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enyl]-*N*-tosylamin (88**).**



Zu einer Lösung aus 100 mg (0.326 mmol) **87** und 60 mg (0.391 mmol) *tert.*-Butyldimethylchlorosilan in 1.5 ml abs. DMF wurden 33 mg (0.489 mmol) Imidazol über 5 min. zugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe von 20 ml PE über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 125 mg (0.297 mmol, 91 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.72 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.29 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.84 (m, 1 H), 5.71 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz), 5.53 (m, 1 H), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz), 4.99 (d, 1 H, J = 11 Hz), 4.83 (m, 1 H), 4.58 (m, 1 H), 3.07 (m, 2 H), 2.51 – 2.27 (m, 6 H), 1.20 (ddd, 1 H, J = 11 Hz, 3 Hz, 3 Hz), 0.81 (s, 9 H, ^tButyl), 0.01 (s, 3 H, SiMe₂), -0.02 (s, 3 H, SiMe₂).

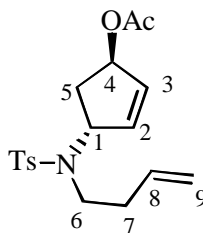
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.1 (Cq, Tosyl), 137.6 (CH, Olefin), 137.3 (Cq, Tosyl), 135.1 (CH, Olefin), 132.2 (CH, Olefin), 129.6 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 116.6 (CH₂, Olefin), 74.7 (CH), 61.9 (CH), 43.8 (CH₂), 38.5 (CH₂), 36.2 (CH₂), 25.6 (CH, ^tButyl), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.0 (Cq, ^tButyl), -0.9 (CH₃, SiMe₂), -1.0 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3065 (w), 2955 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1642 (w), 1599 (w), 1472 (m), 1344 (sbr), 1253 (s), 1161 (s), 1089(w), 905 (m), 835 (s), 776 (m), 663 (m).

MS m/z (%): 380 (26) [M⁺-C₃H₅], 364 (56) [M⁺-^tButyl], 283 (71), 197 (100) [C₂H₄NTosyl⁺], 155 (10) [Tosyl⁺], 91 (36) [C₇H₇⁺], 73 (81).

HRMS ber. für C₂₁H₃₂O₃NSSi [M⁺-CH₃]: 406.1872, gef. 406.1878.

Ber. für C₂₂H₃₅O₃NSSi: C: 62.67 %, H: 8.37 %, N: 3.32 %; gef: C: 62.65 %, H: 8.61 %, N: 3.34 %.

Synthese von (1R,4R)-4-(But-3-enyl-N-tosylamino)-cyclopent-2-enylacetat (89).

100 mg (0.7 mmol) **86** 400 mg (1.76 mmol) *N*-Tosylbut-3-enylamin und 440 mg (2.11 mmol) Tributylphosphin wurden in 10 ml abs. Benzol gelöst. 440 mg (1.76 mmol) Azodicarbonsäuredipiperidid wurden über 5 min. in kleinen Portionen zugegeben und die Lösung 24 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit MTBE / Hexan (1:10), (R_f 0.8, MTBE / Hexan (2:8)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 211 mg (0.575 mmol, 86 %), gelbes Öl.

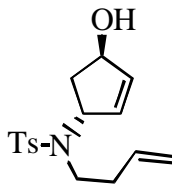
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 7.71 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.30 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.86 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, H2), 5.78 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, H3), 5.69 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz, H8), 5.63 (m, 1 H, H4), 5.25 (m, 1 H, H1), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz, H9), 5.02 (d, 1 H, J = 10 Hz, H9), 2.99 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H6), 2.71 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H6), 2.44 (s, 3 H, CH_3 Tosyl), 2.35 (mbr, 2 H, H7), 2.00 (s, 3 H, Acetyl), 1.94 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz, H5), 1.86 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz, H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) δ (ppm) = 170.8 (Cq, Carbonyl), 143.4 (Cq, Tosyl), 137.2 (CH, C2), 136.8 (Cq, Tosyl), 134.7 (CH, C3), 133.5 (CH, C8), 129.8 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 117.0 (CH_2 , C9), 78.2 (CH, C4), 63.3 (CH, C1), 43.5 (CH_2 , C6), 36.0 (CH_2 , C7), 34.6 (CH_2 , C5), 21.5 (CH_3 , CH_3 Tosyl), 21.1 (CH_3 , Acetyl).

IR (ATR): 3070 (w), 2978 (w), 2931 (w), 2865 (w), 1735 (s), 1641 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1370 (m), 1342 (sbr), 1238 (sbr), 1161 (sbr), 1090 (m), 1020 (s), 915 (m), 816 (m), 776 (m), 661 (m).

MS m/z (%): 308 (15) [M^+ -OAc], 184 (35) [$\text{CH}_3\text{NTosyl}^+$], 155 (38) [Tosyl^+], 125 (100), 91 (41) [C_7H_7^+], 83 (15).

HRMS ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{NS}$ [M^+ -OAc]: 308.1320, gefunden 308.1319.

Synthese von (1*R*,4*R*)-1-But-3-enyl-1-(4-hydroxycyclopent-2-enyl)-*N*-tosylamin (90).

256 mg (0.593 mmol) **89** wurden zu einer Lösung von 5 ml NEt₃ und 5 ml Methanol gegeben und bei Raumtemperatur 24 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingedunstet, der Rückstand in 30 ml MTBE aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 175 mg (0.57 mmol, 96 %), farbloses Öl.

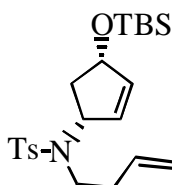
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.69 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.29 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.85 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.68 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.64 (m, 1 H), 5.24 (m, 1 H), 5.03 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.01 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.85 (m, 1 H), 2.98 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.67 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.41 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.35 (mbr, 2 H), 1.95 (sbr, OH), 1.82 (ddd, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz, 1 H), 1.69 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.3 (Cq, Tosyl), 137.5 (CH, Olefin), 136.9 (Cq, Tosyl), 134.8 (CH, Olefin), 134.5 (CH, Olefin), 129.7 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 116.8 (CH₂, Olefin), 75.7 (CH), 63.5 (CH), 43.4 (CH₂), 37.8 (CH₂), 36.1 (CH₂), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl).

IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 3064 (w), 2977 (w), 2943 (w), 1641 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1335 (sbr), 1158 (s), 1107 (m), 1019 (m), 918 (m), 886 (m), 754 (m).

MS m/z (%): 266 (25) [M⁺-C₃H₅], 184 (100) [CH₃N⁺Tosyl], 155 (80) [Tosyl⁺], 91 (40) [C₇H₇⁺], 83 (13).

HRMS ber. C₁₆H₂₁O₃NS [M⁺]: 307.1242, gef. 307.1249.

Synthese von (1*R*,4*R*)-1-But-3-enyl-1-(4-*tert*-butyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enyl)-*N*-tosylamin (91).

Zu einer Lösung von 190 mg (0.618 mmol) **90** und 112 mg (0.743 mmol) *tert*-Butyldimethylchlorsilan in 5 ml abs. DMF wurden 50 mg (0.743 mmol) Imidazol über 10 min. zugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 30 ml Hexan und 10 ml ges. NaHCO₃-Lösung wurden zugegeben und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert.

Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 15 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 239 mg (0.568 mmol, 92 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.71 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.30 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.85 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz), 5.70 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz), 5.55 (m, 1 H), 5.19 (m, 1 H), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz), 5.02 (d, 1 H, J = 10 Hz), 4.86 (m, 1 H), 2.98 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.68 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.43 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.35 (m, 2 H), 1.85 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz), 1.70 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz), 0.85 (s, 9 H, ^tButyl), 0.02 (s, 6 H, SiMe₂).

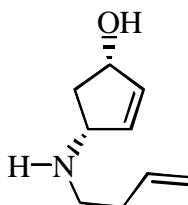
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.2 (Cq, Tosyl), 138.2 (CH), 137.2 (Cq, Tosyl), 135.0 (CH), 133.0 (CH), 129.6 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 116.8 (CH₂), 76.2 (CH), 63.7 (CH), 43.5 (CH₂), 38.4 (CH₂), 36.1 (CH₂), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.1 (Cq, ^tButyl), -1.0 (CH₃, SiMe₂), -1.1 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3065 (w), 2954 (s), 2874 (s), 2856 (s), 1642 (w), 1599 (w), 1472 (w), 1344 (sbr), 1252 (m), 1161 (s), 1091 (w), 1074 (s), 905 (m), 835 (m), 776 (m).

MS m/z (%): 406 (3) [M⁺-CH₃], 380 (9) [M⁺-C₃H₅], 290 (11) [M⁺-OTBS], 262 (22) [M⁺-Tosyl], 205 (15), 197 (100) [C₂H₄NTosyl⁺], 155 (10) [Tosyl⁺], 91 (40) [C₇H₇⁺], 73 (37).

HRMS ber. für C₂₁H₃₂O₃NSSi [M⁺-CH₃]: 406.1872, gef. 406.1878.

Synthese von (1*S*,4*R*)-4-(But-3-enylamino)-cyclopent-2-enol.



200 mg (1.61 mmol) **86**, 290 mg (4.03 mmol) 3-Butenylamin und 500 mg (4.8 mmol) NEt₃ wurden in 10 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 90 mg (0.08 mmol) Pd(PPh₃)₄ zugegeben und 4 h bei 40° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und mit MeOH / MTBE (1:4), (5% NEt₃) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 175 mg (1.13 mmol, 81 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 5.93 (s, 2 H, Olefin), 5.74 (ddd, 1 H, J = 19 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.07 (dt, 1 H, J = 19 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.02 (dt, 1 H, J = 10 Hz, 1 Hz, Olefin), 4.64 (dd, 1 H, J = 7 Hz, 4 Hz), 3.36 (dd, 1 H, J = 7 Hz, 4 Hz), 3.06 (sb, 2 H, NH, OH), 2.69 (t, 2 H, J = 7 Hz), 2.55 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 7 Hz, 7 Hz), 2.24 (tt, 2 H, J = 7 Hz, 7 Hz, 1 Hz), 1.42 (ddd, 2 H, J = 14 Hz, 4 Hz, 4 Hz).

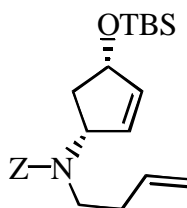
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 136.3 (CH, Olefin), 134.7 (CH, Olefin), 116.7 (CH_2 , Olefin), 75.1 (CH, CHOH), 62.1 (CH, CHNH), 46.6 (CH_2), 41.0 (CH_2), 34.2 (CH_2).

IR (ATR): 3100 - 3600 (mb), 3075 (m), 3057 (m), 2928 (m), 2851 (m), 1640 (w), 1438 (s), 1120 (s), 913 (w), 722 (s), 695 (s).

MS m/z (%): 122 (80) [$\text{M-C}_3\text{H}_4^+$], 94 (100), 83 (45) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{O}^+$], 67 (17), 55 (28).

HRMS: ber. für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}$ [$\text{M-C}_3\text{H}_4^+$]: 112.0762, gef.: 112.0769.

Synthese von (1R,4S)-N-Benzoyloxycarbonyl-1-but-3-enyl-1-[4-(tert.-butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enyl]-amin (92).



120 mg (0.784 mmol) (1*S*,4*R*) 4-(But-3-enylamino)-cyclopent-2-enol und 180 mg (1.18 mmol) *tert.*-Butyldimethylchlorsilan wurden in 5 ml DMF gelöst. Dann wurden über 5 min. 130 mg (1.96 mmol) Imidazol zugegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben und zweimal mit je 30 ml MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wurde in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und 0.5 ml Pyridin zugegeben. Dann wurden 200 mg (1.18 mmol) Benzylchloroformiat zugetropft und 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung zugegeben und zweimal mit je 10 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit MTBE / PE (1:4) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 219 mg (0.545 mmol, 70 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.35 (m, 5 H, Phenyl), 5.90 (m, 1 H), 5.73 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 5.16 (m, 3 H), 4.98 (m, 3 H), 4.69 (m, 1 H), 3.20 (m, 2 H), 2.64 (m, 1 H), 2.30 (m, 2 H), 1.47 (m, 1 H), 0.89 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.08 (s, 6 H, SiMe_2).

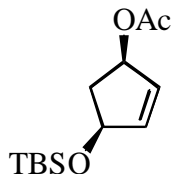
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 137.3 (Cq, Carbonyl), 136.8 (Cq, Carbonyl), 135.4 (Cq, Phenyl), 132.6 (Cq, Phenyl), 128.5 (CH, Olefin), 128.4 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl), 127.8 (CH, Phenyl), 127.7 (CH, Phenyl), 116.2 (CH_2 , Olefin), 75.0 (CH), 66.9 (CH_2), 59.8 (CH), 41.7 (CH_2), 39.4 (CH_2), 34.9 (CH_2), 25.8 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 18.1 (Cq, $^t\text{Butyl}$), -1.1 (CH_3 , SiMe_2).

IR (ATR): 3065 (w), 2954 (m), 2929 (m), 2857 (m), 1699 (sb), 1641 (w), 1415 (m), 1257 (m), 1091 (m), 903 (m), 836 (s), 775 (m), 697 (m).

MS m/z (%): 344 (18), 316 (8), 262 (7), 197 (13), 91 (100) [C_7H_7^+], 73 (13).

HRMS: ber. für $C_{23}H_{35}O_3NSi$ [M^+]: 401.2386, gef.: 401.2378.

Synthese von (1*R*,4*S*)-4-(*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enylacetat.



Zu einer Lösung aus 250 mg (1.76 mmol) **86** und 400 mg (2.64 mmol) *tert.*-Butyldimethylchlorosilan in 5 ml abs. DMF wurden 240 mg (3.52 mmol) Imidazol über 10 min. zugegeben. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt. 30 ml Hexan und 10 ml ges. $NaHCO_3$ -Lösung wurden zugegeben und die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 15 ml ges. $NaCl$ -Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 435 mg (1.70 mmol, 97 %), farbloses Öl.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 5.97 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.88 (mbr, 1 H, Olefin), 5.45 (m, 1 H), 4.71 (m, 1 H), 2.80 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 7 Hz, 7 Hz), 2.04 (s, 3 H, Acetyl), 1.60 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 5 Hz, 5 Hz), 0.89 (s, 9 H, t Butyl), 0.09 (s, 3 H, $SiMe_2$), 0.08 (s, 3 H, $SiMe_2$).

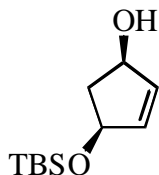
^{13}C -NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$) δ = 170.9 (Cq), 138.9 (CH), 131.1 (CH), 76.9 (CH), 74.8 (CH), 41.1 (CH_2), 25.9 (CH_3), 21.2 (CH_3 , t Butyl), 18.2 (Cq, t Butyl), -1.0 (CH_3 , $SiMe_2$), -1.1 (CH_3 , $SiMe_2$).

IR (ATR): 3067 (w), 2955 (s), 2930 (s), 2887 (m), 2858 (s), 1738 (s), 1473 (m), 1368 (s), 1238 (sbr), 1105 (m), 1064 (s), 1021 (s), 837 (m), 777 (m).

MS m/z (%): 255 (1) [$M^+ - H$], 159 (6), 117 (100) [$C_6H_{17}Si^+$], 75 (20) [$C_2H_{10}OSi^+$].

HRMS ber. für $C_{13}H_{23}O_3Si$ [$M^+ - H$]: 255.14116, gef. 255.1416.

Synthese von (1*R*,4*S*)-4-(*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enol.



205 mg (0.8 mmol) (1*R*,4*S*)-4-(*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enylacetat wurden zu einer Lösung von 5 ml NEt_3 und 5 ml Methanol gegeben und bei Raumtemperatur 18 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt, der Rückstand in 40 ml MTBE aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 170 mg (0.794 mmol, 99 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.95 (m, 1 H), 5.89 (m, 1 H, Olefin), 5.66 (mbr, 1 H, Olefin), 5.58 (mbr, 1 H), 2.69 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 7 Hz, 7 Hz), 1.74 (br, OH), 1.51 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 5 Hz, 5 Hz), 0.90 (s, 9 H, ^tButyl), 0.09 (s, 6 H, SiMe₂).

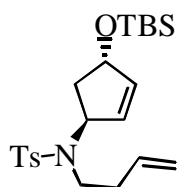
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 137.0 (CH, Olefin), 135.6 (CH, Olefin), 75.2 (CH), 75.1 (CH), 44.7 (CH₂), 25.9 (CH₃, ^tButyl), 18.3 (Cq, ^tButyl), -1.0 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 3061 (w), 2956 (s), 2929 (s), 2885 (m), 2857 (s), 1676 (w), 1472 (m), 1366 (s), 1252 (s), 1128, 1071 (s), 1021 (sbr), 905 (m), 836 (m), 776 (m).

MS m/z (%): 213 (1) [M⁺-H], 157 (58) [M⁺-^tButyl], 75 (100) [C₂H₁₀OSi⁺].

HRMS ber. für C₁₁H₂₁O₂Si [M⁺-H]: 213.1308, gef. 213.1313.

Synthese von (1S,4S)-1-But-3-enyl-1-(4-*tert.*-butyldimethylsilyloxy-cyclopent-2-enyl)-*N*-tosylamin (93).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 150 mg (0.70 mmol) (1*R*,4*S*)-4-(*tert.*-Butyldimethylsilyloxy)-cyclopent-2-enol unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **89**.

Ausbeute: 256 mg (0.61 mmol, 87 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.71 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.30 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.85 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.70 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.55 (m, 1 H, Olefin), 5.19 (m, 1 H), 5.04 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.02 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.86 (m, 1 H), 2.98 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.66 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.43 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.35 (mbr, 2 H), 1.85 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz), 1.70 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, 3 Hz), 0.85 (s, 9 H, ^tButyl), 0.02 (s, 6 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.2 (Cq, Tosyl), 138.2 (CH), 137.2 (Cq, Tosyl), 135.0 (CH), 133.0 (CH), 129.6 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 116.8 (CH₂), 76.2 (CH), 63.7 (CH), 43.5 (CH₂), 38.4 (CH₂), 36.1 (CH₂), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.1 (Cq, ^tButyl), -1.0 (CH₃, SiMe₂), -1.1 (CH₃, SiMe₂).

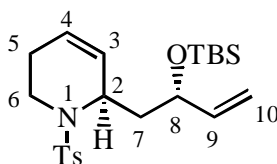
IR (ATR): 3066 (w), 2955 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1642 (w), 1599 (w), 1472 (w), 1369 (m), 1345 (sbr), 1252 (m), 1162 (sbr), 1091 (w), 1075 (s), 905 (m), 836 (m), 776 (m).

MS m/z (%): 406 (3) [M⁺-CH₃], 380 (9) [M⁺-C₃H₅], 290 (11) [M⁺-OTBS], 262 (22) [M⁺-Tosyl], 205 (15), 197 (100) [C₂H₄NTosyl⁺], 155 (10) [Tosyl⁺], 91 (40) [C₇H₇⁺], 73 (37).

HRMS ber. für C₂₂H₃₄O₃NSSi [M⁺]: 420.2029, gef. 420.2023.

Experimenteller Teil zu Kapitel 7. 3.

Synthese von (2*R*,8*S*)-2-(2-*tert*-Butyldimethylsilanyloxy-but-3-enyl)-*N*-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**95**).



175 mg (0.416 mmol) **88** wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 20 ml C₂H₄ langsam durch die Lösung geleitet. 17 mg (0.021 mmol) **[Ru]** wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 6 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingedunstet und mit MTBE / Hexan (1:4), (R_f 0.44, MTBE / Hexan (2:8)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 143 mg (0.339 mmol, 81 %), braunes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.68 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.23 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.87 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 7 Hz, H₉), 5.65 (dm, 1 H, J = 10 Hz, H₄), 5.56 (m, 1 H, H₃), 5.26 (d, 1 H, J = 17 Hz, H₁₀), 5.09 (d, 1 H, J = 10 Hz, H₁₀), 4.50 (m, 1 H, H₂), 4.36 (m, 1 H₈), 3.95 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz, H₇), 3.14 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 5 Hz, H₇), 2.39 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 1.88 (m, 2 H, H₅, H₆), 1.68 (m, 2 H, H₅, H₆), 0.91 (s, 9 H, ^tButyl), 0.06 (s, 3 H, SiMe₂), 0.05 (s, 3 H, SiMe₂).

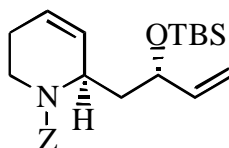
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 142.9 (C_q, Tosyl), 140.7 (CH, C₉), 138.4 (C_q, Tosyl), 129.6 (CH, Tosyl), 127.8 (CH, C₄), 127.0 (CH, Tosyl), 124.7 (CH, C₃), 114.8 (CH₂, C₁₀), 71.0 (CH, C₂), 50.3 (CH, C₈), 43.5 (CH₂, C₇), 38.3 (CH₂, C₆), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 23.1 (CH₂, C₅), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.2 (C_q, ^tButyl), -0.7 (CH₃, SiMe₂), -1.4 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3064 (w), 2928 (s), 2856 (m), 1598 (w), 1472 (w), 1345 (s), 1251 (m), 1160 (s), 1097 (s), 948 (m), 837 (m), 778 (m), 715 (s), 692 (m).

MS m/z (%): 406 (5) [M⁺-CH₃], 364 (100) [M⁺-^tButyl], 308 (10), 236 (83) [C₅H₇NTosyl⁺], 155 (15) [Tosyl⁺], 91 (58) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₂₁H₃₂O₃NSSi [M⁺-CH₃], 406.1872, gef. 406.1875.

Synthese von (2*R*,8*S*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-(2-*tert*-butyldimethylsilanyloxy-but-3-enyl)-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**96**).



270 mg (0.673 mmol) **92** wurden in 4 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 20 ml C₂H₄ langsam durch die Lösung geleitet. 39 mg (0.05 mol) **[Ru]** wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei

Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit MTBE / PE (1:9) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 232 mg (0.579 mmol, 86 %), farbloses Öl. Das Edukt / Produkt - Verhältnis betrug 1:8.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.35 (m, 5 H, Phenyl), 5.93 (m, 1 H, Olefin), 5.85 - 5.70 (m, 3 H, Olefin), 5.30 - 5.05 (m, 4 H), 4.96 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 4.57 (m, 1 H), 4.28 - 4.05 (m, 2 H), 3.10 (m, 1 H), 3.04 - 2.82 (m, 2 H), 2.32 - 2.12 (m, 2 H), 2.02 - 1.74 (m, 3 H), 1.65 (m, 1 H), 1.40 (t, 1 H, J = 7 Hz), 0.86 (s, 9 H, ^tButyl), 0.02 (s, 3 H, SiMe₂), -0.01 (s, 3 H, SiMe₂).

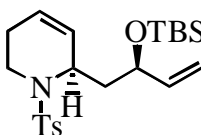
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.9 (Cq, Carbonyl), 129.9 (CH, Phenyl), 128.4 (CH, Olefin), 128.0 (CH, Olefin), 127.8 (CH, Phenyl), 127.7 (CH, Phenyl), 125.3 (CH, Olefin), 114.2 (CH₂, Olefin), 71.0 (CH), 70.0 (CH₂), 49.0 (CH), 45.8 (CH₂), 42.6 (CH₂), 42.3 (CH₂), 36.9 (CH₂), 25.7 (CH₃, ^tButyl), 25.1 (CH₂), 24.8 (CH₂), 18.1 (Cq, ^tButyl), -5.1 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3034 (w), 2954 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1701 (sb), 1653 (w), 1423 (m), 1250 (m), 1102 (m), 836 (s), 775 (m), 697 (m).

