

Aufbau komplexer carbocyclischer Strukturen
durch goldkatalysierte Kaskadenreaktionen: Über die
vielfältige Reaktivität hydroxylierter Allenine und Studien
zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol



Dissertation

Zur Erlangung des Grades Dr. rer. nat.
angefertigt im Fachbereich C, Mathematik und Naturwissenschaften,
der Bergischen Universität Wuppertal

von

Michael Wegener

geboren am 19.07.1984 in München

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20150721-111109-0

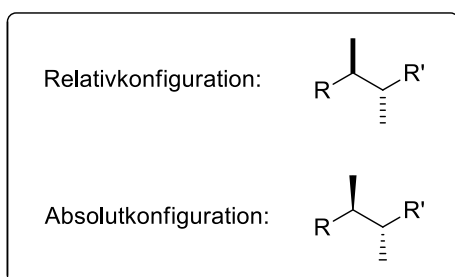
[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20150721-111109-0>]

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2011 bis April 2015 unter der Leitung von Prof. Dr. Stefan F. Kirsch am Lehrstuhl für Organische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

- M. Wegener, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1465.
- M. Wegener, F. Huber, C. Bolli, C. Jenne, S. F. Kirsch, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1328.

Chemische Strukturen werden unter Einbindung der jeweiligen Kapitelnummer, die als nicht fett hervorgehobene Zahl der eigentlichen Strukturnummer vorangestellt ist, gekennzeichnet. Weiterhin wird bei der Darstellung chemischer Strukturen bezüglich ihrer Stereochemie zwischen Relativkonfiguration (Racemate) und Absolutkonfiguration (enantiomerenreine bzw. enantiomerenangereicherte Verbindungen) nach folgender Konvention unterschieden:



Meiner Familie

Danksagung

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Stefan Kirsch gilt mein besonderer Dank für die Gelegenheit, meine Promotion unter seiner Leitung bestreiten und dabei zusammen mit meinen Kollegen die Wuppertaler Ära einläuten zu dürfen. Ich bin dankbar für die interessanten Projekte, die mir anvertraut wurden, und für die Bereitstellung eines Arbeitsumfeldes, das mich diese optimal bearbeiten ließ. Darüber hinaus danke ich Prof. Kirsch für die vielen fruchtbaren Diskussionen, die sich um meine Arbeit und um andere Dinge drehten, für Rat und Weisung in den richtigen Momenten, aber auch für die nötige Freiheit, meine eigenen Ideen zur Entfaltung zu bringen und mich professionell weiterzuentwickeln.

Weiterhin möchte ich Frau Christine Schneidereit herzlich für ihre Bemühungen danken, uns Doktoranden stets auf gesundem Abstand zu bürokratischen Realitäten zu halten, und vor allem den Münchner Kindln damals einen so reibungslosen Einstieg an der BUW zu ermöglichen.

Ich danke Herrn Dr. Markus Roggel und Herrn Dr. Andreas Kotthaus für eine immer angenehme Zusammenarbeit, für viele hilfreiche, fachliche Ratschläge, und vor allem für ihre kompetente Leitung unserer OC-Praktika.

Im Verlaufe meiner Promotionsforschung sah ich mich mit so manchem Problem konfrontiert – die Analytik zur Charakterisierung meiner Verbindungen gehörte allerdings nie dazu, und entsprechend möchte ich Frau Simone Bettinger, Frau Ilka Polanz, Herrn Jürgen Dönecke und Herrn Andreas Siebert für ihre herausragende Arbeit danken. Ohne fachmäßige massenspektrometrische und NMR-spektroskopische Analysen sind die Substanzen in unseren Kolben wertlos, und sich darüber zu keiner Zeit den Kopf zerbrechen zu müssen ist eine kaum beschreibbare Erleichterung.

Mein Dank gebührt auch Herrn Prof. Dr. Carsten Jenne, Dr. Christoph Bolli und Janis Derendorf für die tolle interdisziplinäre Zusammenarbeit und besonders für die Bereitstellung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ und die Durchführung wichtiger Röntgenstrukturanalysen.

Dr. Klaus-Daniel Umland danke ich für seine umfassenden Vorarbeiten zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol, basierend auf welchen ich meine eigenen Studien betreiben durfte.

Meinen Laborkollegen Angela und KD möchte ich für die tolle Arbeitsatmosphäre danken, für diesen Sweetspot irgendwo zwischen Kompetenz und Chaos, der so leistungsfördernd ist. Darüber hinaus danke ich auch meinen weiteren Mitstreitern, aktuellen und vergangenen – Adeline, Andi, Christian, Flo, Hellmuth, Philipp – für ein Umfeld, in dem ich einerseits immer Spaß an meiner Arbeit hatte, aber das mich andererseits auch stets zur Höchstleistung motivierte. Besser kann man es in diesem Job nicht haben.

Angela, Andi, Christian, Flo und Hellmuth schulde ich speziellen Dank für das gründliche Korrekturlesen dieser Arbeit und die dabei aggressiv betriebene Zügelung stilistischer und pathetischer Entgleisungen meinerseits. Verbleibende Rechtschreibfehler gehen selbstverständlich auf ihre Kappe.

Über die Jahre haben mich einige talentierte Studenten im Rahmen erfolgreicher Praktika oder Bachelorarbeiten bei meiner Forschung unterstützt, und ich möchte Svenja Schlempp, My Linh Tong und Michael Dlugosch dafür danken, dass sich durch ihre motivierte Mitarbeit meine Aufgabe als Betreuer stets angenehm gestaltete.

Schließlich danke ich meinen Eltern für alles, meinem Vater, der keine Zweifel kennt, und meiner Mutter, die mich immer voranstellte und säte was ich heute ernten darf. Und natürlich Dian, *istri tercinta*, die den unfassbaren Entschluss fasste, das alles mit mir mitzumachen. Mein Dank dafür hat keine Grenzen.

Inhaltsverzeichnis

I Theoretischer Teil

1.	Über die Manipulation von C-C-Mehrfachbindungen durch π -saure Edelmetalle ...	3
2.	Silberfreie Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren	7
2.1.	Einleitung.....	7
2.1.1.	Die Silberproblematik	7
2.1.2.	Bekannte silberfreie Alternativen	9
2.2.	Aufgabenstellung	13
2.2.1.	<i>clos</i> -Dodecaborate als <i>in situ</i> -Aktivatoren.....	13
2.2.2.	Zielsetzung.....	14
2.3.	Synthese von Testsubstraten	15
2.4.	Untersuchung der Anwendungsbreite von Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁]	17
2.5.	Charakterisierung einer aktivierten, kationischen Gold(I)-Spezies.....	23
2.6.	Zusammenfassung und Ausblick.....	26
3.	Entwicklung neuer Kaskadenreaktionen von Alleninen.....	27
3.1.	Einleitung.....	27
3.1.1.	Die Kaskadenreaktion als Zugang zu molekularer Komplexität	27
3.1.2.	Übergangsmetallvermittelte Reaktionen von Alleninen.....	29
3.2.	Aufgabenstellung	32
3.2.1.	Stand der Forschung.....	32
3.2.2.	Zielsetzung.....	33
3.3.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	35
3.3.1.	Synthese von 5-Silyloxy-1,6-alleninen und 6-Silyloxy-1,7-alleninen.....	35
3.3.2.	Synthese von 4-Hydroxy- und 4-Silyloxy-1,5-alleninen	41
3.4.	Kaskadenreaktion I: Heterocyclisierung/ <i>Claisen</i> -Umlagerung.....	50
3.5.	Kaskadenreaktion II: Carbocyclisierung/Pinakol-Umlagerung	62
3.6.	Kaskadenreaktion III: Heterocyclisierung/Allen-En-Carbocyclisierung.....	69
3.7.	Exkurs: Iod-vermittelte Reaktionen der untersuchten Allenin-Systeme.....	79
3.8.	Zusammenfassung.....	81

4.	Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol.....	83
4.1.	Einleitung.....	83
4.1.1.	Eigenschaften und Biosynthese von Presilphiperfolanol-Sesquiterpenen	83
4.1.2.	Die <i>Stoltz</i> -Totalsynthese von (-)-Presilphiperfolan-1-ol und Strukturrevision	86
4.2.	Aufgabenstellung	90
4.2.1.	Eine Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion als Schlüsselschritt	90
4.2.2.	Retrosynthetische Analyse	92
4.2.3.	Vorarbeiten	93
4.2.4.	Zielsetzung.....	97
4.3.	Aufbau eines Modellsystems.....	98
4.4.	Synthese des Enin-Schlüsselsubstrates.....	99
4.5.	Untersuchungen zur Pinakol-terminierten Kaskadenreaktion.....	101
4.5.1.	Synthese von NHC-ligierten Gold(I)- und Platin(II)-Komplexen	101
4.5.2.	Versuche zur Reaktionsoptimierung	104
4.6.	Einführung des tertiären Alkohols und Deoxygenierung.....	109
4.7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	117
4.7.1.	Aktueller Stand der Synthese.....	117
4.7.2.	Die finalen Stufen und mögliche asymmetrische Gestaltung der Synthese.....	119

II Experimenteller Teil

1.	Allgemeine Arbeitsmethoden	125
1.1.	Lösungsmittel und andere Chemikalien	125
1.2.	Chromatographie.....	126
1.3.	Weitere Analysemethoden	127
2.	Synthesevorschriften.....	129
2.1.	Silberfreie Aktivierung von Gold(I)-Präkatalysatoren.....	129
2.2.	Entwicklung neuer Kaskadenreaktionen von Alleninen	140
2.2.1.	Substratsynthesen	140
2.2.2.	Kaskadenreaktion I: Heterocyclisierung/ <i>Claisen</i> -Umlagerung.....	226
2.2.3.	Kaskadenreaktion II: Carbocyclisierung/Pinakol-Umlagerung	242
2.2.4.	Kaskadenreaktion III: Heterocyclisierung/Allen-En-Carbocyclisierung.....	249
2.2.5.	Iod-vermittelte Reaktionen	261

2.3.	Studien zur Totalsynthese von Presilhiperfolan-1-ol.....	265
2.3.1.	Synthese des Modellsystems.....	265
2.3.2.	Synthese der Gold(I)- und Platin(II)-Komplexe.....	269
2.3.3.	Synthese des Schlüsselintermediates und Schlüsselschritt.....	281
2.3.4.	Einführung des tertiären Alkohols und Deoxygenierung.....	290

III Verzeichnisse

1.	Ligandenverzeichnis	307
2.	Abkürzungsverzeichnis.....	308
3.	Literaturverzeichnis.....	312

I Theoretischer Teil

1. Über die Manipulation von C-C-Mehrfachbindungen durch π -saure Edelmetalle

In den vergangenen Jahrzehnten hat wohl nichts das Repertoire des organischen Synthesechemikers derart bereichert wie die fortwährend wachsende Vielfalt an Übergangsmetallkatalysatoren und die herausragenden Reaktionen, die sie bewirken. Ein deutliches Zeichen dieser Entwicklung lässt sich in der Vergabe des Nobelpreises für Chemie in diesem noch jungen Jahrtausend erkennen: In jenen Jahren, in denen organische Chemiker diese Ehrung erfuhren, geschah dies ausschließlich unter Anerkennung einschlägiger Methodenentwicklungen im Bereich der Übergangsmetallkatalyse. Fast scheint es, als ob mit dem neuen Millennium und den Ehrungen von *Knowles*, *Noyori* und *Sharpless* (asymmetrische Hydrierungs- und Epoxidierungsreaktionen vermittelt durch Rhodium- und Titankatalysatoren, 2001), von *Chauvin*, *Grubbs* und *Schrock* (molybdän- und rutheniumkatalysierte Olefinmetathese, 2005), und zuletzt von *Heck*, *Negishi* und *Suzuki* (palladiumvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen, 2010) ein neues Kapitel aufgeschlagen wurde, welches die Ära der klassischen Naturstoffchemiker, im vorausgehenden Jahrhundert noch im Zentrum solcher Aufmerksamkeit, hinter sich lässt.^[1] Dabei bilden diese zweifelsohne herausragenden Errungenschaften lediglich die Spitze eines Forschungsgebietes, dessen ungebrochener Ertrag an Innovationen einen großen Anteil daran trägt, dass immer komplexere, molekulare Architekturen mit immer größerer Leichtigkeit erschlossen werden können. Folglich sieht sich der Synthesechemiker heute gar nicht mehr so sehr mit der Frage konfrontiert, *ob* eine bestimmte Struktur zugänglich ist – sondern vielmehr, *wie*. In wie wenigen Stufen gelingt eine Synthese? Wie effizient und atomökonomisch kann man sie gestalten?

Eine besondere Stellung unter den vielen in der organischen Chemie als Katalysatoren eingesetzten Übergangsmetallen muss der Edelmetalltriade aus Platin, Gold und Quecksilber zugesprochen werden. Ihre Eigenschaften werden besonders durch relativistische Effekte beeinflusst, wie sie bei schweren Atomen, in denen sich die Geschwindigkeit der Elektronen der Lichtgeschwindigkeit nähert, berücksichtigt werden müssen.^[2] Ein solcher Effekt, der sich besonders drastisch bei Gold bemerkbar macht, ist die Kontraktion der 6s- und 6p-Orbitale (nach relativistischer Berücksichtigung hat die hohe Geschwindigkeit der Elektronen eine entsprechende Erhöhung ihrer Masse und damit eine Kontraktion des bohrschen Radius zur Folge), welche darüber hinaus auch eine verbesserte Abschirmung der 4f- und 5d-Orbitale, und so deren Expansion, mit sich bringt (Abbildung 1-1 (A)). Ein weiterer relativistischer Effekt ist

die Aufspaltung der Energieniveaus der 6p- und 5d-Orbitale durch Spin-Bahn-Kopplung. Makroskopisch macht sich die entsprechend verkleinerte Bandlücke zwischen den 5d- und 6s-Orbitalen bei elementarem Gold in der gelben Farbe des Metalls bemerkbar. Was die Reaktivität in metallorganischen Transformationen anbelangt, so bedeuten diese elektronischen Eigenschaften eine herausragend hohe Lewis-Azidität, da das LUMO auf einem deutlich niedrigeren Energieniveau angesiedelt ist als etwa bei anderen Vertretern der gleichen Elementgruppen. Im Falle von beispielsweise kationischen Gold(I)-Salzen oder -Komplexen bildet das energetische herabgesetzte 6s-Orbital das LUMO, was sie zu äußerst weichen, also gut polarisierbaren, Lewis-Säuren macht. Diese Tatsache führt dazu, dass entsprechende Gold-, Platin- oder Quecksilberkatalysatoren hervorragend geeignet sind, C-C-Mehrfachbindungen, deren π -Systeme man als weiche Nucleophile betrachten kann, selektiv zu aktivieren, auch in Gegenwart von härteren Heteroatom-Nucleophilen.

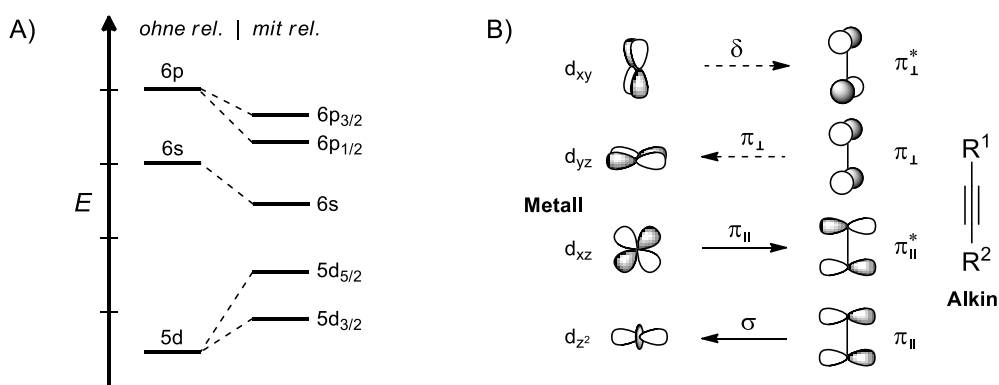
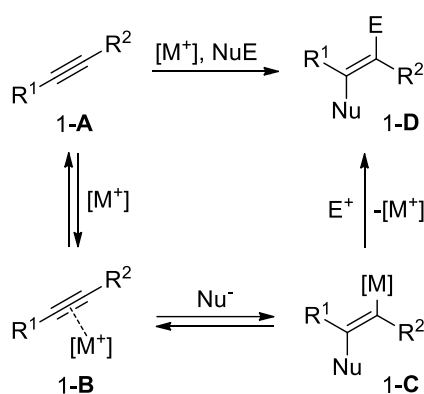


Abbildung 1-1 Relative Orbitalenergien von Gold-, Platin- oder Quecksilberverbindungen ohne und mit Berücksichtigung relativistischer Effekte (A).^[2] Orbitalwechselwirkungen in einem Übergangsmetall-Alkin-Komplex (B).^[3c]

Der Einsatz solcher carbophiler π -Säuren zur Manipulation von C-C-Mehrfachbindungen erfolgt heute mit ungeheurer Breite und Vielfalt,^[3] besonders unter Einsatz von Gold- und Platinkatalysatoren, welche lange unbeachtet geblieben waren aufgrund ihrer schlechten Eigenschaften in Zusammenhang mit redox-chemischen Prozessen. Dabei ist es vor allem die Aktivierung von Alkinen gegenüber intra- oder intermolekularen Angriffen durch Carbo- oder Heteronucleophilen, die mit großem Erfolg Anwendung findet. Abbildung 1-1 (B) zeigt schematisch die Orbitalwechselwirkungen zwischen dem Metall und einem Alkin im Falle einer Koordination, wie sie repräsentativ für d¹⁰-Gold(I)- oder d⁸-Platin(II)-Katalysatoren herangezogen werden kann.^[3c] So sind es vor allem der σ -Donor-Beitrag durch das in der Ebene liegende π -Orbital des Alkins, sowie die entsprechende π -Rückbindung, welche den Hauptanteil der Orbitalinteraktion ausmachen; der π -Donor-Beitrag des orthogonalen Alkin- π -Orbitals fällt

deutlich geringer aus, während die entsprechende δ -symmetrische Rückbindung vernachlässigbar ist. Hierbei anzufügen ist, dass sich die offenbar bevorzugte Reaktivität von Alkinen im Vergleich zu C-C-Doppelbindungen wohl nicht in einer bevorzugten Koordination begründet; vielmehr sind Alkine durch ihr energetisch tieferliegendes LUMO prinzipiell elektrophiler als etwa Alkene, was auch den Katalysator-Alkin-Komplex zu einem bevorzugten Ziel nucleophiler Angriffe macht.^[2b]

Ein typischer, vereinfachter Mechanismus für eine π -aktivierte Transformation eines Alkins ist in Schema 1-1 dargestellt. Dabei bildet zunächst das katalytisch wirkende, Lewis-saure Metall mit dem Alkin 1-A einen π -Komplex (1-B), wodurch Elektronendichte aus dem π -System des Alkins abgezogen und der Angriff des Nucleophils, unter Bildung der Vinyl-Metall-Spezies 1-C, erleichtert wird; diese Addition erfolgt generell *trans*-selektiv. Schließlich kommt es zu einem Austausch des Metalls gegen ein Elektrophil, wobei die katalytische Metall-Spezies regeneriert und das Produkt 1-D freigesetzt wird.



Schema 1-1 Exemplarischer Mechanismus einer metallkatalysierten Addition an ein Alkin.

Obwohl Quecksilber in einigen Belangen ähnlich gute Voraussetzungen für die Vermittlung von π -aktivierten Transformationen mitbringt wie seine edleren Verwandten Gold und Platin (bei deutliche günstigerer kommerziellen Verfügbarkeit), findet es heute nicht annähernd so breite Anwendung.^[2c,3c] Zwar zeigt Quecksilber hervorragende Eigenschaften was Komplexierung und Aktivierung eines π -Systems betrifft, jedoch ist die resultierende C-Hg-Bindung in der Regel kinetisch stabil, sodass ein zusätzlicher Reaktionsschritt zur Freisetzung des organischen Liganden nötig wird, und das in diesem Fall giftige Metallsalz in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden muss. Im Gegensatz dazu zeigen Gold und Platin, in den verwendeten Spezies in der Regel ungiftig, eine ebenso große Affinität zu den π -Elektronen eines entsprechenden Substrats, bilden jedoch gleichzeitig kinetisch labile Kohlenstoff-Metall-Bindungen aus, was für eine hohe katalytische Aktivität sorgt.

Weitere praktische Vorteile von Gold- und Platinkatalysatoren sind die in der Regel einfache Handhabung ihrer Reaktionen, die häufig unempfindlich sind gegenüber Luft oder Feuchtigkeit, was zum Teil dem hohen Vermögen der Katalysatoren geschuldet ist, kationische Intermediate zu stabilisieren. Weiterhin fördert ein Vergleich verschiedener Gold-, Platin- und Quecksilberspezies zutage, dass Gold(I)-Katalysatoren in vielen Reaktionen die beste Reaktivität zeigen. Die begrenzte, lineare Koordinationssphäre von Gold(I)-Komplexen erlaubt kaum Raum für die Anbindung weiterer Liganden aus den Reaktionsbedingungen, was besonders bei anderen Spezies mit freieren Koordinationssphären Möglichkeiten zur Zersetzung eröffnet.^[2c] Darüber hinaus eignen sich Gold(I)-Komplexe besonders für die zusätzliche Aktivierung durch schwachkoordinierende Anionen, was ihre Lewis-Azidität und damit ihre Reaktivität noch verstärkt. Es sind genau diese Eigenschaften, die auch in der vorliegenden Arbeit Gold(I)-Katalysatoren immer wieder zum Werkzeug der Wahl machen (*vide infra*), und die große Breite an Reaktionen, deren Anwendung und Entwicklung im Folgenden beschrieben ist, verdeutlicht das schiere Potenzial dieser Katalysatoren.

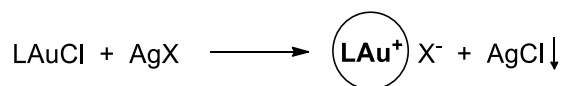
2. Silberfreie Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren

2.1. Einleitung

2.1.1. Die Silberproblematik

Die Generierung von ligierten, kationischen Gold(I)-Katalysatoren durch Halogenid-Abstraktion von entsprechenden Vorläufern hat im Laufe des vergangenen Jahrzehnts im Bereich der homogenen Goldkatalyse zunehmend an Bedeutung gewonnen und sogar dafür gesorgt, dass die Verwendung von Gold(I)chlorid und vor allem Gold(III)chloriden, einst im Mittelpunkt dieses Forschungsgebiets, heutzutage eine regelrechte Kuriosität darstellt.^[4]

Um ligierte, linear koordinierte Gold(I)-Komplexe als Katalysatoren nutzen zu können, muss zunächst eine freie Koordinationsstelle geschaffen werden. Eine etablierte Methode, um so *in situ* eine aktive, kationische Gold(I)-Spezies zu generieren, ist der Umsatz des Gold(I)chlorids mit dem Silber(I)salz eines schwachkoordinierenden Anions (gängige Anionen sind in Schema 2-1 aufgelistet).^[5] Dabei wird durch einfachen Ligandenaustausch das Chlorid-Anion vom Gold abstrahiert und schwerlösliches Silberchlorid gebildet, während das schwachkoordinierende Anion dem Gold(I)-Komplex einen erhöhten kationischen Charakter verleiht und somit die π -Koordination von Substraten ermöglicht.

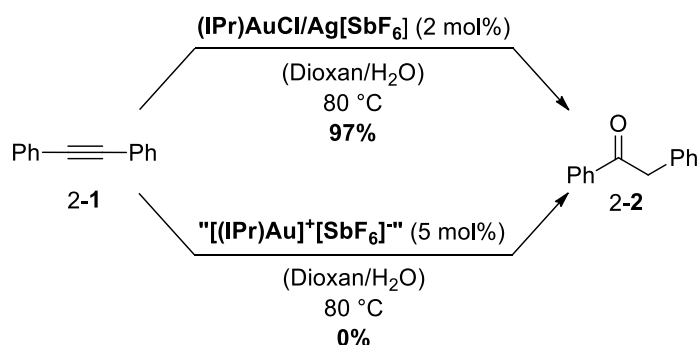


Schema 2-1 Generierung aktiver, kationischer Gold(I)-Katalysatoren durch Silbersalze schwachkoordinierender Anionen X⁻.