MS m/z (%): 344 (58), 288 (18), 246 (17), 178 (27), 172 (13), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₂₃H₃₅O₃NSi [M⁺]: 401.2386, gef.: 401.2388.

Synthese von (2*R*,8*R*)-2-(2-*tert*.-Butyldimethylsilanyloxy-but-3-enyl)-*N*-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (98).



250 mg (0.594 mmol) **91** wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 20 ml C₂H₄ langsam durch die Lösung geleitet. 35 mg (0.042 mmol) **[Ru]** wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (1:9), (R_f 0.65, MTBE / Hexan (2:8)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 243 mg (0.577 mmol, 97 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.68 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.23 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.80 (ddd, 1 H, J = 18 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.62 (m, 1 H, Olefin), 5.53 (m, 1 H, Olefin), 5.18 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 5.05 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.50 (m, 1 H), 4.31 (dt, 1 H, J = 7 Hz, 7 Hz), 3.87 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz), 2.40 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 1.85 - 1.65 (m, 4 H), 0.92 (s, 9 H, ^tButyl), 0.14 (s, 3 H, SiMe₂), 0.02 (s, 3 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 142.9 (Cq, Tosyl), 141.5 (CH), 138.6 (Cq, Tosyl), 129.4 (CH, Olefin), 128.6 (CH, Olefin), 126.9 (CH, Tosyl), 124.3 (CH, Olefin), 114.5 (CH₂, Olefin), 71.7

(CH), 50.9 (CH), 44.0 (CH₂), 38.2 (CH₂), 25.9 (CH₃, ^tButyl), 22.8 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl), 18.1 (Cq, ^tButyl), -1.0 (CH₃, SiMe₂), -1.8 (CH₃, SiMe₂).

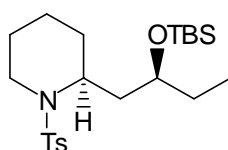
IR (ATR): 3078 (w), 3033 (w), 2954 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1472 (w), 1345 (s), 1331 (m), 1251 (m), 1160 (s), 1097 (s), 948 (s), 837, 778 (m), 710 (m), 691 (m).

MS m/z (%): 406 (5) [M⁺-CH₃], 364 (100) [M⁺-^tButyl], 236 (50) [C₅H₇NTosyl⁺], 155 (10) [Tosyl⁺], 91 (20) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₂₁H₃₂O₃NSSi [M⁺-CH₃], 406.1872, gef. 406.1872.

Experimenteller Teil zu Kapitel 8

Synthese von (2*S*,8*S*)-2-(2-*tert.*-Butyldimethylsilanyloxy-butyl)-*N*-tosylpiperidin.



230 mg (0.546 mmol) **98** wurden in 12 ml MTBE gelöst. Dann wurden 100 mg Pd/BaSO₄ zugegeben und die Lösung 12 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 224 mg (0.524 mmol, 96 %), weißer Feststoff.

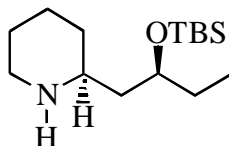
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.25 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 4.05 (m, 1 H), 3.77 (dm, 2 H, J = 15 Hz), 3.63 (m, 1 H), 2.94 (dm, 2 H, J = 12 Hz), 2.38 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 1.57 (t, 2 H, J = 7 Hz), 1.52 - 1.30 (m, 8 H), 0.86 (s, 9 H, ^tButyl), 0.79 (t, 3 H, J = 7 Hz), 0.07 (s, 3 H, SiMe₂) 0.04 (s, 3 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 142.7 (Cq, Tosyl), 138.8 (Cq, Tosyl), 129.5 (CH, Tosyl), 126.9 (CH, Tosyl), 71.7 (CH), 50.9 (CH), 41.0 (CH₂), 36.9 (CH₂), 30.0 (CH₂), 28.5 (CH₂), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 24.5 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl) 18.4 (Cq, ^tButyl), 18.0 (CH₂), 8.9 (CH₃), -1.3 (CH₃, SiMe₂), -1.4 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 2949 (s), 2929 (s), 2857 (s), 1713 (w), 1598 (w), 1463 (m), 1399 (s), 1256 (m), 1159 (s), 1094 (s), 836 (s), 775 (s), 659 (m).

MS m/z (%): 401 (5) [M-CH₃⁺], 368 (100) [M-^tButylCH₂⁺], 238 (38), 155 (9) [Tosyl⁺].

HRMS: ber. für C₂₁H₃₆O₃NSSi [M-CH₃⁺]: 401.2183, gef.: 410.2183.

Synthese von (2*S*,8*S*)-2-(2-*tert.*-Butyldimethylsilanyloxy-butyl)-piperidin (99**).**

54 mg (2.35 mmol) Natrium und 300 mg (2.35 mmol) Naphthalin wurden in 10 ml abs. DME gelöst und 30 min. bei 40° C gerührt. Die Lösung färbte sich dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wurde auf -15° C abgekühlt. Dann wurden 100 mg (0.235 mmol) (2*S*,8*S*)-2-(2-*tert.*-Butyldimethylsilanyloxy-butyl)-*N*-tosylpiperidin, gelöst in 0.5 ml abs. DME, über 10 min. bei -15° C zugetropft und die Lösung weitere 30 min. gerührt. Nach Zugabe von 1 ml ges. NaCl-Lösung wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Essigester aufgenommen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt mit MeOH / MTBE (1:4), (5% NEt₃) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 44 mg (0.162 mmol, 69 %), farbloses Öl.

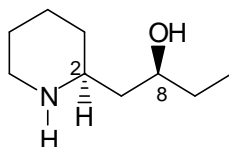
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.72 (m, 1 H), 3.06 (dm, 2 H, J = 12 Hz), 2.65 (m, 1 H), 2.61 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 12 Hz, 3 Hz), 1.76 (dm, 1 H, J = 13 Hz), 1.59 (dm, 1 H, J = 13 Hz), 1.55 - 1.19 (m, 9 H), 0.87 (s, 9 H, ^tButyl), 0.83 (t, 3 H, J = 7 Hz), 0.06 (s, 3 H, SiMe₂), 0.04 (s, 3 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 70.5 (CH), 53.3 (CH), 46.7 (CH₂), 43.0 (CH₂), 33.2 (CH₂), 30.2 (CH₂), 26.5 (CH₂), 25.9 (CH₃, ^tButyl), 24.7 (CH₂), 18.1 (Cq, ^tButyl), 9.4 (CH₃), -1.1 (CH₃, SiMe₂), -1.4 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 2956 (s), 2929 (s), 2856 (s), 1673 (w), 1463 (m), 1255 (m), 1071 (m), 1046 (m), 836 (s), 774 (m).

MS m/z (%): 271 (6) [M⁺], 214 (55) [M-^tButylCH₂⁺], 140 (7) [M-OTBS⁺], 84 (100) [C₅H₁₀N⁺].

HRMS: ber. für C₁₅H₃₃ONSi [M⁺]: 271.2331, gef.: 271.2331.

Synthese von (2*S*,8*S*) (+)-8-Ethylnorlobelol (29**).**

80 mg (0.295 mmol) **99** wurden in 2 ml TFA gelöst und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und in 20 ml CH₂Cl₂ aufgenommen. Die organische Phase wurde mit 5 ml 10-%iger KOH und 10 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 42 mg (0.268 mmol, 91 %), weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.78 (m, 1 H), 3.55 (sb, 2 H, NH, OH), 3.03 (dm, 1 H, J = 12 Hz), 2.86 (m, 1 H), 2.54 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 12 Hz, 3 Hz), 1.79 (m, 1 H), 1.61 - 1.30 (m, 9 H), 0.90 (t, 3 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 70.3 (CH), 54.7 (CH), 46.8 (CH₂), 41.4 (CH₂), 31.2 (CH₂), 30.5 (CH₂), 25.9 (CH₂), 24.7 (CH₂), 10.1 (CH₃).

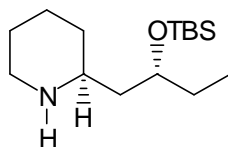
IR (ATR): 3100 3600 (mb), 2928 (sb), 2873 (m), 2854 (m), 2745 (w), 1728 (w), 1576 (wb), 1452 (mb), 1119 (w), 986 (w).

MS m/z (%): 157 (3) [M⁺], 128 (7) [M-C₂H₅⁺], 84 (100) [C₅H₁₀N⁺].

HRMS: ber. für C₉H₁₉ON [M⁺]: 157.1466, gef.: 157.1463.

[α]_D²⁰ = +22.5° (c = 1.2 in EtOH)

Synthese von (2*S*,8*R*)-2-(2-*tert*-Butyldimethylsilyloxy-butyl)-piperidin (100).



230 mg (0.574 mmol) **96** wurden in 15 ml MTBE gelöst. Dann wurden 100 mg Pd/C (10-%ig) zugegeben und 8 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 145 mg (0.535 mmol, 93 %), farbloses Öl.

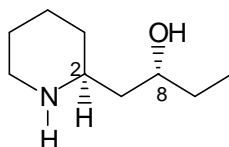
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.77 (m, 1 H), 2.99 (dm, 2 H, J = 12 Hz), 2.57 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 12 Hz, 3 Hz), 2.52 (m, 1 H), 2.22 (sb, 1 H, NH), 1.74 (dm, 1 H, J = 13 Hz), 1.65 (dm, 1 H, J = 13 Hz), 1.65 - 1.00 (m, 9 H), 0.86 (s, 9 H, ^tButyl), 0.82 (t, 3 H, J = 7 Hz), 0.02 (s, 6 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 71.8 (CH), 55.0 (CH), 47.0 (CH₂), 43.3 (CH₂), 33.1 (CH₂), 30.5 (CH₂), 26.2 (CH₂), 25.8 (CH₃, ^tButyl), 24.8 (CH₂), 18.0 (Cq, ^tButyl), 9.0 (CH₃), -1.1 (CH₃, SiMe₂), -1.5 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 2956 (s), 2929 (s), 2856 (s), 1736 (w), 1463 (m), 1255 (m), 1121 (m), 1067 (m), 836 (s), 773 (s).

MS m/z (%): 271 (6) [M⁺], 214 (58) [M-^tButylCH₂⁺], 140 (7) [M-OTBS⁺], 84 (100) [C₅H₁₀N⁺], 73 (18).

HRMS: ber. für C₁₅H₃₃ONSi [M⁺]: 271.2331, gef.: 271.2337.

Synthese von (2*S*,8*R*) (-)-8-Ethylnorlobelol (29c).

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 58 mg (0.214 mmol) **100** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **29**.

Ausbeute: 32 mg (0.203 mmol, 95 %), weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 3.79 (m, 1 H), 3.48 (sb, 2 H, NH, OH), 3.01 (dm, 1 H, J = 14 Hz), 2.69 (tt, 1 H, J = 11 Hz, 2 Hz), 2.56 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 13 Hz, 3 Hz), 1.79 (dm, 1 H, J = 13 Hz), 1.66 - 1.00 (m, 9 H), 0.89 (t, 3 H, J = 7 Hz).

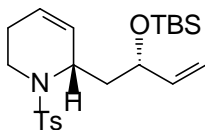
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 74.3 (CH), 58.2 (CH), 45.9 (CH₂), 41.8 (CH₂), 34.3 (CH₂), 30.8 (CH₂), 27.2 (CH₂), 24.4 (CH₂), 9.8 (CH₃).

IR (ATR): 3100 3600 (mb), 2928 (sb), 2873 (m), 2854 (m), 2745 (w), 1728 (w), 1576 (wb), 1452 (mb), 1119 (w), 986 (w).

MS m/z (%): 157 (3) [M⁺], 128 (9) [M-C₂H₅⁺], 84 (100) [C₅H₁₀N⁺].

HRMS: ber. für C₉H₁₉ON [M⁺]: 157.1466, gef.: 157.1463.

[α]_D²⁰ = +11.0° (c = 2.2 in EtOH)

Experimenteller Teil zu Kapitel 9. 2.**Synthese von (2*S*,8*S*)-2-(2-*tert*-Butyldimethylsilanyloxy-but-3-enyl)-*N*-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (106).**

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 250 mg (0.591 mmol) **93** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **98**.

Ausbeute: 240 mg (0.567 mmol, 96 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.68 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.23 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.80 (ddd, 1 H, J = 18 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.62 (m, 1 H, Olefin), 5.53 (m, 1 H, Olefin), 5.18 (d, 1 H, J = 18 Hz, Olefin), 5.05 (d, J = 10 Hz, 1 H, Olefin), 4.50 (m, 1 H), 4.31 (dt, 1 H, J = 7 Hz, 7 Hz), 3.87 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz), 2.40 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 1.85 - 1.65 (m, 4 H), 0.92 (s, 9 H, ^tButyl), 0.14 (s, 3 H, SiMe₂), 0.02 (s, 3 H, SiMe₂).

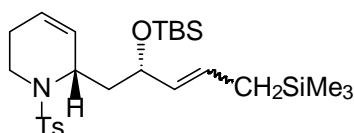
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) δ = 142.9 (Cq, Tosyl), 141.5 (CH, Olefin), 138.6 (Cq, Tosyl), 129.4 (CH, Tosyl), 128.6 (CH, Olefin), 126.9 (CH, Tosyl), 124.3 (CH, Olefin), 114.5 (CH_2 , Olefin), 71.7 (CH), 50.9 (CH), 44.0 (CH_2), 38.2 (CH_2), 25.9 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 22.8 (CH_2), 21.4 (CH_3 , $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Tosyl}$), 18.1 (Cq, $^t\text{Butyl}$), -1.0 (CH_3 , SiMe_2), -1.8 (CH_3 , SiMe_2).

IR (ATR): 3078 (w), 3033 (w), 2954 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1644 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1472 (w), 1345 (s), 1251 (m), 1160 (s), 1097 (s), 948 (s), 837 (m), 778 (m), 710 (m), 691 (m).

MS m/z (%): 406 (5) [M^+-CH_3], 364 (100) [$\text{M}^+-^t\text{Butyl}$], 236 (50) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{NTosyl}^+$], 155 (10) [Tosyl^+], 91 (20) [C_7H_7^+].

HRMS ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3\text{NSSi}$ [M^+-CH_3]: 406.1872, gef. 408.1872.

Synthese von (2*S*,8*S*)-2-(2-*tert*-Butyldimethylsilanyloxy-5-trimethylsilylanyl-pent-3-enyl)-*N*-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (108).



90 mg (0.214 mmol) **106** und 37 mg (0.321 mmol) Allyltrimethylsilan wurden in 1.5 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. 8 mg (0.011 mmol) [**Mo**] wurden zugegeben und die Lösung 12 h refluxiert. Zusätzlich wurden 37 mg (0.321 mmol) Allyltrimethylsilan und 8 mg (0.011 mmol) [**Mo**] zugegeben und die Lösung weitere 12 h refluxiert. Das Gemisch wurde im Vakuum eingedampft und mit MTBE / Hexan (2:8), (R_f 0.6, MTBE / Hexan (2:8)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 63 mg (0.124 mmol, 58 %), farbloses Öl. Das *E/Z*-Isomerenverhältnis betrug 1.5:1.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 7.67(d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.22 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.56 (m, 3 H, Olefin), 5.25 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz, Olefin), 4.37 (m, 1 H), 3.23 (dt, 1 H, J = 7 Hz, 7 Hz), 3.87 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz), 3.11 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 12 Hz, 5 Hz), 2.39 (s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Tosyl}$), 1.9 - 1.60 (m, 4 H), 1.45 (d, 2 H, J = 8 Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si-Z}$), 1.27 (d, 2 H, J = 8 Hz, $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si-E}$), 0.89 (s, 9 H, $^t\text{Butyl}$), 0.11 (s, 3 H, SiMe_2), 0.04 (s, 3 H, SiMe_2), 0.01 (s, 6 H, SiMe_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) δ = 142.8 (Cq, Tosyl), 138.6 (Cq, Tosyl), 131.9 (CH, Olefin), 129.4 (CH, Tosyl), 128.6 (CH-*E*), 127.8 (CH-*Z*), 126.9 (CH, Tosyl), 124.2 (CH-*E*), 122.7 (CH-*Z*), 71.7 (CH), 51.0 (CH), 44.7 (CH_2), 38.4 (CH_2), 26.0 (CH_3 , $^t\text{Butyl}$), 23.0 (CH_2 , $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si-Z}$), 22.5 (CH_2 , $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Si-E}$), 21.4 (CH_3 , $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Tosyl}$), 18.1 (Cq, $^t\text{Butyl}$), -1.8 (CH_3 , SiMe_2), -3.9 (CH_3 , SiMe_2) -4.7 (CH_3 , SiMe_3).

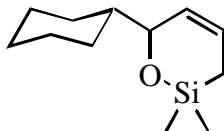
IR (ATR): 3030 (w), 2954 (m), 2928 (m), 2856 (m), 1657 (w), 1599 (w), 1495 (w), 1472 (w), 1346 (s), 1331 (m), 1248 (m), 1161 (s), 1094 (m), 966 (s), 852 (s), 837 (s), 777 (m), 689 (m).

MS m/z (%): 492 (10) [M^+-CH_3], 450 (75) [$\text{M}^+-^t\text{Butyl}$], 352 (18) [M^+-Tosyl], 271 (17), 236 (100), 197 (65) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{NTosyl}^+$], 91 (20) [C_7H_7^+], 73 (30).

HRMS ber. für C₂₅H₄₂O₃NSSi₂ [M⁺-CH₃]: 492.2423, gef. 492.2431.

Experimenteller Teil zu Kapitel 9. 3.

Synthese von 2-Cyclohexyl-6,6-dimethyl-1-oxa-6-sila-cyclohex-3-en (109).

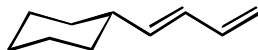


310 mg (1.3 mmol) Allyldimethylsilanyl-(1-cyclohexyl)-prop-2-enyl-ether wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst, 53 mg (0.064 mmol) **[Ru]** zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur 12 h gerührt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt.

Ausbeute (roh): 320 mg (1.5 mmol, 117 %), braunes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.81 (m, 1 H, H3), 5.46 (dm, 1 H, J = 8 Hz, H4), 4.19 (m, 1 H, H2), 2.10 – 0.90 (m, 13 H, H5, Cyclohexyl), 0.61 (s, 3 H, SiMe₂), 0.22 (s, 3 H, SiMe₂).

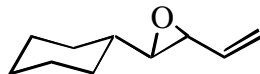
¹H-NMR Versuch: 4-Cyclohexyl-1,3-butadien (110).



Zu einer 0.05 M Lösung von **109** in CDCl₃ wurde im NMR-Röhrchen 1 Tropfen TFA gegeben.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.31 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 11 Hz, H2), 6.03 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 11 Hz, H3), 5.56 (ddt, 1 H, J = 16 Hz, 7 Hz, H4), 5.12 (d, 1 H, J = 17 Hz, H1), 4.94 (d, 1 H, J = 14 Hz, H1), 2.10 – 0.90 (m, 11 H, Cyclohexyl).

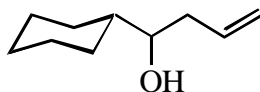
¹H-NMR Versuch: 4-Cyclohexyl-3,4-epoxy-but-1-en (111).



Zu einer 0.05 M Lösung von **109** in CDCl₃ wurde im NMR-Röhrchen eine Spatelspitze NBS gegeben.

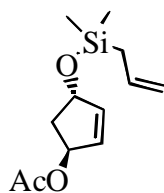
Das Diastereomenverhältnis betrug 1:3.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.10 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 10 Hz, H2), 5.27 (d, 1 H, J = 17 Hz, H1), 5.12 (d, 1 H, J = 10 Hz, H1), 4.69 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 5 Hz, H3), 3.47 (dd, 1 H, J = 7 Hz, 5 Hz, H4), 2.10 – 0.90 (m, 11 H, Cyclohexyl).

¹H-NMR Versuch: 1-Cyclohexyl-but-3-enol (112).

Zu einer 0.05 M Lösung von **109** in CDCl_3 wurde im NMR-Röhrchen 1 Tropfen abs. TBAF-Lösung (1 M in THF) gegeben.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.83 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 12 Hz, 7 Hz, H3), 5.14 (d, 1 H, J = 17 Hz, H4), 5.13 (d, 1 H, J = 12 Hz, H4), 3.37 (m, 1 H, H1), 2.10 – 0.90 (m, 15 H).

Synthese von (1R,4S)-4-Allyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enylacetat.

Zu einer Lösung von 550 mg (3.87 mmol) **86** und 1.17 g NEt_3 (11.6 mmol) in 20 ml abs. CH_2Cl_2 wurden 1.3 g (9.68 mmol) Allyldimethylchlorosilan über 10 min. zugegeben und bei Raumtemperatur 3 h gerührt. Dann wurden 20 ml Hexan zugegeben und ein weißer Niederschlag fiel aus. Die Suspension wurde schnell über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 905 mg (3.97 mmol, 97 %), farbloses Öl.

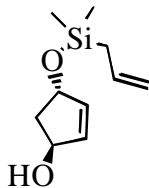
¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 5.96 (m, 1 H, Olefin), 5.89 (m, 1 H, Olefin), 5.87 (ddt, 1 H, J = 16 Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.44 (mbr, 1 H), 4.88 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 4.85 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.70 (mbr, 1 H), 2.78 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 7 Hz, 7 Hz), 2.02 (s, 3 H), 1.62 (d, 2 H, J = 7 Hz), 1.59 (m, 1 H), 0.13 (s, 6 H, SiMe_2).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl_3) δ = 170.8 (Cq), 138.4 (CH), 133.7 (CH), 131.5 (CH), 113.8 (CH₂), 76.8 (CH), 74.6 (CH), 40.8 (CH₂), 24.6 (CH₂), 21.0 (CH₃), -2.0 (CH₃, SiMe_2).

IR (ATR): 3077 (w), 2958 (w), 2882 (w), 1737 (s), 1631 (w), 1368 (s), 1239 (sbr), 1102 (s), 1047 (m), 1021 (m), 904 (m), 838 (m).

MS m/z (%): 117 (100) [$\text{C}_6\text{H}_{17}\text{OSi}^+$], 75 (45) [$\text{C}_2\text{H}_{10}\text{OSi}^+$].

HRMS ber. für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Si}$ [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]: 199.0790, gef. 199.0794.

Synthese von (1*R*,4*S*)-4-Allyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enol.

600 mg (2.5 mmol) (1*R*,4*S*)-4-Allyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enylacetat wurden in 30 ml abs. THF gelöst und 5 ml (1.5 M in Toluol) DiBAH wurden zugegeben. Nach 30 min. Rühren wurden erst 2 ml ges. Na₂SO₄-Lösung und dann MgSO₄ zugegeben. Die Suspension wurde über Kieselgel filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 362 mg (1.83 mmol, 73 %), farbloses Öl (flüchtig).