Die Verwendung solcher Silbersalze ist allerdings mit Problemen behaftet. Zum einen sind die offensichtlichen Schwierigkeiten in der Handhabung zu berücksichtigen: Die Silberverbindungen sind lichtempfindlich, häufig in vielen organischen Lösungsmitteln nur schwer löslich, und je nach Anion leicht bis sehr stark hygroskopisch.^[5] Darüber hinaus sind die eingesetzten Silbersalze häufig selber reaktiv, was bei deren *in situ*-Verwendung zur Bildung von Nebenprodukten oder gar der Zersetzung von Substrat oder Produkt führen kann. Solche Einflüsse durch Silber auf eine Reaktion werden landläufig vermieden, indem die Aktivierung des Gold(I)-Präkatalysators zunächst in Abwesenheit des Substrats erfolgt, und die Lösung mit dem aktiven Katalysator schließlich, filtriert über ein Filterreagenz wie etwa Celite[®] zum Entfernen der

Silbersalze, zum Substrat gegeben wird. Jüngste Untersuchungen zeigen allerdings, dass diese Praktik noch viel gravierendere Probleme mit sich bringt, welche lange unbeachtet geblieben waren.

So stellten *Shi* und Mitarbeiter fest, dass bei vielen literaturbekannte Reaktionen, die in direkter Anwesenheit sowohl vom Gold-Präkatalysator als auch vom aktivierenden Silbersalz effizient und mit hohen Ausbeuten abliefen, bei Voraktivierung und anschließender Filtration des Katalysators nur noch mäßige Ausbeuten oder gar überhaupt keine Produktbildung zu beobachten war.^[6]

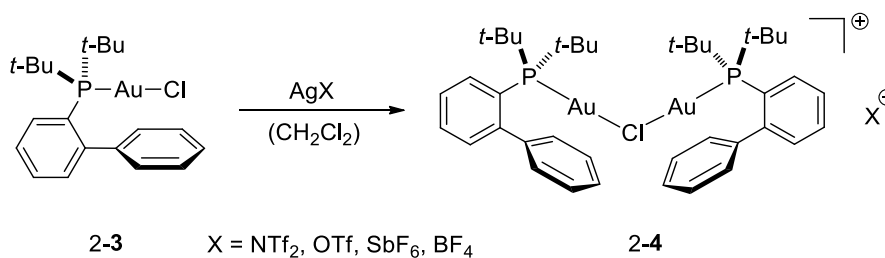


Schema 2-2 Goldkatalysierte Hydratisierung von Alkin 2-1 in Gegenwart von Goldpräkatalysator und Silbersalzaktivator $(\text{IPr})\text{AuCl}/\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ bzw. mit voraktiviertem und filtriertem Katalysator („ $[(\text{IPr})\text{Au}]^+[\text{SbF}_6]^-$ “).^[6]

Ein Beispiel für letzteren Fall ist die Hydratisierung von Alkin 2-1 zu Keton 2-2 (Schema 2-2). *Shi* argumentiert, dass Silbersalze in den betreffenden Reaktionen entweder eine unterstützende Rolle spielen oder, in solchen Fällen in denen sie unerlässlich für die Reaktivität sind, ein bimetallischer Mechanismus vorliegen muss, und grenzt diese Reaktionen von „echter Goldkatalyse“ ab. Ein weiteres Resultat dieser Untersuchungen, das zu dem Zeitpunkt unerklärt blieb, förderten NMR-spektroskopische Experimente zutage, denen zufolge Lösungen aus Goldpräkatalysator und Silbersalz, die über Celite[®] filtriert wurden, offenbar eine andere Spezies enthalten als nicht filtrierte Mischungen.

Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen, sowie für viele der von *Shi* beobachteten Reaktivitätsunterschiede, folgte wenig später durch einen Bericht von *Echavarren et al.*, der den von *Shi* beschriebenen „Silbereffekt“ zumindest teilweise relativierte. *Echavarren* konnte anhand des $(\text{JohnPhos})\text{AuCl}$ -Präkatalysators 2-3 zeigen, dass sich in Gegenwart von Silbersalzen schwachkoordinierender Anionen, und in Abwesenheit eines Substrates bzw. eines koordinierenden Lösungsmittels, zweikernige, Chlorid-verbrückte Komplexe 2-4 bilden (Schema 2-3).^[7] Weitere Untersuchungen offenbarten, dass, abhängig vom Substrat, die Reaktivität dieser verbrückten Komplexe im Vergleich zur direkten Aktivierung des Goldpräkatalysators in

Gegenwart des Substrats deutlich schlechter oder praktisch nicht vorhanden sein kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich zum einen bei Aktivierung in Anwesenheit des Substrates die verbrückten Komplexe gar nicht erst ausbilden können, da es sofort zur Koordination des Substrats an die kationische Goldspezies kommen kann; zum anderen muss das Substrat, wenn es bereits zur Bildung der verbrückten Komplexe gekommen ist, in der Lage sein, die Chlorid-Brücke wieder aufzubrechen, damit es überhaupt zur Reaktion kommen kann.



Schema 2-3 Bildung von zweikernigen, Chlorid-verbrückten Goldkomplexen.^[7]

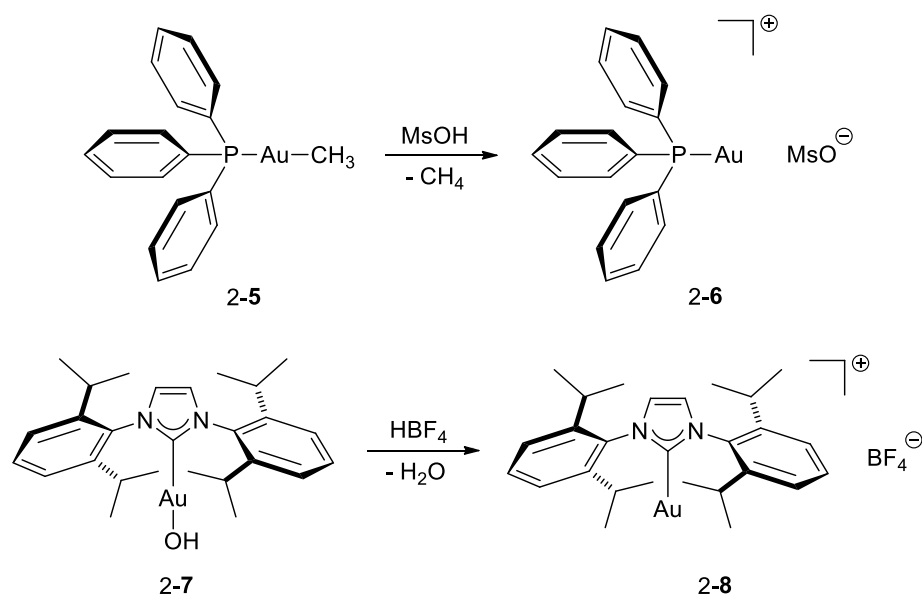
Diese Erkenntnis liefert eine gute Erklärung für die von *Shi* gemachten Beobachtungen, dass viele Reaktionen unterschiedliche Ergebnisse liefern, je nachdem, ob der Goldpräkatalysator in Gegenwart, oder zunächst in Abwesenheit des Substrats, mithilfe eines Silbersalzes aktiviert wurde. Ein wichtiger Schluss, den man aus diesen jüngsten Ergebnissen ziehen muss, ist die große Gefahr, dass es bei der Aktivierung von Goldpräkatalysatoren mit Silbersalzen zu verfälschten Ergebnissen kommen kann, sei es durch Zersetzungs- und/oder Nebenreaktionen bei Anwesenheit von Silber, oder durch die Bildung einer zu schwach reaktiven Spezies bei Voraktivierung und Filtration der Silbersalze. Dieser Schluss wiegt besonders schwer wenn man in Betracht zieht, dass sich die Voraktivierung des Goldkatalysators in Abwesenheit des Substrates heute weitestgehend etabliert hat, um Einflüsse des Silbers auf die Reaktion zu umgehen.

Es ist daher kaum verwunderlich, dass vermehrt Anstrengungen unternommen werden, Goldkatalyse silberfrei und unter Verwendung inerte Reagenzien zu gestalten, sodass die Möglichkeit der *in situ*-Generierung von Gold(I)-Katalysatoren in Gegenwart eines Substrates nicht länger in Frage gestellt werden muss.

2.1.2. Bekannte silberfreie Alternativen

Eine Reihe von Möglichkeiten für den silberfreien Einsatz von homogenen Gold(I)-Katalysatoren sind bereits beschrieben und finden in unterschiedlicher Breite Anwendung. Zwei grundlegenden Konzepte sind dabei zum einen die Nutzung alternative Wege, aktive Katalysato-

ren *in situ* aus geeigneten Präkatalysatoren zu generieren, und zum anderen die Verwendung von stabilen, isolierten und bereits aktiven Komplexen, die keiner weiteren Aktivierung mehr bedürfen.



Schema 2-4 Brønsted-saure Aktivierung der Gold(I)-Präkatalysatoren $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}$ (2-5) und $(\text{IPr})\text{Au}(\text{OH})$ (2-7).^[8a,10a]

Zu ersterem zählt eine Methode, die von *Teles et al.* in der Addition von Alkoholen an Alkinen angewandt wurde, eine wegweisende Arbeit im Bereich der π -Aktivierung durch homogene Goldkatalysatoren.^[8a] Wie in Schema 2-4 gezeigt, kam hier zur Generierung der aktiven, kationischen Goldspezies eine Kombination aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}$ (2-5) und Methansulfonsäure zum Einsatz (Voraussetzung für die verwendete Brønsted-Säure sind schwachkoordinierende Eigenschaften der korrespondierenden Base). In diesem Fall bewirkt die Säure die Protonierung des Goldpräkatalysators am Methyl-Liganden, wodurch Methan sowie die aktive Goldspezies 2-6 freigesetzt werden. Auch wenn einige erfolgreiche Anwendungsbeispiele für diese Methode existieren,^[8b-f] der Einsatz von starken Säuren stellt doch einen deutlich limitierenden Faktor dar was die Toleranz funktionaler Gruppen anbelangt, und auch die katalytische Reaktivität von Brønsted-Säuren sollte nicht außer Acht gelassen werden.^[9]

Einem ganz ähnlichen Prinzip folgt die Aktivierung des von *Nolan* eingeführten (IPr) -Gold(I)-hydroxid-Präkatalysators 2-7 (Schema 2-4);^[10a] auch hier erfolgt der Einsatz einer Brønsted-Säure, um in diesem Fall Wasser und den aktiven Katalysator 2-8 *in situ* freizusetzen. Dieser wurde in einer ganzen Reihe von Reaktionen erfolgreich eingesetzt, wobei sich die Methode besonders durch niedrige Katalysatorbeladungen auszeichnet.^[10a-c] Auch hier sind die Einschränkungen durch die Verwendung starker Säuren natürlich mit in Betracht zu ziehen (*vide*

supra); allerdings konnte dieses Konzept dahingehend weiterentwickelt werden, dass analoge, zweikernige, über den Hydroxid-Liganden verbrückte Komplexe vom Typ $[\{\text{Au}(\text{NHC})\}_2(\mu\text{-OH})][\text{BF}_4]$, welche in Lösung mit der katalytisch aktiven Spezies im Gleichgewicht stehen, isoliert und direkt eingesetzt werden, sodass die Zugabe von Silber- oder Säurereagenzien nicht mehr erforderlich ist.^[10d,e]

Eine weitere Klasse an isolierbaren, stabilen Gold(I)-Katalysatoren, die aufgereinigt und so frei von Silber erhalten werden können, stellen Bis(trifluormethan)-sulfonimid-Komplexe dar, die von *Gagosz et al.* das erste Mal in homogener Katalyse eingesetzt wurden.^[11a] Ihre leichte Zugänglichkeit und hohe Reaktivität in vielen Reaktion sorgten dafür, dass sie schnell breite Anwendung fanden.^[11b-h] Einige Komplexe, wie etwa (JohnPhos)Au[NTf₂] **2-9** (Abbildung 2-1), sind mittlerweile kommerziell erhältlich. Dies gilt auch, unter anderen, für den analogen, kationischen Acetonitril-Komplex **2-10**. Derartige stabile, isolierbare Nitril-Komplexe mit verschiedenen schwachkoordinierenden Anionen werden vor allem durch *Echavarren* in großer Breite eingesetzt.^[12]

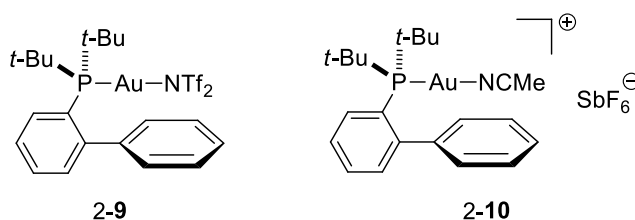
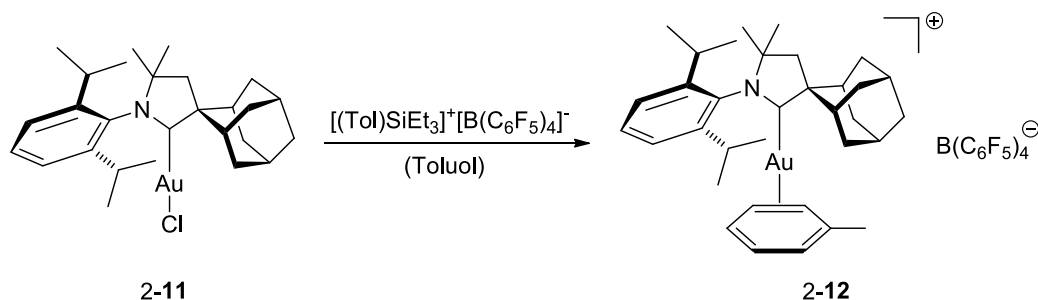


Abbildung 2-1 JohnPhos-ligierte Beispiele für stabile, katalytisch aktive Bis(trifluormethan)sulfonimid- (**2-9**) und Acetonitril-(**2-10**)-Gold(I)-Komplexe.

Weitere Systeme, über die es nur vereinzelte Berichte gibt, sind etwa Gold(I)sulfonate oder Gold(I)acetate, die durch silberfreie Lewis-Säuren aktiviert werden können.^[13] Alternative, silberfreie Methoden, um die weitverbreiteten und kommerziell gut verfügbaren Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren *in situ* zu aktivieren, sind nur wenige bekannt. *Gandon* und Mitarbeiter veröffentlichten kürzlich Untersuchungen, in denen $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ und andere Lewis-Säuren als Additive mit Gold(I)chlorid-Komplexen kombiniert wurden, die daraufhin in einigen Testreaktionen mit sehr geringer Katalysatorbeladung und guten Reaktivitäten eingesetzt werden konnten;^[14] trotz dieser vielversprechenden Ergebnisse stellt die Verwendung von Lewis-sauren Additiven, die selber katalytisch aktiv sind, allerdings auch hier eine Einschränkung dar.

Obwohl sterisch anspruchsvolle Borate als schwachkoordinierende Anionen zur Stabilisierung von hochelektrophilen Kationen in den letzten zwei Jahrzehnten große Bedeutung erlangt haben,^[15] wird die Forschung im Bereich der homogenen Goldkatalyse nur sehr langsam auf sie

aufmerksam. Eine Vorreiterstellung diesbezüglich muss der Arbeitsgruppe von *Bertrand* zugesprochen werden, in deren Arbeiten $B(C_6F_5)_4^-$ als Anion für ihre cyclischen Alkylaminocarben-(CAAC)-Komplexe zum Einsatz kommt. Schema 2-5 zeigt die Synthese eines isolierbaren, katalytisch aktiven η^2 -Toluol-Komplexes 2-12 ausgehend vom entsprechenden Goldchlorid 2-11 unter Verwendung eines Silyliumborats.^[16a]



Schema 2-5 Silberfreie Synthese von CAAC-Gold(I)-Komplex 2-12.^[16a]

Signifikant an diesem System ist, dass die katalytisch aktive Spezies auch *in situ* aus dem Goldchlorid-Präkatalysator und $K[B(C_6F_5)_4]$ generiert werden kann.^[16] Darüber hinaus erschienen in jüngster Vergangenheit einige Präzedenzen für die Verwendung von $Na[BAr^F_4]$ und $K[BAr^F_4]$ ($BAr^F_4^-$ = Tetrakis[(3,5-trifluormethyl)phenyl]borat) als *in situ*-Aktivatoren.^[17] Die Tatsache, dass diese Borat-Anionen in Gestalt ihrer Alkalimetallsalze effektiv zur Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren eingesetzt werden können, macht sie zum bisher vielversprechendsten Kandidaten, um für diesen Zweck die etablierten Silbersalze auf lange Sicht zu ersetzen.

2.2. Aufgabenstellung

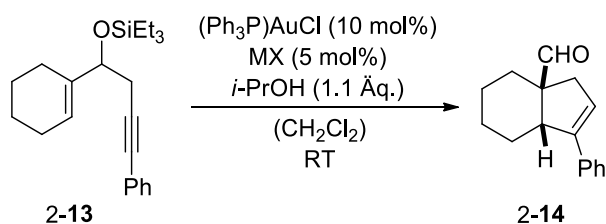
2.2.1. *closo*-Dodecaborate als *in situ*-Aktivatoren

Die voranstehenden Problematiken, welche die Verwendung von Silbersalzen zur Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren mit sich bringt, regte auch in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Stefan F. Kirsch* Bemühungen an, nach alternativen Reagenzien zu forschen. In einer Zusammenarbeit mit der anorganischen Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Casten Jenne* fiel der Fokus dieser Bemühungen schnell auf *closo*-Dodecaborate, die von *Jenne et al.* auf ihr Potenzial hin untersucht werden, als schwachkoordinierende Anionen für die Stabilisierung reaktiver Kationen zu dienen.^[18]

Vorarbeiten zur Anwendbarkeit solcher Dodecaborate in homogener Goldkatalyse wurden durch *Florian Huber* im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt; als Testsystem wurde dafür die Aktivierung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in der Kaskadenreaktion von 3-Silyloxy-1,5-enin **2-13** zu Aldehyd **2-14** herangezogen (Tabelle 2-1). Ursprünglich kam zur Aktivierung des Katalysators $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum Einsatz (Eintrag 2), wobei dies in Abwesenheit des Substrats und mit Filtration über Celite[®] geschehen musste, da ansonsten die Silbersalze Zersetzung des Substrates bewirkten.^[19] Zunächst wurde $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ – zusammen mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ direkt zum Substrat gegeben – als alternativer Aktivator in dieser Reaktion getestet, was eine ausgezeichnete Ausbeute von 90% lieferte und damit dem Ergebnis mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ kaum nachstand (abgesehen von einem verlangsamten Umsatz). Dieses Resultat schürte Überlegungen, den Fokus weiterer Untersuchungen auf $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ zu legen, wobei ein signifikanter Vorteil sicherlich die kommerzielle Verfügbarkeit gewesen wäre. Allerdings offenbarte die Anwendung des Reagenzes in weiteren Reaktionen deutliche Einschränkungen was eine breite und allgemeine Anwendbarkeit betrifft (*vide infra*). Entsprechend wurden die Untersuchungen an Testsubstrat **2-13** fortgesetzt und auf Dodecaborate ausgedehnt, die in Form von verschiedenen Alkalimetallsalzen Einsatz fanden. Grundsätzlich wurden auch hier $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und Borat direkt zur Substratlösung gegeben. Dabei konnte bei allen eingesetzten Anionen Reaktivität beobachtet werden, mit Ausnahme des perfluorierten Dodecaborats (Eintrag 5). Von den Anionen des Typs $[\text{B}_{12}\text{X}_{12}]^{2-}$ erwies sich das Natriumsalz des perchlorierten Borats mit einer isolierten Ausbeute von 66% am effektivsten (Eintrag 6); andere Salze des selben Anions erbrachten keine Verbesserung (Einträge 9-11). Ein Durchbruch gelang mit dem einfach geladenen Anion $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$, dessen Natriumsalz eine Ausbeute von 92% nach nur einer Stunde Reaktionszeit ergab (Eintrag 12). Dieses schwachkoordinierende Anion

wurde erst jüngst von *Jenne et al.* entwickelt, und ist ausgehend von NaBH_4 über vier Stufen (zuzüglich intermediärer Metatheseschritte) im Multigrammaßstab zugänglich.^[20]

Tabelle 2-1 Dodecaboratsalze als Aktivatoren für $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ in der Kaskadenreaktion von Enin 2-13.



Eintrag	MX	Zeit [h]	Ausbeuten ^a	
			2-14	2-13
1 ^b	-	24	0%	>95%
2 ^c	$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$	<1	93%	0%
3	$\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$	24	90%	0%
4	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$	24	11%	71%
5	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]$	24	0%	100%
6	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	3	66%	0%
7	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{Br}_{12}]$	24	50%	31%
8	$\text{Na}_2[\text{B}_{12}\text{I}_{12}]$	24	28%	39%
9	$\text{Li}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	48	43%	37%
10	$\text{K}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	48	37%	48%
11	$\text{Cs}_2[\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}]$	24	0%	100%
12 ^d	$\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$	1	92%	0%

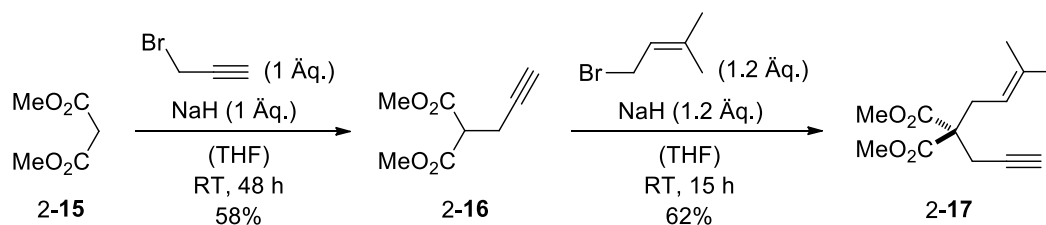
Für Einträge 1 und 2 siehe [19]. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. Falls nicht anders angegeben, wurden $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und MX direkt zum Substrat gegeben. ^b 5 mol% $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ wurden eingesetzt. ^c $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ wurde mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ voraktiviert und filtriert. ^d 5 mol% $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und 5 mol% $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurden eingesetzt.

2.2.2. Zielsetzung

Basierend auf den voranstehenden ersten Ergebnissen sollte im Rahmen dieser Arbeit die generelle Anwendbarkeit von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ als *in situ*-Aktivator für Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren anhand einer Auswahl von literaturbekannten Reaktionen geprüft werden. Dabei sollte für maximale Aussagekraft ein möglichst breites Spektrum an Bedingungen und vor allem an Goldkomplexen mit verschiedenen gearteten Liganden abgedeckt werden. Ferner war es beabsichtigt, dabei einen Vergleich zu $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ zu ziehen, welches anfänglich ebenfalls durch vielversprechende Ergebnisse überzeugte.

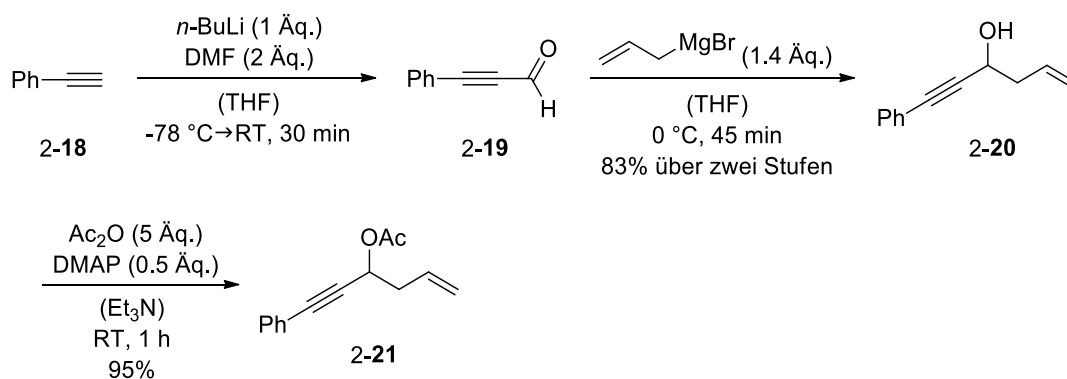
2.3. Synthese von Testsubstraten

Während einige Verbindungen, die in Testreaktionen zur näheren Untersuchung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ eingesetzt werden konnten, kommerziell verfügbar waren, galt es darüber hinaus, verschiedene komplexere Substrate nach literaturbekannten Verfahren herzustellen. Eine Klasse von Substraten, die in der homogenen Gold- und Platinkatalyse von großer Bedeutung ist und wie kaum eine andere auf ihre Reaktivitäten hin untersucht wurde, stellen die Enine dar.^[3b,21] Daher wurden neben 3-Silyloxy-1,5-enin 2-13 (*vide supra*) weitere Vertreter dieser Klasse dargestellt. Zum einen war 1,6-Enin 2-17 ausgehend von Malonsäuredimethylester (2-15) leicht zugänglich; so lieferte Propargylierung zunächst Intermediat 2-16, welches durch neuerliche Alkylierung mit Prenylbromid in Enin 2-17 überführt werden konnte (Schema 2-6).^[22]



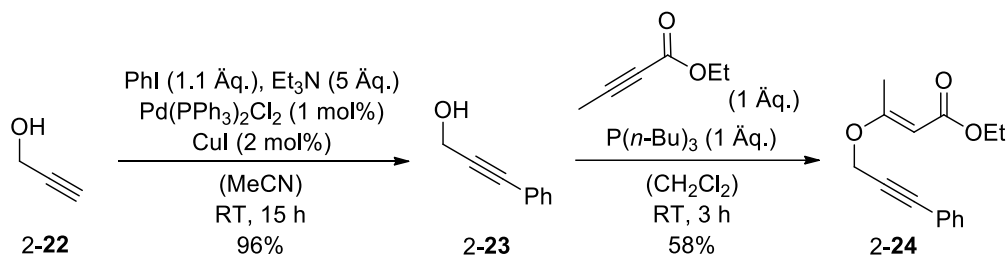
Schema 2-6 Synthese von 1,6-Enin 2-17.

Weiterhin wurden das 1,5-Enine 2-20 synthetisiert, wobei durch Formylierung von Phenylacetylen (2-18) mittels *n*-BuLi und DMF (und anschließender Hydrolyse) zunächst Aldehyd 2-19 erhalten wurde, woraufhin Addition von Allylmagnesiumbromid das fertige Enin 2-20 lieferte (Schema 2-7).^[23] Nach Acetylierung des Alkohols konnte darüber hinaus Enin 2-21 erhalten werden, für welches ebenfalls Reaktivität in Gegenwart von Gold(I)- und Platinkatalysatoren berichtet wurde.



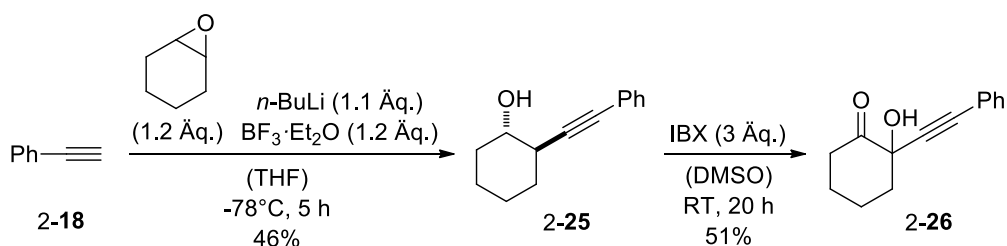
Schema 2-7 Synthese der 1,5-Enine 2-20 und 2-21.

Als Substrate, die in Heterocyclisierungsreaktionen Einsatz fanden, wurde zum einen Propargylvinylether 2-24 hergestellt; dieser war ebenfalls schnell zugänglich durch Kreuzkupplung von Propargylalkohol (2-22) mit Iodbenzol zu Alkohol 2-23, der daraufhin an 2-Butinsäureethylester addiert wurde (Schema 2-8).^[24]



Schema 2-8 Synthese von Propargylvinylether 2-24.

Zum anderen erm\u00f6glichte Cyclohexanol 2-25, welches durch Epoxid\u00f6ffnung von Cyclohexenoxid durch lithiiertes Phenylacetylen (2-18) gewonnen wurde, den Zugang zu α -Hydroxycyclohexanon 2-26 \u00fcber Eintopf-Oxidation mittels IBX, wobei zun\u00e4chst die Alkoholfunktion zum Keton oxidiert und dieses anschlie\u00dfend α -hydroxyliert wurde (Schema 2-9).^[25]

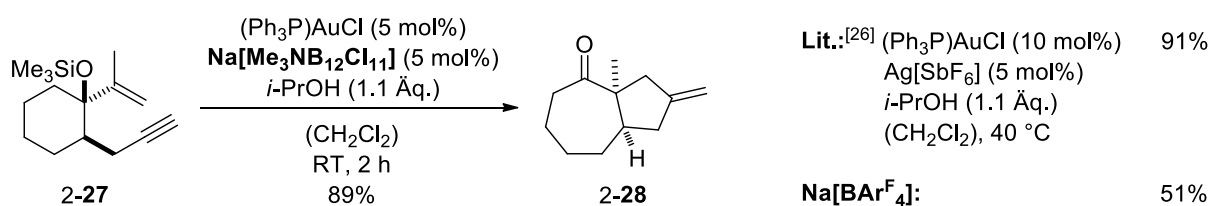


Schema 2-9 Synthese von α -Hydroxycyclohexanon 2-26.

2.4. Untersuchung der Anwendungsbreite von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁]

Im Folgenden sind die unterschiedlichen Testreaktionen beschrieben, in denen Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Kombination mit verschiedenen Gold(I)-Präkatalysatoren eingesetzt wurde. Dabei wurden in der Regel die in der Originalliteratur beschriebenen Bedingungen übernommen und nur der verwendete Katalysator durch eine Kombination des entsprechenden Goldchlorid-Komplexes und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] ersetzt, wobei die Aktivierung grundsätzlich in Gegenwart des Substrates erfolgte und ohne jeglichen Versuch, den Katalysator intermediär aufzureinigen. In einzelnen Fällen, in denen doch Anpassungen der ursprünglichen Reaktionsbedingungen vorgenommen wurden, ist dies an entsprechender Stelle angegeben. Es ist festzuhalten, dass die hier beschriebene Untersuchung zur Anwendungsbreite in Zusammenarbeit mit *Florian Huber* durchgeführt wurden; um einen möglichst umfassenden Überblick über den Verlauf dieser Untersuchung zu gewährleisten, werden die Ergebnisse dieser Zusammenarbeit an dieser Stelle in ihrer Gesamtheit wiedergegeben. Darüber hinaus kann den Reaktionsgleichungen, sofern verfügbar, zum Vergleich das Ergebnis mit Na[BAr^F₄] bei analogen Reaktionsbedingungen, sowie die ursprüngliche Literatursausbeute entnommen werden.

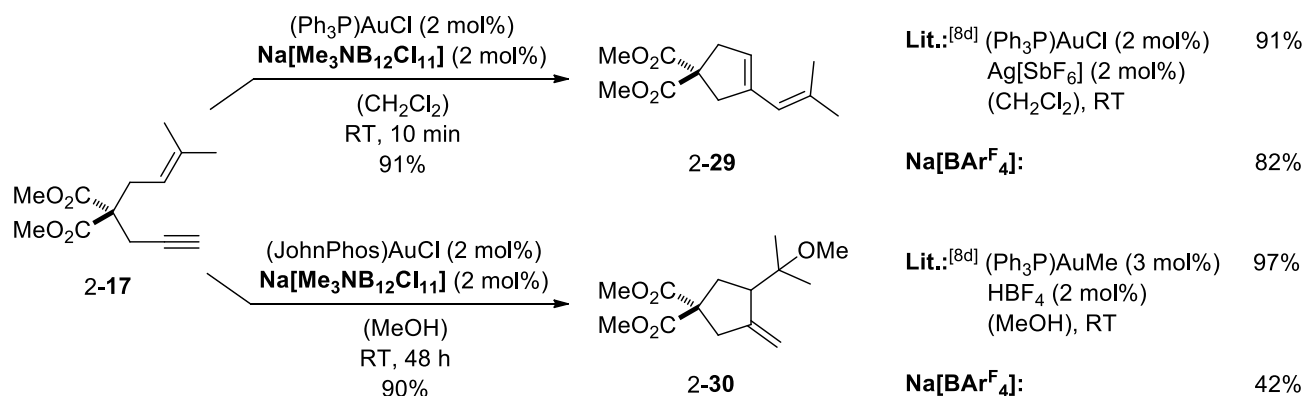
So zeigt Schema 2-10, dass sich in der von *Kirsch* und *Rhee* entwickelten Kaskadenreaktion von 3-Silyloxy-1,6-enin **2-27** zu Hydroazulen **2-28** die Aktivierung von (Ph₃P)AuCl mittels Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] als äußerst effektiv erwies und dem ursprünglich (über Voraktivierung und Filtration) eingesetzten Ag[SbF₆] ebenbürtig (89% gegenüber 91%);^[26] im Gegensatz dazu konnte bei Verwendung von Na[BAr^F₄] ein Einbruch der Ausbeute um knapp 40% beobachtet werden (*Florian Huber*).



Schema 2-10 Anwendung von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in der Kaskadenreaktion von 3-Silyloxy-1,6-Enin **2-27** zu Hydroazulen **2-28** (*Florian Huber*).

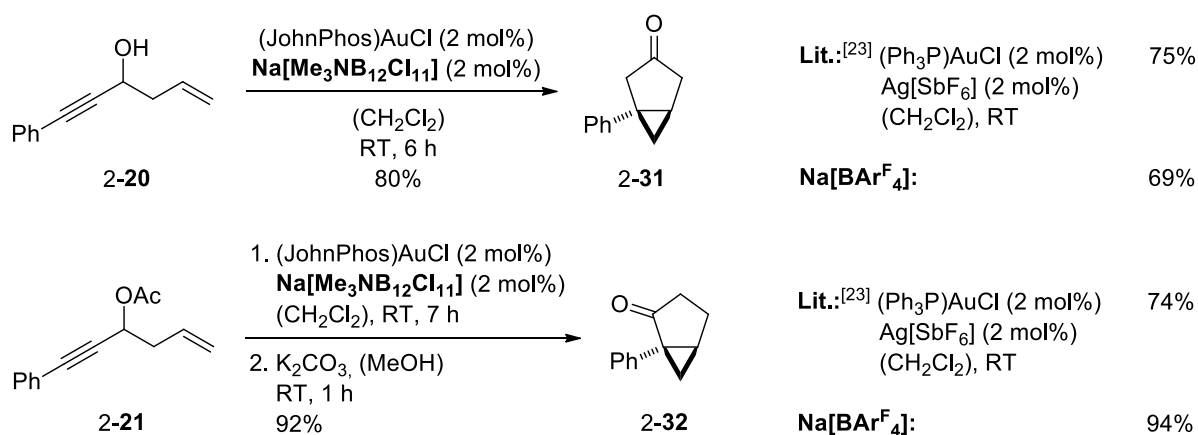
Eine hervorragende Reaktivität zeigte die Kombination (Ph₃P)AuCl/Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] ebenso in der Cycloisomerisierung von Enin **2-17** zu Dien **2-29** (Schema 2-11), in der nach praktisch sofortigem Umsatz die Literatursausbeute von 91% eingestellt werden konnte.^[8d] Im Gegensatz dazu war mit derselben Kombination in Methanol kaum Umsatz von Enin **2-17** in der Methoxycyclisierung zu Cyclopentan **2-30** zu beobachten, was nahelegt, dass es zur Inaktivierung der

katalytisch aktiven Spezies durch das Lösungsmittel kommt (in der ursprünglichen Arbeit von *Echavarren et al.* fand ein System aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuMe}$ und HBF_4 Verwendung).^[8d] Dies konnte umgangen werden, indem $(\text{JohnPhos})\text{AuCl}$ als Präkatalysator eingesetzt wurde, was schließlich das Produkt **2-30** der Methoxy-Cyclisierung in ausgezeichneten 90% Ausbeute lieferte. Im Vergleich dazu gelang mit $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ die Cycloisomerisierung zu Dien **2-29** ebenfalls in ordentlichen 82%, jedoch verlief die Reaktion zu Cyclopentan **2-30** mit $(\text{JohnPhos})\text{AuCl}$ in Methanol erneut nur mit drastisch reduzierter Ausbeute (42%).



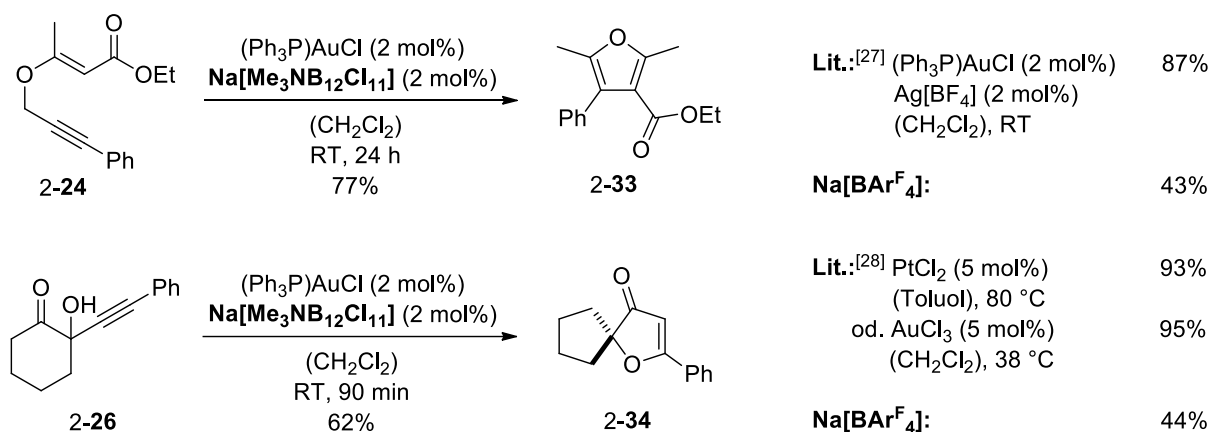
Schema 2-11 Anwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in goldkatalysierten Cyclisierungen von 1,6-Enin **2-17**.

Die Aktivierung von $(\text{JohnPhos})\text{AuCl}$ durch $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ erwies sich auch in den Reaktionen der Enine **2-20** und **2-21** zu den isomeren Ketonen **2-31** und **2-32** als sehr effektiv (Schema 2-12). Während die Ausbeute für die Cycloisomerisierung von 4-Hydroxy-1,5-enin **2-20** nur unwesentlich über der Literatursausbeute lag,^[23] konnte in der Cyclisierung des Acetats **2-21** mit 92% Ausbeute über zwei Stufen eine deutliche Verbesserung erreicht werden.



Schema 2-12 Einsatz von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in den Carbocyclisierungsreaktionen von hydroxylierten 1,5-Eninen **2-20** und **2-21**.

Es muss jedoch angefügt werden, dass in der ursprünglichen Arbeit von *Fürstner et al.* für beide Reaktionen eine Kombination aus (Ph₃P)AuCl und Ag[SbF₆] zum Einsatz kam;^[23] eine analoge Verwendung von (Ph₃P)AuCl mit Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] ergab Ausbeuten im Bereich der Literatur. Die Aktivierung von (JohnPhos)AuCl mit Na[BAR^F₄] führte zu einer leicht schwächeren Ausbeute für Keton 2-31 (69%) im Vergleich zu Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁]; Isomer 2-32 hingegen konnte so in ebenfalls herausragenden 94% erhalten werden.

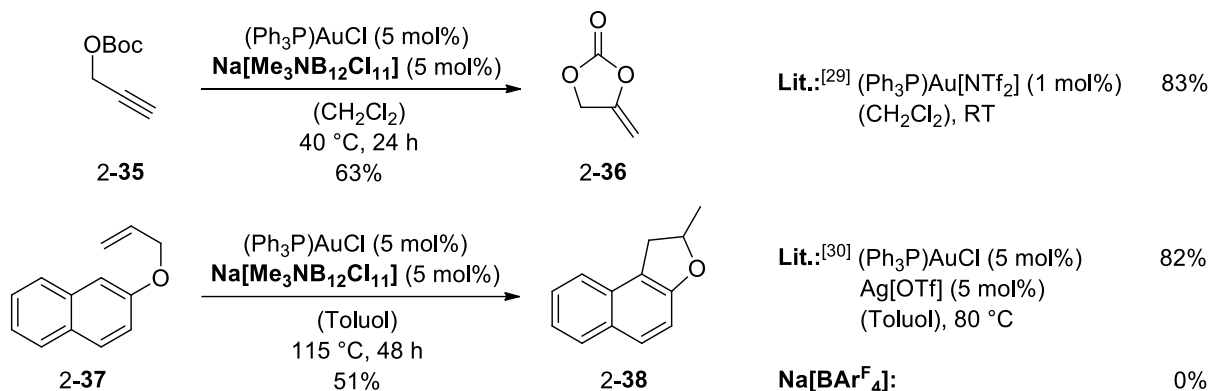


Schema 2-13 Einsatz von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Gold(I)-katalysierten Reaktionen zu O-Heterocyclen.

Schema 2-13 zeigt Gold(I)-katalysierte Transformationen verschiedener Substrate zu O-heterocyclischen Produkten, die in der Gegenwart von (Ph₃P)AuCl und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] durchgeführt wurden. Besonders hervorzuheben ist dabei die Kaskadenreaktion von Propargyl-vinylether 2-24 zu Furan 2-33.^[27] Die hierbei beobachtete Reaktivität, unterstrichen durch eine sehr gute Ausbeute von 77%, ist zunächst erstaunlich, da bei der Entwicklung dieser Reaktion durch *Kirsch et al.* das gewünschte Furan in Abwesenheit eines Silber(I)salzes nie erhalten werden konnte (Reproduktion dieser Reaktion mit (Ph₃P)AuCl und Ag[BF₄] im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestätigte, dass im Falle von Voraktivierung und Filtration des Katalysators das Produkt nicht gebildet wird). Betrachtet man die Diskrepanz dieser Ergebnisse jedoch im Licht der zuvor diskutierten Silberproblematik (*vide supra*) und nimmt an, dass sich bei Voraktivierung und Filtration des Katalysators eine nur noch wenig reaktive Spezies bildet, so sind die gemachten Beobachtungen durchaus nachvollziehbar, und die Rolle des Silbers in dieser Reaktion ist als redundant offenbart. Unterstützt wird dies durch die Tatsache, dass auch der Einsatz von Na[BAR^F₄] hier Produktbildung mit sich bringt, allerdings mit deutlich schlechterer Ausbeute als Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Letzteres trifft ebenso auf die Bildung von Furanon 2-34 aus α -Hydroxyketon 2-26 zu (Schema 2-13). Die hierbei mit Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] erreichten 62% stellen die höchste Ausbeute

dar, die bei dieser Reaktion mit $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ als Prækatalysatoren erreicht werden konnte (durch Reproduktionen im Rahmen dieser Arbeit bestätigt); die laut dem ursprünglichen Bericht von *Kirsch et al.* erreichten Ausbeuten von über 90% wurden durch Einsatz von AuCl_3 oder PtCl_2 bei erhöhten Temperaturen erhalten.^[28]

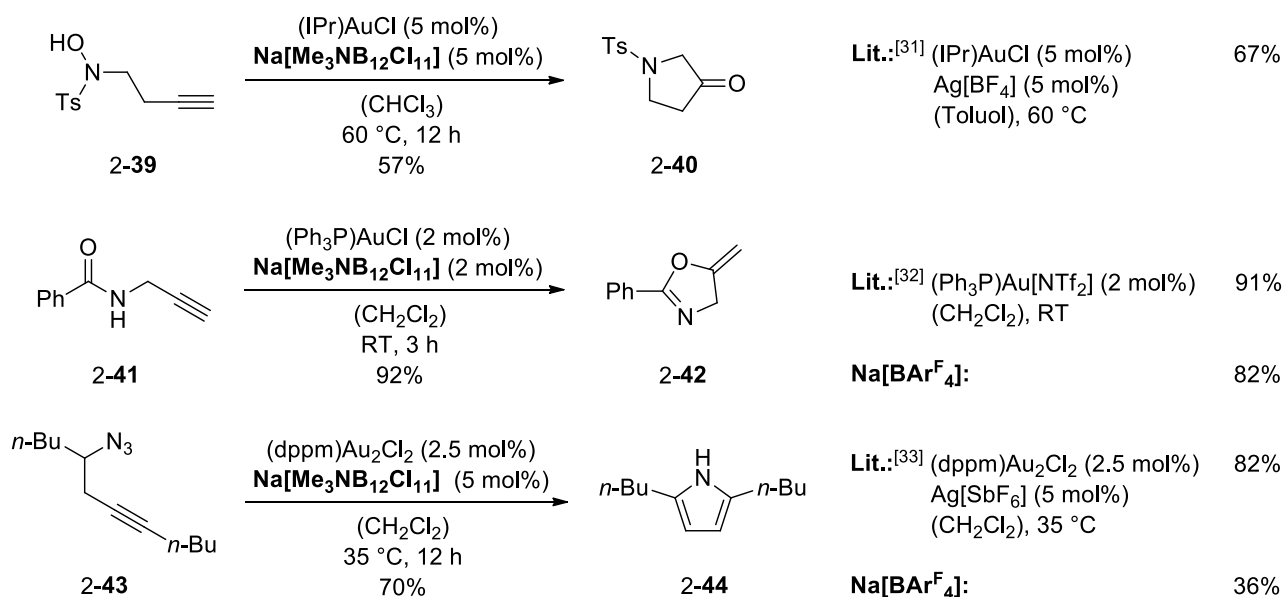


Schema 2-14 Weitere Gold(I)-katalysierte Reaktionen zu O-Heterocyclen unter Einsatz von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (*Florian Huber*).

Weitere Beispiele für goldkatalysierte Synthesen von O-Heterocyclen können Schema 2-14 entnommen werden (*Florian Huber*). Eine ebenfalls ordentliche Reaktivität der Kombination $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ mit $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ wurde für die Cyclisierung von Boc-geschütztem Propargylalkohol 2-35 zu Dioxolanon 2-36 beobachtet (Schema 2-14), wobei allerdings die Effektivität des von *Gagosz et al.* eingesetzten Sulfonimid-Komplexes $(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}[\text{NTf}_2]$ nicht ganz erreicht werden konnte;^[29] im Vergleich musste eine etwas erhöhte Katalysatorbeladung eingesetzt und die Reaktion leicht erwärmt werden, um einen zufriedenstellenden Umsatz zu erzielen. Auch in der Reaktion von Allylether 2-37 zu Dihydronaphthofuran 2-38 musste zu diesem Zweck im Vergleich zur Literatur die Temperatur erhöht werden, allerdings lässt sich in diesem Fall die verminderte Ausbeute von 51% sehr wahrscheinlich dadurch erklären, dass bei der ursprünglich eingesetzten Kombination aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $\text{Ag}[\text{OTf}]$ dem Silbersalz eine unterstützende Rolle zugesprochen werden kann, da auch in Abwesenheit des Goldkatalysators für $\text{Ag}[\text{OTf}]$ alleine Produktbildung beschrieben wurde.^[6,30] Die Tatsache, dass bei Gebrauch von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ in dieser Reaktion gar kein Produkt isoliert werden konnte, deutet allerdings auch hier auf das überlegende Potenzial von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$.

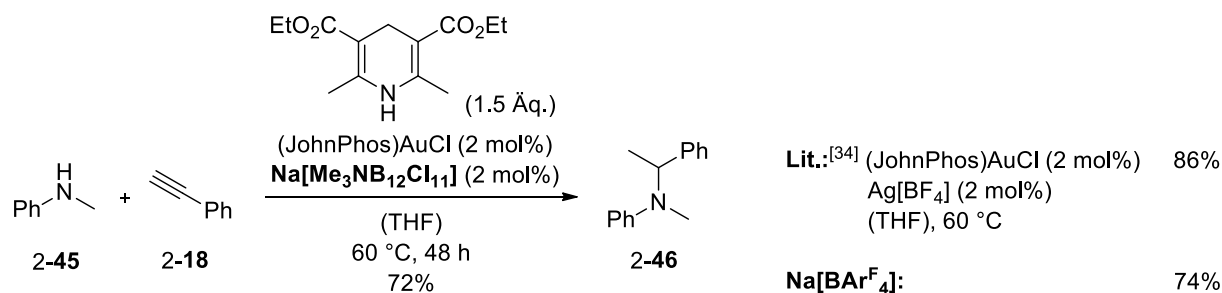
Wie in Schema 2-15 zusammengefasst, wurde die Verwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ auch in Gold(I)-katalysierten Synthesen von N-Heterocyclen getestet (*Florian Huber*). Diese verliefen allesamt mit zufriedenstellenden Ausbeuten im Bereich der Literaturvorgaben. Im Falle der Cyclisierung von Sulfonamid 2-39 zu Pyrrolodinon 2-40, in welcher ein NHC-ligierter

Präkatalysator zum Einsatz kam, wurde lediglich als Lösungsmittel das in der Literatur genutzte Toluol durch Chloroform ersetzt, um den Umsatz zu verbessern.^[31] Für die Synthese von Oxazolin 2-42 ausgehend von Amid 2-41 konnte in Analogie zum ursprünglichen Bericht von *Habsmi et al.* die hervorragende Ausbeute von über 90% eingestellt, und sogar eine kürzere Reaktionszeit im Vergleich zu der beschriebenen Reaktion mit (Ph₃P)Au[NTf₂] beobachtet werden.^[32] Na[BAr^F₄] erwies sich hier als ähnlich effektiv. Eine erfolgreiche Anwendung von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in der *Schmidt*-artigen Reaktion von Azid 2-43 zu Pyrrol 2-44, in welcher ein zweikerniger Phosphan-Gold-Komplex zum Einsatz kam, gestaltete sich ebenfalls problemlos, da ohne jegliche Anpassung der Reaktionsbedingungen eine Ausbeute von 70% erzielt werden konnte, was der Literatursausbeute von 82% nahekommt,^[33] dem gegenüber steht eine deutlich schlechtere Ausbeute von 36% bei Verwendung von Na[BAr^F₄].