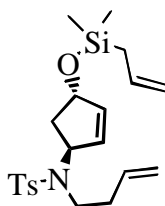
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 5.94 (m, 1 H, Olefin), 5.85 (m, 1 H, Olefin), 5.78 (ddt, 1 H, J = 16 Hz, 10 Hz, 8 Hz, Olefin), 4.87 (d, 1 H, J = 16 Hz, Olefin), 4.86 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.64 (mbr, 1 H), 4.56 (mbr, 1 H), 2.68 (ddd, 1 H, J = 16 Hz, 7 Hz, 7 Hz), 2.36 (s, OH), 1.63 (d, J = 8 Hz, 2 H), 1.50 (ddd, 1 H, J = 16 Hz, 4 Hz, 4 Hz), 0.13 (s, 6 H, SiMe₂).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 136.3 (CH), 136.0 (CH), 133.7 (CH), 113.9 (CH₂), 75.0 (CH), 74.9 (CH), 44.3 (CH₂), 24.7 (CH₂), -2.0 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 3077 (w), 3061 (w), 2971 (m), 2959 (m), 2879 (wbr), 1631 (m), 1391 (m), 1253 (s), 1127, 1070 (s), 1021 (sbr), 905 (m), 836 (m).

MS m/z (%): 157 (19) [M⁺-C₃H₅], 75 (100) [C₂H₁₀OSi⁺].

HRMS ber. für C₁₀H₁₇O₂Si [M⁺-H]: 197.0998, gef. 197.0992.

Synthese von (1*S*,4*S*)-1-(4-Allyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enyl)-1-but-3-enyl-*N*-tosylamin (113).

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 350 mg (1.77 mmol) (1*R*,4*S*)-4-Allyldimethylsilanyloxy-cyclopent-2-enol unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **89**.

Ausbeute: 615 mg (1.52 mmol, 96 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.69 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.28 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 5.84 (m, 1 H), 5.70 (m, 2 H), 5.57 (m, 1 H), 5.18 (m, 1 H), 5.02 (d, 1 H, J = 17 Hz), 5.01 (d, 1 H, J = 10 Hz), 4.85 (d, 1 H, J = 17 Hz), 4.83 (d, 1 H, J = 10 Hz), 2.98 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.69 (ddd, 1 H, J = 14 Hz, 10 Hz, 6 Hz), 2.41 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.35 (mbr, 2 H), 1.83 (ddd, 1 H, J = 14

Hz, 7 Hz, 3 Hz), 1.66 (ddd, 1 H, $J = 14$ Hz, 7 Hz, 4 Hz), 1.57 (d, 2 H, $J = 8$ Hz), 0.03 (s, 6 H, SiMe₂).

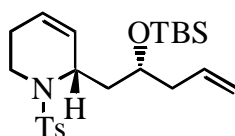
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.2$ (Cq, Tosyl), 137.7 (CH), 137.1 (Cq, Tosyl), 136.0 (CH), 133.6 (CH), 129.6 (CH, Tosyl), 127.2 (CH, Tosyl), 116.7 (CH₂), 113.8 (CH₂), 75.9 (CH), 63.6 (CH), 43.5 (CH₂), 38.1 (CH₂), 36.1 (CH₂), 26.9 (CH), 24.6 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl), -2.0 (CH₃, SiMe₂), -2.1 (CH₃, SiMe₂).

IR (ATR): 3076 (w), 2956 (m), 2874 (wbr), 1641 (s), 1630 (m), 1599 (m), 1451 (w), 1370 (m), 1344 (sbr), 1253 (s), 1160 (s), 1091 (s), 1072 (s), 1039 (s), 906 (m), 836 (m), 815 (m).

MS m/z (%): 405 (5) [M⁺], 364 (80) [M⁺-C₃H₅], 282 (85), 274 (50), 218 (35), 189 (62), 181 (68), 134 (42), 120 (37), 99 (20), 250 (25) [M⁺-Tosyl], 155 (40) [Tosyl⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺], 75 (45) [C₂H₁₀OSi⁺].

HRMS ber. für C₂₁H₃₁O₃NSSi [M⁺]: 405.1794, gef. 405.1796.

Synthese von (2*S*,8*R*)-1-(*N*-Tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin-2-yl)-pent-4-en-2-ol (**13**) und (2*S*)-2-Penta-2,4-dienyl-*N*-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**115**).



280 mg (0.691 mmol) **13** und 29 mg (0.035 mmol) [Ru] wurden in 1.5 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde auf -78° C abgekühlt und 2.1 ml (1 M in THF) wasserfreie TBAF-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 15 min. langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (1:9), (R_f 0.3, MTBE / Hexan (1:1)) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 172 mg (0.536 mmol, 78 %) **115** (farbloses Öl), 21 mg (0.069 mmol, 10 %) **116** (farbloses Öl).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 7.68$ (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Tosyl), 7.23 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Tosyl), 5.88 (ddt, 1 H, $J = 17$ Hz, 10 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.51 (s, 2 H, Olefin), 5.09 (dbr, 1 H, $J = 17$ Hz, Olefin), 5.05 (dbr, 1 H, $J = 10$ Hz, Olefin), 4.50 (dd, 1 H, $J = 12$ Hz, 3 Hz), 3.98 (m, 1 H), 3.89 (ddd, 1 H, $J = 15$ Hz, 4 Hz, 4 Hz), 3.52 (sbr, OH), 3.08 (ddd, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz, 7 Hz), 2.39 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 2.26 (m, 2 H), 1.70 - 1.55 (m, 4 H).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) $\delta = 143.4$ (Cq, Tosyl), 137.9 (Cq, Tosyl), 135.2 (CH, Olefin), 129.6 (CH, Tosyl), 128.0 (CH, Olefin), 126.9 (CH, Tosyl), 124.7 (CH, Olefin), 116.9 (CH₂, Olefin), 66.2 (CH), 66.1 (CH), 63.1 (CH), 50.7 (CH), 50.6 (CH), 41.1 (CH₂), 40.9 (CH₂), 38.0 (CH₂), 22.2 (CH₂), 22.1 (CH₂), 21.5 (CH₃, CH₃Tosyl).

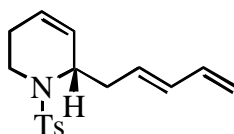
IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 3071 (w), 3031 (w), 2976 (w), 2928 (wbr), 2849 (w), 1640 (w), 1598 (w), 1494 (w), 1380 (m), 1341 (s), 1326 (s), 1156 (s), 1099 (s), 917 (s), 712 (m), 691 (m).

MS m/z (%): 236 (50) [C₅H₇NTosyl⁺], 155 (40) [Tosyl⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₁₇H₂₃O₃NS [M⁺]: 321.1399, gef. 321.1389.

Ber. für C₁₇H₂₃O₃NS: C: 63.52 %, H: 7.21 %, N: 4.36 %; gef. C: 62.98 %, H: 7.31 %, N: 4.33 %.

(2S)-2-Penta-2,4-dienyl-N-tosyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (116).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.69 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.29 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 6.27 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 10 Hz, Olefin), 6.03 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 10 Hz, Olefin), 5.65 (m, 3 H, Olefin), 5.09 (d, J = 17 Hz, 1 H, Olefin), 5.00 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.35 (m, 1 H), 3.82 (dd, 1 H, J = 15 Hz, 7 Hz), 3.11 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 13 Hz, 5 Hz), 2.40 (s, 3 H, CH₃Tosyl), 1.90 (m, 1 H), 1.77 (ddd, 1 H, J = 19 Hz, 5 Hz, 5 Hz).

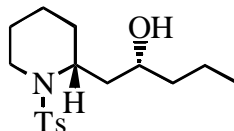
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃) δ = 143.0 (Cq, Tosyl), 138.4 (Cq, Tosyl), 136.8 (CH, Olefin), 133.7 (CH, Olefin), 129.7 (CH, Tosyl), 129.5 (CH, Olefin), 128.5 (CH, Olefin), 126.9 (CH, Tosyl), 152.4 (CH, Olefin), 115.9 (CH₂, Olefin), 53.3 (CH), 38.6 (CH₂), 23.2 (CH₂), 21.4 (CH₃, CH₃Tosyl).

IR (ATR): 3518 (wbr), 3083 (w), 3064 (w), 3034 (w), 2927 (w), 2854 (w), 1923 (w), 1806 (w), 1727(w), 1690 (w), 1653(w), 1598 (w), 1495 (w), 1455(w), 1433 (w), 1378 (m), 1342 (s), 1330 (s), 1159 (s), 1097 (s), 1005 (m), 953 (s), 815 (m), 713 (m), 688 (m).

MS m/z (%): 303 (15) [M⁺], 236 (50) [C₅H₇NTosyl⁺], 155 (38) [Tosyl⁺], 148 (86) [M⁺-Tosyl], 132 (38), 121(23), 105 (18), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS ber. für C₁₇H₂₁O₂NS [M⁺]: 303.1293, gef. 303.1296.

Synthese von (2R,8R)-1-(N-Tosyl-piperidin-2-yl)-pentan-2-ol.



30 mg Pd/C (10 %) wurden zu einer Lösung von 170 mg (0.53 mmol) **115** in 20 ml MTBE unter Wasserstoffatmosphäre gegeben und 8 h gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Gemisch im Vakuum eingengt.

Ausbeute: 170 mg (0.523 mmol, 99 %), weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.72 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 7.27 (d, 2 H, J = 8 Hz, Tosyl), 4.20 (m, 1 H), 3.88 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 4 Hz, 4 Hz), 3.74 (m, 1 H), 3.42 (sbr, 1 H, OH), 2.97 (ddd, 1 H,

$J = 15 \text{ Hz}, 14 \text{ Hz}, 3 \text{ Hz}$), 2.39 (s, 3 H, $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Tosyl}$), 1.98 (ddd, 1 H, $J = 15 \text{ Hz}, 14 \text{ Hz}, 2 \text{ Hz}$), 1.55 - 0.95 (m, 11 H), 0.90 (t, 3 H, $J = 7 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) $\delta = 143.0$ (Cq, Tosyl), 137.6 (Cq, Tosyl), 129.7 (CH, Tosyl), 126.6 (CH, Tosyl), 66.7 (CH), 49.4 (CH), 40.7 (CH_2), 39.0 (CH_2), 37.5 (CH_2), 27.7 (CH_2), 23.8 (CH_2), 21.4 (CH_3 , $\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{Tosyl}$), 19.1 (CH_2), 18.6 (CH_2), 14.1 (CH_3).

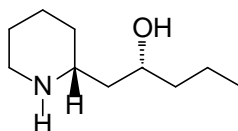
IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 2936 (s), 2870 (m), 2746 (w), 1598 (w), 1495 (w), 1330 (s), 1304 (m), 1155 (s), 1143 (s), 931 (s), 815 (m), 714 (m), 698 (m).

MS m/z (%): 236 (50) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{NTosyl}^+$], 207 (50), 170 (16) [$\text{M}^+ - \text{Tosyl}$], 155 (38) [Tosyl^+], 91 (100) [C_7H_7^+].

HRMS ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{NS}$ [M^+]: 325.1712, gef. 325.1717.

Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{NS}$: C: 62.74 %, H: 8.36 %, N: 4.30 %. gef. C: 62.54 %, H: 8.32 %, N: 4.43 %.

Synthese von (-) Halosalin (30).



100 mg (0.31 mmol) (2*R*,8*R*)-1-(*N*-Tosyl-piperidin-2-yl)-pentan-2-ol und 425 mg (1.86 mmol) $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wurden in 7 ml abs. Methanol gelöst. 5.87 g Na/Hg (frisch hergestellt aus 170 mg Na und 5.7 g Hg) wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h refluxiert. 25 ml H_2O wurden zugegeben und die wäßrige Phase zweimal mit je 30 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt und mit Methanol / CH_2Cl_2 , (1:3), 5 % $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ (R_f 0.35) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 42 mg (0.246 mmol, 82 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 3.88$ (m, 1 H), 3.45 (NH, OH), 3.05 (dd, $J = 12 \text{ Hz}, 3 \text{ Hz}, 1 \text{ H}$), 2.88 (m, 1 H), 2.56 (ddt, 1 H, $J = 14 \text{ Hz}, 12 \text{ Hz}, 3 \text{ Hz}$), 1.98 (m, 1 H), 1.65 - 1.25 (m, 11 H), 0.91 (t, 3 H, $J = 7 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3) $\delta = 68.6$ (CH), 54.8 (CH), 46.8 (CH_2), 41.8 (CH_2), 31.2 (CH_2), 25.8 (CH_2), 24.6 (CH_2), 19.0 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR (ATR): 3700 - 3200 (br, OH), 2954 (s), 2929 (s), 2856 (m), 1568 (w), 1452 (m), 1330 (m), 1070 (m), 1053 (m), 1027 (m), 935 (w), 886 (m), 780 (m), 742 (m).

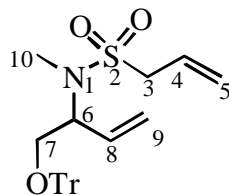
MS m/z (%): 171 (5) [M^+], 128 (16) [$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{NO}^+$], 84 (100) [$\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$], 56 (37).

HRMS ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$ [M^+]: 171.1623, gef. 171.1642.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{ON}$: C: 70.12 %, H: 12.36 %, N: 8.18 %; gef. C: 68.22 %, H: 12.10 %, N: 7.74 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -19.8^\circ$ ($c = 0.6$, in 95% EtOH).

Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 2.

Synthese von *rac.* Prop-2-en-sulfonsäuremethyl-(1-trityloxymethyl-prop-2-enyl)-amid (**121**).

175 mg (0.512 mmol) **120** und 3.5 ml Pyridin wurden in 30 ml abs. CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -15°C abgekühlt und 250 mg (1.78 mmol) Allylsulfonylchlorid, gelöst in 3 ml abs. CH_2Cl_2 , über 5 min. zugegeben. Nach weiteren 5 min. Rühren wurde das Reaktionsgemisch in 70 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gegeben und mit 150 ml MTBE versetzt. Die organische Phase wurde mit 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit MTBE / Hexan (2:8) an Kieselgel chromatographiert.

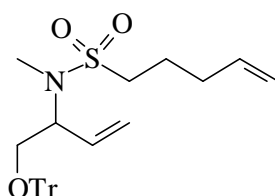
Ausbeute: 167 mg (0.43 mmol, 73 %), gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.89 (tdd, 1 H, $J = 17$ Hz, 11 Hz, 7 Hz, H4), 5.78 (ddd, 1 H, $J = 17$ Hz, 11 Hz, 7 Hz, H8), 5.35 – 5.20 (m, 4 H, H5, H9), 4.65 (m, 1 H, H6), 3.78 (dd, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz, H3), 3.70 (dd, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz, H3), 3.34 (dd, 1 H, $J = 10$ Hz, 5 Hz, H7), 3.21 (dd, 1 H, $J = 10$ Hz, 8 Hz, H7), 2.67 (s, 3 H, H10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.4 (Cq, Trityl), 133.1 (CH, C4), 128.6 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.1 (CH, Trityl), 125.9 (CH, C8), 123.2 (CH_2 , C5), 118.6 (CH_2 , C9), 87.2 (Cq, Trityl), 63.2 (CH_2 , C3), 58.9 (CH, C6), 56.6 (CH_2 , C7), 29.9 (CH_3 , C10).

IR (ATR): 3085 (w), 3058 (w), 3032 (w), 2925 (w), 2874 (w), 1725 (w), 1640 (w), 1490 (m), 1449 (s), 1334 (sbr), 1136 (s), 1077 (m), 766 (m), 707 (s), 699 (s).

MS m/z (%): 355 (8) [$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5^+$], 243 (100) [Trityl^+], 165 (27) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$].

Synthese von *rac.* Pent-4-enylsulfonsäuremethyl-(1-trityloxymethyl-prop-2-enyl)-amid (**122**).

500 mg (1.46 mmol) **120** und 5 ml Pyridin wurden in 30 ml abs. CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -15°C abgekühlt und 750 mg (4.37 mmol) 4-Pentenylsulfonylchlorid, gelöst in 5 ml abs. CH_2Cl_2 , über 5 min. zugegeben. Nach weiteren 5 min. Rühren wurde das Reaktionsgemisch in 100 ml ges. NaHCO_3 -Lösung gegeben und mit 150 ml

MTBE versetzt. Die organische Phase wurde mit 20 ml ges. NH_4Cl -Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit MTBE / Hexan (2:8) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 425 mg (0.891 mmol, 61 %), gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.70 (m, 2 H, Olefin), 5.24 (dt, 1 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, Olefin), 5.20 (dt, 1 H, $J = 17$ Hz, 2 Hz, Olefin), 4.95 (m, 2 H, Olefin), 4.67 (m, 1 H), 3.35 (dd, 1 H, $J = 10$ Hz, 5 Hz), 3.17 (dd, 1 H, $J = 11$ Hz, 8 Hz), 3.04 (ddd, 1 H, $J = 17$ Hz, 10 Hz, 5 Hz), 2.94 (ddd, 1 H, $J = 17$ Hz, 10 Hz, 5 Hz), 2.60 (s, 3 H, NMe), 2.05 (m, 2 H), 1.89 (m, 2 H).

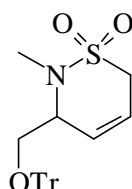
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.5 (Cq, Trityl), 136.7 (CH, Olefin), 133.2 (CH, Olefin), 128.6 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.2 (CH, Trityl), 118.5 (CH_2 , Olefin), 116.0 (CH_2 , Olefin), 87.3 (Cq, Trityl), 63.0 (CH_2), 58.8 (CH), 51.3 (CH_2), 32.1 (CH_2), 29.9 (CH_3 , NMe), 22.5 (CH_2).

IR (ATR): 3084 (w), 3060 (w), 3023 (w), 2943 (w), 2878 (w), 1641 (w), 1596 (w), 1491 (m), 1449 (s), 1332 (sbr), 1221 (m), 1137 (s), 1076 (m), 916 (s), 765 (s), 707 (s), 699 (s).

MS m/z (%): 407 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$], 243 (56) [Trityl $^+$], 228 (20), 202 (17), 165 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$], 69 (15) [C_5H_9^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{NO}_3\text{S}$ [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_8$]: 407.1555, gef.: 407.1559.

Synthese von *rac.* 2-Methyl-3-trityloxymethyl-3,6-dihydro-[1,2]-thiazin-1,1-dioxid (123).



300 mg (0.671 mmol) **121** wurden in 35 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst. Dann wurden 28 mg [**Ru**] (0.034 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h refluxiert. Das Gemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 240 mg (0.572 mmol, 85 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.82 (dm, 1 H, $J = 10$ Hz, Olefin), 5.74 (dm, 1 H, $J = 10$ Hz, Olefin), 4.02 (m, 1 H), 3.57 (m, 2 H), 3.54 (dd, 1 H, $J = 10$ Hz, 7 Hz), 3.44 (dd, 1 H, $J = 10$ Hz, 7 Hz), 2.73 (s, 3 H, NMe).

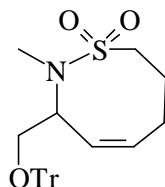
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.6 (Cq, Trityl), 128.6 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.2 (CH, Trityl), 126.3 (CH, Olefin), 119.4 (CH, Olefin), 87.1 (Cq, Trityl), 64.0 (CH_2), 63.6 (CH), 44.7 (CH_2), 34.6 (CH_3 , NMe).

IR (ATR): 3085 (w), 3056 (w), 3032 (w), 2928 (w), 2882 (w), 1717 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1449 (s), 1350 (s), 1337 (s), 1136 (s), 1073 (m), 764 (m), 749 (s), 707 (s), 699 (s).

MS m/z (%): 243 (100) [Trityl⁺], 165 (27) [C₁₃H₉⁺].

HRMS: ber. für C₂₅H₂₅NO₃S [M⁺]: 419.1555, gef.: 419.1550.

Synthese von *rac.* 2-Methyl-3-trityloxymethyl-3,6,7,8-tetrahydro-[1,2]-thiazocin-1,1-dioxid (124).



60 mg (0.126 mmol) **122** wurden in 20 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 5 mg [Ru] (0.006 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 40 h refluxiert. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 51 mg (0.114 mmol, 91 %), bräunliches Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.92 (m, 1 H, Olefin), 5.80 (dd, 1 H, J = 11 Hz, 9 Hz, Olefin), 4.73 (m, 1 H), 3.36 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 7 Hz), 3.23 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 5 Hz), 3.04 (m, 2 H), 2.84 (m, 1 H), 2.66 (s, 3 H, NMe), 2.13 (m, 2 H), 2.70 (m, 1 H).

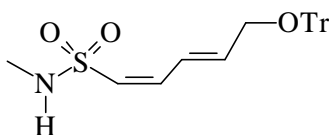
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.6 (Cq, Trityl), 133.3 (CH, Olefin), 129.2 (CH, Olefin), 128.6 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Trityl), 127.0 (CH, Trityl), 86.7 (Cq, Trityl), 63.8 (CH₂), 52.0 (CH), 46.4 (CH₂), 30.0 (CH₃, NMe), 24.3 (CH₂), 22.0 (CH₂).

IR (ATR): 3085 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2924 (w), 2879 (w), 1712 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1449 (s), 1339 (s), 1323 (s), 1170 (s), 1128 (m), 980 (m), 765 (m), 748 (s), 707 (s), 700 (s).

MS m/z (%): 243 (100) [Trityl⁺], 174 (8), 165 (27) [C₁₃H₉⁺].

HRMS: ber. für C₈H₁₄NO₃S [M-Trityl⁺]: 204.0694, gef.: 204.0688.

Synthese von 5-Trityloxy-penta-1,3-dien-sulfonsäuremethyamid (126).



20 mg (0.048 mmol) **123** wurden in 2 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 5 mg (0.143 mmol) LiAlH₄ zugegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurden mit 0.5 ml H₂O versetzt, in 30 ml MTBE aufgenommen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt.

Ausbeute: 17 mg (0.041 mmol, 85 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 16 H, Trityl, Olefin), 6.64 (dd, 1 H, J = 11 Hz, 11 Hz, Olefin), 6.15 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 5 Hz, Olefin), 5.97 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 4.22 (m, 1 H, NH), 3.78 (d, 2 H, J = 5 Hz), 2.76 (d, 3 H, J = 5 Hz, NMe).

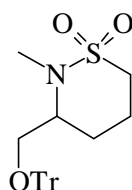
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.2 (Cq, Trityl), 142.2 (CH, Olefin), 140.7 (CH, Olefin), 129.0 (CH, Trityl), 128.3 (CH, Trityl), 127.6 (CH, Trityl), 124.4 (CH, Olefin), 124.0 (CH, Olefin), 87.5 (Cq, Trityl), 64.5 (CH), 27.4 (CH₃, NMe).

IR (ATR): 3400 - 3600 (mbr), 3100 – 3400 (mbr), 3085 (w), 3058 (w), 3023 (w), 2925 (w), 2852 (w), 1644 (w), 1595 (w), 1490 (m), 1448 (s), 1324 (s), 1151 (s), 840 (mbr), 764 (s), 703 (s).

MS m/z (%): 243 (100) [Trityl⁺], 178 (6) [M-Trityl⁺], 165 (92) [C₁₃H₉⁺].

HRMS: ber. für C₆H₁₂NO₃S [M-Trityl⁺]: 178.0538, gef.: 178.0529.

Synthese von *rac.* 2-Methyl-3-trityloxymethyl-[1,2]-thiazinan-1,1-dioxid (**127**).



40 mg Pd/C (10 %) wurden zu einer Lösung von 230 mg (0.549 mmol) **120** in 20 ml MTBE unter Wasserstoffatmosphäre gegeben und 8 h gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Gemisch im Vakuum eingengt.