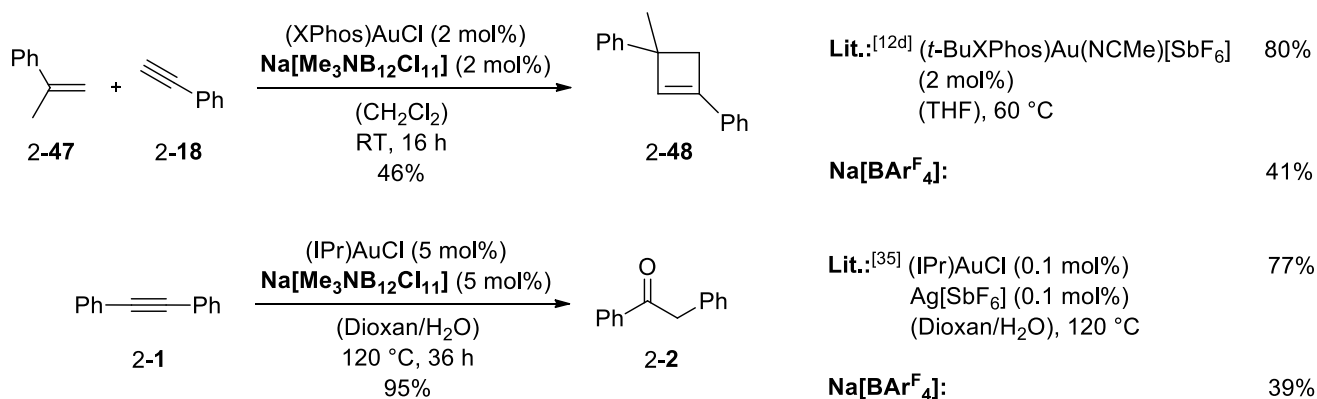
Schema 2-15 Anwendung von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Gold(I)-katalysierten Reaktionen zu N-Heterocyclen (*Florian Huber*).

Schema 2-16 zeigt ein weiteres Anwendungsbeispiel für Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Gold(I)-katalysierten Reaktionen: In der intermolekularen, reduktiven Hydroaminierung von *N*-Methylanilin (2-45) an Phenylacetylen (2-18) in Gegenwart von *Hantzsch*-Ester (2,6-Dimethyl-1,4-dihydropyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester) konnte Amin 2-46 letztendlich in guter Ausbeute (72%) erhalten werden, allerdings war der Umsatz deutlich langsamer als in der Literatur für Ag[BF₄] beschrieben.^[34] Dazu sollte allerdings angefügt werden, dass mechanistische Untersuchungen dem Anion in dieser Reaktion eine aktive Rolle zusprechen, für welche das BF₄⁻-Gegenion optimal geeignet zu sein scheint.



Schema 2-16 Goldkatalysierte, reduktive Hydroaminierung unter Einsatz von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁].

Weitere Beispiele für intermolekulare Reaktionen sind in Schema 2-17 aufgeführt (*Florian Huber*). So wurde etwa als Testreaktion die [2+2]-Cycloaddition von Methylstyrol (2-47) und Phenylacetylen (2-18) zu Cyclobuten 2-48 herangezogen.^[12d] Sowohl Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] als auch Na[BAr^F₄] als *in situ*-Aktivatoren für (XPhos)AuCl erwirkten hierbei nur Ausbeuten von 46% bzw. 41% im Vergleich zu den von *Echavarren et al.* eingesetzten Katalysatoren (XPhos)Au(NCMe)[SbF₆] (70% NMR-Ausbeute) oder (*t*-BuXPhos)Au(NCMe)[SbF₆] (80%). Deutlich erfolgreicher erwies sich dagegen der Einsatz von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in der Hydratisierung von Alkin 2-1: In Kombination mit (IPr)AuCl konnte Keton 2-2 in beinahe quantitativer Ausbeute erhalten werden, was die von *Nolan et al.* für das (IPr)AuCl/AgSbF₆-Katalysatorsystem beschriebene Ausbeute von 77% über-trifft.^[35] Die herausragend hohe TON dieses Systems, welches in dieser Reaktion nur mit einer Beladung von 0.1% eingesetzt wurde, konnte mit Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] allerdings nicht reproduziert werden; eine Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 5 mol% war für optimalen Umsatz erforderlich. Mit einer Ausbeute von 39% in dieser Reaktion blieb die Aktivierung mittels Na[BAr^F₄] einmal mehr hinter den Ergebnissen der Literatur sowie den mit Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] erzielten zurück.



Schema 2-17 Weitere Gold(I)-katalysierte Reaktionen mit Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (*Florian Huber*).

2.5. Charakterisierung einer aktivierten, kationischen Gold(I)-Spezies

Obwohl die Demonstration der breiten Anwendbarkeit von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ mit einer Reihe verschieden gearteter Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren kaum einen Zweifel darüber lässt, dass die Generierung einer reaktiven Spezies wie erwartet analog zu den etablierten Silbersalzen über Abstraktion des Chlorid-Liganden erfolgt, wurden im Rahmen dieser Arbeit dennoch weitere Anstrengungen unternommen, diese Hypothese zu bestätigen.

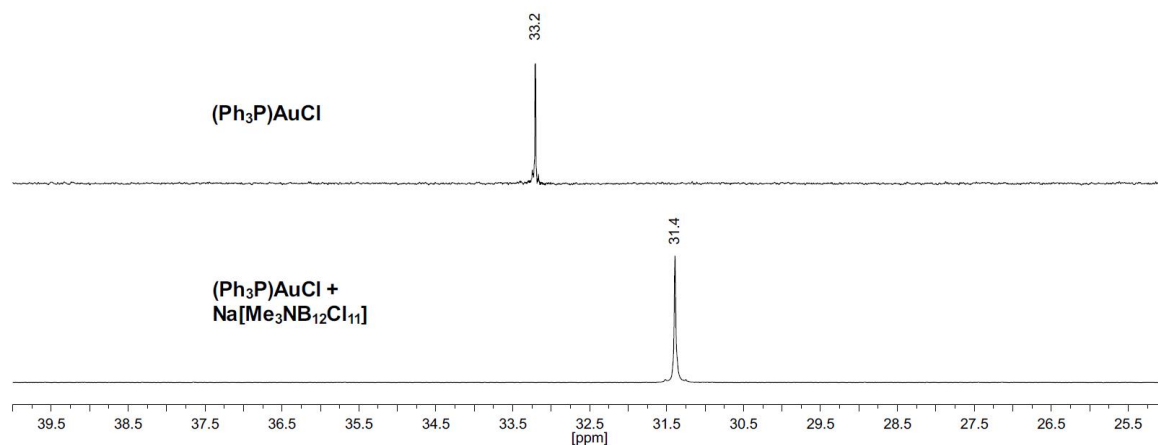
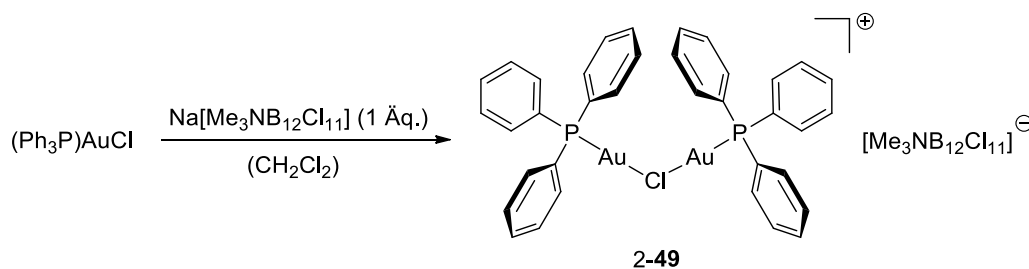


Abbildung 2-2 ^{31}P -NMR in CD_2Cl_2 für $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ sowie für $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}/\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (1:1).

Dies gelang letztendlich durch nähere Untersuchung der Interaktion zwischen $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$. Rührte man eine equimolare Mischung dieser beiden Reagenzien (gemäß üblicher Reaktionsbedingungen im Falle goldkatalysierter Transformationen) für einige Minuten in CH_2Cl_2 in Abwesenheit eines koordinierenden Substrates, so lässt sich nach Filtration über Celite[®] im ^{31}P -NMR-Spektrum eine Verschiebung des dem Phosphanliganden zugehörigen Phosphorsignals zu 31.4 ppm (im Vergleich zu 33.2 ppm für reines $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$) beobachten (Abbildung 2-2). Dies erlaubt es zunächst, die Bildung einer $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^+$ -Spezies (dessen Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum bei etwa 45 ppm zu erwarten wäre) und die damit möglicherweise verbundene Freisetzung von katalytisch aktivem AuCl auszuschließen.^[36]



Schema 2-18 Generierung des Chlorid-verbrückten, zweikernigen Gold(I)-Komplexes 2-49.

Da im entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signale des Phosphanliganden gegenüber denen des Boratanions dennoch in einem Verhältnis von 2:1 vorliegen, legte das die Bildung es Chlorid-verbrückten, zweikernigen Komplexes **2-49** nahe, wobei nicht umgesetztes, überschüssiges $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ offenbar durch die vorangegangene Filtration über Celite[®] abgetrennt worden war (Schema 2-18). Wie in Abbildung 2-3 belegt, konnte nach Isolation und Kristallisation der neugebildeten Spezies diese Struktur durch Röntgenkristalldiffraktometrie bestätigt werden.^A

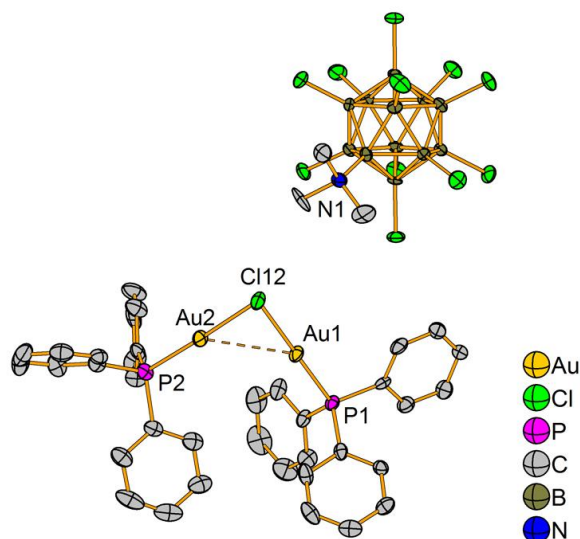
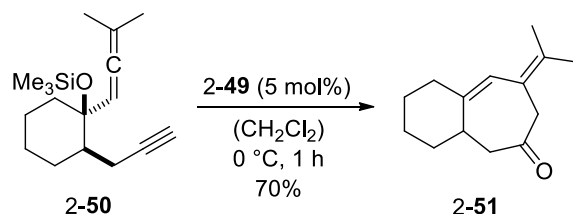


Abbildung 2-3 Röntgenkristallstruktur von Gold(I)-Komplex **2-49**.

Dies kann als Nachweis dafür betrachtet werden, dass $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ die Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren in der Tat durch Chlorid-Abstraktion bewirkt. Dies geschieht hier in Abwesenheit eines koordinierenden Substrates zwar unvollständig, allerdings steht das im Einklang mit Berichten über analoge zweikernige Komplexe, die sich aus Phosphan-ligierten Gold(I)halogeniden und den Silbersalzen schwachkoordinierender Anionen generieren lassen.^[7,37]



Schema 2-19 Kaskadenreaktion von Allenin **2-50** katalysiert durch Komplex **2-49**.

Um zu überprüfen, ob auch aus Komplex **2-49** in Gegenwart eines Substrates die katalytisch aktive Spezies freigesetzt wird, wurde er in der Kaskadenreaktion von Allenin **2-50** zu Cylcohep-

^A Eintrag im Cambridge Crystallographic Data Centre: CCDC 996661

tanon 2-51 eingesetzt; die Entwicklung dieser Reaktion wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschrieben (*vide infra*). Wie Schema 2-19 zu entnehmen ist, konnte dabei nach Zugabe von Komplex 2-49 (5 mol%) zur Substratlösung ohne weiteren Einsatz eines Aktivators ein rascher Umsatz beobachtet und Produkt 2-51 in einer guten Ausbeute von 70% isoliert werden.^[38] Trotz dieser beobachteten Reaktivität ist es allerdings unwahrscheinlich, dass es bei *in situ*-Aktivierung eines Präkatalysators in Gegenwart eines koordinierenden Substrates zur Ausbildung solcher zweikernigen Goldkomplexe kommt, in welchem Fall eine vollständige Chlorid-Abstraktion vom Präkatalysator erwartet werden kann.^[7]

2.6. Zusammenfassung und Ausblick

Die hervorragende Eignung des *closo*-Dodecaborat-Salzes $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ als Reagenz für die *in situ*-Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren konnte anhand der Anwendung in einer breiten Auswahl an literaturbekannten Reaktionen nachgewiesen werden. Die hohe Reaktivität der so generierten kationischen Gold(I)-Katalysatoren konnte unter milden sowie harschen Reaktionsbedingungen (bei Temperaturen bis zu 120 °C), in den unterschiedlichsten Lösungsmitteln (selbst in wässrigem Medium), sowie für verschiedene Phosphan- und NHC-ligierte Goldkomplexe beobachtet werden. Dabei wurde $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ stets in Gegenwart der Substrate ohne intermediäre Aufreinigung des Katalysators verwendet, und es sind besonders diese inerten und robusten Eigenschaft, die das Reagenz zu einer wertvolle Alternative zu den weitverbreiteten – aber problematischen – Silbersalzen etablierter, schwachkoordinierender Anionen machen.

Die Anwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in der Entwicklung neuer Reaktionen, womit sich die nachfolgenden Inhalten dieser Arbeit beschäftigen, wird das Potenzial dieses Reagenzes noch weiter verdeutlichen. Was im Rahmen dieser Arbeit noch gänzlich unerforscht bleibt, sind direkte und indirekte Einflüsse, die das doch recht ungewöhnlich geartete $[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]^-$ -Anion im Vergleich zu anderen schwachkoordinierenden Anionen auf goldkatalysierte Reaktionen ausübt. Die Untersuchung solche Einflüsse wird im Bereich der Goldkatalyse mit wachsender Aufmerksamkeit verfolgt,^[4,39] und es ist zu erwarten, dass die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit von der Wissenschaftsgemeinde mit Interesse aufgenommen und in zukünftigen Studien Berücksichtigung finden werden.

3. Entwicklung neuer Kaskadenreaktionen von Alleninen

3.1. Einleitung

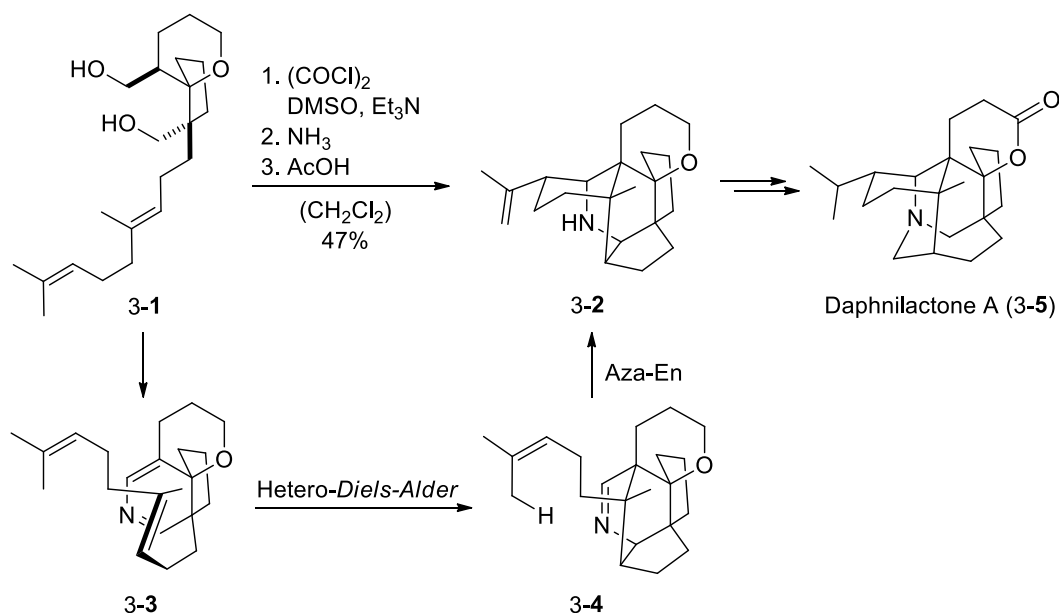
3.1.1. Die Kaskadenreaktion als Zugang zu molekularer Komplexität

In der naturwissenschaftlichen Forschung werden viele Vorhaben von dem Wunsch getrieben, der Natur – und sei es nur in noch so großer Näherung – in ihrer oftmals wundersamen Effizienz und Eleganz nachzueifern. Derartige wissenschaftliche Vorhaben sind zweifelsohne hoch ambitioniert, stützt sich die Natur in ihrer Entwicklung doch auf Jahrmilliarden an evolutionärer Optimierung. Es bedarf also entsprechend herausragender und vor allem trickreicher Methoden, um solch hochgesteckte Ziele in greifbare Nähe zu bringen.

In der organischen Synthesechemie ist es die natürliche, enzymkatalysierte Biosynthese von Kohlenwasserstoffen, die vielen Methoden für den synthetischen Zugang komplexer, organischer Strukturen als Vorbild dient.^[40] Ein Synthesekonzept, das zwar nicht zwingend biomimetisch, also retrosynthetisch nicht formal einer Biosynthese nachempfunden sein muss, aber doch versucht, dieser Eleganz und vor allem Effizienz von Biosynthesen nahekommen, stellen Kaskadenreaktionen dar. *Tietze* definiert eine solche Kaskaden- oder auch Dominoreaktion (häufig auch, weniger treffend, als Tandemreaktion bekannt) als eine Serie von zwei oder mehreren aufeinanderfolgenden, bindungsbildenden Transformationen, die jeweils an einer im vorangegangenen Schritt gebildeten Funktionalität stattfinden, und für deren Ablauf keine zwischenzeitige Veränderung der Reaktionsbedingungen erforderlich ist.^[41a] Eine solche Kaskade an strukturellen Umwandlungen innerhalb eines Moleküls erlaubt es, sowohl ressourcen- als auch atomökonomisch im Verlauf eines Reaktionsansatzes schnell ein hohes Maß an Komplexität zu erreichen. Nicht zuletzt aus diesem Grund sah *Tietze* zum Zeitpunkt seiner Klassifizierung der Kaskadenreaktion 1993 für diese Art der sequenziellen Reaktion eine schnell wachsende Relevanz voraus, und die schiere Breite an signifikanten Arbeiten, die seither auf diesem Gebiet getätigt wurde, gibt ihm heute recht.^[41b,c]

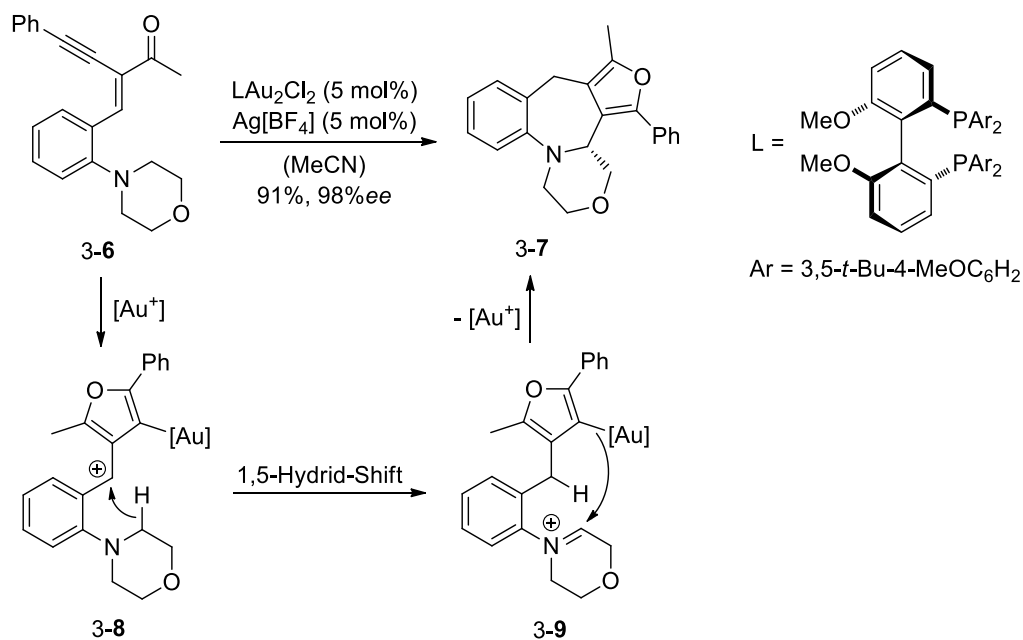
Ein frühes Beispiel für eine Kaskadenreaktion wurde von *Heathcock et al.* zur Synthese des hexacyclischen Intermediates 3-2 in der Totalsynthese von Daphnilactone A (3-5) eingesetzt (Schema 3-1).^[42] Hierbei wurde zunächst durch *Swern*-Oxidation das Diol 3-1 in den entsprechenden Dialdehyd überführt, welcher wiederum nach Zugabe von Ammoniak und Essigsäure zu Dihydropyridin 3-3 reagierte. Im anschließenden Kaskadenprozess wird zunächst in einer Hetero-*Diels-Alder*-Reaktion Pentacyclus 3-4 gebildet, der unmittelbar darauf eine Aza-En-

Reaktion zu Hexacyclus 3-2 eingeht. Im Verlauf dieses Prozesses, ausgehend von Diol 3-1 bis zum letztendlich isolierten Produkt 3-2, wurden insgesamt vier Ringe geschlossen sowie sechs Stereozentren (davon zwei quartäre) generiert. Dieses Beispiel unterstreicht das immense Potenzial solcher Kaskadenreaktionen, mit geringem präparativem Aufwand Strukturen von hoher Komplexität aufzubauen.



Schema 3-1 Eine Hetero-Diels-Alder/Aza-En-Kaskadenreaktion von Dihydropyridine 3-3 zu Hexacyclus 3-2 in der Totalsynthese von Daphnilactone A (3-5).^[42]

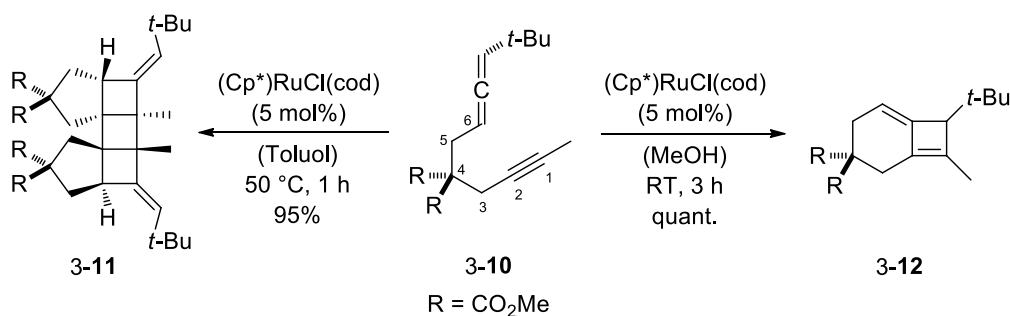
Neben solchen pericyclischen Reaktionen können Kaskadenreaktionen unter anderem auch auf kationischem, anionischem oder radikalischem Wege ablaufen.^[41] Darüber hinaus wird mit bestechendem Erfolg die vielfältige Reaktivität von Übergangmetallkatalysatoren zur Entwicklung von Kaskadenprozessen herangezogen.^[43] Dies eröffnet nicht zuletzt exzellente Möglichkeiten, solche Reaktionen enantioselektiv zu gestalten. Ein eindrucksvolles Beispiel für eine asymmetrische, Gold(I)-katalysierte Kaskadenreaktion stellt die Schema 3-2 zu entnehmende Synthese des komplexen Hydroazepins 3-7 dar.^[44] Hierbei bewirkt der chirale, zweikernige Goldkatalysator zunächst durch π -Aktivierung des Alkins die Cyclisierung von Substrat 3-6 zu Furan 3-8; dieses kationische Intermediat durchläuft daraufhin einen 1,5-Hydrid-Shift zu Iminiumion 3-9, welches schließlich durch intramolekularen Angriff der Vinyl-Gold-Spezies einen weiteren Ringschluss eingeht und Produkt 3-7 mit hoher Ausbeute und ausgezeichnetem enantiomerem Überschuss liefert.