Ausbeute: 230 mg (0.549 mmol, 100 %), weißer Feststoff.

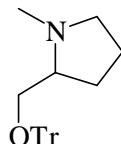
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 3.95 (m, 1 H), 3.30 (d, 2 H, J = 7 Hz), 2.99 (dt, 1 H, J = 8 Hz, 4 Hz), 2.78 (m, 1 H), 2.64 (s, 3 H, NMe), 2.24 – 2.03 (m, 2 H), 1.63 (m, 2 H).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 143.4 (Cq, Trityl), 128.5 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Trityl), 127.1 (CH, Trityl), 86.7 (Cq, Trityl), 63.4 (CH₂), 59.8 (CH), 45.1 (CH₂), 30.5 (CH₃, NMe), 22.1 (CH₂), 21.6 (CH₂).

IR (ATR): 3085 (w), 3057 (w), 3032 (w), 2934 (w), 2882 (w), 1711 (w), 1596 (w), 1490 (m), 1449 (s), 1347 (s), 1333 (s), 1136 (s), 1075 (m), 911 (m), 755 (s), 707 (s).

MS m/z (%): 243 (40) [Trityl⁺], 178 (6) [M-Trityl⁺], 165 (27) [C₁₃H₉⁺], 148 (100) [C₅H₁₀NO₂S].

HRMS: ber. für C₆H₁₂NO₃S [M-Trityl⁺]: 178.0538, gef.: 178.0529.

Synthese von *rac.* 1-Methyl-2-trityloxymethyl-prolin (128).

300 mg (0.665 mmol) **127** wurden in 5 ml abs. Toluol gelöst. 830 mg (65-%ig in Toluol) Red-Al[®] wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 4 h refluxiert. Dann wurden 0.1 ml H₂O zugegeben und Gemisch über Na₂SO₄ getrocknet. Der Rückstand wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

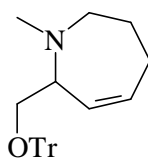
Ausbeute: 231 mg (0.647 mmol, 91 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 3.24 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 6 Hz), 3.05 (m, 1 H), 2.46 (m, 1 H), 2.40 (s, 3 H, NMe), 2.22 (q, 1 H, J = 9 Hz), 1.99 (m, 1 H), 1.72 (m, 2 H), 1.57(m, 1 H).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 144.1 (Cq, Trityl), 128.7 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Trityl), 126.9 (CH), 86.9 (Cq, Trityl), 65.7 (CH), 57.5 (CH₂), 41.3 (CH₃, NMe), 28.9 (CH₂), 22.5 (CH₂), 17.2 (CH₂).

IR (ATR): 3086 (w), 3057 (m), 2943 (mbr), 2776 (mbrt), 1695 (w), 1597 (w), 1490 (s), 1448 (s), 1218 (mbr), 1153 (m), 1072 (sbr), 898 (m), 763 (s), 746 (s), 705 (sbr).

MS m/z (%): 356 (3) [M-H⁺], 243 (100) [Trityl⁺], 165 (8) [C₁₃H₉⁺], 84 (58) [M-CH₂OTr⁺].
Strukturbestätigung durch Vergleich mit Datenbank (Differenzmassenspektrogramm).

Synthese von *rac.* 1-Methyl-7-trityloxymethyl-2,3,4,7-tetrahydroazepin (129).

45 mg (0.10 mmol) **124** wurden in 2 ml abs. Toluol gelöst. 125 mg (65-%ig in Toluol) Red-Al[®] wurden zugegeben und das Reaktionsgemisch 3 h refluxiert. Dann wurden 0.1 ml H₂O zugegeben und Gemisch über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wurde filtriert, im Vakuum eingengt und mit MTBE / MeOH (10:1) über präparative DC (0.2 mm, MERCK) gereinigt.

Ausbeute: 20 mg (0.052 mmol, 52 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.97 (m, 1 H, Olefin), 5.60 (ddd, 1 H, J = 11 Hz, 5 Hz, 2 Hz, Olefin), 3.72 (m, 1 H), 3.42 – 3.23 (m, 2 H), 3.03 (m, 2 H), 2.35 (sbr, 3 H, NMe), 2.30 – 2.12 (m, 2 H), 1.66 (m, 1 H), 1.50 (m, 1 H).

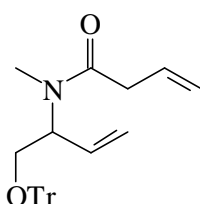
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 143.9 (Cq, Trityl), 128.7 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Olefin), 127.2 (CH, Trityl), 127.0 (CH), 86.7 (Cq, Trityl, Olefin), 61.9 (CH), 57.9 (CH_2), 38.1 (CH_3 , NMe), 29.7 (CH_2), 27.8 (CH_2), 21.6 (CH_2).

IR (ATR): 3292 (wbr), 3085 (w), 3057 (w), 3022 (w), 2926 (mbr), 2870 (w), 2853 (w), 1739 (w), 1657 (w), 1597 (w), 1490 (m), 1448 (s), 1219 (mbr), 1135 (m), 1074 (sbr), 1033 (m), 899 (w), 763 (m), 747 (s), 705 (s).

MS m/z (%): 383 (3) [M^+], 305 (8) [$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_6^+$], 243 (95) [Trityl $^+$], 183 (35), 165 (91) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$], 110 (100) [$\text{M}-\text{CH}_2\text{OTr}^+$].

HRMS: ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}$ [M^+]: 383.2249, gef.: 383.2250.

Synthese von *rac.* But-3-ensäuremethyl-(1-trityloxymethyl-prop-2-enyl)-amid (**130**).



1.5 g (4.35 mmol) **120**, 1.35 g (6.52 mmol) DCCI und eine Spatelspitze DMAP wurden in 30 ml abs. CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 560 mg (6.52 mmol) Vinyllessigsäure zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der gebildete weiße Niederschlag wurde abfiltriert, das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt und mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.63 g (3.97 mmol, 91 %), weißer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 6.05 (m, 1 H, Olefin), 5.68 (m, 1 H, Olefin), 5.68 (m, 1 H, Olefin), 5.55 (m, 1 H), 5.18 (m, 3 H, Olefin), 5.06 (dt, 1 H, $J = 18$ Hz, 1 Hz, Olefin), 4.59 (m, 1 H), 3.36 (dd, 1 H, $J = 9$ Hz, 5 Hz), 3.30 (m, 2 H), 3.20 (m, 2 H), 3.06 (t, 1 H, $J = 9$ Hz), 2.72 (s, 3 H, NMe), 2.64 (s, 3 H, NMe).

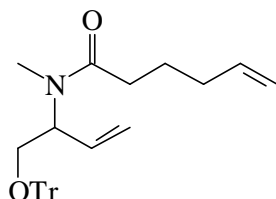
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.1 (Cq, Carbonyl), 143.7 (Cq, Trityl), 143.4 (Cq, Trityl), 133.5 (CH, Olefin), 133.1 (CH, Olefin), 132.0 (CH, Olefin), 128.5 (CH, Trityl), 128.5 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Trityl), 127.2 (CH, Trityl), 127.0 (CH, Olefin), 117.8 (CH_2 , Olefin), 117.7 (CH_2 , Olefin), 117.7 (CH_2 , Olefin), 117.5 (CH_2 , Olefin), 87.2 (Cq, Trityl), 62.5 (CH_2), 62.4 (CH_2), 58.8 (CH), 54.5 (CH), 39.4 (CH_2), 38.9 (CH_2), 30.6 (CH_3 , NMe), 27.8 (CH_3 , NMe).

IR (ATR): 3084 (w), 3058 (w), 3022 (w), 2979 (w), 2856 (w), 1698 (w), 1650 (sbr), 1490 (s), 1449 (s), 1398 (m), 1091 (s), 1079 (s), 764 (m), 707 (s), 699 (s).

MS m/z (%): 412 (8) [MH^+], 243 (100) [Trityl $^+$], 228 (29), 165 (85) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$].

HRMS: ber. für C₂₈H₃₀NO₂ [MH⁺]: 412.2277, gef.: 412.2277.

Synthese von *rac.* Hex-5-ensäuremethyl-(1-trityloxymethyl-prop-2-enyl)-amid (131).



100 mg (0.291 mmol) **120**, 72 mg (0.35 mmol) DCCI und eine Spatelspitze DMAP wurden in 5 ml abs. CH₂Cl₂ unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 40 mg (0.35 mmol) 5-Hexensäure zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 125 mg (0.285 mmol, 98 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.87 – 5.52 (m, 2 H, Olefin), 5.32 – 4.95 (m, 4 H, Olefin), 4.60 – 4.46 (m, 1 H), 3.87 – 3.68 (m, 2 H), 2.90 (s, 3 H, NMe), 2.44 – 2.33 (m, 2 H), 2.18 – 2.07 (m, 2 H), 1.85 – 1.70 (m, 2 H).

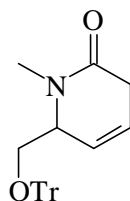
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.3 (Cq), 140 – 114 (24 C, Olefin), 87.4 (Cq, Trityl), 87.0 (Cq, Trityl), 86.6 (Cq, Trityl), 64.7 (CH₂), 62.7 (CH₂), 62.5 (CH₂), 58.8 (CH), 54.5 (CH), 36 – 24 (19 C).

IR (ATR): 3060 (w), 3024 (w), 2930 (w), 2854 (w), 1945 (w), 1698 (w), 1649 (sbr), 1597 (w), 1490 (s), 1449 (s), 1401 (m), 1078 (s), 764 (m), 747 (s), 706 (s).

MS m/z (%): 243 (100) [Trityl⁺], 228 (29), 165 (35) [C₁₃H₉⁺], 70 (49).

HRMS: ber. für C₃₀H₃₄NO₂ [MH⁺]: 440.2589, gef.: 440.2589.

Synthese von *rac.* 1-Methyl-6-trityloxymethyl-3,6-dihydropyridin-2-on (132).



1.62 g (3.94 mmol) **130** wurden in 30 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 170 mg [**Ru**] (0.02 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h refluxiert. Das Gemisch wurde im Vakuum eingeeengt und mit MTBE an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.34 g (3.50 mmol, 89 %), brauner Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.91 (ddt, 1 H, J = 10 Hz, 3 Hz, 3 Hz, Olefin), 5.77 (ddt, 1 H, J = 10 Hz, 3 Hz, 3 Hz, Olefin), 3.48 (m, 1 H), 3.24 (m, 2 H), 3.01 (m, 2 H), 2.85 (s, 3 H, NMe).

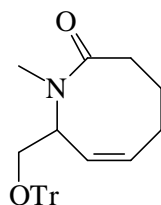
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 168.4 (Cq, Carbonyl), 143.6 (Cq, Trityl), 128.6 (CH, Trityl), 127.8 (CH, Trityl), 127.1 (CH, Trityl), 124.1 (CH), 124.0 (CH), 86.9 (Cq, Trityl), 63.9 (CH₂), 60.8 (CH), 33.1 (CH₃, NMe), 32.5 (CH₂).

IR (ATR): 3085 (w), 3056 (w), 3033 (w), 2924 (w), 2873 (w), 1647 (sbr), 1597 (w), 1490 (m), 1449 (m), 1401 (m), 1331 (m), 1090 (m), 1080 (m), 748 (m), 706 (s).

MS m/z (%): 384 (8) [MH⁺], 243 (100) [Trityl⁺], 228 (33), 165 (76) [C₁₃H₉⁺].

HRMS: ber. für C₂₆H₂₆NO₂ [MH⁺]: 384.1963, gef.: 384.1967.

Synthese von *rac.* 1-Methyl-8-trityloxymethyl-3,4,5,8-tetrahydroazocin-2-on (**133**).



110 mg (0.25 mmol) **131** wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst. Dann wurden 10 mg [**Ru**] (0.012 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch 12 h refluxiert. Das Gemisch wurde im Vakuum eingengt und mit MTBE / Hexan (9:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 20 mg (0.048 mmol, 19 %) **133** (weißer Feststoff), 32 mg (0.038 mmol, 32 %) **134** (weißer Feststoff), 35 mg (0.08 mmol) **131**.

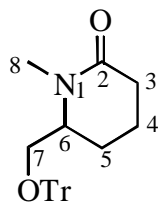
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 5.71 (ddt, 1 H, J = 11 Hz, 7 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.77 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 6 Hz, Olefin), 4.27 (m, 1 H), 3.41 (dd, 1 H, J = 11 Hz, 10 Hz), 3.34 (dd, 1 H, J = 11 Hz, 6 Hz), 2.91 (s, 3 H, NMe), 2.52 (m, 1 H), 2.40 (m, 1 H), 2.30 – 2.05 (m, 2 H), 1.87 (m, 1 H), 1.14 (m, 1 H).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 174.8 (Cq), 143.6 (Cq, Trityl), 130.5 (CH), 129.3 (CH), 128.6 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.4 (CH), 127.2 (CH, Trityl), 87.1 (Cq, Trityl), 64.6 (CH₂), 59.4 (CH), 34.5 (CH₂), 32.1 (CH₃, NMe), 25.6 (CH₂), 23.7 (CH₂).

IR (ATR): 3056 (w), 3021 (w), 2927 (w), 2875 (w), 1726 (w), 1642 (sbr), 1545 (w), 1490 (m), 1449 (m), 1401 (m), 1066 (mbr), 744 (m), 764 (s), 706 (s).

MS m/z (%): 243 (100) [Trityl⁺], 165 (38) [C₁₃H₉⁺], 138 (33), 81 (25).

HRMS: ber. für C₂₈H₃₀NO₂ [MH⁺]: 412.2277, gef.: 412.2279.

Synthese von *rac.* 1-Methyl-6-trityloxymethyl-piperidin-2-on (135).

100 mg Pd/C (10 %) wurden zu einer Lösung von 1.3 g (3.39 mmol) **130** in 50 ml MTBE unter Wasserstoffatmosphäre gegeben und 8 h gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Gemisch im Vakuum eingengt.

Ausbeute: 1.3 g (3.38 mmol, 100 %), farbloses Öl.

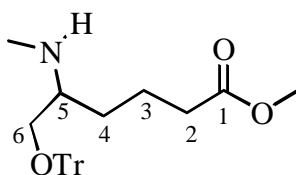
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 3.42 (m, 1 H, H6), 3.30 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 5 Hz, H7), 3.14 (dd, 1 H, J = 10 Hz, 8 Hz, H7), 2.79 (s, 3 H, H8), 2.31 (t, 2 H, J = 7 Hz, H3), 2.05 (m, 1 H, H5), 1.84 (m, 1 H, H5), 1.66 (m, 2 H, H4).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.6 (Cq, C2), 143.6 (Cq, Trityl), 128.5 (CH, Trityl), 127.9 (CH, Trityl), 127.1 (CH, Trityl), 87.0 (Cq, Trityl), 63.1 (CH₂, C7), 58.6 (CH, C6), 34.0 (CH₃, C8), 31.8 (CH₂, C3), 25.1 (CH₂, C5), 17.5 (CH₂, C4).

IR (ATR): 3085 (w), 3057 (w), 3032 (w), 2935 (mbr), 2876 (w), 1642 (sbr), 1597 (w), 1490 (s), 1448 (s), 1397 (m), 1074 (m), 900 (s), 747 (s), 706 (s).

MS m/z (%): 386 (82) [MH⁺], 243 (90) [Trityl⁺], 228 (33), 165 (100) [C₁₃H₉⁺], 112 (38) [M-CH₂OTr⁺], 84 (27), 55 (38).

HRMS: ber. für C₂₆H₂₈NO₂ [MH⁺]: 386.2120, gef.: 384.2121.

Synthese von *rac.* 6-Hydroxy-5-(*N*-tosyl-methylamino)-hexansäuremethylester (136).

280 mg (0.751 mmol) **135** wurden in 3 ml MeOH gelöst. Dann wurden 5 ml conc. HCl zugegeben und die Lösung 18 h refluxiert. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingengt und der Rückstand in 5 ml CH₂Cl₂ und 5 ml ges. NaHCO₃-Lösung aufgenommen. Nach Zugabe von 200 mg (1.05 mmol) Tosylchlorid wurde das Reaktionsgemisch weitere 24 h gerührt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 20 ml MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde eingengt und mit MTBE an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 190 mg (0.578 mmol, 77 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.71 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Tosyl), 7.29 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Tosyl), 4.94 (m, 1 H, H5), 3.62 (s, 3 H, OMe), 3.49 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 5 Hz, H6), 2.73 (s, 3 H, NMe), 2.40 (s, 3 H, CH_3Tosyl), 2.22 (t, 2 H, $J = 7$ Hz), 1.97 (sbr, 1 H, OH), 1.52 – 1.22 (m, 4 H).

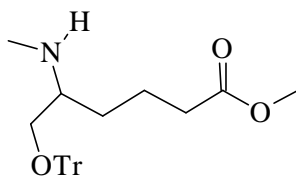
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 173.5 (Cq, Carbonyl), 143.3 (Cq, Tosyl), 136.8 (Cq, Tosyl), 129.6 (CH, Tosyl), 127.1 (CH, Tosyl), 64.4 (CH_2 , C6), 58.5 (CH_3 , OMe), 51.5 (CH, C5), 33.3 (CH_2 , C2), 28.0 (CH_3 , NMe), 27.5 (CH_2 , C3), 21.5 (CH_3 , CH_3Tosyl), 21.3 (CH_2 , C4).

IR (ATR): 3200 – 3600 (mbr), 2951 (mbr), 2874 (w), 1734 (sbr), 1598 (w), 1494 (w), 1451 (w), 1330 (s), 1154 (s), 1088 (s), 947 (s), 816 (m), 713 (s), 655 (s).

MS m/z (%): 298 [$\text{M-CH}_2\text{OH}^+$], 224 (10), 155 (22) [Tosyl^+], 91 (40) [C_7H_7].

HRMS: ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{NO}_4\text{S}$ [$\text{M-CH}_2\text{OH}^+$]: 298.1113, gef.: 298.1111.

Synthese von *rac.* 5-Methylamino-6-trityloxy-hexansäuremethylester (**137**).



100 mg (0.257 mmol) **135** wurden in 5 ml abs. Et_2O vorgelegt. Dann wurden 100 mg (0.519 mmol) 2,6-Di-*tert.*-butylpyridin und 77 mg (0.519 mmol) Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zugegeben und die Lösung 4 h gerührt. Nach Zugabe von 5 ml ges. NaHCO_3 -Lösung wurde das Reaktionsgemisch weitere 2 h gerührt. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 20 ml MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / MeOH (10:1), (3 % NH_3 / H_2O) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 62 mg (0.149 mmol, 57 %), farbloses Öl.

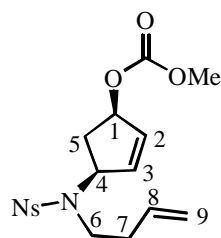
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.5 – 7.2 (m, 15 H, Trityl), 3.90 (m, 1 H), 3.27 (d, 3 H, $J = 6$ Hz), 3.00 (dt, 2 H, $J = 14$ Hz, 4 Hz), 2.89 (td, 2 H, $J = 8$ Hz, 5 Hz), 2.62 (s, 3 H, NMe), 2.25 – 2.04 (m, 2 H), 1.64 (m, 2 H).

IR (ATR): 3086 (w), 3057 (w), 3032 (w), 2932 (mbr), 2875 (wbr), 1735 (m), 1641 (s), 1490 (s), 1449 (s), 1398 (s), 1183 (m), 1074 (sbr), 900 (w), 766 (s), 747 (s), 706 (s).

MS m/z (%): 386 (65) [M-OCH_3], 243 (100) [Trityl^+], 165 (22) [$\text{C}_{13}\text{H}_9^+$], 144 (10) [$\text{M-CH}_2\text{OTr}^+$], 112 (23).

HRMS: ber. für $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_3$ [MH^+]: 418.2382, gef.: 418.2385.

Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 3.

Synthese von (1*R*,4*S*)-4-(But-3-enyl-*N*-nosylamino)-cyclopent-2-enylmethylcarbonat (**141**).

1.1 g (5.09 mmol) **138**, 1.3 g (5.09 mmol) **139** und 1.4 g (13.9 mmol) NEt_3 wurden in 15 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -60°C abgekühlt. 40 mg (0.038 mmol) Tris-(condibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroformkomplex und 106 mg (0.153 mmol) **119** wurden in 3 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und bei Raumtemperatur 30 min. gerührt, bis die Lösung sich rot - orange färbte. Die Katalysatorlösung wurde über 15 min. tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt, wobei es sich langsam auf -35°C erwärmte. Dann wurden 50 ml Hexan zugegeben, das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt und alle flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wurde mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.63 g (4.12 mmol, 89 %) **141** (gelbes Öl), 275 mg (0.477 mmol, 9 %) **141a** (gelber Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.06 (dd, 1 H, $J = 8\text{ Hz}, 1\text{ Hz}$, Nosyl), 7.70 (m, 2 H, Nosyl), 7.62 (dd, 1 H, $J = 8\text{ Hz}, 1\text{ Hz}$, Nosyl), 6.07 (ddd, 1 H, $J = 6\text{ Hz}, 2\text{ Hz}, 2\text{ Hz}$, H2), 5.99 (ddd, 1 H, $J = 6\text{ Hz}, 2\text{ Hz}, 1\text{ Hz}$, H3), 5.66 (ddt, 1 H, $J = 17\text{ Hz}, 11\text{ Hz}, 7\text{ Hz}$, H8), 5.43 (m, 1 H, H4), 5.02 (d, 1 H, $J = 17\text{ Hz}$, H9), 5.01 (d, 1 H, $J = 11\text{ Hz}$, H9), 4.98 (m, 1 H, H1), 3.87 (s, 3 H, OMe), 3.32 (ddd, 1 H, $J = 15\text{ Hz}, 9\text{ Hz}, 6\text{ Hz}$, H6), 3.10 (ddd, 1 H, $J = 15\text{ Hz}, 9\text{ Hz}, 6\text{ Hz}$, H6), 2.75 (dt, 1 H, $J = 15\text{ Hz}, 8\text{ Hz}$, H5), 2.32 (m, 2 H, H7), 1.66 (dt, 1 H, $J = 15\text{ Hz}, 4\text{ Hz}$, H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.0 (Cq, Carbonyl), 148.0 (Cq, Nosyl), 136.4 (CH, C2), 134.3 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Nosyl), 133.3 (Cq, Nosyl), 133.0 (CH, C3), 131.7 (CH, Nosyl), 130.9 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, C8), 117.2 (CH_2 , C9), 80.2 (CH, C4), 61.7 (CH, C1), 54.7 (CH_3 , OMe), 43.4 (CH_2 , C6), 35.4 (CH_2 , C5), 34.9 (CH_2 , C7).

IR (ATR): 3077 (w), 2955 (m), 1746 (sbr), 1545 (s), 1442 (m), 1374 (s), 1344 (s), 1265 (s), 1165 (s), 1130 (s), 1061 (w), 954 (m), 898 (m), 779 (mbr), 653 (w).

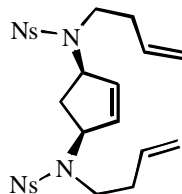
MS m/z (%): 355 (55) [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_5^+$], 321 (80) [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3^+$], 279 (76), 229 (18), 186 (58) [Nosyl $^+$], 141 (100) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{NNosyl}^+$], 97 (99), 67 (72).

HRMS: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$ [$\text{M}-\text{H}^+$]: 395.0913, gef.: 395.0912.

Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_7S$: C: 51.51 %, N: 7.07 %, H: 5.09 %; gef. C: 51.903 %, N: 6.838 %, H: 5.139 %.

$[\alpha]_D^{20} = -28.1^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

***N,N'*-Dibut-3-enyl-*N,N'*-dinosyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (141a).**



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.04 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, Nosyl), 7.70 (m, 4 H, Nosyl), 7.62 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 2 Hz, Nosyl), 5.83 (s, 2 H), 5.65 (ddt, 1 H, $J = 17$ Hz, 11 Hz, 7 Hz), 5.01 (d, 1 H, $J = 12$ Hz), 5.00 (d, 1 H, $J = 17$ Hz), 4.83 (dd, 2 H, $J = 8$ Hz, 8 Hz), 3.35 (dt, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz), 3.25 (dt, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz), 2.46 (dt, 2 H, $J = 14$ Hz, 8 Hz), 2.33 (m, 2 H), 1.65 (dt, 2 H, $J = 14$ Hz, 8 Hz).

^{13}C -NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 134.2 (CH, Nosyl), 134.0 (CH, Olefin), 133.8 (CH, Nosyl), 133.5 (Cq, Nosyl), 131.8 (CH, Nosyl), 130.9 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, Olefin), 117.5 (CH₂, Olefin), 61.8 (CH), 44.2 (CH₂), 35.5 (CH₂), 33.7 (CH₂).

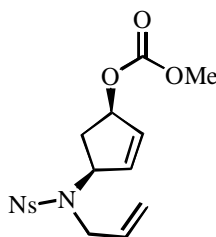
IR (ATR): 3094 (w), 3078 (w), 2928 (wbr), 1744 (w), 1641 (w), 1543 (s), 1439 (w), 1373 (s), 1347 (s), 1163 (s), 1061 (m), 896 (m), 852 (m), 778 (m), 740 (m), 653 (w).

MS m/z (%): 321 (100) [$M-C_4H_7NNosyl^+$], 267 (6), 186 (29) [$Nosyl^+$], 135 (10), 107 (9), 94 (16), 55 (22).

HRMS: ber. für $C_{22}H_{22}N_4O_8S_2$ [$M-C_3H_5^+$]: 534.0879, gef.: 534.0873.

Ber. für $C_{25}H_{27}N_4O_8S_2$: C: 52.07 %, N: 9.72 %, H: 4.90 %; gef. C: 51.62 %, N: 9.657 %, H: 4.953 %.

Synthese von (1*R*,4*S*)-4-(*N*-Nosyl-1-prop-2-enylamino)-cyclopent-2-enylmethylcarbonat (142).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 500 mg (2.31 mmol) **138** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **141**.

Ausbeute: 780 mg (2.04 mmol, 88 %) **142** (gelbes Öl); 65 mg (0.119 mmol, 5 %) **142a**, (gelber Feststoff).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.73 – 7.59 (m, 3 H), 6.01 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 2 Hz), 5.93 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz), 5.69 (ddt, 1 H, J = 19 Hz, 11 Hz, 6 Hz), 5.41 (m, 1 H), 5.14 (dd, 1 H, J = 19 Hz, 1 Hz), 5.03 (dd, 1 H, J = 11 Hz, 1 Hz), 5.03 (m, 1 H), 3.89 (dd, 1 H, J = 17 Hz, 6 Hz), 3.75 (s, 3 H), 3.73 (m, 2 H), 2.76 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz), 1.72 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 4 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.0 (Cq, Carbonyl), 147.8 (Cq, Nosyl), 136.2 (CH, Olefin), 134.7 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Nosyl), 132.9 (CH, Olefin), 131.7 (CH, Nosyl), 131.2 (CH, Nosyl), 124.1 (CH, Olefin), 118.0 (CH₂, Olefin), 80.2 (CH), 61.9 (CH), 54.7 (CH₃, OMe), 46.1 (CH₂), 35.0 (CH₂).

IR (ATR): 3094 (w), 2990 (w), 1958 (w), 1745 (sbr), 1544 (s), 1442 (m), 1373 (s), 1342 (s), 1263 (sbr), 1164 (s), 1127 (s), 1062 (w), 881 (m), 779 (mbr), 653 (w).

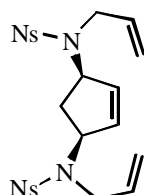
MS m/z (%): 382 (2) [M⁺], 365 (55) [M-OH⁺], 307 (100) [M-C₂H₃O₃⁺], 289 (19), 241 (84), 186 (24) [Nosyl⁺], 120 (25), 97 (10).

HRMS: ber. für C₁₆H₁₈N₂O₇S [M⁺]: 382.0835, gef.: 382.0833.

Ber. für C₁₆H₁₈N₂O₇S: C: 50.26 %, N: 7.33 %, H: 4.74 %; gef. C: 50.47 %, N: 7.129 %, H: 5.131 %.

[α]_D²⁰ = +18.3° (c = 1, CHCl₃).

***N,N'*-Dinosyl-*N,N'*-diprop-2-enyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (142a).**



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.06 (dd, 2 H, J = 8 Hz, 2 Hz, Nosyl), 7.75 – 7.61 (m, 6 H, Nosyl), 5.80 (s, 2 H, Olefin), 5.65 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, Olefin), 5.16 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.07 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.86 (dd, 2 H, J = 9 Hz, 8 Hz), 3.87 (m, 2 H), 2.51 (dt, 1 H, J = 13 Hz, 8 Hz), 1.79 (dt, 2 H, J = 13 Hz, 9 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.9 (Cq, Nosyl), 135.0 (CH, Olefin), 134.1 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Nosyl), 131.8 (CH, Nosyl), 131.3 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, Olefin), 117.8 (CH₂, Olefin), 61.8 (CH), 46.9 (CH₂), 34.5 (CH₂).

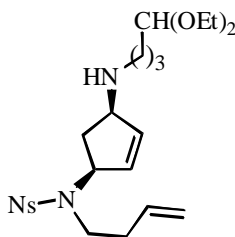
IR (ATR): 3095 (w), 3020 (w), 2984 (w), 1542 (s), 1439 (w), 1372 (s), 1348 (s), 1162 (s), 1064 (m), 876 (m), 852 (m), 780 (m), 740 (m), 654 (w).

MS m/z (%): 363 (9), 307 (8), 186 (59) [Nosyl⁺], 120 (100).

HRMS: ber. für C₂₃H₂₃N₄O₈S₂ [M-H⁺]: 547.0957, gef.: 547.0951.

Ber. für C₂₃H₂₄N₄O₈S₂: C: 50.36 %, N: 10.21 %, H: 4.41 %; gef. C: 49.94 %, N: 10.08 %, H: 4.534 %.

Synthese von (1*S*,4*R*)-1-But-3-enyl-1-[4-(4,4-diethoxy-butylamino)-cyclopent-2-enyl]-*N*-nosylamin (145).



1.5 g (6.94 mmol) **138**, 1.8 g (6.94 mmol) **139** und 2.1 g (20.8 mmol) NEt₃ wurden in 15 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf –60° C abgekühlt. 52 mg (0.05 mmol) Tris-(condibenzylidenaceton)-dipalladium(0)-chloroformkomplex und 141 mg (0.204 mmol) **119** wurden in 3 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und bei Raumtemperatur 30 min. gerührt, bis die Lösung sich rot - orange färbte. Die Katalysatorlösung wurde über 15 min. tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt, wobei es sich langsam auf –35° C erwärmte. Dann wurde auf –60° C abgekühlt und 2.24 g (13.89 mmol) **143**, gelöst in 3 ml abs. THF, zugegeben. Nach 1 h Rühren bei –60° C wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt und alle flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wurde mit CH₂Cl₂ (0.5 % MeOH) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 2.69 g (5.59 mmol, 81 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.79 (m, 2 H, Nosyl), 7.71 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 6.02 (m, 1 H), 5.90 (m, 1 H), 5.68 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz), 5.43 (m, 1 H), 5.01 (d, 1 H, J = 17 Hz), 5.00 (d, 1 H, J = 11 Hz), 4.92 (m, 1 H), 4.80 (m, 1 H), 4.45 (t, 3 H, J = 7 Hz), 3.62 (m, 2 H), 3.46 (m, 2 H), 3.32 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 6 Hz), 3.16 (m, 2 H), 2.99 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 6 Hz), 2.33 (m, 2 H), 1.66 – 1.50 (m, 5 H), 1.18 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.1 (Cq, Nosyl), 135.1 (CH, Olefin), 134.7 (CH, Olefin), 134.3 (CH, Nosyl), 133.6 (CH, Nosyl), 133.5 (Cq, Nosyl), 131.6 (CH, Nosyl), 130.9 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, Olefin), 116.9 (CH₂, Olefin), 102.6 (CH), 76.8 (CH), 61.9 (CH), 61.3 (CH₂), 43.4 (CH₂), 40.7 (CH₂), 35.5 (CH₂), 35.2 (CH₂), 30.9 (CH₂), 24.9 (CH₂), 15.3 (CH₃).

IR (ATR): 3500 - 3200 (wbr), 3078 (w), 2975 (m), 2931 (w), 2877 (w), 1717 (sbr), 1545 (s), 1441 (w), 1373 (s), 1349 (s), 1164 (s), 1131 (s), 1061 (m), 996 (m), 900 (m), 778 (m), 653 (w).

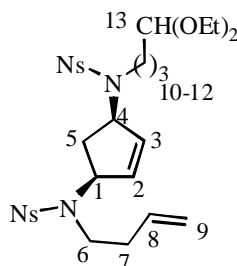
MS m/z (%): 321 (100) [M-C₈H₁₇O₂N⁺], 279 (60), 270 (28), 224 (90) [M-C₄H₇NNosyl⁺], 186 (76) [Nosyl⁺], 178 (78), 142 (79), 134 (80), 114 (83), 103 (90), 94 (56), 83 (50).

HRMS: ber. für C₂₃H₃₅N₃O₆S [M⁺]: 481.2247, gef.: 481.2245.

Ber. für C₂₃H₃₅N₃O₆S: C: 57.36 %, N: 8.72 %, H: 7.33 %; gef. C: 55.36 %, N: 8.174 %, H: 6.929 %.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +10.9^{\circ} \text{ (c = 1, CHCl}_3\text{)}.$$

Synthese von (1*S*,4*R*)-*N*-But-3-enyl-*N'*-(4,4-diethoxy-butyl)-*N,N'*-dinosyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (146**).**



1.0 g (4.63 mmol) **138**, 1.2 g (4.63 mmol) **139** und 1.87 g (18.5 mmol) NEt_3 wurden in 25 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Die Lösung wurde auf -60°C abgekühlt. 72 mg (0.069 mmol) Tris-(condibenzylidenaceton)dipalladium(0)-chloroformkomplex und 192 mg (0.278 mmol) **119** wurden in 3 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst und bei Raumtemperatur 30 min. gerührt, bis die Lösung sich rot - orange färbte. Die Katalysatorlösung wurde über 15 min. tropfenweise zur Reaktionslösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h gerührt, wobei es sich langsam auf -35°C erwärmte. Die Lösung wurde dann schnell auf Raumtemperatur erwärmt. Dann wurden 119 mg (0.278 mmol) dppb und nach weiteren 10 min. Rühren 1.6 g (4.63 mmol) **144**, gelöst in 5 ml abs. THF, zugegeben. Nach weiteren 3 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt und alle flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wurde mit MTBE / Hexan (4:1) an Kieselgel chromatographiert. Ausbeute: 2.49 g (3.74 mmol, 79 %) **146** (gelbes, viskoses Öl); 310 mg (0.538 mmol, 11 %) **141a** (gelber Feststoff).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.99 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Nosyl), 7.67 (m, 4 H, Nosyl), 7.59 (d, 2 H, $J = 8$ Hz, Nosyl), 5.82 (dm, 1 H, $J = 6$ Hz, H2), 5.78 (dm, 1 H, $J = 6$ Hz, H3), 5.65 (ddt, 1 H, $J = 17$ Hz, 12 Hz, 7 Hz, H8), 5.00 (d, 1 H, $J = 17$ Hz, H9), 4.99 (d, 1 H, $J = 12$ Hz, H9), 4.79 (m, 2 H, H4, H1), 4.38 (t, 1 H, $J = 7$ Hz, H13), 3.55 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 3.41 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 3.31 (m, 2 H, H6), 3.12 (m, 2 H, H7), 2.40 (dt, 1 H, $J = 16$ Hz, 8 Hz, H5), 2.32 (m, 2 H, H10), 1.62 (m, 3 H, H11, H5), 1.51 (m, 2 H, H12), 1.13 (t, 6 H, $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 147.8 (Cq, Nosyl), 134.2 (CH, Nosyl), 134.0 (CH, C2), 133.9 (CH, C3), 133.8 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Nosyl), 133.5 (Cq, Nosyl), 133.3 (Cq, Nosyl), 131.8 (CH, Nosyl), 130.7 (CH, Nosyl), 124.1 (CH, C8), 117.3 (CH_2 , C9), 102.1 (CH, C13), 61.7 (CH, C4), 61.6 (CH, C1), 61.3 (CH_2 , OCH_2CH_3), 61.2 (CH_2 , OCH_2CH_3), 44.7 (CH_2 , C6), 44.1 (CH_2 , C10), 35.4 (CH_2 , C7), 33.7 (CH_2 , C11), 30.9 (CH_2 , C12), 26.4 (CH_2 , C5), 15.2 (CH_3 , OCH_2CH_3).

IR (ATR): 3095 (w), 3078 (w), 2975 (w), 1726 (w), 1544 (s), 1440 (w), 1373 (s), 1348 (s), 1163 (s), 1125 (s), 1060 (m), 852 (m), 779 (m), 741 (w), 653 (w).

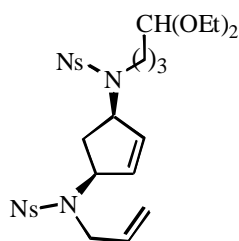
MS m/z (%): 435 (23), 365 (13), 337 (12), 321 (36) [M-C₈H₁₇O₂NNosyl⁺], 215 (43) [CH₃NNosyl⁺], 186 (100) [Nosyl⁺], 94 (33).

HRMS: ber. für C₂₉H₃₈N₄O₁₀S₂ [M⁺]: 666.2029, gef.: 666.2028.

Ber. für C₂₉H₃₈N₄O₁₀S₂: C: 52.24 %, N: 8.41 %, H: 5.75 %; gef. C: 52.16 %, N: 8.145 %, H: 6.009 %.

[α]_D²⁰ = -5.2° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (1S,4R)-N'-(4,4-Diethoxy-butyl)-N,N'-dinosyl-N-prop-2-enyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (147).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 1.5 g (6.94 mmol) **138** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **146**.

Ausbeute: 3.56 g (5.46 mmol, 79 %) **147** (gelbes, viskoses Öl); 340 mg (0.62 mmol, 9 %) **142a** (gelber Feststoff).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 8.02 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.76 – 7.60 (m, 6 H, Nosyl), 5.84 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.78 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.76 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 6 Hz, Olefin), 5.16 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.07 (d, 1 H, J = 12 Hz, Olefin), 4.86 (m, 1 H), 4.79 (m, 1 H), 4.40 (t, 1 H, J = 7 Hz), 4.88 (d, 2 H, J = 6 Hz), 3.59 (m, 2 H), 3.44 (m, 2 H), 3.31 (m, 1 H), 3.10 (m, 1 H), 3.10 (m, 1 H), 2.45 (dt, 1 H, J = 14 Hz, 8 Hz), 1.73 (dt, 1 H, J = 14 Hz, 8 Hz), 1.68 – 1.48 (m, 4 H), 1.16 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 147.8 (Cq, Nosyl), 135.0 (CH), 134.4 (CH, Nosyl), 134.2 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Olefin), 133.7 (CH, Olefin), 131.8 (CH, Nosyl), 131.7 (CH, Nosyl), 131.4 (CH, Nosyl), 130.9 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, Olefin), 117.9 (CH₂, Olefin), 102.3 (CH), 61.8 (CH), 61.6 (CH), 61.4 (CH₂), 61.4 (CH₂), 46.9 (CH₂), 44.6 (CH₂), 34.1 (CH₂), 31.0 (CH₂), 26.4 (CH₂), 15.3 (CH₃).

IR (ATR): 3093 (w), 3075 (w), 2930 (w), 2880 (w), 1543 (s), 1440 (w), 1373 (s), 1348 (s), 1163 (s), 1124 (m), 1060 (m), 852 (m), 780 (m), 741 (w), 661 (w).

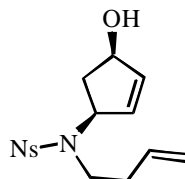
MS m/z (%): 420 (50), 307 (68) [M-C₈H₁₇O₂NNosyl⁺], 186 (90) [Nosyl⁺], 120 (82), 103 (100), 75 (81), 57 (78).

HRMS: ber. für C₂₈H₃₄N₄O₁₀S₂ [M-2H⁺]: 650.1716, gef.: 650.1719.

Ber. für C₂₈H₃₆N₄O₁₀S₂: C: 51.52 %, N: 8.58 %, H: 5.56 %; gef. C: 51.30 %, N: 8.581 %, H: 5.476 %.

[α]_D²⁰ = -15.6° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (1R,4S)-4-(But-3-enyl-N-nosylamino)-cyclopent-2-enol (148).



1.45 g (3.66 mmol) **141** wurden in 30 ml 0.5 M NaOH / Dioxan (1:1) gelöst und 1 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde zu 100 ml Essigester und 20 ml ges. NaCl-Lösung gegeben. Die wäßrige Phase wurde zweimal mit je 100 ml Essigester extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.24 g (3.66 mmol, 99 %), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.69 (m, 2 H, Nosyl), 7.61 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 5.99 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.78 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.68 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.02 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.01 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 4.85 (m, 1 H), 4.70 (m, 1 H), 3.36 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 6 Hz), 3.18 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 6 Hz), 2.62 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz), 2.34 (m, 2 H), 2.10 (sbr, 1 H, OH), 1.51 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 5 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 137.3 (CH, Olefin), 134.4 (CH, Nosyl), 133.6 (CH, Olefin), 133.2 (CH, Nosyl), 133.2 (Cq, Nosyl), 131.6 (CH, Nosyl), 130.8 (CH, Nosyl), 124.1 (CH, Olefin), 117.1 (CH₂, Olefin), 74.4 (CH), 62.4 (CH), 44.0 (CH₂), 38.4 (CH₂), 35.4 (CH₂).

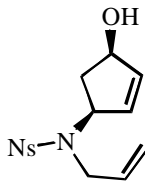
IR (ATR): 3600 - 3200 (wbr), 3075 (w), 2978 (wbr), 2943 (wbr), 1543 (s), 1439 (w), 1372 (s), 1344 (s), 1161 (s), 1130 (s), 1062 (m), 896 (m), 825 (m), 776 (m), 653 (w).

MS m/z (%): 297 (28) [M-C₄H₇NNosyl⁺], 215 (90) [M-CH₃NNosyl⁺], 186 (100) [Nosyl⁺], 83 (50).

HRMS: ber. für C₁₅H₁₈N₂O₅S [M⁺]: 338.0936, gef.: 338.0938.

Ber. für C₁₅H₁₈N₂O₅S: C: 53.24 %, N: 8.28 %, H: 5.36 %; gef. C: 53.21 %, N: 8.232 %, H: 5.324 %.

[α]_D²⁰ = -20.3° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (1R,4S)-4-(N-Nosyl-prop-2-enylamino)-cyclopent-2-enol (149).

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 720 mg (1.89 mmol) **142** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **148**.

Ausbeute: 600 mg (1.85 mmol, 98 %), gelbes, viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.69 (m, 2 H, Nosyl), 7.61 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.96 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 2 Hz, Olefin), 5.74 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.74 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz, Olefin), 5.16 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.05 (d, 1 H, J = 11 Hz, Olefin), 4.89 (m, 1 H), 4.67 (m, 1 H), 3.97 - 3.80 (m, 2 H), 2.66 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 8 Hz), 2.17 (sbr, 1 H, OH), 1.58 (dt, 1 H, J = 15 Hz, 5 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.9 (Cq, Nosyl), 137.5 (CH, Olefin), 135.2 (CH, Olefin), 133.9 (Cq, Nosyl), 133.6 (CH, Nosyl), 133.2 (CH, Nosyl), 132.9 (CH, Nosyl), 131.6 (CH, Nosyl), 131.2 (CH, Nosyl), 124.1 (CH, Olefin), 117.9 (CH₂, Olefin), 74.5 (CH), 62.4 (CH), 46.8 (CH₂), 38.7 (CH₂).

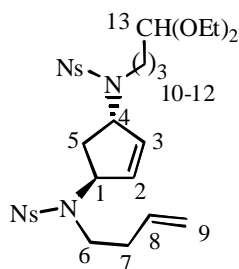
IR (ATR): 3600 - 3200 (wbr), 3075 (w), 2978 (wbr), 2943 (wbr), 1543 (s), 1439 (w), 1372 (s), 1344 (s), 1161 (s), 1130 (s), 1062 (m), 896 (m), 825 (m), 776 (m), 653 (w).

MS m/z (%): 297 (28) [M-C₄H₇NNosyl⁺], 215 (90) [M-CH₃NNosyl⁺], 186 (100) [Nosyl⁺], 83 (50), 55 (35).

HRMS: ber. für C₁₅H₁₈N₂O₅S [M⁺]: 338.0936, gef.: 338.0938.

Ber. für C₁₅H₁₈N₂O₅S: C: 53.24 %, N: 8.28 %, H: 5.36 %; gef. C: 53.21 %, N: 8.232 %, H: 5.324 %.

[α]_D²⁰ = +16.1° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (1S,4S)-N-But-3-enyl-N'-(4,4-diethoxy-butyl)-N,N'-dinosyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (150).

1.75 g (5.18 mmol) **148**, 3.6 g (10.36 mmol) **144** und 3.4 g (12.94 mmol) PPh₃ wurden in 150 ml abs. THF unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 1.8 g (10.36 mmol) DEAD, gelöst in

10 ml abs. THF, über 15 min. zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeeengt mit MTBE / Hexan (4:1) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 2.9 g (4.35 mmol, 87 %), gelbes, viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.00 (m, 2 H, Nosyl), 7.67 (m, 4 H, Nosyl), 7.59 (d, 2 H, J = 8 Hz, Nosyl), 5.87 (m, 2 H, H2, H3), 5.64 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 11 Hz, 7 Hz, H8), 5.19 (m, 2 H, H1, H4), 5.01 (d, 1 H, J = 11 Hz, H9), 5.00 (d, 1 H, J = 17 Hz, H9), 4.40 (t, 1 H, J = 7 Hz, H13), 3.59 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.44 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.22 (m, 2 H, H6), 2.90 (m, 2 H, H10), 2.27 (m, 2 H, H7), 1.96 (t, 2 H, J = 7 Hz, H5), 1.56 – 1.47 (m, 4 H, H11, H12), 1.16 (t, 6 H, J = 7 Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 135.4 (CH, C2), 135.1 (CH, C3), 134.1 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Nosyl), 133.6 (CH, Nosyl), 133.4 (Cq, Nosyl), 133.3 (Cq, Nosyl), 131.7 (CH, Nosyl), 130.8 (CH, Nosyl), 124.1 (CH, C8), 117.4 (CH₂, C9), 102.3 (CH, C13), 63.8 (CH, C1), 63.7 (CH, C4), 61.3 (CH₂, OCH₂CH₃), 44.5 (CH₂, C6), 44.0 (CH₂, C10), 35.3 (CH₂, C7), 33.1 (CH₂, C11), 31.0 (CH₂, C5), 26.3 (CH₂, C12), 15.3 (CH₃, OCH₂CH₃).

IR (ATR): 3074 (w), 2975 (w), 2929 (w), 1734 (w), 1543 (s), 1439 (w), 1372 (s), 1352 (s), 1163 (s), 1121 (s), 1059 (s), 852 (m), 776 (m), 742 (m), 652 (w).

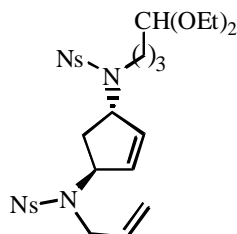
MS m/z (%): 435 (100) [M-C₃H₅,Nosyl⁺], 366 (38), 321 (98) [M-C₈H₁₇O₂NNosyl⁺], 186 (84) [Nosyl⁺], 179 (50), 103 (49), 94 (75), 85 (51).

HRMS: ber. für C₂₉H₃₈N₄O₁₀S₂ [M⁺]: 666.2029, gef.: 666.2037.

Ber. für C₂₉H₃₈N₄O₁₀S₂: C: 52.24 %, N: 8.41 %, H: 5.75 %; gef. C: 52.03 %, N: 8.167 %, H: 5.973 %.

[α]_D²⁰ = -36.0° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (1*S*,4*S*)-*N'*-(4,4-Diethoxy-butyl)-*N,N'*-dinosyl-*N*-prop-2-enyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (**151**).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 625 mg (0.185 mmol) **149** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **150**.

Ausbeute: 978 mg (0.15 mmol, 81 %), gelbes, viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.03 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 8.00 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 1 Hz, Nosyl), 7.73 – 7.57 (m, 6 H, Nosyl), 5.89 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 1 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.81 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 1 Hz, 1 Hz, Olefin), 5.72 (ddt, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 6 Hz, Olefin), 5.22 (m, 1 H), 5.41 (m, 1 H), 5.10 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 5.05 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.40 (t, 1 H, J = 6 Hz), 3.71 (d, 2 H, J = 7 Hz), 3.60 (m, 2 H), 3.45 (m, 2 H), 3.24 (m, 1 H), 2.89 (m, 1 H), 2.01 (m, 2 H), 1.70 – 1.49 (m, 3 H), 1.16 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 147.9 (Cq, Nosyl), 136.0 (CH, Olefin), 134.6 (CH, Nosyl), 134.5 (CH, Nosyl), 133.7 (CH, Olefin), 133.6 (Cq, Nosyl), 133.5 (Cq, Nosyl), 131.8 (CH, Nosyl), 131.7 (CH, Nosyl), 131.3 (CH, Nosyl), 130.9 (CH, Nosyl), 124.2 (CH, Olefin), 118.1 (CH₂, Olefin), 102.3 (CH), 63.8 (CH), 63.6 (CH), 61.3 (CH₂), 61.3 (CH₂), 46.9 (CH₂), 44.5 (CH₂), 33.1 (CH₂), 31.0 (CH₂), 26.4 (CH₂), 15.3 (CH₃).

IR (ATR): 3093 (w), 3075 (w), 2930 (w), 2878 (w), 1544 (s), 1439 (w), 1373 (s), 1353 (s), 1164 (s), 1123 (m), 1060 (m), 852 (m), 788 (m), 743 (w), 653 (w).

MS m/z (%): 567 (20), [M-C₅H₉O⁺], 420 (100), 307 (86) [M-C₈H₁₇O₂NNosyl⁺], 186 (44) [Nosyl⁺], 120 (82).

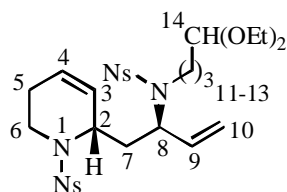
HRMS: ber. für C₂₃H₂₇N₄O₉S₂ [M-C₅H₉O⁺]: 567.1219, gef.: 567.1225.

Ber. für C₂₈H₃₆N₄O₁₀S₂: C: 51.52 %, N: 8.58 %, H: 5.56 %; gef. C: 51.38 %, N: 8.521 %, H: 5.585 %.

[α]_D²⁰ = -59.7° (c = 1, CHCl₃).

Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 4.

Synthese von (2*S*,8*S*)-2-[2-(4,4-Diethoxy-butyl)-*N*-nosylamino]-but-3-enyl-*N*-nosyl-1,2,5,6-tetrahydro-pyridin (153).



1.4 g (2.102 mmol) **146** wurden in 100 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und dann 50 ml C₂H₄ langsam durch die Lösung geleitet. 87 mg (0.105 mmol) [**Ru**] wurden zugegeben und die Lösung 48 h bei 35° C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (7:3) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.105 g (1.66 mmol, 79 %) **153** (gelbes, viskoses Öl), 225 mg (0.338 mmol, 15 %) **146**.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, 2 H, J = 8 Hz, Nosyl), 7.92 (d, 2 H, J = 8 Hz, Nosyl), 7.74 – 7.56 (m, 5 H, Nosyl), 7.52 (d, 2 H, J = 8 Hz, Nosyl), 5.84 – 5.59 (m, 3 H, H3, H4,

H9), 5.22 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, H10), 5.15 (d, 1 H, $J = 17$ Hz, H10), 4.45 (t, 1 H, $J = 7$ Hz, H14), 4.40 (m, 1 H, H12), 4.31 (m, 1 H, H18), 3.94 (dd, 1 H, $J = 15$ Hz, 7 Hz, H7), 3.60 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 3.45 (m, 2 H, OCH_2CH_3), 3.40 – 3.20 (m, 3 H, H6, H7), 2.22 – 2.00 (m, 3 H, H5, H11), 1.82 (dm, 1 H, $J = 15$ Hz, H5), 1.69 (m, 2 H, H12), 1.58 (m, 2 H, H13), 1.16 (t, 6 H, $J = 7$ Hz, OCH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 148.0 (Cq, Nosyl), 147.8 (Cq, Nosyl), 134.2 (CH, Nosyl), 133.7 (Cq, Nosyl), 133.5 (CH, Nosyl), 133.4 (CH, Nosyl), 133.1 (Cq, Nosyl), 132.0 (CH, Nosyl), 132.0 (CH, Nosyl), 131.6 (CH, Nosyl), 130.2 (CH, Nosyl), 126.9 (CH, Nosyl), 125.4 (CH, C9), 124.0 (CH, C3), 123.8 (CH, C4), 119.2 (CH_2 , C10), 102.4 (CH, C14), 61.4 (CH_2 , OCH_2CH_3), 61.2 (CH_2 , OCH_2CH_3), 56.1 (CH, C2), 51.6 (CH, C8), 45.0 (CH_2 , C6), 38.2 (CH_2 , C11), 37.8 (CH_2 , C12), 31.0 (CH_2 , C7), 26.3 (CH_2 , C5), 23.0 (CH_2 , C13), 15.3 (CH_3 , OCH_2CH_3).

IR (ATR): 3095 (w), 3074 (w), 2930 (w), 2878 (w), 1543 (s), 1439 (w), 1373 (s), 1351 (s), 1163 (s), 1125 (s), 1059 (s), 999 (m), 852 (m), 779 (w), 729 (m), 678 (w).

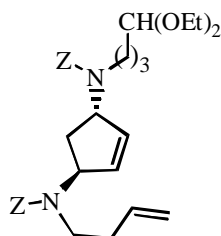
MS m/z (%): 434 (10), 267 (100) [$\text{C}_5\text{H}_7\text{NNosyl}^+$], 186 (35) [Nosyl^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$ [M-H^+]: 665.1951, gef.: 665.1955.

Ber. für $\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2$: C: 52.24 %, N: 8.41 %, H: 5.75 %; gef. C: 52.59 %, N: 8.287 %, H: 5.863 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +82.3^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Synthese von (1*S*,4*S*)-*N*-But-3-enyl-*N,N'*-dibenzoyloxycarbonyl-*N'*-(4,4-diethoxy-butyl)-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (**155**).



1.6 g (2.4 mmol) **155** und 3.3 g (24 mmol) K_2CO_3 wurden in 30 ml DMF gelöst und auf 70°C erwärmt. Dann wurden 660 mg (6.0 mmol) Thiophenol zugegeben und weitere 30 min. bei 70°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 1 g (6.0 mmol) Benzylchloroformiat, gelöst in 3 ml DMF, langsam zugetropft. Nach Zugabe von 100 ml MTBE wurde das Reaktionsgemisch filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und alle flüchtigen Bestandteile an der Ölpumpe entfernt. Der Rückstand wurde mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.29 g (2.29 mmol, 95 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.62 (m, 1 H, Olefin), 5.54 (dm, 2 H, $J = 6$ Hz, Olefin), 5.50 (dm, 2 H, $J = 6$ Hz, Olefin), 5.37 – 5.25 (m, 2 H), 5.12 (m, 4 H,

Benzyl), 4.94 (d, 1 H, $J = 17$ Hz, Olefin), 4.91 (d, 1 H, $J = 11$ Hz, Olefin), 4.38 (t, 1 H, $J = 7$ Hz), 3.50 (m, 2 H), 3.35 (m, 2 H), 3.31 (m, 2 H), 3.12 (m, 2 H), 2.92 (m, 2 H), 2.30 – 2.21 (m, 2 H), 1.98 (m, 2 H), 1.74 – 1.52 (m, 4 H), 1.10 (t, 6 H, $J = 7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.8 (Cq, Carbonyl), 155.6 (Cq, Carbonyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 137.4 (Cq, Phenyl), 135.5 (CH, Olefin), 134.6 (CH, Olefin), 134.4 (CH, Olefin), 128.3 (CH, Phenyl) 128.0 (CH, Phenyl) 127.7 (CH, Phenyl), 127.7 (CH, Phenyl), 116.0 (CH_2 , Olefin), 102.6 (CH), 66.8 (CH_2), 62.7 (CH), 62.6 (CH), 60.8 (CH_2), 60.7 (CH_2), 44.3 (CH_2), 43.8 (CH_2), 34.9 (CH_2), 34.6 (CH_2), 31.3 (CH_2), 25.6 (CH_2), 15.2 (CH_3).

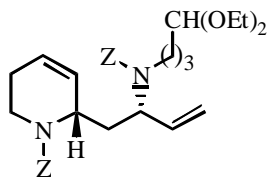
IR (ATR): 3066 (w), 3033 (w), 2974 (w), 2930 (w), 2896 (w), 1697 (sbr), 1418 (mbr), 1282 (m), 1127 (m), 1105 (m), 1062 (m), 996 (w), 767 (m), 698 (w).

MS m/z (%): 383 (6), 270 (5), 216 (7), 91 (100) [C_7H_7^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$ [M^+]: 564.3199, gef.: 564.3197.

Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6$: C: 70.19 %, N: 4.96 %, H: 7.85 %; gef. C: 70.08 %, N: 4.941 %, H: 7.914 %.
 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -104.8^\circ$ ($c = 1$, CHCl_3).

Synthese von (2*S*,8*R*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-but-3-enyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**156**).



1.6 g (2.84 mmol) **155** wurden in 100 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und dann 50 ml C_2H_4 langsam durch die Lösung geleitet. 117 mg (0.142 mmol) [**Ru**] wurden zugegeben und die Lösung 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 1.55 g (2.75 mmol, 97 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 6.01 – 5.88 (m, 1 H), 5.57 (dm, 2 H, $J = 6$ Hz), 5.52 (dm, 2 H, $J = 6$ Hz), 5.13 (m, 5 H), 4.97 (d, 1 H, $J = 11$ Hz), 4.72 – 4.61 (m, 1 H), 4.54 (m, 1 H), 4.41 (t, 1 H, $J = 7$ Hz), 4.18 – 4.00 (m, 1 H), 3.51 (m, 2 H), 3.35 (m, 2 H), 3.33 – 3.16 (m, 1 H), 2.69 (ddd, 1 H, $J = 15$ Hz, 6 Hz, 4 Hz), 1.99 (m, 3 H), 1.74 (m, 2 H), 1.60 (m, 2 H), 1.49 (dm, 1 H, $J = 17$ Hz), 1.10 (t, 6 H, $J = 7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 155.7 (Cq), 155.0 (Cq), 137.7 (CH), 137.6 (Cq), 137.4 (Cq), 128.3 – 127.5 (9 C), 116.2 (CH_2), 102.7 (CH), 66.9 (CH_2), 66.8 (CH_2), 60.8 (CH_2), 60.7 (CH_2), 57.5 (CH), 50.3 (CH), 45.8 (CH_2), 37.2 (CH_2), 37.1 (CH_2), 31.4 (CH_2), 25.3 (CH_2), 24.7 (CH_2), 15.2 (CH_3).

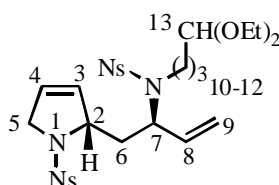
IR (ATR): 3065 (w), 3033 (w), 2974 (m), 2943 (w), 2896 (w), 1695 (sbr), 1455 (mbr), 1415 (mbr), 1287 (mbr), 1138 (mbr), 1069 (mbr), 994 (mbr), 770 (m), 698 (m).

MS m/z (%): 518 (14) [M-C₂H₆O⁺], 427 (18) [M-Z⁺], 383 (22), 270 (53), 224 (18), 134 (16), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₃H₄₄N₂O₆ [M⁺]: 564.3199, gef.: 564.3202.

Ber. für C₃₃H₄₄N₂O₆: C: 70.19 %, N: 4.96 %, H: 7.85 %; gef. C: 70.49 %, N: 5.195 %, H: 7.634 %.
[α]_D²⁰ = +82.4° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (2*S*,7*R*)-2-[2-(4,4-Diethoxy-butyl)-*N*-nosylamino]-but-3-enyl-*N*-nosyl-2,5-dihydropyrrol (157).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 1.3 g (1.98 mmol) **147** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **153**.

Ausbeute: 1.15 g (1.76 mmol, 89 %), gelbes, viskoses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.02 (m, 1 H, Nosyl), 7.85 (m, 1 H, Nosyl), 7.74 – 7.55 (m, 6 H, Nosyl), 5.96 (dd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, H3), 5.77 (d, 1 H, J = 6 Hz, H4), 5.96 (ddd, 1 H, J = 17 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H8), 5.15 (d, 1 H, J = 10 Hz, H5), 5.11 (d, 1 H, J = 17 Hz, H5), 4.82 (m, 1 H, H7), 4.54 (m, 1 H, H2), 4.46 (t, 1 H, J = 7 Hz, H13), 4.29 (dd, 1 H, J = 16 Hz, 1 Hz, H6), 4.12 (ddd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, 1 Hz, H6), 3.60 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.46 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.29 (dd, 2 H, J = 10 Hz, 7 Hz, H6), 2.37 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 4 Hz, H10), 1.98 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 9 Hz, 6 Hz, H10), 1.77 (m, 2 H, H11), 1.68 (m, 2 H, H12), 1.16 (t, 6 H, J = 7 Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148.8 (Cq, Nosyl), 148.1 (Cq, Nosyl), 135.8 (CH, C3), 133.7 (Cq, Nosyl), 133.6 (Cq, Nosyl), 133.5 (CH, Nosyl), 131.8 (CH, Nosyl), 131.7 (CH, Nosyl), 130.8 (CH, C4), 129.6 (CH, Nosyl), 129.4 (CH, Nosyl), 125.4 (CH, C8), 124.2 (CH, Nosyl), 124.0 (CH, Nosyl), 118.5 (CH₂, C3), 102.5 (CH, C13), 65.1 (CH, C2), 61.5 (CH₂, OCH₂CH₃), 61.3 (CH₂, OCH₂CH₃), 56.6 (CH, C7), 55.2 (CH₂, C5), 44.9 (CH₂, C6), 39.0 (CH₂, C10), 31.1 (CH₂, C11), 26.2 (CH₂, C12), 15.3 (CH₃, OCH₂CH₃).

IR (ATR): 3093 (w), 2975 (w), 2930 (w), 2881 (w), 1544 (s), 1439 (w), 1373 (s), 1354 (s), 1167 (s), 1127 (s), 1060 (s), 1000 (m), 852 (m), 779 (w), 742 (m), 655 (w).

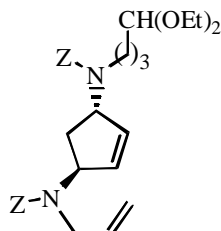
MS m/z (%): 420 (36) [M-C₃H₉NNosyl⁺], 253 (100), 186 (92) [Nosyl⁺], 70 (56).

HRMS: ber. für C₂₈H₃₅N₄O₁₀S₂ [M-H⁺]: 651.1795, gef.: 651.1797.

Ber. für $C_{28}H_{36}N_4O_{10}S_2$: C: 51.25 %, N: 8.58 %, H: 5.56 %; gef. C: 51.77 %, N: 8.245 %, H: 5.799 %.

$[\alpha]_D^{20} = +86.5^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

Synthese von (1*S*,4*S*)-*N,N'*-Dibenzoyloxycarbonyl-*N'*-(4,4-diethoxy-butyl)-*N*-prop-2-enyl-cyclopent-4-enyl-1,3-diamin (159).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 170 mg (0.261 mmol) **151** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **155**.

Ausbeute: 135 mg (0.245 mmol, 94 %), farbloses Öl.

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.71 (m, 1 H), 5.57 – 5.49 (m, 2 H), 5.43 (m, 1 H), 5.31 (m, 1 H), 5.12 (m, 4 H, Benzyl), 4.96 (d, 1 H, $J = 17$ Hz), 4.90 (d, 1 H, $J = 10$ Hz), 4.38 (t, 1 H, $J = 6$ Hz), 3.60 – 3.46 (m, 4 H), 3.35 (m, 2 H), 3.12 (m, 1 H), 2.92 (m, 1 H), 1.74 – 1.52 (m, 4 H), 1.09 (t, 6 H, $J = 7$ Hz).

^{13}C -NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 155.8 (Cq, Carbonyl), 155.7 (Cq, Carbonyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 137.4 (Cq, Phenyl), 135.8 (CH), 134.9 (CH), 134.3 (CH), 128.3 – 127.5 (7 C), 115.5 (CH_2), 102.7 (CH), 67.0 (CH_2), 66.9 (CH_2), 62.6 (CH), 62.5 (CH), 60.8 (CH_2), 60.8 (CH_2), 46.2 (CH_2), 44.2 (CH_2), 34.7 (CH_2), 31.2 (CH_2), 25.6 (CH_2), 15.2 (CH_3).

IR (ATR): 3064 (w), 3032 (w), 2973 (w), 2929 (w), 2880 (w), 1693 (sbr), 1454 (mbr), 1409 (sbr), 1283 (mbr), 1134 (mbr), 1065 (mbr), 978 (mbr), 736 (w), 697 (m).

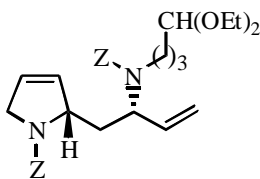
MS m/z (%): 504 (21) [$M - C_2H_6O^+$], 413 (26), 369 (61), 325 (25), 256 (82), 120 (61), 91 (100) [$C_7H_7^+$].

HRMS: ber. für $C_{32}H_{42}N_2O_6$ [M^+]: 550.3043, gef.: 550.3049.

Ber. für $C_{32}H_{42}N_2O_6$: C: 69.79 %, N: 5.09 %, H: 7.69 %; gef. C: 69.41 %, N: 5.135 %, H: 7.831 %.

$[\alpha]_D^{20} = -107.2^\circ$ ($c = 1$, $CHCl_3$).

Synthese von (2*S*,7*S*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-but-3-enyl-2,5-dihydro-1*H*-pyrrol (160).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 100 mg (0.182 mmol) **159** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **156**.

Ausbeute: 99 mg (0.180 mmol, 99 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.98 – 5.81 (m, 1 H), 5.60 – 5.50 (m, 1 H), 5.27 (m, 1 H), 5.20 – 5.05 (m, 5 H), 5.03 – 4.91 (m, 1 H), 4.72 – 4.53 (m, 1 H), 4.40 (t, 1 H, J = 7 Hz), 4.03 – 3.86 (m, 1 H), 3.51 (m, 2 H), 3.35 (m, 2 H), 3.26 – 3.10 (m, 1 H), 2.04 – 1.88 (m, 1 H), 1.80 – 1.66 (m, 2 H), 1.58 (m, 2 H), 1.09 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.6 (Cq, Carbonyl), 154.2 (Cq, Carbonyl), 137.7 (Cq, Phenyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 129.7 (CH), 128.3 – 127.5 (8 C), 125.1 (CH), 116.3 (CH₂), 102.7 (CH), 66.8 (CH₂), 60.7 (CH₂), 56.9 (CH), 48.7 (CH), 45.3 (CH₂), 31.4 (CH₂), 26.8 (CH₂), 25.3 (CH₂), 15.2 (CH₃).

IR (ATR): 3065 (w), 3032 (w), 2973 (m), 2930 (w), 2875 (w), 1698 (sbr), 1455 (mbr), 1413 (sbr), 1272 (mbr), 1126 (sbr), 1062 (sbr), 1002 (mbr), 769 (m), 698 (m).

MS m/z (%): 505 (14) [M-C₂H₅O⁺], 256 (18), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₀H₃₇N₂O₅ [M-C₂H₅O⁺]: 505.2702, gef.: 505.2709.

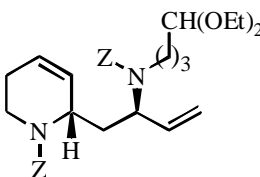
Ber. für C₃₂H₄₂N₂O₆: C: 69.79 %, N: 5.09 %, H: 7.69 %; gef. C: 69.61 %, N: 5.165 %, H: 7.773 %.

[α]_D²⁰ = +72.0° (c = 1, CHCl₃).

Experimenteller Teil zu Kapitel 10. 5.

Totalsynthese der Tetraponerine T4 und T8.

Synthese von (2*S*,8*R*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-but-3-enyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (163).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 1 g (0.150 mmol) **153** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **155**.

Ausbeute: 813 mg (1.44 mmol, 96 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.96 - 5.68 (m, 2 H), 5.52 (m, 1 H), 5.19 - 5.06 (m, 5 H), 5.57 (dm, 2 H, J = 6 Hz), 4.98 (d, 1 H, J = 11 Hz), 4.73 – 4.54 (m, 2 H), 4.44 (m, 1 H), 4.20 - 4.00 (m, 2 H), 3.52 (m, 2 H), 3.36 (m, 2 H), 3.33 – 3.09 (m, 2 H), 2.73 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz, 4 Hz), 2.25 - 1.55 (m, 7 H), 1.49 (dm, 1 H, J = 17 Hz), 1.10 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.9 (Cq, Carbonyl), 155.0 (Cq, Carbonyl), 137.7 (CH, Phenyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 137.4 (Cq), 128.3 – 127.5 (9 C), 125.3 (CH), 116.1 (CH₂), 102.7 (CH), 66.9 (CH₂), 60.7 (CH₂), 60.7 (CH₂), 56.4 (CH), 50.0 (CH), 45.0 (CH₂), 37.2 (CH₂), 37.1 (CH₂), 31.5 (CH₂), 25.3 (CH₂), 24.9 (CH₂), 15.2 (CH₃).