Scheme 3-2 Gold(I)-katalysierte, enantioselective Synthese von Hydroazepin 3-7 über eine Reaktionskaskade aus Cyclisierung/Hydrid-Shift/Cyclisierung.^[44b]

3.1.2. Übergangsmetallvermittelte Reaktionen von Alleninen

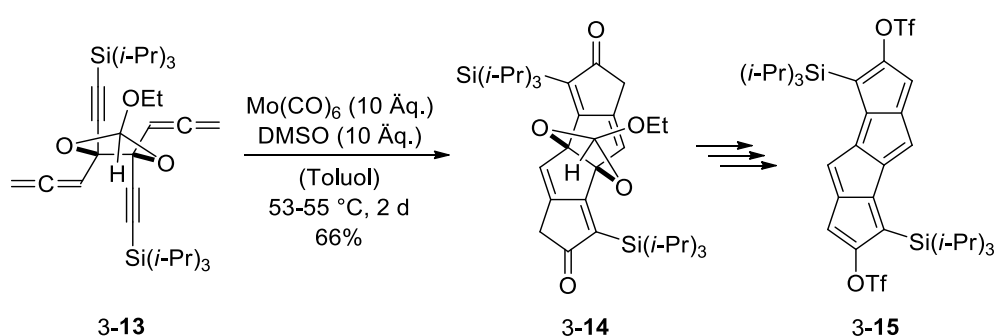
Der Begriff des 1,n-Allenins umfasst Verbindungen, die sowohl eine 1,2-Dien-(Allen-) als auch eine Alkin-Einheit enthalten, wobei das „innere“ Kohlenstoffatom des Allens n Atome vom „äußeren“ Kohlenstoff des Alkins entfernt ist (eine zwar kontraintuitive, jedoch weit verbreitete Zählweise, die in Analogie zu den eng verwandten 1,n-Eninen verwendet wird). Dieses strukturelle Motiv hat sich in der organischen Synthesechemie als nützlicher Baustein erwiesen und wird in einer Vielzahl von Methoden in Kombination mit Übergangsmetallkatalysatoren genutzt, um über verschiedene Prozesse komplexe cyclische und polycyclische Verbindungen aufzubauen.



Scheme 3-3 Rutheniumkatalysierte Cycloadditionsreaktionen von 1,6-Allenin 3-10.^[46c,d]

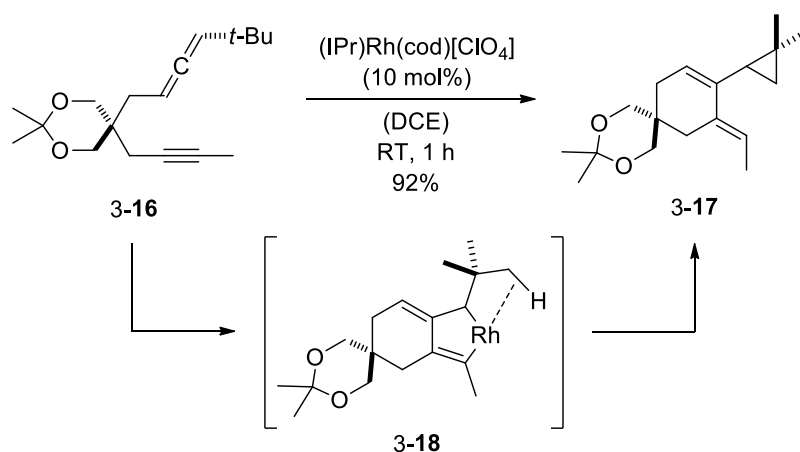
Häufig finden dabei Cycloadditionsreaktionen Anwendung,^[45,46] wie sie beispielsweise in Schema 3-3 für das 1,6-Allenin 3-10 beschrieben sind: Für dieses Substrat wurde zunächst eine Rutheni-

um(II)-katalysierte Cyclodimerisierung zu Polycyclus 3-11 berichtet.^[46c] Weitere Untersuchungen durch *Sato et al.* zeigten, dass eine einfache Anpassung der Reaktionsbedingungen die Reaktivität von Allenin 3-10 dahingehend verändert, dass durch eine [2+2]-Cycloaddition Bicyclus 3-12 in quantitativer Ausbeute erhalten wird.^[46d] Was Cycloadditionsreaktionen anbelangt, so werden Allenine darüber hinaus häufig in *Pauson-Kband*-Reaktionen eingesetzt,^[47] diese Prozesse können unter einer Kohlenstoffmonoxid-Atmosphäre in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexes (etwa von Cobalt(0), Molybdän(0) oder Rhenium(I)) ablaufen, häufig sind allerdings stöchiometrische Mengen dieser Komplexe erforderlich.



Schema 3-4 Tandem-*Pauson-Kband*-Reaktion von 1,5-Allenin 3-13.^[47d]

Für die Beispielreaktion in Schema 3-4 musste gar ein Überschuss an $\text{Mo}(\text{CO})_6$ eingesetzt werden, um diese spezielle Tandem-*Pauson-Kband*-Reaktion von 1,5-Allenin 3-13 zum tetracyclischen Produkt 3-14 zu ermöglichen, welches hier als Vorläufer zur Synthese des planaren Dicyclopenta[a,e]pentalens 3-15 diente.^[47d]

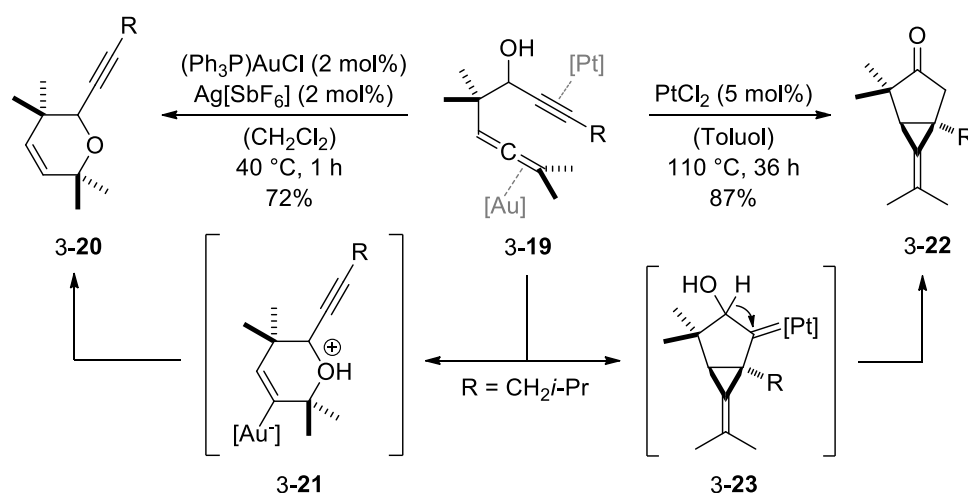


Schema 3-5 Rhodium(I)-katalysierte Cyclisierung von 1,6-Allenin 3-16.^[49f]

Weiterhin beschäftigt sich eine Vielzahl von Arbeiten mit der Cyclisierung bzw. Cycloisomerisierung von Alleninen. Je nach verwendetem Katalysator laufen diese Reaktionen einerseits

häufig unter Addition des Metallkomplexes an das Substrat oder Ausbildung von Metallacyclen ab, wobei es in der Regel zu Doppelkoordination des Substrats und einer Veränderung seiner Oxidationsstufe kommt.^[48,49] Ein faszinierendes Beispiel hierfür ist die Cyclisierung von 1,6-Allenin 3-16 (Schema 3-5), in welchem die Bildung eines Cyclohexenrings in Produkt 3-17 mit einer Cyclopropanierung einhergeht; zurückführen lässt sich das auf einen C-H-Aktivierungsschritt, der nach intermediärer Bildung von Rhodacyclus 3-18 erfolgt.^[49f]

Darüber hinaus wurde mehrfach gezeigt, dass auch Lewis-saure Katalysatoren durch π -Aktivierung wertvolle Transformationen von Alleninen initiieren können.^[50] Dass es dabei sowohl zur Aktivierung der Dreifachbindung als auch des Diens kommen kann, macht die berichtete Reaktivität des hydroxylierten 1,5-Allenins 3-19 in Gegenwart von Gold- und Platinkatalysatoren deutlich (Schema 3-6).^[50f]



Schema 3-6 Die diverse Reaktivität von Allenin 3-19 in Gegenwart von π -sauren Katalysatoren.^[50f]

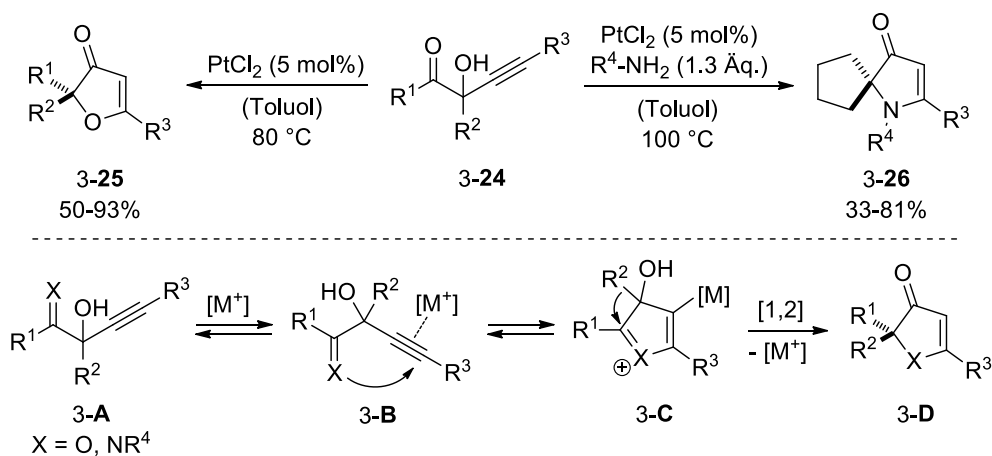
Hierbei kommt es zum einen unter Gold(I)-Katalyse zu einer Aktivierung des Allens und einem nucleophilen Angriff durch die Hydroxy-Funktion, sodass über Intermediat 3-21 ausschließlich Dihydropyran 3-20 erhalten werden konnte. Im Gegensatz dazu bewirken Platin(II)- und Platin(IV)-Katalysatoren eine Aktivierung des Alkins und eine C-C-Bindungsbildung zu Intermediat 3-23, welches schließlich nach einem Hydrid-Shift zu Bicyclohexanon 3-22 kollabiert.

So zahlreich die Reaktionen auch sind, die bis zu diesem Zeitpunkt ausgehend von Alleninen entwickelt wurden, die mechanistische Vielfalt, mit der ihre Manipulation bewirkt werden kann, lässt erahnen, dass das Potenzial dieses Strukturmotivs als Substrat für komplexe Transformationen noch nicht annähernd erschöpft ist.

3.2. Aufgabenstellung

3.2.1. Stand der Forschung

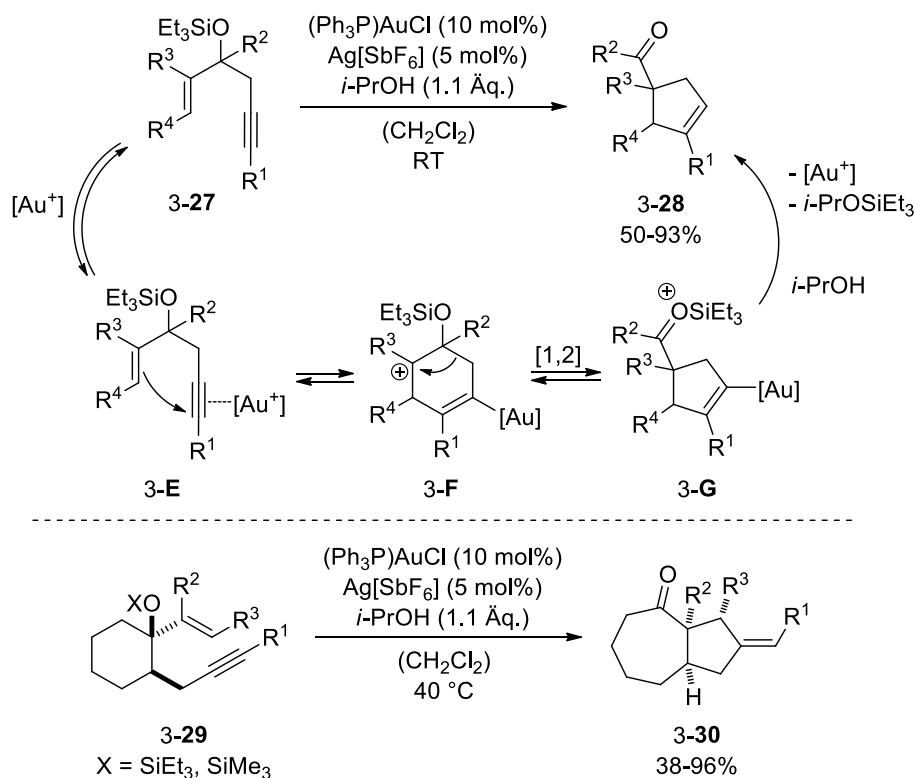
Die Entwicklung innovativer Synthesemethoden für die zielgerichtete Darstellung kleiner, komplexer Moleküle ist ein übergreifendes Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Stefan F. Kirsch*. Einen besonderen Schwerpunkt bildet dabei die Erforschung edelmetallkatalysierter Kaskadenreaktionen, die durch π -Aktivierung von C-C-Mehrfachbindungen ausgelöst werden. Die Etablierung einer neuen Methode zur Synthese von (hauptsächlich spirocyclischen) Furanonen **3-25** bzw. Pyrrolonen **3-26** ausgehend von α -Hydroxyketonen **3-24** legte im Rahmen dieser Untersuchungen einen bedeutenden Grundstein (Schema 3-7):^[28] In dieser Kaskadenreaktion kommt es nach π -Aktivierung (**3-B**) des Alkins **3-A** durch den eingesetzten Platinkatalysator (auch AuCl_3 zeigte sich effektiv für viele Substrate) zunächst zur Heterocyclisierung mit der Keto- oder *in situ* generierten Imin-Funktion, was zu Intermediat **3-C** führt. In einer darauffolgenden Pinakol-Umlagerung kommt es schließlich unter Migration des Restes R^2 zur Ausbildung eines quartären Kohlenstoffzentrums sowie einer neuen Carbonyl-Funktion, womit das Produkt **3-D** erhalten wird.



Schema 3-7 Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion von α -Hydroxyketonen **3-24** nach *Kirsch et al.*^[28]

Dieses Konzept, durch Cyclisierung ein reaktives, kationisches Intermediat zu generieren, welches den Weg für eine Pinakol-Umlagerung bereitet, erfuhr eine wichtige Weiterentwicklung in Form von entsprechenden Kaskadenreaktionen von Silyloxy-Eninen. So gelang es, 3-Silyloxy-1,5-enine **3-27** in Gegenwart eines Gold(I)-Katalysators in Carbonylverbindungen **3-28** zu überführen (Schema 3-8), welche größtenteils in Form von unterschiedlich gearteten Bicyclen erhalten wurden.^[19] Ermöglicht wird dies erneut durch π -Aktivierung der Dreifachbindung (**3-E**), was in diesem Fall eine Carbocyclisierung zu Intermediat **3-F** auslöst. Anschließend

Pinakol-Umlagerung liefert Spezies **3-G** unter Bildung des quartären Kohlenstoffzentrums, und das der Reaktion beigefügte Isopropanol sorgt schließlich für das Abfangen der Silyl-Gruppe sowie für die Regeneration des Katalysators durch Protodemetallierung und die Freisetzung des Produktes. Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch 3-Silyloxy-1,6-enine **3-29** in analoger Weise umgesetzt werden können, wobei Hydroazulenone **3-30** erhalten wurden.^[26]



Schema 3-8 Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion von Silyloxy-Eninen nach *Kirsch et al.*^[19,26]

Die Leichtigkeit, mit welcher diese Prozesse den Zugang zu komplexen cyclischen Strukturen ermöglichten, inspirierte eine Vielzahl konsequenter Weiterentwicklungen dieses Konzeptes,^[51] und machten sie darüber hinaus zu potenziell wertvollen Methoden für die Lösung komplexer Aufgabenstellungen in der Synthese von Naturstoffen. In der Tat fand die Kaskadenreaktion von Silyloxy-Eninen seither erfolgreich Anwendung in Totalsynthesen, worauf im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit noch näher eingegangen wird (*vide infra*).

3.2.2. Zielsetzung

Aufbauend auf den erfolgreichen Studien zu Kaskadenreaktionen von Silyloxy-Eninen war es ein Ziel dieser Arbeit, analoge hydroxylierte Allenin-Strukturen aufzubauen und auf ihre Reaktivität in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren hin zu untersuchen. Die Grundstruktur der hierbei studierten Systeme ist in Abbildung 3-1 wiedergegeben. Berichte über Verbindungen diesen

Typs sind rar,^[49b,52] was bisher noch unerschöpfte Reaktivität dieses Systems verspricht, und die einzigartige Beschaffenheit der Allen-Einheit lassen im Vergleich zu den analogen Enin-Strukturen höher funktionalisierte Produkte oder gar neue Reaktionspfade erhoffen.

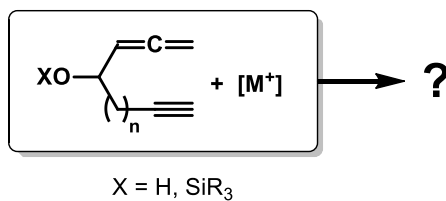
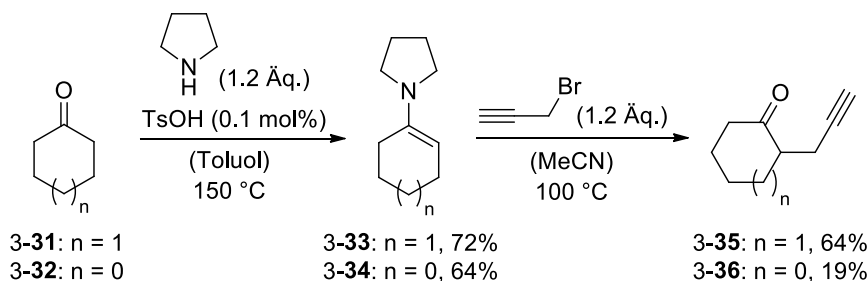


Abbildung 3-1 Grundstruktur der untersuchten Allenin-Systeme.

3.3. Darstellung der Ausgangsverbindungen

3.3.1. Synthese von 5-Silyloxy-1,6-alleninen und 6-Silyloxy-1,7-alleninen

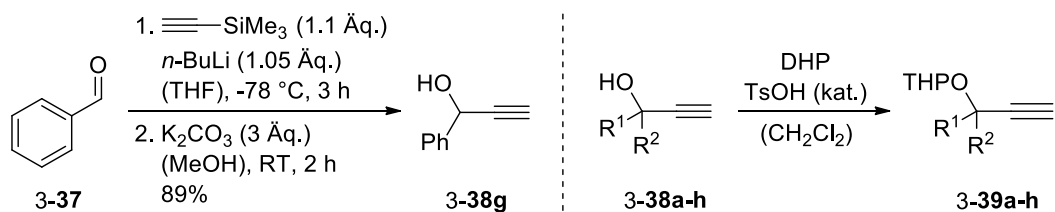
5-Silyloxy-1,6-allenine



Schema 3-9 Propargylierung von Cyclohexanon (3-31) bzw. Cyclopentanon (3-32).

Ein Großteil der in der vorliegenden Arbeit untersuchten 5-Silyloxy-1,6-Allenine wurden durch entsprechende Substitution von Cyclohexan- bzw. Cyclopentan-Grundkörpern aufgebaut. Ausgangspunkt bildeten dabei Cyclohexanon (3-31) und Cyclopentanon (3-32), welche jeweils zunächst nach etabliertem Verfahren in einem zweistufigen Prozess über die entsprechenden Enamine 3-33 und 3-34 α -propargyliert wurden (Schema 3-9).^[53]

Tabelle 3-1 Synthese von THP-Ethern diverser Propargylalkohole 3-39.

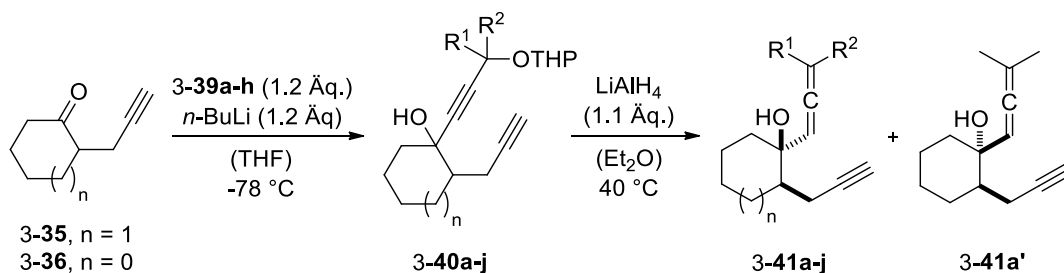


Edukt	R ¹	R ²	Produkt	Ausbeute
3-38a	Me	Me	3-39a	70%
3-38b	Me	Et	3-39b	47%
3-38c	Et	Et	3-39c	32%
3-38d	Me	Ph	3-39d	81%
3-38e	-(CH ₂) ₅ -		3-39e	71%
3-38f	Me	H	3-39f	84%
3-38g	Ph	H	3-39g	71%
3-38h	H	H	3-39h	quant.

Zur späteren Einführung der Allen-Funktionalitäten wurde parallel dazu eine Reihe von Propargyl-Alkoholen 3-38, die unterschiedliche Substituenten in α -Position tragen, durch

säurekatalysierte Addition an Dihydropyran in ihre entsprechenden THP-Ether 3-39 überführt (Tabelle 3-1).^[54] Sämtliche eingesetzten Propargyl-Alkohole waren kommerziell erhältlich, mit der Ausnahme von Alkohol 3-38g, welcher nach literaturbekanntem Verfahren ausgehend von Benzaldehyd (3-37) hergestellt wurde.^[55]

Tabelle 3-2 Synthese cyclischer 1,6-Allenin-Substrate 3-41.



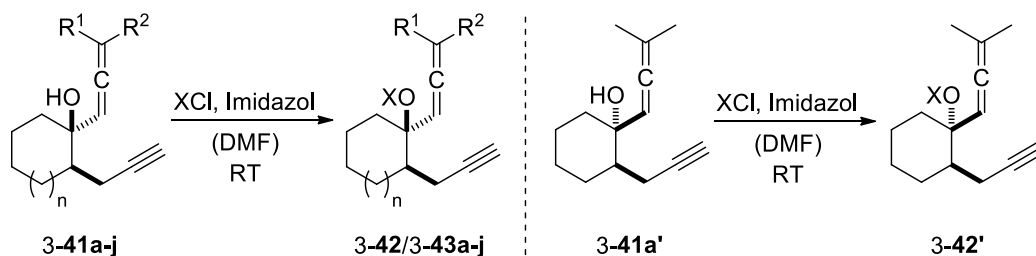
n	3-39	R ¹	R ²	Produkt (Ausbeute)		
1	3-39a	Me	Me	3-40a (91%)	3-41a (19%)	3-41a' (35%)
1	3-39b	Me	Et	3-40b (99%)	3-41b (74%) ^{a,b}	
1	3-39c	Et	Et	3-40c (74%)	3-41c (70%) ^a	
1	3-39d	Me	Ph	3-40d (quant.)	3-41d (42%) ^{a,c}	
1	3-39e	-(CH ₂) ₅ -		3-40e (quant.)	3-41e (63%) ^a	
1	3-39f	Me	H	3-40f (95%)	3-41f (27%) ^d	
1	3-39g	Ph	H	3-40g (73%)	3-41g (17%) ^e	
1	3-39h	H	H	3-40h (quant.)	3-41h (18%)	
0	3-39a	Me	Me	3-40i (56%)	3-41i (10%)	
0	3-39h	H	H	3-40j (72%)	3-41j (11%)	

^a *cis*- und *trans*-Isomere schon auf der Vorstufe 3-40 größtenteils getrennt. ^b *d.r.* = 1:1. ^c *d.r.* = 1.6:1. ^d *d.r.* = 1.3:1. ^e *d.r.* = 1.2:1.

Die Alkine 3-39 konnten schließlich durch Lithierung mittels *n*-BuLi an die Ketone 3-35 und 3-36 addiert werden, wodurch die Diene 3-40 als Gemische von Diastereomeren in guten bis quantitativen Ausbeuten erhalten wurden (Tabelle 3-2).^[56] In einigen Fällen, in denen die Reste R¹ und R² von sterisch anspruchsvoller Natur waren, konnten *trans*- und *cis*-Isomere, wie in Tabelle 3-2 vermerkt, bereits auf dieser Stufe per Säulenchromatographie voneinander getrennt werden. Schließlich wurden Diene 3-40 durch Reduktion mit LiAlH₄ in die bis zu diesem Zeitpunkt präzedenzlosen 1,6-Allenine 3-41 überführt.^[57] Während der Aufreinigung dieser Produkte konnten auch die *trans*- und *cis*-Isomere der übrigen Derivate aufgetrennt und separat isoliert werden (in den Fällen, in denen das Allen unterschiedliche Substituenten R¹ und R² trug, lagen weiterhin Diastereomeregemische vor). Dabei wurde deutlich, dass beim vorangegangenen

Additionsschritt offenbar die Bildung des *cis*-Diins je nach Produkt mehr oder weniger deutlich bevorzugt ist, was sehr wahrscheinlich auf einen begünstigten axialen Angriff des lithiierten Alkins auf die Carbonyl-Funktion zurückzuführen ist. Spätere Untersuchungen der fertigen Substrate zeigten, dass allerdings nur die *trans*-Isomere von Relevanz für diese Arbeit waren, sodass, mit Ausnahme von *cis*-Allenin 3-41a', für die *cis*-Isomere der übrigen Derivate keine Ausbeuten bestimmt und diese in der Regel verworfen wurden. Es muss hinzugefügt werden, dass die Relativkonfiguration dieser Verbindungen nicht direkt bestimmt werden konnte; stattdessen ermöglichten mechanistische Einsichten in die Reaktivität der fertigen Substrate einen zweifelsfreien Rückschluss auf ihre stereochemische Natur (*vide infra*).

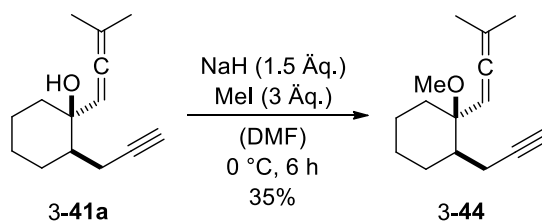
Tabelle 3-3 Silylierung der 1,6-Allenine 3-41a-j.



Edukt	n	R ¹	R ²	X	Produkt	Ausbeute
3-41a	1	Me	Me	SiEt ₃	3-42 ^a	72%
3-41a'	1			SiEt ₃	3-42' ^a	88%
3-41a	1	Me	Me	SiMe ₃	3-43a	85%
3-41b	1	Me	Et	SiMe ₃	3-43b ^b	90%
3-41c	1	Et	Et	SiMe ₃	3-43c	89%
3-41d	1	Me	Ph	SiMe ₃	3-43d ^c	96%
3-41e	1	-(CH ₂) ₅ -		SiMe ₃	3-43e	90%
3-41f	1	Me	H	SiMe ₃	3-43f ^d	84%
3-41g	1	Ph	H	SiMe ₃	3-43g ^e	85%
3-41h	1	H	H	SiMe ₃	3-43h	85%
3-41i	0	Me	Me	SiMe ₃	3-43i	74%
3-41j	0	H	H	SiMe ₃	3-43j	81%

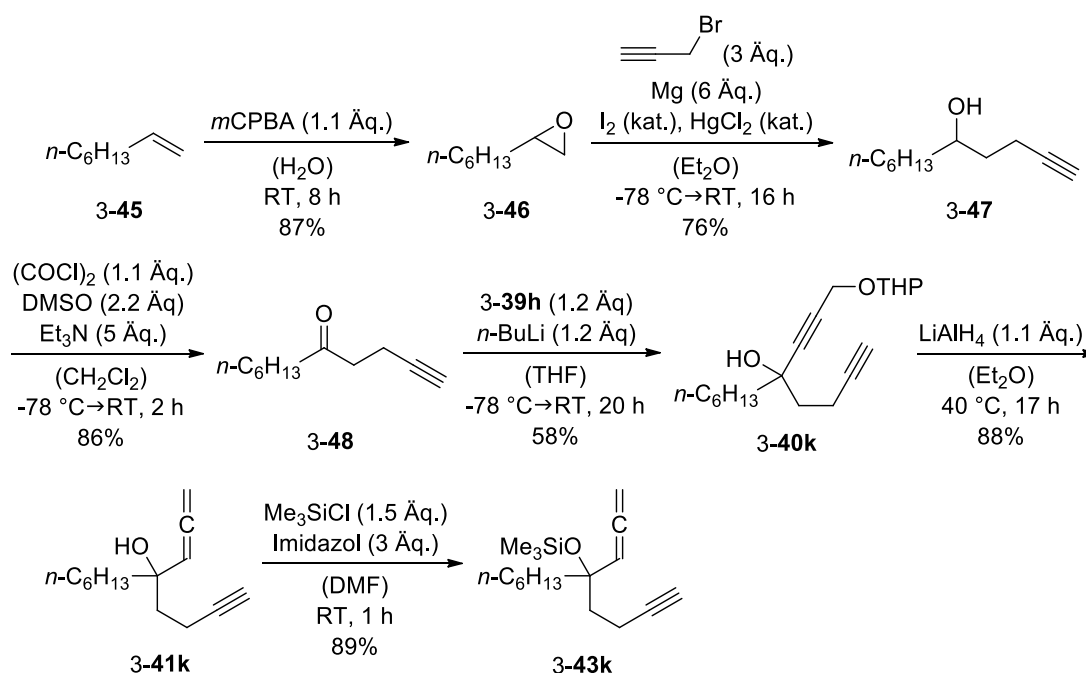
^a Die Reaktion wurde mit 10 mol% DMAP durchgeführt. ^b *d.r.* = 1.2:1. ^c *d.r.* = 1.7:1. ^d *d.r.* = 1.2:1. ^e *d.r.* = 1.4:1.

Abschließend wurden, wie in Tabelle 3-3 zusammengefasst, zur Generierung der 5-Silyloxy-1,6-allenin-Substrate die tertiären Alkohole 3-41 nach Corey *et al.* in ihre Triethylsilyl- (3-42 und 3-42') bzw. Trimethylsilylether (3-43) überführt.^[58] Darüber hinaus wurde ausgehend von Allenin 3-41a auch Methylether 3-44 dargestellt (Schema 3-10).



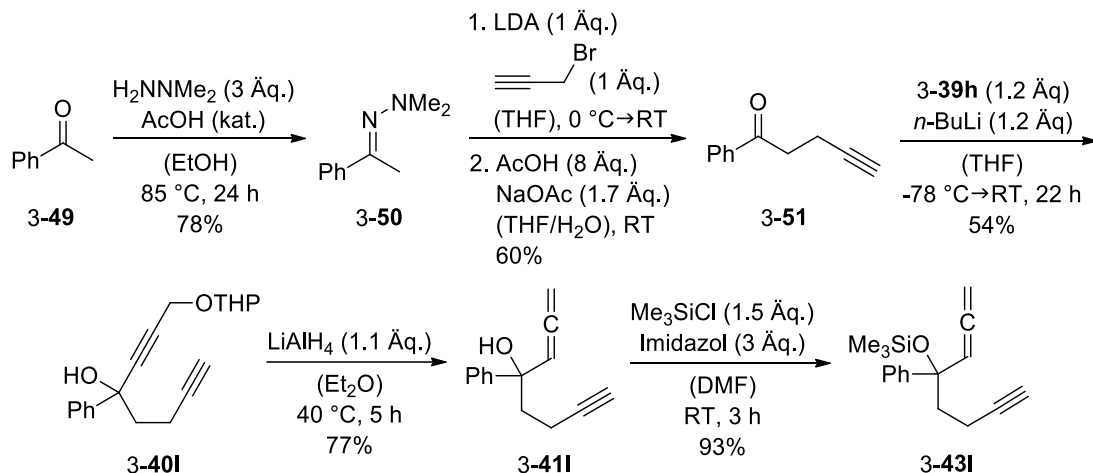
Schema 3-10 Methylierung von 1,6-Allenin 3-41a.

Neben diesen cyclischen Allenin-Systemen sollten auch analoge acyclische Substrate untersucht werden. Die Synthese eines solchen 1,6-Allenins 3-43k ist in Schema 3-11 beschrieben: 2-Hexyloxiran (3-46), welches durch Epoxidierung von 1-Octen (3-45) gewonnen wurde,^[59] konnte \u00fcber eine *Grignard*-Reaktion zum sekund\u00e4ren Alkohol 3-47 ge\u00f6ffnet werden.^[60,61] Anschlie\u00dfende *Swern*-Oxidation lieferte Keton 3-48;^[62] eine Reaktionssequenz aus Alkinylierung, Reduktion, und Silylierung, wie sie analog zur Synthese der cyclischen Substrate 3-43 herangezogen wurden (*vide supra*), erlaubte im Folgenden schlie\u00dflich den Zugang zu Substrat 3-43k.



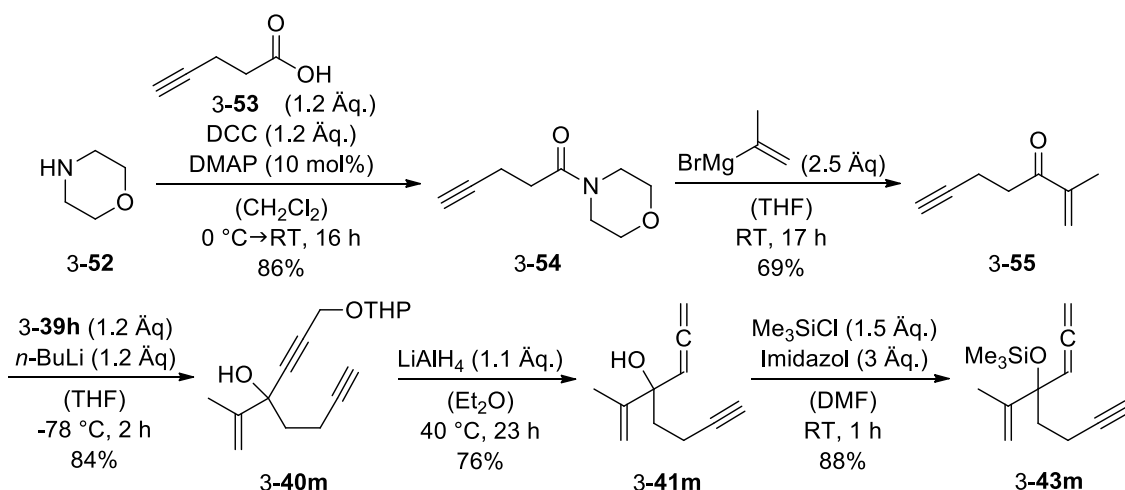
Schema 3-11 Zugang zu acyclischem 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43k.

Mit der Synthese von Allenin 3-43l konnte ein weiteres acyclisches Substrat gewonnen werden (Schema 3-12). Dazu wurde zun\u00e4chst auf bekanntem Weg aus Acetophenon (3-49) Hydrazone 3-50 hergestellt,^[63] welches anschlie\u00dfend \u00fcber Propargylierung und Hydrolyse des Hydrazons in Keton 3-51 \u00fcberf\u00fchrt werden konnte.^[64] Es folgte weiterer Umsatz nach dem nun etabliertem Schema zu 1,6-Allenin 3-43l.



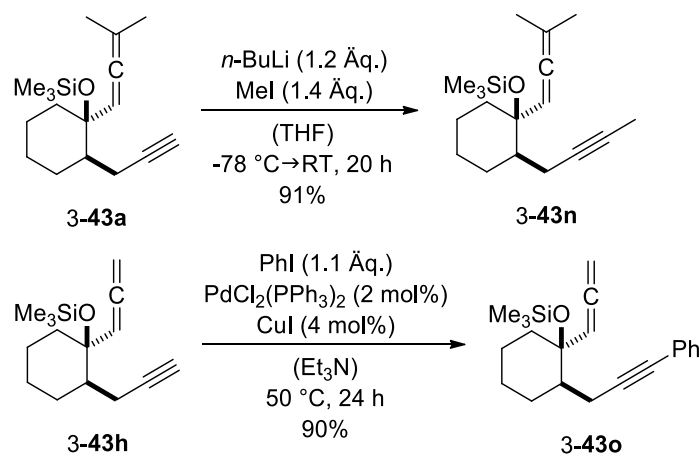
Schema 3-12 Zugang zu acyclischem 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43l.

Auf entsprechende Weise war auch Substrat 3-43m ausgehend von Keton 3-54 zugänglich (Schema 3-13). Um letzteren zu erhalten, wurde 4-Pentinsäure (3-53) mit Morpholine (3-52) zu Amid 3-54, und dieses schließlich in einer *Grignard*-Reaktion mit Isopropenylmagnesiumbromid umgesetzt.^[65]

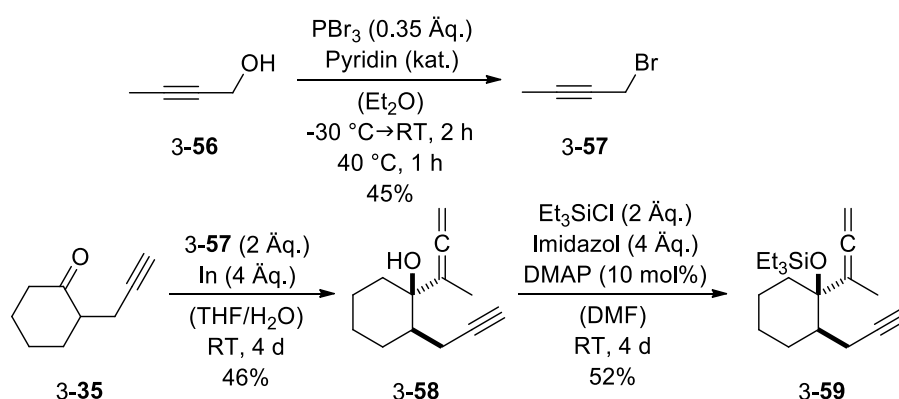


Schema 3-13 Darstellung des 1,6-Allenins 3-43m.

Neben den soweit hergestellten Substraten, die allesamt mit terminalen Alkinen funktionalisiert wurden, galt es darüber hinaus, weitere Substrat-Derivate mit internen Alkinen darzustellen. Zu diesem Zweck wurden 1,6-Allenine 3-43a und 3-43h entsprechend modifiziert (Schema 3-14): Die Methylierung des terminalen Alkins 3-43a zur Allenin 3-43n durch Lithiierung und nachfolgende Substitution von Iodmethan gestaltete sich problemlos,^[53] ebenso wie die *Sonogashira*-Kreuzkupplung von Substrat 3-43h mit Iodbenzol zu Allenin 3-43o.^[66]


Schema 3-14 Synthese interner Alkine **3-43n** und **3-43o**.

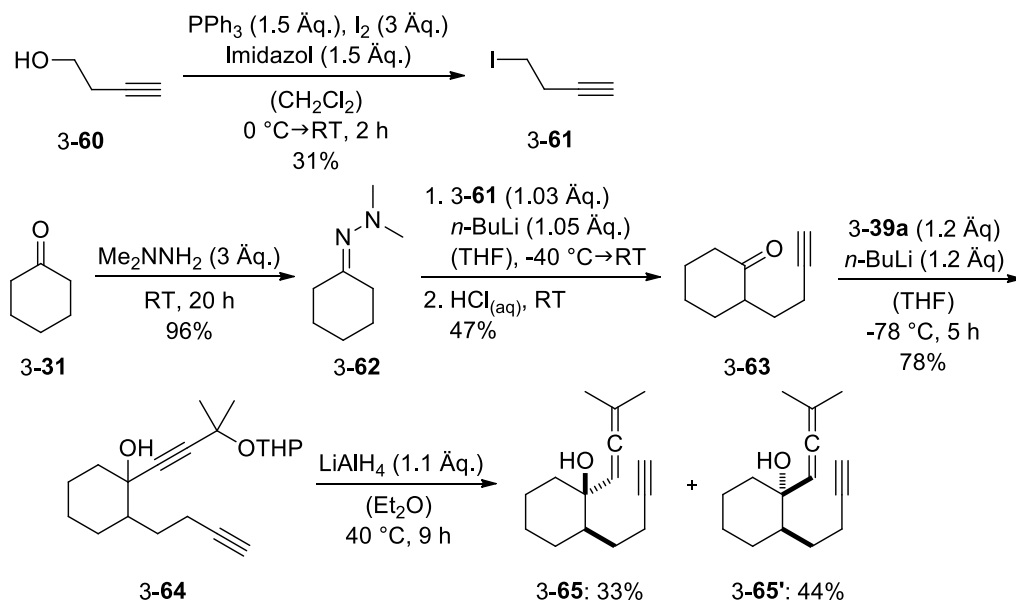
Als weitere Strukturvariation dieser Substrate wurde, wie in Schema 3-15 gezeigt, Allenin **3-59** synthetisiert, welcher einen zusätzlichen Methyl-Substituenten am „inneren“ Kohlenstoffatom der Allen-Funktion tr\u00e4gt. Dies gelang \u00fcber Umsatz von Keton **3-35** in einer indiumvermittelten *Barbier*-Reaktion mit 1-Brom-2-butin (**3-57**, zuvor durch Bromierung des entsprechenden Alkohols **3-56** erhalten)^[67] zu terti\u00e4rem Alkohol **3-58** (unter alleiniger Bildung des *trans*-Isomers),^[68,49b] welcher anschlie\u00dfend in Silylether **3-59** \u00fcberf\u00fchrt wurde.


Schema 3-15 Synthese des 1,6-Allenins **3-59**.

6-Silyloxy-1,7-allenine

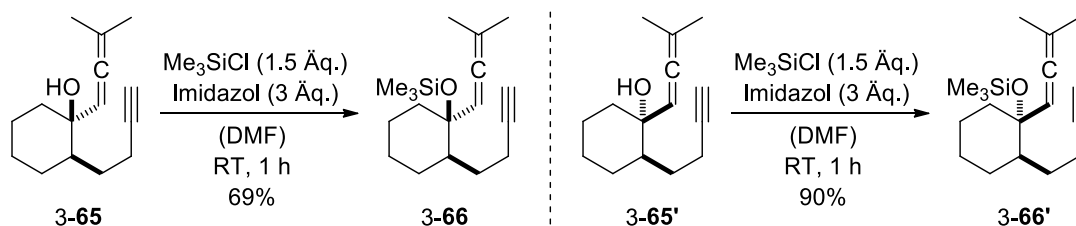
Um diese ebenfalls auf ihre Reaktivit\u00e4t hin zu untersuchen, wurde in Analogie zu den 5-Silyloxy-1,6-alleninen das *trans*-1,7-Allenin **3-65** sowie sein entsprechendes *cis*-Isomer **3-65'** synthetisiert (Schema 3-16). In diesem Fall wurde Cyclohexanon (**3-31**) zun\u00e4chst in das Hydrazon **3-62** \u00fcberf\u00fchrt,^[69] welches dann zur Monoalkylierung mit 4-Iodbutin (**3-61**, zuvor durch Iodierung des entsprechenden Alkohols **3-60** gewonnen)^[70] eingesetzt werden konnte.^[71] Das so erhaltene Intermediat **3-63** wurde anschlie\u00dfend in gewohnter Manier alkinyliert und reduziert, um die

1,7-Allenine 3-65 bzw. 3-65' zu generieren. Anschließende Silylierung der beiden Isomere lieferte schließlich Silyloxy-Allenine 3-66 und 3-66' (Schema 3-17).



Schema 3-16 Zugang zu 1,7-Alleninen 3-65 und 3-65'.

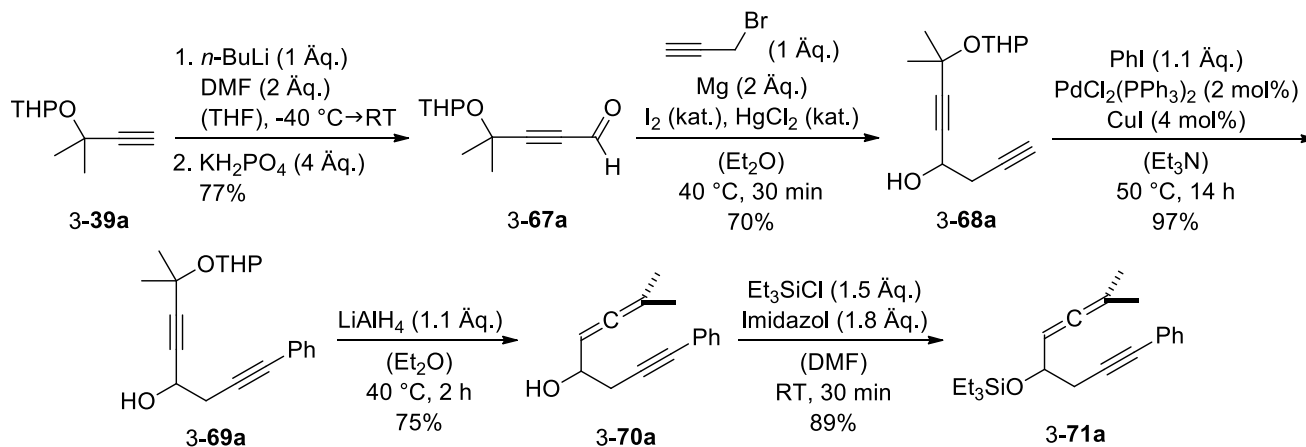
Die Relativkonfiguration der isolierten 1,7-Allenine 3-65 bzw. 3-65' konnte anhand der ^{13}C -NMR-Spektren durch Vergleich mit den analogen 1,6-Alleninen 3-41a bzw. 3-41a' bestimmt werden, da es in den jeweiligen Fällen bei den chemischen Verschiebungen der 1,2-Dien-Funktion zu entsprechenden Übereinstimmungen kommt.



Schema 3-17 Silylierung der 1,7-Allenine 3-65 und 3-65'.

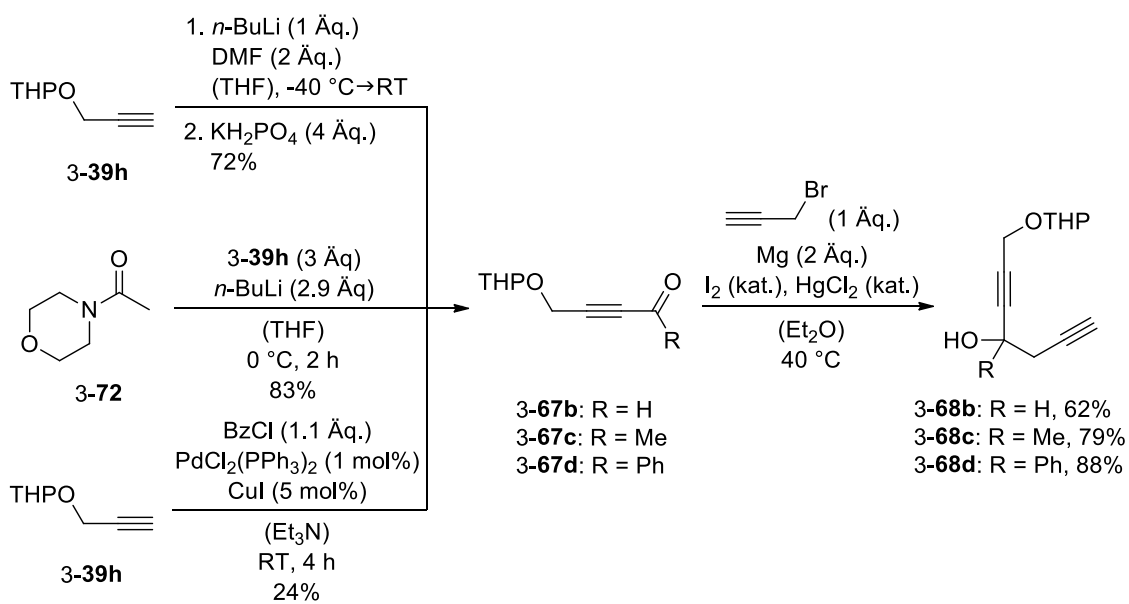
3.3.2. Synthese von 4-Hydroxy- und 4-Silyloxy-1,5-alleninen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten 4-Hydroxy-1,5-allenine sowie ihre analogen Silylether waren sowohl von cyclischer als auch acyclischer Natur; im Folgenden wird zunächst die Darstellung letzterer beschrieben. Auch diese verliefen, wie sämtliche Substratsynthesen in diesem Teil der Arbeit, über entsprechende Carbonyl-Vorläufer, die durch Additionsvorgänge und weitere Modifikationen in hydroxylierte Allenine überführt wurden.