IR (ATR): 3032 (w), 2973 (m), 2929 (w), 1694 (sbr), 1455 (mbr), 1415 (sbr), 1281 (mbr), 1249 (m), 1198 (m), 1102 (m), 1057 (mbr), 994 (mbr), 755 (m), 697 (m).

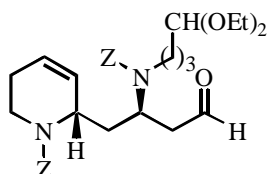
MS m/z (%): 519 (35) [M-C₂H₅O⁺], 389 (46), 311 (35), 302 (50), 270 (78), 216 (85) [C₅H₁₀NZ⁺], 172 (86) [C₉H₁₈O₂N⁺], 134 (48), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₁H₃₉N₂O₅ [M-C₂H₅O⁺]: 519.2859, gef.: 519.2858.

Ber. für C₃₃H₄₄N₂O₆: C: 70.19 %, N: 4.96 %, H: 7.85 %; gef. C: 70.01 %, N: 5.060 %, H: 7.997 %.

[α]_D²⁰ = +69.2° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (3R,4S)-3-[N-Benzoyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-4-(N-benzoyloxycarbonyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin-2-yl)-butanal (164).



650 mg (1.152 mmol) **163** wurden in 20 ml DMF / H₂O (4:1) unter Sauerstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden 20 mg (0.115 mmol) PdCl₂ und 57 mg (0.576 mmol) CuCl zugegeben und die Suspension 6 h gerührt. Nach Zugabe von 100 ml MTBE wurde das Reaktionsgemisch über MgSO₄ getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (1:1) an Kieselgel chromatographiert,

Ausbeute: 510 mg (0.876 mmol, 76 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 9.43 (sbr, 1 H, Aldehyd), 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.68 – 5.58 (m, 1 H, Olefin), 5.51 (m, 1 H, Olefin), 5.19 – 5.01 (m, 4 H, Benzyl), 4.54 – 4.39 (m, 3 H), 4.19 – 3.99 (m, 1 H), 3.52 (m, 2 H), 3.40 – 3.25 (m, 3 H), 3.19 – 3.07 (m, 1 H), 2.77 – 2.33 (m, 3 H), 2.02 – 1.53 (m, 8 H), 1.48 (dm, 1 H, J = 18 Hz), 1.11 (t, 6 H, J = 7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 198.7 (CH, Aldehyd), 155.8 (Cq, Carbonyl), 155.0 (Cq, Carbonyl), 137.3 (Cq, Phenyl), 128.4 – 127.5 (8 C, Phenyl), 125.5 (CH, Olefin), 102.7 (CH), 102.6 (CH), 102.4 (CH), 67.0 (CH), 67.0 (CH_2), 66.9 (CH_2), 60.9 (CH_2 , Benzyl), 60.8 (CH_2), 60.4 (CH_2), 49.8 (CH_2), 49.7 (CH_2), 47.2 (CH), 45.6 (CH_2), 45.9 (CH_2), 37.9 (CH_2), 37.1 (CH_2), 31.4 (CH_2), 24.9 (CH_2), 24.8 (CH_2), 24.5 (CH_2), 15.3 (CH_3).

IR (ATR): 3033 (w), 2972 (mbr), 2929 (w), 2899 (w), 1695 (sbr), 1424 (mbr), 1308 (mbr), 1241 (mbr), 1111 (mbr), 1060 (mbr), 757 (m), 699 (m).

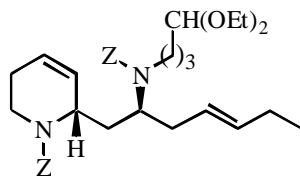
MS m/z (%): 535 (18) [$\text{M-C}_2\text{H}_5\text{O}^+$], 399 (30), 216 (28) [$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NZ}^+$], 172 (82) [$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}^+$], 91 (100) [C_7H_7^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{N}_2\text{O}_6$ [$\text{M-C}_2\text{H}_5\text{O}^+$]: 535.2808, gef.: 535.2810.

Ber. für $\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_7$: C: 68.25 %, N: 4.82 %, H: 7.64 %; gef. C: 68.38 %, N: 5.117 %, H: 7.606 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +51.8^\circ$ (c = 1, CHCl_3).

Synthese von (2*S*,8*S*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-hept-4-enyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (165).



A: Wittig-Reaktion

380 mg (0.987 mmol) $\text{P}(\text{Ph})_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 14 mg (0.987 mmol) NaH (60-%ig in Parafinöl) wurden in 4 ml THF / DMF (1:1) gelöst und 30 min. bei 40°C gerührt. Die Lösung färbte sich orange. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0°C abgekühlt. Dann wurden 200 mg (0.394 mmol) **164**, gelöst in 1 ml THF, langsam zugetropft und 1 h gerührt. Dann wurden 0.5 ml ges. NH_4Cl -Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 90 mg (0.148 mmol, 38 %), farbloses Öl.

B: Takai-Olefinierung

250 mg (2.07 mmol) CrCl_2 wurden in 15 ml abs. THF gegeben und unter starkem Rühren 150 mg (2.07 mmol) abs. DMF, gelöst in 1 ml abs. THF, zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min. gerührt. Dann wurden 153 mg (0.517 mmol) 1,1-Dijodpropan, gelöst in 1 ml abs. THF, und 150 mg (0.259 mmol) **164**, gelöst in 1 ml abs. THF, zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min. gerührt. Die Lösung verfärbte sich von grün über braun nach schwarz. Das Reaktionsgemisch

wurde mit 40 ml MTBE über Kieselgel filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 126 mg (1.66 mmol, 80 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.57 – 5.72 (m, 1 H), 5.58 – 5.32 (m, 3 H), 5.20 – 5.07 (m, 4 H), 4.65 – 4.42 (m, 2 H), 4.31 – 4.0 (m, 2 H), 3.53 (m, 2 H), 3.35 (m, 2 H), 3.33 – 3.05 (m, 2 H), 2.73 (m, 1 H), 2.41 – 2.19 (m, 2 H), 2.05 – 1.54 (m, 10 H), 1.50 (dm, 1 H, J = 17 Hz), 1.11 (t, 6 H, J = 7 Hz), 0.91 (t, 3 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.2 (Cq, Carbonyl), 154.9 (Cq, Carbonyl), 137.6 (Cq, Phenyl), 137.5 (CH), 134.5 (CH), 133.5 (Cq, Phenyl), 128.3 – 127.5 (8 C, Phenyl), 126.0 (CH), 125.2 (CH), 102.8 (CH), 66.9 (CH₂), 66.8 (CH₂), 66.7 (CH₂), 60.8 (CH₂), 60.7 (CH₂), 54.7 (CH), 50.2 (CH), 37.1 (CH₂), 36.9 (CH₂), 31.6 (CH₂), 25.5 (CH₂), 24.8 (CH₂), 20.7 (CH), 20.7 (CH₂), 15.3 (CH₃), 13.6 (CH₃).

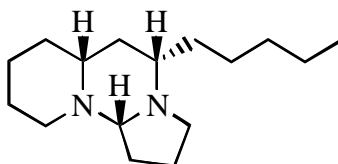
IR (ATR): 3032 (w), 2958 (wbr), 2930 (mbr), 1693 (sbr), 1455 (m), 1423 (sbr), 1310 (m), 1242 (m), 1196 (s), 1100 (m), 1064 (mbr), 763 (m), 697 (m).

MS m/z (%): 561 (7) [M-C₂H₆O⁺], 535 (21), 489 (70), 353 (56), 258 (27), 216 (94) [C₃H₁₀NZ⁺], 172 (96) [C₉H₁₈O₂N⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₄H₄₅N₂O₅ [M-C₂H₅O⁺]: 561.3328, gef.: 561.3329.

Ber. für C₃₆H₅₀N₂O₆: C: 71.02 %, N: 4.60 %, H: 8.61 %; gef. C: 71.16 %, N: 4.754 %, H: 8.147 %.
[α]_D²⁰ = +43.4° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von Tetraponerin T8.



270 mg (0.446 mmol) **165** und 20 mg Pd/C (10-%ig) wurden in 10 ml EtOH unter Wasserstoffatmosphäre gelöst und 8 h gerührt. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml 5-%iger HCl 12 h gerührt. Die Lösung wurde mit konzentrierter NaOH auf pH = 12 gebracht, 10 min. gerührt und zweimal mit je 60 ml Essigester extrahiert. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde mit MTBE über 1 ml Kieselgel filtriert.

Ausbeute: 96 mg (0.384 mmol, 86 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.14 (ddd, 1 H, J = 8 Hz, 8 Hz, 2 Hz), 2.82 (ddd, 1 H, J = 10 Hz, 3 Hz, 3 Hz), 2.30 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 6 Hz), 2.11 (m, 1 H), 2.03 (q, 1 H, J = 8 Hz), 1.8 – 1.1 (m, 22 H), 0.89 (t, 3 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 85.3 (CH), 62.4 (CH), 61.1 (CH), 51.3 (CH₂), 48.8 (CH₂), 37.7 (CH₂), 34.3 (CH₂), 32.7 (CH₂), 32.5 (CH₂), 29.4 (CH₂), 25.9 (CH₂), 24.9 (CH₂), 24.8 (CH₂), 22.8 (CH₂), 19.9 (CH₂), 14.1 (CH₃).

IR (ATR): 2953 (s), 2929 (sbr), 2858 (m), 2793 (m), 2540 (w), 2511 (w), 1490 (m), 1378 (m).

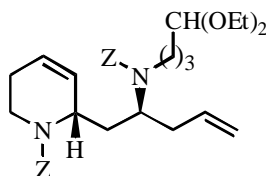
MS m/z (%): 250 (51) [M⁺], 249 (81) [M-H⁺], 235 (81) [M-CH₃⁺], 193 (95) [C₁₂H₂₁N₂⁺], 152 (61), 96 (100).

HRMS: ber. für C₁₆H₃₀N₂ [M⁺]: 250.2409, gef.: 250.2409.

[α]_D²⁰ = +101.0° (c = 2.0, CHCl₃).

Synthese von Tetraponerin T4.

Synthese von (2*S*,8*S*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-pent-4-enyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (**166**).



250 mg (2.07 mmol) CrCl₂ wurden in 15 ml abs. THF gegeben und unter starkem Rühren 150 mg (2.07 mmol) abs. DMF, gelöst in 1 ml abs. THF, zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 30 min. gerührt. Dann wurden 140 mg (0.517 mmol) Dijodmethan, gelöst in 1 ml abs. THF, und 150 mg (0.259 mmol) **164**, gelöst in 1 ml abs. THF, zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 1 h gerührt. Die Lösung verfärbte sich von grün über braun nach schwarz. Das Reaktionsgemisch wurde mit 40 ml MTBE über Kieselgel filtriert, am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand mit MTBE / Hexan (3:7) an Kieselgel chromatographiert.

Ausbeute: 97 mg (0.168 mmol, 65 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.93 – 5.65 (m, 2 H, Olefin), 5.58 (m, 1 H, Olefin), 5.20 – 5.08 (m, 4 H, Benzyl), 5.03 (d, 1 H, J = 17 Hz, Olefin), 4.95 (d, 1 H, J = 10 Hz, Olefin), 4.65 – 4.42 (m, 2 H), 4.31 – 4.0 (m, 2 H), 3.53 (m, 2 H), 3.35 (m, 2 H), 3.33 – 3.32 (m, 1 H), 3.19 – 3.05 (m, 1 H), 2.74 (m, 1 H), 2.41 – 2.19 (m, 2 H), 2.05 – 1.55 (m, 8 H), 1.50 (dm, 1 H, J = 17 Hz), 1.30 (m, 1 H), 1.11 (t, 6 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 156.2 (Cq, Carbonyl), 154.9 (Cq, Carbonyl), 137.6 (Cq, Phenyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 135.6 (Cq, Phenyl), 128.3 – 127.5 (8 C), 125.2 (CH, Olefin),

116.5 (CH₂, Olefin), 102.8 (CH), 66.9 (CH₂), 66.8 (CH₂), 60.8 (CH₂), 60.7 (CH₂), 54.2 (CH), 50.0 (CH), 44.4 (CH₂), 38.0 (CH₂), 37.1 (CH₂), 31.6 (CH₂), 25.3 (CH₂), 24.8 (CH₂), 15.3 (CH₃).

IR (ATR): 3033 (w), 2972 (m), 2926 (w), 1691 (sbr), 1454 (br), 1420 (sbr), 1245 (mbr), 1245 (m), 1102 (m), 1055 (mbr), 989 (mbr), 752 (m), 696 (m).

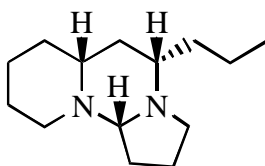
MS m/z (%): 533 (22) [M-C₂H₅O⁺], 445 (10), 284 (6), 216 (37) [C₅H₁₀NZ⁺], 172 (33) [C₉H₁₈O₂N⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₄H₄₇N₂O₆ [MH⁺]: 579.3434, gef.: 579.3438.

Ber. für C₃₄H₄₆N₂O₆: C: 70.56 %, N: 4.84 %, H: 8.01 %; gef. C: 70.53 %, N: 4.87 %, H: 8.01 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +56.4^{\circ}$ (c = 1, CHCl₃).

Synthese von Tetraponerin T4.



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 185 mg (0.32 mmol) **166** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **T8**.

Ausbeute: 57 mg (0.257 mmol, 80 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.11 (ddd, 1 H, J = 8 Hz, 8 Hz, 3 Hz), 2.82 (ddd, 1 H, J = 10 Hz, 3 Hz, 3 Hz), 2.29 (dd, 1 H, J = 8 Hz, 6 Hz), 2.11 (m, 1 H), 2.01 (q, 1 H, J = 8 Hz), 1.8 –1.1 (m, 18 H), 0.88 (t, 3 H, J = 7 Hz).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 85.3 (CH), 62.4 (CH), 60.9 (CH), 51.3 (CH₂), 48.7 (CH₂), 37.7 (CH₂), 36.6 (CH₂), 32.7 (CH₂), 29.4 (CH₂), 26.0 (CH₂), 24.8 (CH₂), 19.9 (CH₂), 18.4 (CH₂), 14.5 (CH₃).

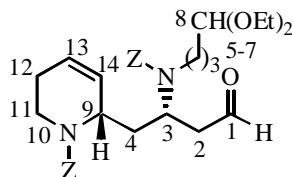
IR (ATR): 2955 (s), 2931 (sbr), 2871 (m), 2857 (m), 1790 (m), 1705 (w), 2510 (w), 1460 (m), 1378 (m), 1191 (m).

MS m/z (%): 222 (43) [M⁺], 221 (85) [M-H⁺], 193 (100) [C₁₂H₂₁N₂⁺], 152 (96), 96 (90).

HRMS: ber. für C₁₄H₂₆N₂ [M⁺]: 222.2096, gef.: 222.2099.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +96^{\circ}$ (c = 2.0, CHCl₃).

Totalsynthese von Tetraponerin T7.

Synthese von (3*S*,4*S*)-3-[*N*-Benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-4-(*N*-benzyloxycarbonyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin-2-yl)-butanal (162).

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 350 mg (0.636 mmol) **156** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **164**.

Ausbeute: 280 mg (0.483 mmol, 79 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 9.43 (sbr, 1 H, H1), 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.48 (sbr, 2 H, H13, H14), 5.19 – 5.01 (m, 4 H, Benzyl), 4.66 – 4.51 (m, 1 H, H3), 4.39 (t, 1 H, J = 5 Hz, H8), 4.31 (m, 1 H, H11), 4.16 - 3.98 (m, 1 H, H9), 3.52 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.40 – 3.32 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.30 – 3.07 (m, 2 H), 2.73 (ddd, 1 H, J = 16 Hz, 16 Hz, 5 Hz, H11), 2.65 – 2.33 (m, 2 H, H4), 1.98 (m, 2 H, H5), 1.78 (m, 1 H, H2), 1.69 (m, 2 H, H5), 1.58 (m, 2 H, H6), 1.47 (dm, 1 H, J = 16 Hz, H2), 1.40 - 1.22 (m, 2 H, H7), 1.11 (t, 6 H, J = 7 Hz, OCH₂CH₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 198.7 (CH, C1), 155.8 (Cq, Carbonyl), 155.0 (Cq, Carbonyl), 137.3 (CH, Phenyl), 128.3 (CH, C13), 128.3 – 127.5 (8 C, Phenyl), 125.5 (CH, C14), 102.7 (CH, C8), 67.0 (CH₂, OCH₂CH₃), 66.8 (CH₂, OCH₂CH₃), 60.9 (CH₂, Benzyl), 50.4 (CH₂, C9), 48.3 (CH₂, C4), 47.2 (CH, C3), 38.4 (CH, C12), 37.1 (CH₂, C11), 31.3 (CH₂, C5), 24.9 (CH₂, C6), 24.6 (CH₂, C7), 15.2 (CH₃, OCH₂CH₃).

IR (ATR): 3033 (w), 2972 (mbr), 2929 (w), 2899 (w), 1695 (sbr), 1424 (mbr), 1308 (mbr), 1241 (mbr), 1111 (mbr), 1060 (mbr), 757 (m), 699 (m).

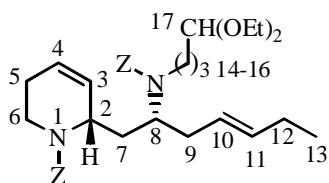
MS m/z (%): 535 (18) [M-C₂H₅O⁺], 399 (30), 216 (28) [C₃H₁₀NZ⁺], 172 (82) [C₉H₁₈O₂N⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₁H₃₉N₂O₆ [M-C₂H₅O⁺]: 535.2808, gef.: 535.2810.

Ber. für C₃₃H₄₄N₂O₇: C: 68.25 %, N: 4.82 %, H: 7.64 %; gef. C: 68.38 %, N: 5.117 %, H: 7.606 %.

[α]_D²⁰ = +51.8° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von (2*S*,8*S*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-hept-4-enyl-1,2,5,6-tetrahydropyridin (167**).**



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 150 mg (0.248 mmol) **162** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **165**.

Ausbeute: 121 mg (0.20 mmol, 77 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.57 (m, 1 H, H3), 5.51 (m, 1 H, H4), 5.45 (dm, 1 H, J = 17 Hz, H10), 5.45 (dm, 1 H, J = 17 Hz, H11), 5.52 - 5.09 (m, 4 H, Benzyl), 4.78 – 4.66 (m, 1 H, H2), 4.44 (m, 1 H, H17), 4.20 – 4.00 (m, 2 H, H8, H6), 3.53 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.35 (m, 2 H, OCH₂CH₃), 3.33 – 3.16 (m, 2 H, H14), 2.73 (ddd, 1 H, J = 15 Hz, 6 Hz, 4 Hz, H6), 2.50 – 2.20 (m, 2 H, H5), 2.00 (m, 2 H, H9), 1.91 (m, 2 H, H15), 1.81 (m, 3 H, H7, H16), 1.64 (m, 2 H, H12), 1.45 (dm, 1 H, J = 17 Hz, H7), 1.10 (t, 6 H, J = 7 Hz, OCH₂CH₃), 0.90 (t, 3 H, J = 7 Hz, H13).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 155.9 (Cq, Carbonyl), 155.1 (Cq, Carbonyl), 137.6 (Cq, Phenyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 134.5 (CH, C3), 133.5 (CH, C4), 128.3 – 127.5 (6 C, Phenyl), 126.2 (CH, C10), 125.1 (CH, C11), 102.8 (CH, C17), 66.9 (CH₂, OCH₂CH₃), 66.6 (CH₂, OCH₂CH₃), 60.8 (CH₂, Benzyl), 60.7 (CH₂, Benzyl), 56.3 (CH, C2), 50.8 (CH, C8), 37.1 (CH₂, C6), 37.0 (CH₂, C14), 31.5 (CH₂, C7), 25.5 (CH₂, C15), 25.1 (CH₂, C9), 24.7 (CH₂, C5), 20.7 (CH₂, C16), 15.2 (CH₃, OCH₂CH₃), 13.9 (CH₂, C12), 13.5 (CH₃, C13).

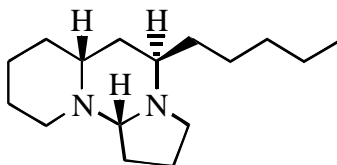
IR (ATR): 3033 (w), 2970 (mbr), 2928 (mbr), 2873 (w), 1696 (sbr), 1455 (mbr), 1422 (sbr), 1340 (m), 1241 (m), 1108 (mbr), 1059 (mbr), 766 (m), 698 (m).

MS m/z (%): 561 (7) [M-C₂H₆O⁺], 445 (18), 216 (100) [C₃H₁₀NZ⁺], 172 (81) [C₉H₁₈O₂N⁺], 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₆H₄₉N₂O₆ [M-H⁺]: 605.3591, gef.: 605.3597.

Ber. für C₃₆H₅₀N₂O₆: C: 71.26 %, N: 4.62 %, H: 8.31 %; gef. C: 71.10 %, N: 4.759 %, H: 8.299 %.

[α]_D²⁰ = +87.4° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von Tetraponerin T7.

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 300 mg (0.493 mmol) **167** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **T8**.

Ausbeute: 103 mg (0.412 mmol, 84 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.31 (dd, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz), 3.13 (m, 1 H), 2.86 - 2.75 (m, 3 H), 2.05 (tm, 1 H, J = 11 Hz), 1.90 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 12 H, 5 H), 1.82 - 1.1 (m, 20 H), 0.92 (t, 3 H, J = 7 Hz).

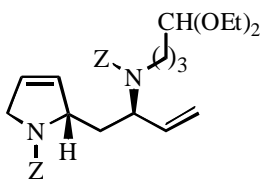
¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 75.6 (CH), 56.9 (CH), 53.5 (CH), 51.1 (CH₂), 50.8 (CH₂), 34.4 (CH₂), 32.6 (CH₂), 32.4 (CH₂), 31.2 (CH₂), 30.7 (CH₂), 27.5 (CH₂), 26.7 (CH₂), 25.4 (CH₂), 23.4 (CH₂), 22.3 (CH₂), 14.5 (CH₃).

IR (ATR): 2953 (s), 2927 (sbr), 2856 (s), 2748 (m), 2624 (w), 1455 (m), 1352 (m), 1130 (m).

MS m/z (%): 250 (76) [M⁺], 249 (96) [M-H⁺], 193 (100) [C₁₂H₂₁N₂⁺], 152 (59), 96 (57).

HRMS: ber. für C₁₆H₃₀N₂ [M⁺]: 250.2409, gef.: 250.2407.

[α]_D²⁰ = +29.5° (c = 2.2, CHCl₃).

Totalsynthese von Tetraponerin T6.**Synthese von (2*S*,7*R*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-Benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-but-3-enyl-2,5-dihydropyrrol (168).**

Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 810 mg (1.24 mmol) **157** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **155**.