Schema 3-18 Synthese von 4-Hydroxy-1,5-allenins 3-70a und Silylether 3-71a.

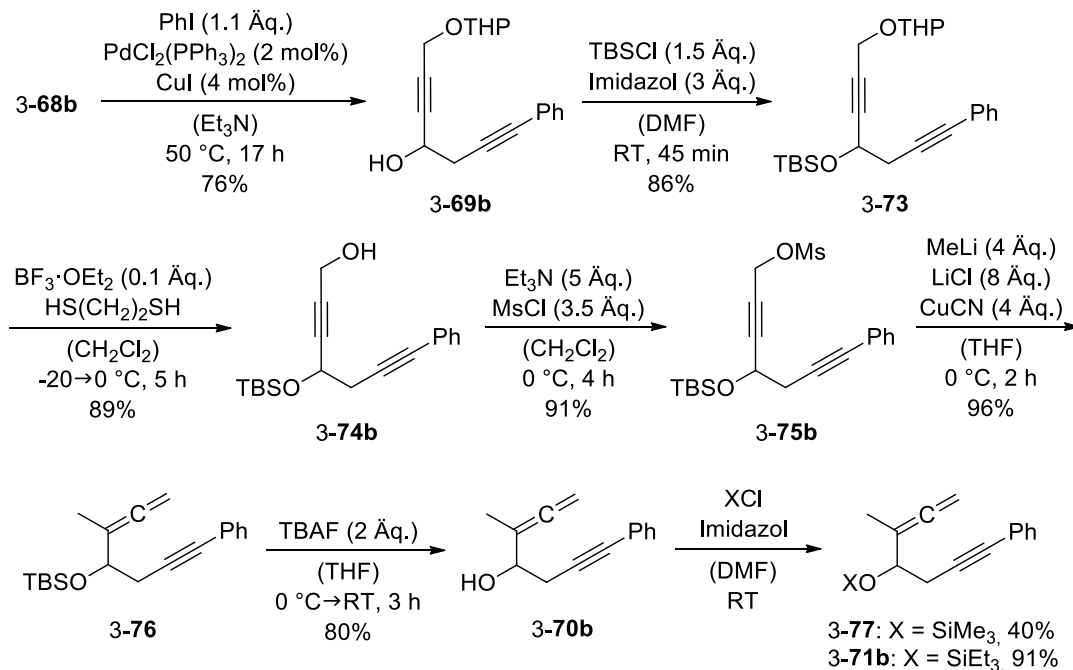
So wurde etwa durch Formylierung von Alkin 3-39a der Aldehyd 3-67a generiert (Schema 3-18),^[72] welcher anschließend über eine *Grignard*-Reaktion die Einführung eines Propargyl-Restes unter Ausbildung des sekundären Alkohols 3-68a erlaubte. *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Iodobenzol lieferte Diin 3-69a, welches schließlich durch Reduktion mittels LiAlH₄ und darauffolgender Silylierung in 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70a und den entsprechenden Triethylsilylether 3-71a überführt werden konnte.



Schema 3-19 Zugang zu den Diin-Intermediaten 3-68b-d.

Um weitere acyclische Substrate auf ähnliche Weise zugänglich zu machen, wurden über unterschiedliche Methoden die Carbonyl-Verbindungen 3-67b-d hergestellt (Schema 3-19). Zum einen wurde Alkin 3-39h einmal mehr in einer Formylierungs-Reaktion zu Aldehyd 3-67b umgesetzt; eine Acetylierung desselben Alkins zu Keton 3-67c wurde dagegen durch Substitution des kommerziell erhältlichen Amid 3-72 bewirkt.^[73] Um andererseits auch Keton 3-67d zügig

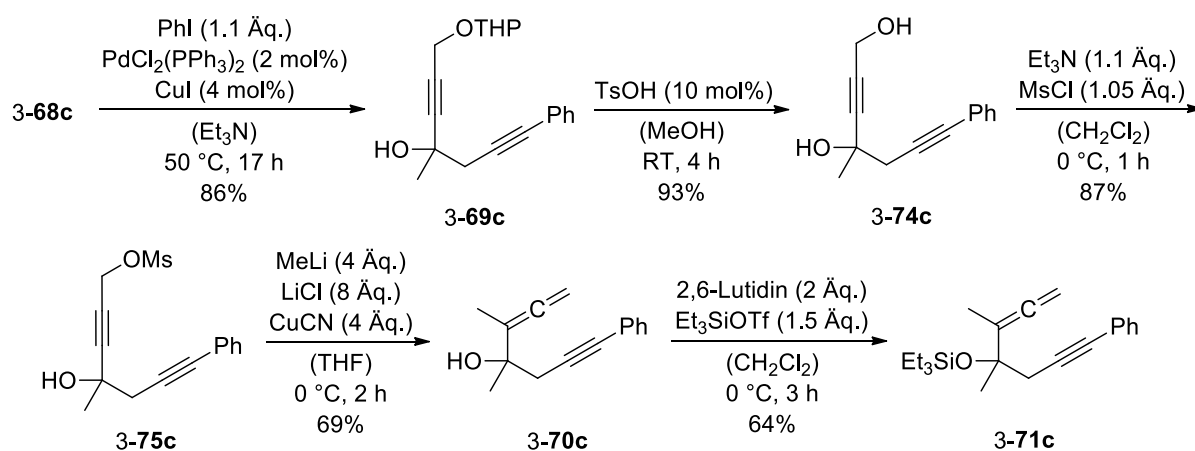
in einem Schritt zu erhalten, wurde Alkin 3-39h in einer palladiumkatalysierten Kreuzkuppelungsreaktion mit Benzoylchlorid eingesetzt, welche allerdings nur mit einer Ausbeute von 24% ablief.^[74] Die so erhaltenen Carbonyl-Verbindungen konnten anschließend erneut durch *Grignard*-Reaktionen in die Diene 3-68b-d überführt werden.



Schema 3-20 Synthese der Allenine 3-77 und 3-71b.

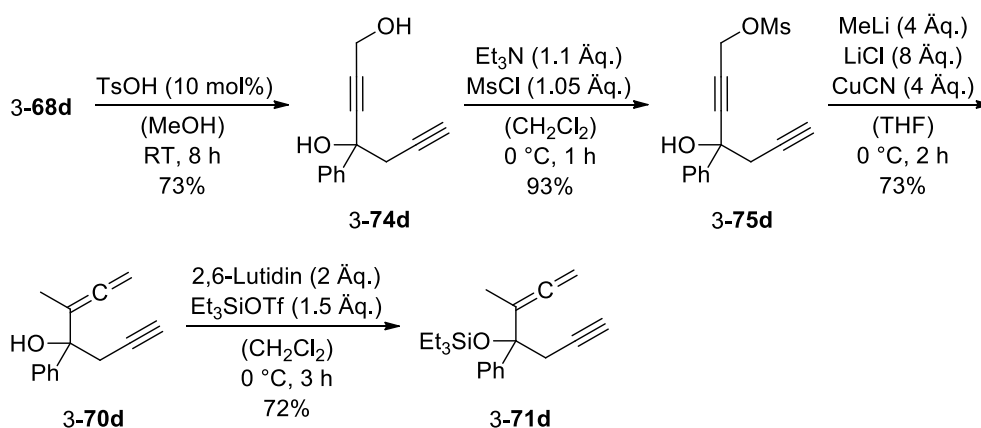
Eine von dort an weiterführende Synthese ist in Schema 3-20 wiedergegeben. Wie zuvor wurde das terminale Alkin 3-68b zunächst in einer *Sonogashira*-Reaktion arylilert. Allerdings folgte an dieser Stelle keine Reduktion des THP-Ethers 3-69b zum Allen; vielmehr sollte in diesem Fall der Propargylalkohol entschützt und in ein Mesylat überführt werden, um schließlich die Bildung des Allens über nucleophile Substitution zu erreichen. Voraussetzung dafür war jedoch zunächst die Schützung des sekundären Alkohols als Silylether 3-73. Die Verwendung der TBS-Schutzgruppe ermöglichte im Folgenden die selektive Spaltung des THP-Ethers unter Lewis-sauren Bedingungen zu primärem Alkohol 3-74b,^[75] welcher sodann zum entsprechenden Mesylat 3-75b umgesetzt werden konnte. Substitution nach S_N'-Mechanismus durch aus Methyllithium *in situ* generiertem Cyano-Cuprat lieferte das gewünschte 1,5-Allenin 3-76 in hervorragender Ausbeute.^[76] Um auch das Hydroxy-Derivat dieses Substrates und weitere Silylether zugänglich zu machen, wurde der TBS-Ether schließlich unter Verwendung von TBAF entschützt und der erhaltene freie Alkohol 3-70b darüber hinaus in die Silylether 3-77 und 3-71b überführt.

Ganz analog wurde bei der Synthese des 4-Hydroxy-1,5-allenins **3-70c** bzw. des entsprechenden Silylethers **3-71c** verfahren (Schema 3-21). Allerdings konnte das hier nach der Arylierung erhaltene Produkt **3-69c** direkt unter säurekatalytischen Bedingungen zu Diol **3-74c** entschützt werden, da im Folgenden die Bildung des Mesylats **3-75c** selektiv am primären Alkohol erfolgen konnte, während der tertiäre Alkohol unangetastet blieb. Anschließende Substitution lieferte erneut das gewünschte Allenin-Substrat **3-70c**, welches weiterhin in Silylether **3-71c** überführt wurde, wobei zur Schützung des sterisch schwer zugänglichen tertiären Alkohols eine Kombination aus 2,6-Lutidin und Triethylsilyltriflat herangezogen werden musste.^[77]



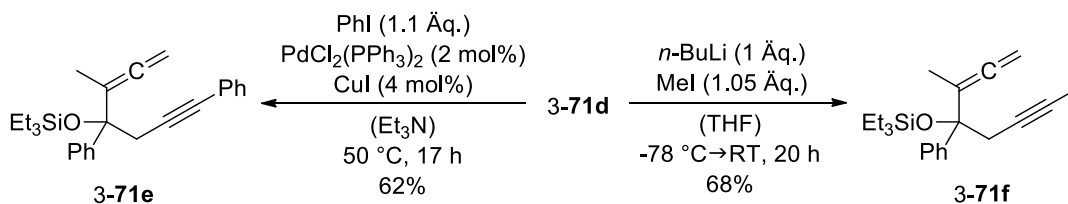
Schema 3-21 Darstellung der 1,5-Allenine **3-70c** und **3-71c**.

Wie in Schema 3-22 gezeigt, ließen sich Allenine **3-70d** und **3-71d** über dieselbe Reaktionssequenz ausgehend von Diin **3-68d** aufbauen, mit dem einzigen Unterschied, dass hierbei im Vorfeld der THP-Ether-Spaltung noch keine Modifikation des terminalen Alkins vorgenommen wurde und dieses bis zu den fertigen Substraten erhalten blieb.



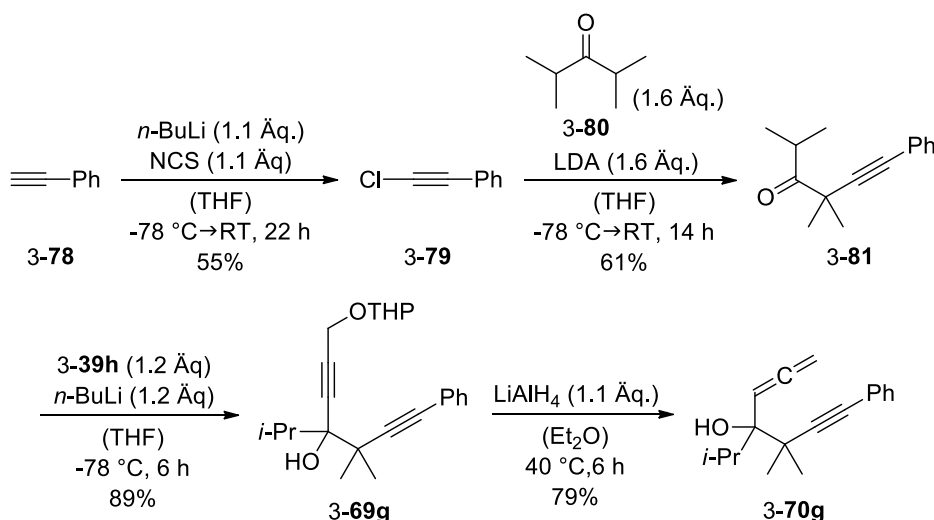
Schema 3-22 Darstellung der 1,5-Allenine **3-70d** und **3-71d**.

Dies ermöglichte zusätzliche Manipulationen des Alkins auf der Stufe des Allenins 3-71d. So konnte nicht nur durch *Sonogashira*-Reaktion das arylierte Alkin 3-71e erhalten, sondern auch die Methylierung des Substrats zu Allenin 3-71f realisiert werden (Schema 3-23).



Schema 3-23 Zugang zu den Substraten 3-71e und 3-71f durch Modifikation des terminalen Alkins 3-71d.

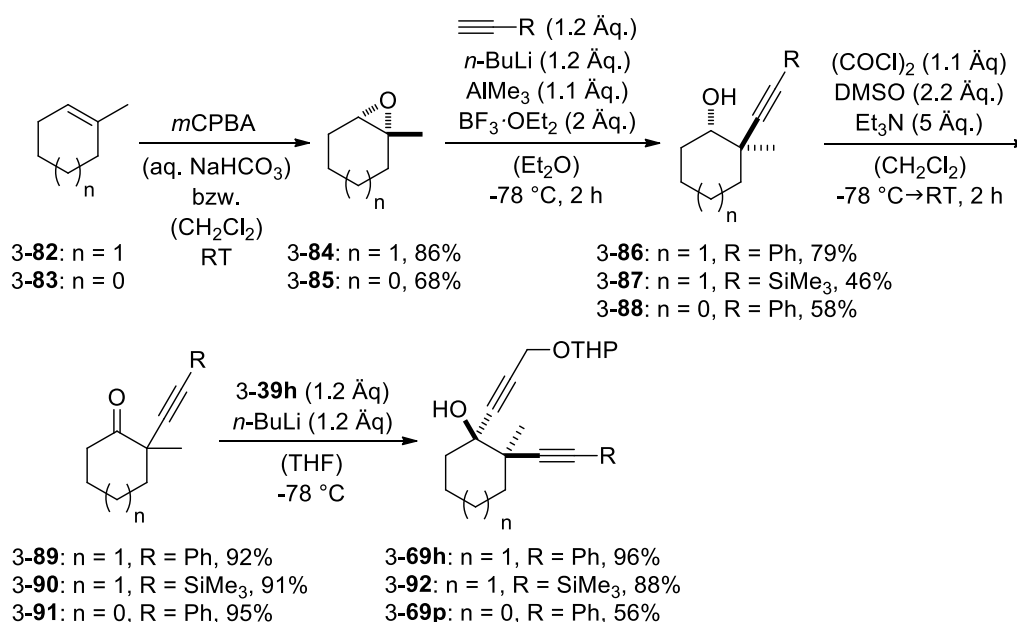
Die Synthese eines weiteren acyclischen Substrates ist in Schema 3-24 wiedergegeben. Die Herstellung von (Chlorethynyl)benzol (3-79)^[78] durch Chlorierung von Phenylacetylen (3-78) erlaubte die darauffolgende Substitution durch 2,4-Dimethyl-3-pentanon (3-80) in Gegenwart von LDA zu Keto-Intermediat 3-81. Dieses konnte wiederum durch die etablierte Methode zur Alkinylierung in Diin 3-69g überführt werden. Anschließende Reduktion mittels LiAlH_4 generierte das gewünschte Substrat 3-70g.



Schema 3-24 Synthese des 4-Hydroxy-1,5-allenins 3-70g.

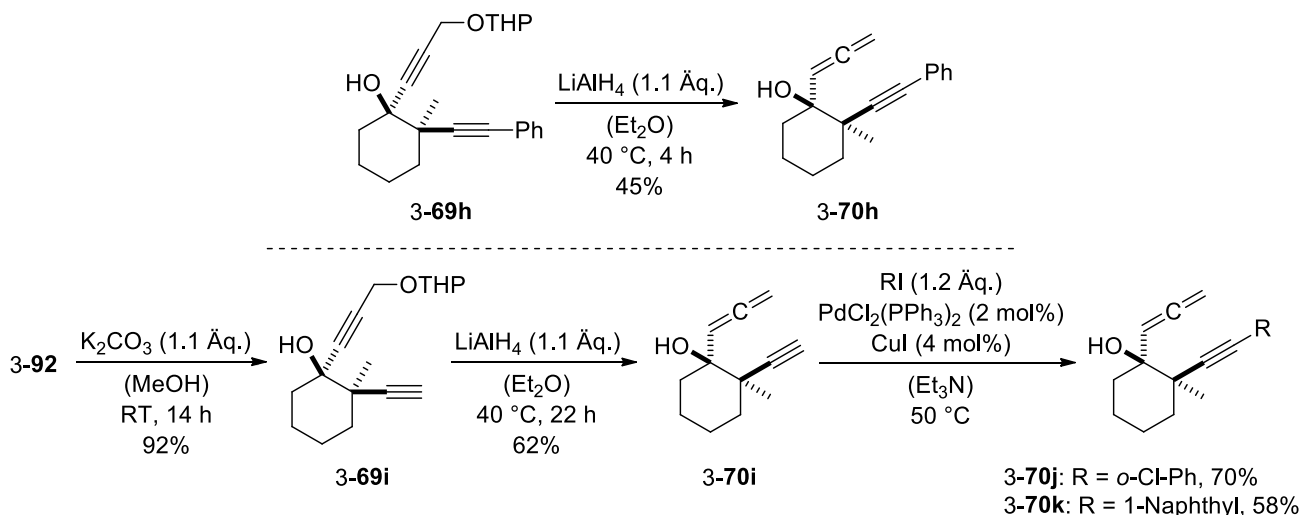
Nach den so erhaltenen acyclischen 1,5-Alleninen wendet sich der nachfolgende Abschnitt der Synthese analoger cyclischer Substrate zu. Als Ausgangspunkt für all diese Substrate dienen die drei zentralen Intermediate 3-69h, 3-92 und 3-69p, deren Zugang in Schema 3-25 beschrieben ist. Zunächst wurden nach literaturbekannten Verfahren 1-Methylcyclohexenoxid (3-84) und 1-Methylcyclopentenoxid (3-85) durch Epoxidierung der entsprechenden Olefine 3-82 und 3-83 hergestellt.^[59,79] Daraufhin gelang unter Anwendung einer Methode nach *Pagenkopf et al.* die

Öffnung der Epoxide an der jeweils höher substituierten Position durch verschiedene Acetylen-Nucleophile, wodurch sekundäre Alkohole 3-86-88 erhalten wurden.^[80] Zum einen kam hierbei Phenylacetylen (R = Ph) für die Öffnung sowohl von Epoxid 3-84 als auch Epoxid 3-85 zum Einsatz; um im späteren Verlauf dieser Untersuchungen noch weitere Modifikation des Alkins zu ermöglichen, wurde darüber hinaus das Epoxid 3-84 auch mit Trimethylsilylacetylen (R = SiMe₃) umgesetzt, was das geschützte terminale Alkin 3-87 lieferte. Sämtliche sekundären Alkohole wurden schließlich einer *Swern*-Oxidation zu den Ketonen 3-89-91 unterzogen, was den Weg bereitete für die gewohnte Alkinylierung zu den Diin-Intermediaten 3-69h, 3-92 und 3-69p. Dabei wurde in allen Fällen ausschließlich das *trans*-Isomer gebildet; eine Bestätigung der Relativkonfiguration erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse eines Intermediates im weiteren Verlauf der Substratsynthese (*vide infra*).



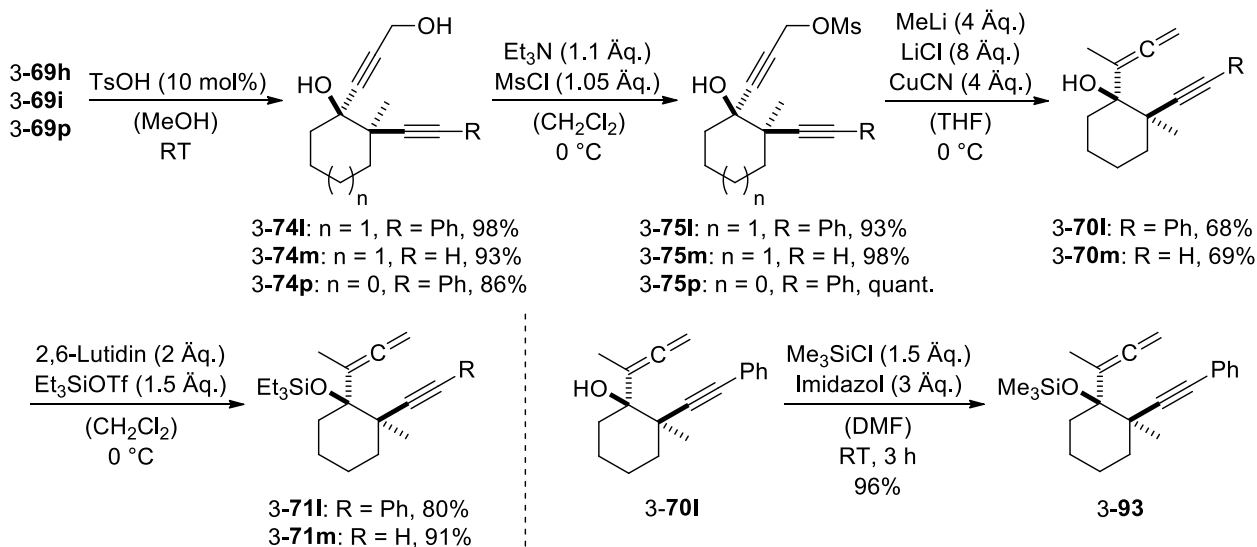
Schema 3-25 Zugang zu den cyclischen Diin-Intermediaten 3-69h, 3-92 und 3-69p.

Ausgehend von diesen Diin-Intermediaten waren nun eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Substrate zugänglich. So kann etwa die Synthese der 4-Hydroxy-1,5-allenine 3-70h-k, welche allesamt keine weiteren Substituenten an der Allen-Funktion tragen, dem Schema 3-26 entnommen werden: Zum einen konnte Substrat 3-70k direkt durch Reduktion von Diin 3-69h gewonnen werden; zum anderen wurde Diin 3-92 zunächst unter basischen Bedingungen in das terminale Alkin 3-69i überführt,^[81] bevor auch dieses zu Allenin 3-70i reduziert werden konnte. Weitere Modifikation des terminalen Alkins durch *Sonogashira*-Kreuzkupplungen lieferte die entsprechenden *o*-Chlorphenyl- bzw. 1-Naphthyl-Derivate 3-70j und 3-70k.



Schema 3-26 Synthese der 4-Hydroxy-1,5-allenine 3-70h-k.

Um auch cyclische Substrate zu erhalten, die zusätzliche Substituenten an der Allen-Funktion tragen, wurde an den Diinen 3-69h, 3-69i und 3-69p jeweils eine Spaltung der THP-Ether durchgeführt (Schema 3-27); die resultierenden Diole 3-74l, 3-74m und 3-74p konnten anschließend in die entsprechenden Mesylate 3-75 überführt werden. Im Falle der Cyclohexanol-Derivate 3-75l-m lieferte Substitution mittels Methyl-Cuprat die Allenine 3-70l-m, die darüber hinaus zu ihren Silylethern 3-71l-m bzw. 3-93 umgesetzt wurden.



Schema 3-27 Darstellung der 1,5-Allenine 3-70l-m sowie deren Silylether 3-71l-m und 3-93.