Ausbeute: 620 mg (1.13 mmol, 91 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 - 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.90 - 5.70 (m, 1 H, Olefin), 5.54 (m, 1 H, Olefin), 5.19 - 5.06 (m, 6 H), 5.57 (dm, 1 H, J = 6 Hz), 4.91 (d, 1 H, J = 11 Hz), 4.82 - 4.39 (m, 3 H), 4.06 - 3.74 (m, 2 H), 3.54 (m, 2 H), 3.45 - 3.09 (m, 4 H), 2.51 (m, 1 H), 2.08 - 1.50 (m, 5 H), 1.11 (t, 6 H, J = 7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 154.1 (Cq, Carbonyl), 138.4 (CH, Carbonyl), 137.5 (Cq, Phenyl), 130.1 (Cq, Phenyl), 128.3 – 127.5 (8 C, Phenyl, Olefin), 124.9 (CH, Olefin), 115.6 (CH_2 , Olefin), 102.7 (CH), 66.9 (CH_2), 66.7 (CH_2), 66.8 (CH_2), 66.4 (CH_2), 60.8 (CH_2), 60.6 (CH_2), 56.4 (CH), 55.5 (CH), 44.2 (CH), 31.5 (CH_2), 31.3 (CH_2), 31.5 (CH_2), 26.8 (CH_2), 25.4 (CH_2), 15.3 (CH_3).

IR (ATR): 3033 (w), 2973 (m), 2929 (w), 2872 (w), 1698 (sbr), 1455 (mbr), 1412 (sbr), 1283 (mbr), 1124 (m), 1104 (m), 1062 (mbr), 995 (mbr), 769 (m), 698 (s).

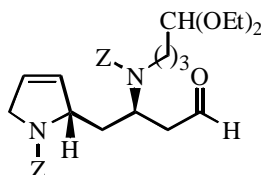
MS m/z (%): 256 (18), 164 (20), 91 (100) [C_7H_7^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ [M^+]: 550.3043, gef.: 550.3045.

Ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$: C: 69.79 %, N: 5.09 %, H: 7.69 %; gef. C: 69.74 %, N: 5.364 %, H: 7.776 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +78.8^\circ$ (c = 1, CHCl_3).

Synthese von (3R,4S)-3-[N-Benzoyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-4-[N-benzoyloxycarbonyl-2,5-dihydropyrrol-2-yl]-butanal (169).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 280 mg (0.515 mmol) **168** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **164**.

Ausbeute: 210 mg (0.371 mmol, 72 %), farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 9.38 (sbr, 1 H, Aldehyd), 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.88 - 5.63 (m, 1 H, Olefin), 5.54 (m, 1 H, Olefin), 5.18 - 5.01 (m, 4 H, Benzyl), 4.78 – 4.30 (m, 2 H), 3.90 (m, 1 H), 3.60 – 3.05 (m, 6 H), 2.43 - 1.40 (m, 8 H), 1.12 (t, 6 H, J = 7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 198.3 (CH, Aldehyd), 154.3 (Cq, Carbonyl), 137.4 (Cq, Phenyl), 137.3 (Cq, Phenyl), 129.8 (CH, Olefin), 128.3 – 127.5 (7 C, Phenyl, Olefin), 102.7 (CH), 67.0 (CH_2), 66.6 (CH_2), 60.9 (CH_2), 60.8 (CH_2), 49.1 (CH), 48.2 (CH_2), 44.3 (CH), 31.5 (CH_2), 25.1 (CH_2), 15.2 (CH_3).

IR (ATR): 3398 (wbr), 3033 (w), 2973 (m), 2930 (w), 1699 (sbr), 1455 (mbr), 1414 (sbr), 1325 (mbr), 1214 (m), 1127 (sbr), 1062 (mbr), 984 (mbr), 770 (m), 698 (s).

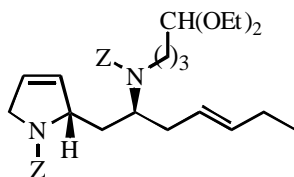
MS m/z (%): 521 (90) [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$], 385 (13), 306 (18), 272 (58), 204 (46), 91 (100) [C_7H_7^+].

HRMS: ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$ [$\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$]: 521.2652, gef.: 521.2655.

Ber. für $\text{C}_{34}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{O}_7$: C: 69.79 %, N: 5.09 %, H: 7.69 %; gef. C: 69.74 %, N: 5.364 %, H: 7.776 %.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +34.7^\circ$ (c = 1, CHCl_3).

Synthese von (2*S*,7*R*)-*N*-Benzyloxycarbonyl-2-[2-*N*-benzyloxycarbonyl-(4,4-diethoxy-butyl)-amino]-hept-4-enyl-2,5-dihydropyrrol (170).



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 90 mg (0.159 mmol) **169** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **165**.

Ausbeute: 65 mg (0.11 mmol, 70 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.30 – 7.00 (m, 10 H, Phenyl), 5.88 - 5.63 (m, 1 H, Olefin), 5.45 - 5.01 (m, 7 H, Benzyl, Olefin), 4.65 – 4.20 (m, 3 H), 3.90 (m, 1 H), 3.60 – 3.05 (m, 4 H), 2.5 - 1.40 (m, 10 H), 1.07 (t, 6 H, J = 7 Hz), 0.84 (t, 3 H, J = 7 Hz, CH₂CH₃).

¹³C-NMR (100.64 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 154.2 (Cq, Carbonyl), 137.6 (Cq, Phenyl), 134.5 (CH, Olefin), 128.3 – 127.5 (6 C, Phenyl, Olefin), 125.8 (CH, Olefin), 102.8 (CH), 66.7 (CH₂), 66.4 (CH₂), 60.7 (CH₂), 53.9 (CH), 53.1 (CH), 37.6 (CH₂), 31.7 (CH₂), 25.5 (CH₂), 20.7 (CH₂), 15.3 (CH₃), 13.5 (CH₃, CH₂CH₃).

IR (ATR): 3032 (w), 2971 (mbr), 2930 (mbr), 2872 (mbr), 1700 (sbr), 1455 (mbr), 1413 (sbr), 1324 (mbr), 1213 (m), 1123 (sbr), 1105 (m), 1062 (mbr), 970 (mbr), 769 (m), 698 (m).

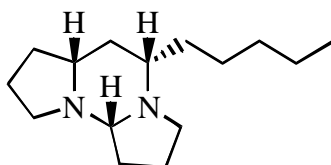
MS m/z (%): 547 (30) [M-C₂H₅O⁺], 431 (38), 272 (27), 232 (30), 158 (18), 91 (100) [C₇H₇⁺].

HRMS: ber. für C₃₃H₄₃N₂O₅ [M-C₂H₅O⁺]: 547.3172, gef.: 547.3177.

Ber. für C₃₅H₄₈N₂O₆: C: 69.79 %, N: 5.09 %, H: 7.69 %; gef. C: 69.74 %, N: 5.364 %, H: 7.776 %.

[α]_D²⁰ = +56.3° (c = 1, CHCl₃).

Synthese von Tetraponerin T6.



Die Synthese der Verbindung erfolgte aus 60 mg (0.101 mmol) **170** unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung von **T8**.

Ausbeute: 21.4 mg (0.091 mmol, 89 %), farbloses Öl.

¹H-NMR (500 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 3.51 (m, 1 H), 2.89 (ddd, 1 H, J = 9 Hz, 9 Hz, 2 Hz), 2.71 (dd, 1 H, J = 7 Hz, 5 Hz), 2.42 (m, 1 H), 2.34 (m, 1 H), 1.98 – 1.85 (m, 2 H), 1.85 – 1.22 (m, 18 H), 0.91 (t, 3 H, J = 7 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.64 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 83.2 (CH), 64.0 (CH), 59.5 (CH), 48.9 (CH_2), 45.7 (CH_2), 34.5 (CH_2), 33.3 (CH_2), 32.4 (CH_2), 30.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 25.6 (CH_2), 22.9 (CH_2), 21.1 (CH_2), 20.7 (CH_2), 14.1 (CH_3).

IR (ATR): 2956 (s), 2929 (sbr), 2857 (m), 2787 (m), 1738 (w), 1702 (w), 1459 (m), 1378 (m).

MS m/z (%): 236 (56) [M^+], 235 (100) [M-H^+], 193 (18) [$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_2^+$], 179 (68), 166 (45), 96 (47), 70 (30).

HRMS: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$ [M^+]: 236.2252, gef.: 236.2255.

$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +35^\circ$ (c = 0.15, CHCl_3).

12. Abkürzungsverzeichnis

ADDP	Azodicarbonsäuredipiperidid
ADMET	Acyclic diene metathesis polymerization
CM	Cross metathesis
DC	Dünnschichtchromatographie
DCCI	Dicyclohexylcarbodiimid
DEAD	Azodicarbonsäurediethylester
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DiBAH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis-(diphenylphosphino)-butan
eq.	Äquivalent
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HR	Hochauflösung
IR	Infrarot
MS	Massenspektrum
MTBE	Methyl- <i>tert.</i> -butylether
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ns	<i>o</i> -Nitrobenzolsulfonyl
PE	Petrolether
RCM	Ring closing metathesis
Red-Al [®]	Natrium-bis-(2-methoxyethoxy)-aluminiumhydrid
ROMP	Ring opening metathesis polymerization
RT	Raumtemperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBS	<i>tert.</i> -Butyldimethylsilyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TBP	Tributylphosphin
Ts	Tosyl
Z	Benzyloxycarbonyl

13. Literaturverzeichnis

- [1] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450.
- [2] S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 371.
- [3] S. Blechert, M. Schuster, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036.
- [4] A. Stephen, K. Hashmi, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 195.
- [5] R. H. Grubbs, S. J. Miller, G. C. Fu, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446-452.
- [6] H. G. Schmalz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1981-1984; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1833-1836.
- [7] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego **1997**.
- [8] A. Fürstner, *Top. Catal.* **1997**, *4*, 285-299.
- [9] A. Fürstner, *Topics in Organometallic Chemistry, Vol. 1*, Springer, Berlin **1997**.
- [10] C. P. C. Bradshaw, E. J. Howmann, L. Turner, *J. Catal.* **1967**, *7*, 269.
- [11] G. S. Lewandos, R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *28*, 789.
- [12] R. H. Grubbs, T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538.
- [13] J. L. Herisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161.
- [14] Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Process* **1967**, *46*, 223.
- [15] E. R. Freitas, C. R. Gum, *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *75*, 73.
- [16] Shell International Chemical Company, *SHOP-Linear Alpha Olefins* **1982**.
- [17] R. F. Ohm, *Chemtech* **1980**, 198.
- [18] A. Dräxler, *Lichtbogen* **1980**, *19*, 4.
- [19] A. Dräxler, A. Konietzny, *Lichtbogen* **1986**, *35*, 24.
- [20] S. T. Nguen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [21] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [22] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [23] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2490-2493.
- [24] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573-2576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 2416-2419.
- [25] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- [26] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767.

- [27] A. Fürstner, M. P. Picquet, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Commun.* **1998**, 1315-1316.
- [28] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [29] C. M. Huwe, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *36*, 1621-1624.
- [30] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- [31] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041-4042.
- [32] D. S. La, J. B. Alexander, D. R. Cefalo, D. D. Graf, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9720-9721.
- [33] O. Fujimure, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2499-2500.
- [34] D. Meng, D.-S. Su, A. Balog, P. Bertinato, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, Y.-H. Zheng, T.C. Chou, L. He, S. B. Horwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2733-2734.
- [35] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170-172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 166-168.
- [36] A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130-9136.
- [37] B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1365-1367; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1308-1310.
- [38] J. Feng, M. Schuster, S. Blechert, *Synlett* **1997**, 129.
- [39] G. M. Barrett, J. C. Beall, V. C. Gibson, M. R. Giles, G. L. P. Walker, *Chem. Commun.* **1996**, 2229.
- [40] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5162.
- [41] O. Brümmer, A. Rückert, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 441.
- [42] G. M. Barrett, S. P. D. Baugh, V. C. Gibson, M. R. Giles, E. L. Marshall, P. A. Procopiou, *Chem. Commun.* **1997**, 155.
- [43] W. E. Crowe, D. R. Goldberg, Z. J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2117-2119.
- [44] Iminmetathese: G. K. Carntrell, T. Y. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8035-8042.
- [45] D. Tao, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1281-1283.
- [46] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, New York, 1997.
- [47] R. R. Schrock, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1447-1454.
- [48] M. L. Randall, J. A. Tallarico, M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9610-9611.
- [49] M. F. Schneider, N. Lucas, J. Velder, S. Blechert *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 257.
- [50] M. F. Schneider, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 479; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 410.
- [51] R. Stragies, S. Blechert, *Synlett* **1998**, 169-170.

- [52] W. Z. Zuercher, M. Hashimoto, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6634.
- [53] A. Rückert, Doktorarbeit **1999**, Synthese von Dumetorin durch doppelte Ringschlußmetathese.
- [54] K. P. C. Vollhard, *Accts. Chem Res.* **1977**, *10*, 1.
- [55] B. M. Trost, A. F. Indolese, T. J. J. Müller, B. Treptow, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 615-632.
- [56] C. S. Yi, J. R. Torres-Lubian, N. Liu, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *Organometallics* **1998**, *17*, 1257-1259.
- [57] N. Kaneta, K. Hikichi, S.-I. Asaka, M. Uemura, M. Mori, *Chem Lett.* **1995**, 1055-1056.
- [58] A. Fürstner, G. Seidel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1758; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 1734.
- [59] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004-8005.
- [60] A. Kinoshita, M. Mori, *Synlett* **1994**, 1020.
- [61] A. Kinoshita, M. Mori, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8356.
- [62] S.-H. Kim, N. B. Bowden, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10801.
- [63] W. Z. Zuercher, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291-4298.
- [64] J.-U. Peters, S. Blechert, *Chem. Commun.*, **1997**, 1983.
- [65] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2628-2630; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2518-2520.
- [66] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004; T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 51.
- [67] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [68] J. W. Park, J. H. Lee, H. N. Cho, S. K. Choi, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1191.
- [69] A. Kinoshita, N. Sakakibara, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12388-12389.
- [70] Der Name „In-En-Metathese“ bezieht sich auf den vermutlichen Mechanismus der Reaktion
- [71] T. W. Green, P. G. M. Wuts, *Protecting Groups in Organic Synthesis* **1991**, John Wiley & Sohn, New York, 2nd Ed.
- [72] P. J. Spendley, P. M. Bird, J. P. Ride, D. P. Leworthy, *Phytochemistry* **1982**, *21*, 2403.
- [73] B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
- [74] D. Seyferth, J. Pornet, R. M. Weinstein, *Organometallics* **1982**, *12*, 1651.
- [75] J. Tsuji, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4361.
- [76] a) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1; b) B. M. Trost, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1615.
- [77] S. C. Schürer, S. Blechert *Chem. Commun.* **1999**, 1203.
- [78] S. C. Schürer, S. Blechert *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1877.

- [79] D. E. Cane, *Chem. Rev.* **1990**, 1089-1103; C. O. Schmidt, H. J. Bouwmeester, J.-W. De Kraker, W. A. König, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1479-1481.
- [80] Isolierung: K. Yoshihara, Y. Ohta, T. Sakai, Y. Hirose, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *27*, 2263-2263.
- [81] Isolierung und biologische Aktivität: C. J. Persoons, P. E. J. Verwiel, E. Talman, F. J. *J. Chem. Ecol.* **1979**, *5*, 219. M. A. Adams, K. Nakanishi, W. C. Still, E. V. Arnold, J. Clardy, C. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2495; C. Kitamura, S. Takahashi, *Appl. Ent. Zool.* **1976**, *11*, 373.
Synthesen: W. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2493; S. L. Schreiber, C. Santini, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4038; T. Takahashi, Y. Kanda, H. Nemoto, K. Kitamura, J. Tsuji, Y. Fukazawa, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3393-3394; H. Hauptmann, G. Mühlbauer, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1315-1318; T. Kitahara, M. Mori, K. Mori, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2689-2699; S. G. Cauwberghs, P. J. De Clercq, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6501-6504; J. E. McMurry, N. O. Siemers, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4505-4508.
- [82] S. L. Schreiber, R. C. Hawley, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5971-5974.
- [83] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [84] T. Mase, J. Ichita, J. P. Marino, M. Koreeda, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2075-2078.
- [85] M. Tori, N. Uchida, A. Suwida, H. Furuta, Y. Asakawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1.* **1995**, 1513-1517.
- [86] T. Kitahara, K. Mori, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3281-3285.
- [87] B. M. Trost, P. L. Ornstein, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1133-1135.
- [88] K. B. Sharpless, M. W. Young, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 947-948; M. Mizuno, M. P. Cava, A. F. Garito, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1485-1486.
- [89] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Chem. Commun.* **1999**, 273-238.
- [90] R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177-3195.
- [91] Die Verbindungen **61b**, **64** und **66** wurden durch Mitsunobu-Reaktion (2.5 eq. Propargylalkohol, 2.5 eq. DEAD, 3 eq. PPh₃, THF) zwischen dem tosylierten Propargylamin und den entsprechenden Propargylalkoholen in ca. 80 % Ausbeute erhalten. Die Verbindung **62c** wurde durch Alkylierung von *N*-Acetylpropargylamin mit Propargylbromid in THF synthetisiert. **61a,d** waren käuflich (Aldrich).
- [92] Y.-S. Gal, S.-K. Choi, *J. Polym. Sci.* **1993**, *A31*, 345.
- [93] L. Skattebol, B. Boulette, S. Solomon, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 548.
- [94] J. C. Craig, C. S.-Y. Lee, W. E. Pereira Jr., *Tetrahedron* **1978**, *34*, 510-504.
- [95] P. D. Bailey, P. A. Millwood, P. D. Smith, *Chem. Commun.* **1998**, 633-640.
- [96] C. R. Johnson, S. J. Bis, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33* (48), 7287-7290.
- [97] Allylische Aminierung: M. Johannsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1689.

- [98] G. Consiglio, R. Waymouth, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 257
- [99] O. Mitsunobu, *Synthesis* **1981**, 1-28.
- [100] T. Tsunoda, Y. Yamamiya, S. Itô, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1639-1642.
- [101] H. Wieland, W. Koschara, E. Dane, J. Renz, W. Linde, *Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 540, 103-156.
- [102] C. Schöpf, T. Kauffmann, P. Berth, W. Bundschuh, G. Dummer, H. Fett, G. Habermehl, W. Wüst, *Liebigs Ann. Chem.* **1957**, 608, 88-127.
- [103] S. Mill, A. Durant, C. Hootelé, *Liebigs Ann. Org. Bioorg. Chem.* **1996**, 12, 2083-2086.
- [104] J. C. Craig, S.-Y. C. Lee, W. E. Pereira, Jr., *Tetrahedron* **1978**, 34, 501-504.
- [105] R. Stragies, S. Blechert, *Tetrahedron* **1999**, 55, 8179-8188.
- [106] K. H. Michel, F. Sandberg, F. Haglid, T. Norin, *Acta Pharm. Suecica* **1967**, 4, 97.
- [107] Spaltung von cyclischen Silylethern zu Diolen: S. Chang, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4757-4760.
- [108] F. Chavez, A. D. Sherry, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2990.
- [109] R. F. Heck *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London **1985**.
- [110] B. M. Trost, D. L. van Vranken, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 395-422.
- [111] S. E. Gibson, *Transition Metals in Organic Synthesis*, Oxford University Press, Oxford **1997**.
- [112] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*, Wiley & Son, New York **1995**.
- [113] C. F. Frost, J. Howarth, J. M. J. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, 3, 1089-1122.
- [114] T. Hayashi in *Catalytic Asymmetric Synthesis, Vol. 1*, Ed.: I. Ojima, VCH, New York, **1993**, 325-365.
- [115] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 35, 1769-1772.
- [116] R. Prétôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 337-339; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 37, 323-325.
- [117] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, C. Bingel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9327-9343.
- [118] B. M. Trost, A. C. Krueger, R. C. Bant, J. Zambrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6521-6521.
- [119] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 444-458.
- [120] J. C. Braekman, D. Dalozé, J. M. Pasteels, P. J. Van Hecke, M. Declercq, V. Stinwell, W. Francke, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42c, 627.
- [121] T. H. Jones, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 32, 4543-4544.
- [122] C. Yue, J. Royer, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1140-1141.
- [123] J. Barluenga, M. Tomás, V. Kouznetsov, E. Rubio, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3699-3700.
- [124] P. Merlin, J. C. Braekman, D. Dalozé, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1691-1694.
- [125] P. Merlin, J. C. Braekman, D. Dalozé, *Tetrahedron* **1991**, 47, 3805-3816.

- [126] C. Devijver, P. Macours, J. C. Braekman, D. Dalozé, J. M. Pasteels, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 10913-10922.
- [127] P. Macours, J. C. Braekman, D. Dalozé, *Tetrahedron*, **1995**, *51*, 1415-1428.
- [128] Biosynthese von T1-T8: B. Renson, P. Merlin, J. C. Braekman, D. Dalozé, Y. Roisin, J. M. Pasteels, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 105-109.
- [129] Massenspektren von T1-T8: P. Merlin, J. C. Braekman, D. Dalozé, R. Flammang, A. Maquestiau *Org. Mass Spectrom.* **1989**, *24*, 837-838.
- [130] C. Yue, I. Gauthier, J. Royer, H.-P. Husson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4949-4954.
- [131] Hydrolyse von Sulfonamiden mit *aq. H₂SO₄*, 45° C: Y. Bekdemir, J. G. Tillett, R. I. Zalewski, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *9*, 1643-1646; *HCl_g, Et₂O*: W. F. Erman, H. C. Kretschmar, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4841-4850; *PPA*: M. Satzake, M. Kimura, S. Morosawa, *Chem. Lett.* **1980**, 1389.
- [132] D. M. Vyas, Y. Chiang, T. W. Doyle, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2039-2040.
- [133] J. F. King, D. R. K. Harding, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3312-3316.
- [134] M. L. Garrity, G. M. Brown, J. E. Elbert, J. E. Sachleben, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *35*, 5531-5534.
- [135] Spaltung von Tosylamiden mit: *Na od. Li/NH₃*: A. G. Schultz, P. J. McCloskey, J. J. Court, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6493; C. H. Heathcock, K. M. Smith, T. A. Blumenkopf, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5022; J. Kovacs, U. R. Ghatak, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 119. *K/18-Krone-6*: T. Ohsawa, T. Takagaki, F. Ikehara, Y. Takahashi, T. Oisi, *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 3178. *Na/ROH*: A. Schiegg, T. A. Kaden, *Helv. Chem. Acta* **1990**, *73*, 716.
- [136] K. M. Ho, C. H. Lam, T.-Y. Luh, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4474-4476.
- [137] Übersichtsartikel zur C-S-Spaltung: T.-Y. Luh, Z.-J. Ni, *Synthesis* **1990**, 89-103.
- [138] E. H. Gold, E. Babad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2208-2210.
- [139] A. Cannon, P. Milne, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 685.
- [140] Decarboxylierung: D.H. R. Barton, D. Crich, W. B. Motherwell, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 3901-3924; thermisch: L. Ma, D. Dolphin, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7791-7794.
- [141] A. Sugasawa, L. Kirisawa, *Pharm. Bull.* **1955**, *3*, 190-193.
- [142] L. E. Overman, A. J. Robichaud, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 300-308.
- [143] T. Fukuyama, C. K. Joe, M. Cheung, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6737.
- [144] N. S. Sirisoms, P. M. Woster, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1489-1492.
- [145] J. Tsuji, *Synthesis* **1984**, 369.
- [146] T. Okazoe, K. Takai, K. Utimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 951-953.
- [147] L. Lombardo, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4293.
- [148] Synthese von 1,1-Diodalkanen: A. Pross, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 989-1003.