Da das Diol-Intermediat 3-74m als kristalliner Feststoff erhalten wurde, konnte in diesem Fall eine Überprüfung der Struktur durch Röntgenkristalldiffraktometrie erfolgen, und damit auch exemplarisch die Relativkonfiguration dieser Verbindungen bestätigt werden (Abbildung 3-2)

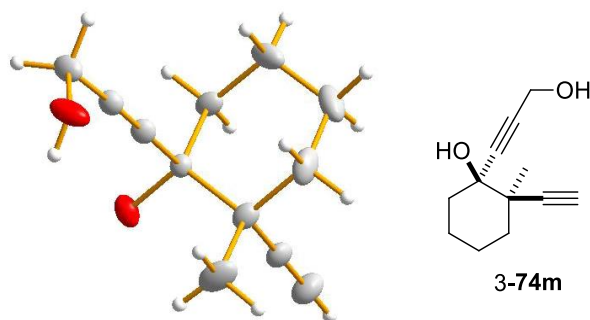
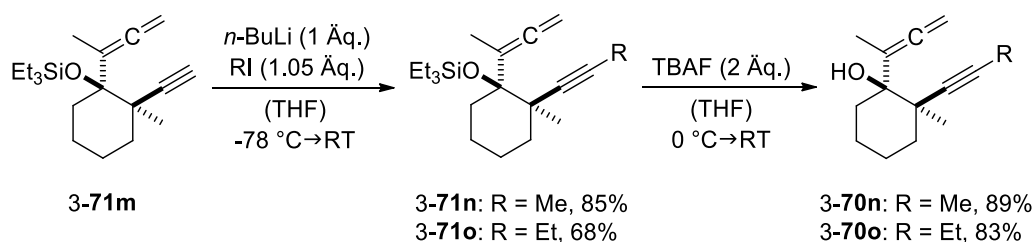


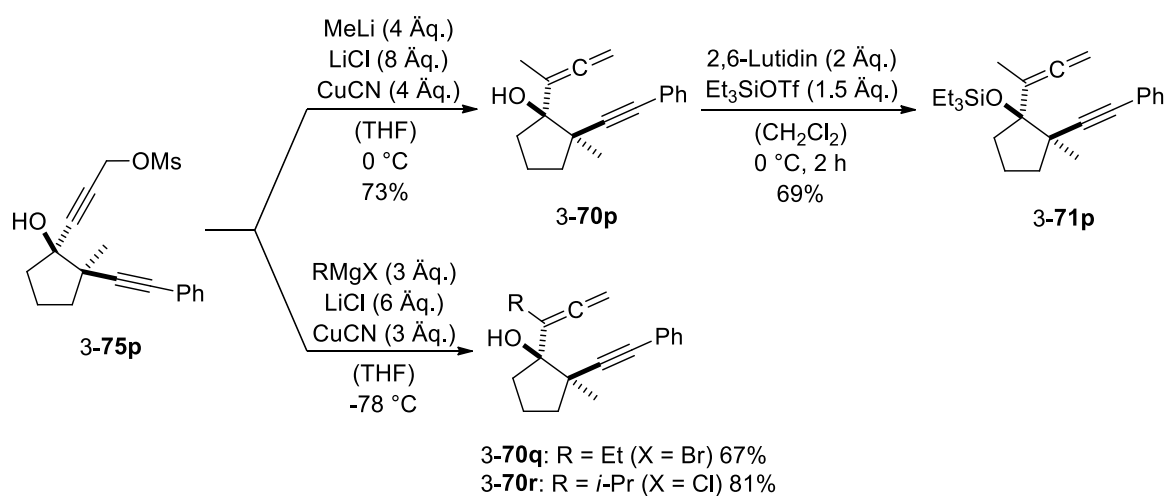
Abbildung 3-2 Ausschnitt der Röntgenkristallstruktur von Diin 3-74m.

Das zuvor geschützte Allenin 3-71m erlaubte es weiterhin, durch Deprotonierung des terminalen Alkins Alkylierungen an dieser Position vorzunehmen. Wie in Schema 3-28 beschrieben, war auf diese Weise das methylierte bzw. ethylierte Derivat 3-71n bzw. 3-71o zugänglich. Darauf folgende Spaltung der Silylether unter Einsatz von TBAF lieferte die entsprechenden 4-Hydroxy-Analoga 3-70n und 3-70o.



Schema 3-28 Darstellung der 1,5-Allenine 3-71n-o bzw. 3-70n-o.

Schließlich galt es noch, das Mesylat 3-75p in diverse Cyclopentanol-basierte Allenine zu überführen (Schema 3-29).



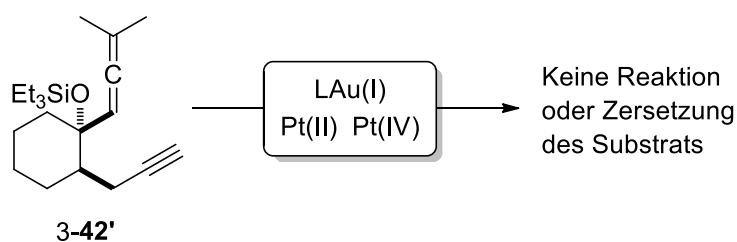
Schema 3-29 Synthese der 4-Hydroxy-1,5-allenine 3-70p-r sowie des 4-Silyoxy-1,5-allenins 3-71p.

Zum einen gelang dies wie schon zuvor durch Substitution mit Methyl-Cuprat, wodurch das gewünschte Substrat 3-70p erhalten wurde. Auch dieses wurde weiterhin zu Triethylsilylether 3-71p umgesetzt. Darüber hinaus konnten weitere Alkyl-Cuprate *in situ* aus den entsprechenden Magnesiumhalogeniden generiert und zur Substitution von Mesylat 3-75p eingesetzt werden, was die ethyl- bzw. isopropylsubstituierten Allene 3-70q-r zugänglich machte und damit die Palette an 1,5-Allenin-Substraten vervollständigte.^[82]

3.4. Kaskadenreaktion I: Heterocyclisierung/*Claisen*-Umlagerung

5-Silyloxy-1,6-allenine waren im Vorfeld dieser Arbeit als Substrate für organische Transformationen gänzlich unbekannt, weswegen kein Anhaltspunkt für mögliche Vorhersagen ihrer Reaktivität bzw. über geeignete Promotoren gegeben war. Allerdings ließen etablierte Reaktionen anderer Allenin-Systeme sowie die eigenen Erfahrungen innerhalb der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Kirsch* mit vergleichbaren Enin-Verbindungen die Vermutung nahelegen, dass eine Aktivierung der in den Substraten vorhandenen π -Systeme durch π -saure Edelmetallkatalysatoren nützliche Transformationen auslösen könnte.

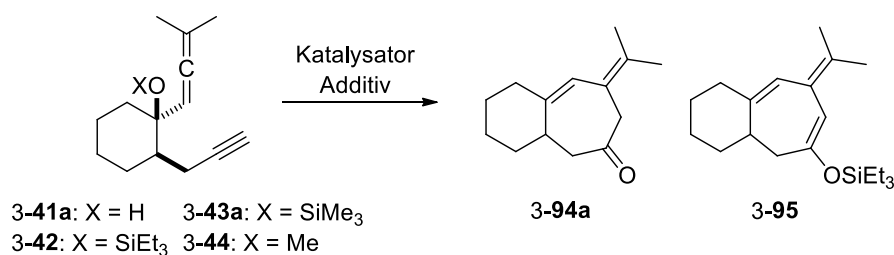
Zunächst musste festgestellt werden, dass im Falle von *cis*-1,6-Allenin 3-42' in Gegenwart verschiedener homogener Gold- und Platinkatalysatoren unter verschiedenen Bedingungen entweder gar keine Reaktivität oder nur Zersetzung der Ausgangsverbindung zu beobachten war (Schema 3-30).



Schema 3-30 Fehlende Reaktivität von *cis*-Allenin 3-42' in Gegenwart von Gold- und Platinkatalysatoren

Anders verhielt es sich dagegen mit den entsprechenden *trans*-Isomeren 3-42 bzw. 3-43a. Wie Tabelle 3-4 zeigt, führte auch hier der Einsatz verschiedener Platin- und Kupfersalze zunächst nur zur Bildung komplexer, undefinierter Gemische, insofern überhaupt Umsatz beobachtet wurde (Einträge 1-5). Bei Verwendung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ – durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ voraktiviert und vor der Zugabe zum Substrat filtriert – konnte allerdings in Abwesenheit von *i*-PrOH (sonst den Reaktionen beigelegt, um möglicherweise Protodemetallierung zu bewirken) Cyclohepten 3-95 mit einer nur schlechten Ausbeute von 19% isoliert werden (Eintrag 6). Dabei scheint es aufgrund der mangelnden Stabilität des Silylenolethers trotz entsprechender Vorkehrungen, wie etwa Neutralisation des Kieselgels vor säulenchromatographischer Reinigung, zur teilweisen Zersetzung des Produkts zu kommen. Durch Zusatz von *i*-PrOH unter gleichen Bedingungen (Eintrag 7) wurde jedoch das stabile Cycloheptenon 3-94a mit einer Ausbeute von 37% erhalten (siehe Abbildung 3-2 für Strukturaufklärung), was nahelegt, dass es unter diesen Reaktionsbedingungen intermediär zur sauberen Hydrolyse des Silylenolethers 3-95 kommt.

Tabelle 3-4 Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Bildung von Produkt 3-94a.



Eintrag	X	Katalysator (mol%), Additiv (Äq.)	T	Ausbeute ^a	
				3-94a	3-95
1	SiMe ₃	CuI (10), <i>i</i> -PrOH (1.1)	80 °C	- ^b	
2	SiMe ₃	Cu(OTf)₂ (10), <i>i</i> -PrOH (1.1)	80 °C	- ^b	
3	SiEt ₃	PtCl₂ (10), <i>i</i> -PrOH (1.1)	80 °C	- ^c	
4	SiEt ₃	PtCl₂ (10)/ cod (80), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT→60 °C	- ^b	
5	SiEt ₃	PtCl₄ (10), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	- ^c	
6	SiEt₃	(Ph₃P)AuCl (10)/ Ag[SbF₆] (5)	RT		19%
7	SiEt ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i>-PrOH (1.1)	RT	37%	
8	H	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	- ^c	
9	Me	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	- ^c	
10	SiMe₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	51%	
11	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (4)/Ag[SbF ₆] (2), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	52%	
12	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	0 °C	73%	
13	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	-10 °C	70%	
14	SiMe ₃	[(PhO)₃P]AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	53%	
15	SiMe ₃	[(PhO)₃P]AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	0 °C	68%	
16	SiMe ₃	L¹AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	RT	- ^d	
17	SiMe ₃	L¹AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	0 °C	- ^d	
18	SiMe ₃	L¹AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	-20→20 °C	69%	
19	SiMe ₃	(dppm)Au₂Cl₂ (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	0 °C→RT	71%	
20	SiMe ₃	AuCl₃ (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	0 °C	- ^d	
21	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (2)	0 °C	73%	
22	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (4)	0 °C	70%	
23	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>t</i>-BuOH (1.1)	0 °C	65%	
24	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), EtOH (1.1)	0 °C	57%	
25	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), MeOH (1.1)	0 °C	26%	

Weitere Reaktionsbedingungen – Einträge 1-2: DMF (0.2 M). Einträge 3-5: Toluol (0.2 M). Einträge 6-25: CH₂Cl₂ (0.2 M), LAuCl mit Ag[SbF₆] voraktiviert und über Celite® filtriert. L¹ = (2,6-*t*-Bu₂PhO)P. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Keine Reaktion. ^c Komplexe Gemische erhalten. ^d Produkt 3-94a nur als Teil von sonst undefinierten Mischungen erhalten.

Zur weiteren Optimierung dieser neugefundenen Reaktivität wurde zunächst die Natur des tertiären Alkohols variiert und die entsprechenden Einflüsse auf die Reaktion untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass sowohl der frei Alkohol 3-41a sowie Methylether 3-44 in Gegenwart des Gold(I)-Katalysators statt des gewünschten Produkts 3-94a nur komplexe Mischungen lieferten (Einträge 8 und 9). Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von Trimethylsilylether 3-43a im Vergleich zu Triethylsilylether 3-42 zu einer Verbesserung der Ausbeute auf 51% (Eintrag 10). Als weitere Maßnahme zog eine Reduzierung der Katalysatorbeladung nur eine deutliche Verlängerung der Reaktionszeit ohne Verbesserung der Ausbeute nach sich (Eintrag 11). Erst eine Erniedrigung der Temperatur auf 0 °C bewirkte eine weitere Erhöhung der Ausbeute auf 73% (Eintrag 12); zusätzliche Optimierung durch noch tiefere Temperaturen war nicht möglich (Eintrag 13). Die so erreichten 73% sollten zunächst die beste Ausbeute für diese Reaktion bleiben, da auch andere Phosphit- und Phosphin-ligierte Gold(I)-Präkatalysatoren zwar eine ordentliche Reaktivität an den Tag legten (Einträge 14-19), jedoch trotz Variation der Reaktionsbedingungen hinter diesem Ergebnis zurückblieben. Auch eine Veränderung der Menge an eingesetztem *i*-PrOH (Einträge 21 und 22) sowie die Verwendung anderer Alkohole (Einträge 23-25) führte zu keiner weiteren Optimierung.

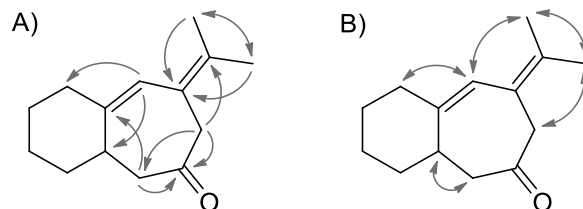
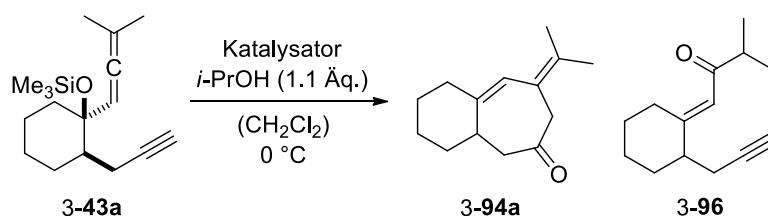


Abbildung 3-3 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Produkt 3-94a: Ausgewählte HMBC-Signale H→C (A) sowie wichtige NOE-Kontakte (B).

Im Rahmen dieser Reaktion wurde auch die Aktivierung des Gold(I)-Präkatalysators näher untersucht (Tabelle 3-5). Erwartungsgemäß bewirkte $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ alleine ohne zusätzlichen Aktivator keine Reaktion von Allenin 3-43a (Eintrag 1). Wie bereits festgehalten, musste der Präkatalysator zunächst in Abwesenheit des Substrates durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ voraktiviert und nach Filtration über Celite® zur Substratlösung gegeben werden, um die Reaktion von Allenin 3-43a zu Produkt 3-94a zu katalysieren (Eintrag 4). Diese Voraktivierung und Entfernung der Silbersalze ist erforderlich, da $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ bei Allenin 3-43a katalytisch einen einfachen 1,3-Shift des tertiären Alkohols zu Keton 3-96 bewirkt (Eintrag 3), eine unerwünschte Reaktion, die bei der direkten Zugabe von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zum Substrat mit der Bildung des gewünschten Produkts 3-94a in Konkurrenz tritt (Eintrag 2). Neben $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ wurden auch Silbersalze

anderer schwachkoordinierender Anionen wie $[\text{OTf}]^-$ oder $[\text{NTf}_2]^-$ als Aktivatoren herangezogen (Einträge 5 und 6), wobei allerdings reduzierte Ausbeuten und ein langsamerer Umsatz (besonders im Fall von $\text{Ag}[\text{OTf}]$) zu verzeichnen waren. Der Einsatz von $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ erlaubte eine Aktivierung des Präkatalysators in Gegenwart des Substrates, jedoch musste dafür eine schlechtere Ausbeute von 59% in Kauf genommen werden (Eintrag 7). Anders verhielt es sich dagegen bei der Verwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$, welches im Rahmen dieser Arbeit als neues Reagenz für die Aktivierung von Gold(I)chlorid-Präkatalysatoren eingeführt wurde (*vide supra*). Auch in diesem Fall war eine Aktivierung des Katalysators in Gegenwart des Substrates ohne Aufreinigungsschritt möglich, da $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ alleine keinerlei Reaktivität besitzt (vgl. Eintrag 9); allerdings konnte hierbei das Produkt **3-94a** mit einer Ausbeute von 73% erhalten, und damit das beste Resultat unter Verwendung von $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ eingestellt werden (Eintrag 8).

Tabelle 3-5 Untersuchung der Aktivierung von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ für die Bildung von Produkt **3-94a**.

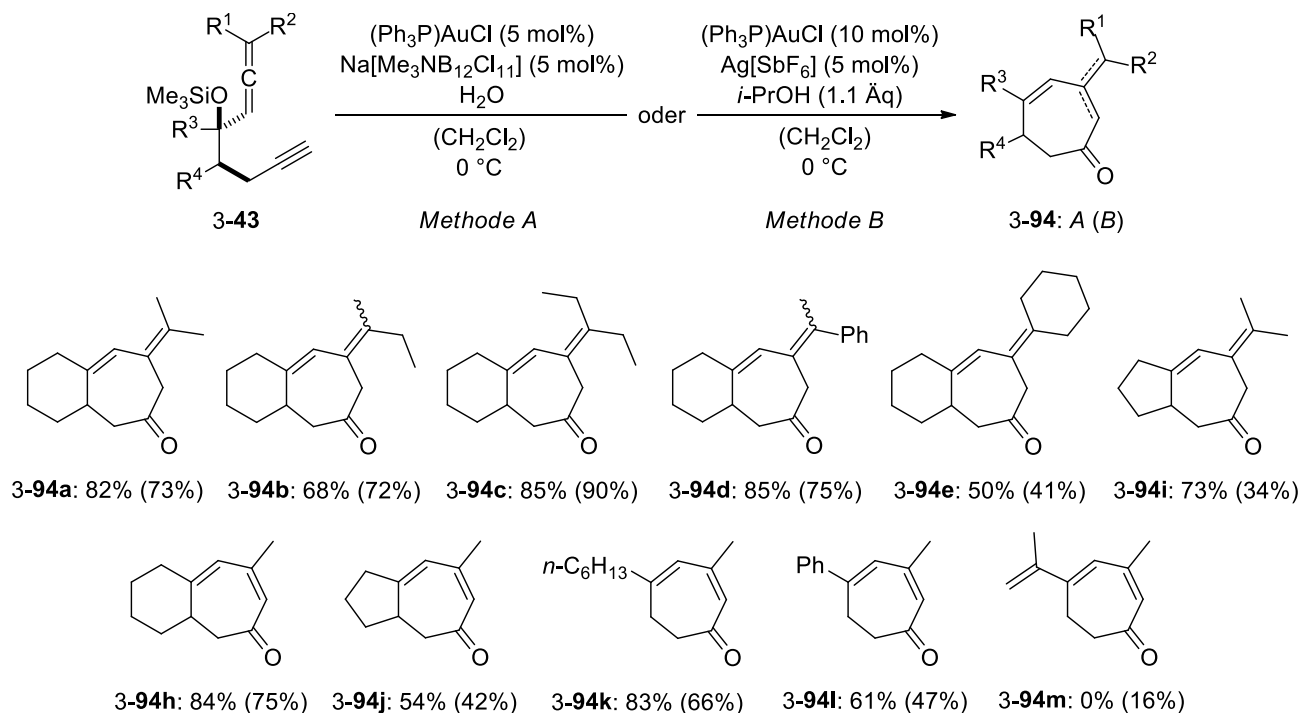


Eintrag	Katalysator (mol%)	T [h]	Ausbeute ^a	
			3-94a	3-96
1	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (5)	24	– ^b	– ^b
2	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (5)/ $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (5)	3	42% ^c	32% ^c
3	$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (5)	3	0%	64%
4	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (10)/ $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (5)	1	73%	0%
5	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (10)/ $\text{Ag}[\text{OTf}]$ (5)	22	60% ^d	0%
6	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (10)/ $\text{Ag}[\text{NTf}_2]$ (5)	6	65%	0%
7	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (5)/ $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ (5)	2	59%	0%
8	$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (5)/ $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (5)	2	73%	0%
9	$\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (5)	24	– ^b	– ^b

Weitere Reaktionsbedingungen – Einträge 4-6: $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ mit AgX voraktiviert und über Celite[®] filtriert. Alle übrigen Einträge: $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und/oder Aktivator direkt zu Substratlösung gegeben. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Keine Reaktion. ^c Produkte als nicht trennbare Mischung erhalten; individuelle Ausbeute durch ¹H-NMR bestimmt. ^d Reaktion wurde bei RT durchgeführt.

Da für die Reaktion von Allenin **3-43a** zu Produkt **3-94a** bei der Aktivierung des Präkatalysators durch $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ im Vergleich zu $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ kein Effektivitätsunterschied festzustellen

war, bringt der Einsatz von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zunächst einmal nur einen praktischen Vorteil mit sich, da die separate Aktivierung und anschließende Filtration entfallen. Aus diesem Grund wurden für die folgenden Untersuchung der generellen Anwendbarkeit und Substratbreite dieser Reaktion für die meisten Substrate beide Methoden herangezogen, um einen tiefergehenden Vergleich anstellen zu können.



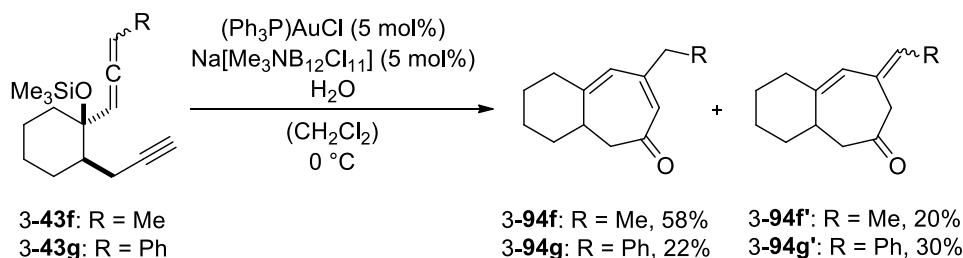
Schema 3-31 Substratbreite der Gold(I)-vermittelten Synthese von Cycloheptenonen **3-94** aus 5-Silyloxy-1,6-alleninen **3-43**, bei Aktivierung des Präkatalysators durch $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ sowie durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$.

Ein Großteil der Cycloheptenone **3-94**, die durch Gold(I)-katalysierte Cyclisierung der entsprechenden 1,6-Allenine **3-43** erhalten werden konnten, sind in Schema 3-31 zusammengefasst. Zunächst muss festgehalten werden, dass bei Verwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ eine zusätzliche Optimierung der Reaktionsbedingungen möglich war: Durch Austausch von *i*-PrOH gegen einen leichten Überschuss an Wasser gelang die Überführung von Standardsubstrat **3-43a** in Produkt **3-94a** mit einer Ausbeute von 82% gegenüber vormals 73%. Eine entsprechende Anpassung unter Verwendung von $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ war nicht möglich, tatsächlich konnte hier in Abwesenheit von *i*-PrOH in „nassem“ CH_2Cl_2 kaum Produktbildung beobachtet werden.

Zu weiteren Substraten, die sich erfolgreich in analogen Reaktionen umgesetzt ließen, gehören unter anderem Allenine **3-43b-e** mit unterschiedlichen Resten R^1 und R^2 . Die entsprechenden Cyclisierungsprodukte **3-94b-d** wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten, einzig Cyclohexyliden-Derivat **3-94e** konnte nur in moderaten 50% bzw. 41% isoliert werden. Cycloheptenone **3-94b** und **3-94d**, die von Allenen mit ungleichen Resten R^1 und R^2 herrühren,

wurden als Diastereomergemische erhalten, wobei die Diastereomerenverhältnisse mit denen der Edukte übereinstimmen, was nahelegt, dass die Stereoinformation am terminalen Allen-Kohlenstoffatom über den Verlauf der Reaktion erhalten bleibt. Was die Unterschiede zwischen der Verwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (Methode A) und $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (Methode B) anbelangt, so waren sie bei diesen Beispielen eher marginal, mit leichten Vorteilen bei verschiedenen Substraten auf beiden Seiten. Deutlich signifikanter fiel dieser Unterschied bei der Bildung des strukturell bedeutsamen Hydroazulenon-Derivats **3-94i** aus; hier konnte mit Methode A eine Ausbeute von 73% erzielt werden, gute 40% mehr als mit Methode B beobachtet wurde.

Wie aus Schema 3-31 ersichtlich, verändert sich die Natur der Produkte **3-94** in den Fällen, in denen die Allene **3-43** keine weiteren Substituenten tragen ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$). So weisen etwa Produkte **3-94h** und **3-94j** keine exocyclische Doppelbindung auf, sondern wurden als α,β -ungesättigte Ketone erhalten, nach Methode A in jeweils 84% bzw. 54% Ausbeute. Dies galt ebenso für acyclische Substrate **3-43k-m**; Methode A lieferte Cycloheptanon **3-94k** mit einer Ausbeute von 83% und das Phenyl-substituierte Analogon **3-94l** in 61%. Im Vergleich dazu konnten dieselben Produkte bei Anwendung von Methode B nur mit einer um 9-17% geringeren Ausbeute isoliert werden. Die Bildung von Cycloheptanon **3-94m** gelang dagegen mit Methode A überhaupt nicht, während Methode B hier die Bildung des gewünschten Produktes zumindest mit einer schlechten Ausbeute von 16% ermöglichte.

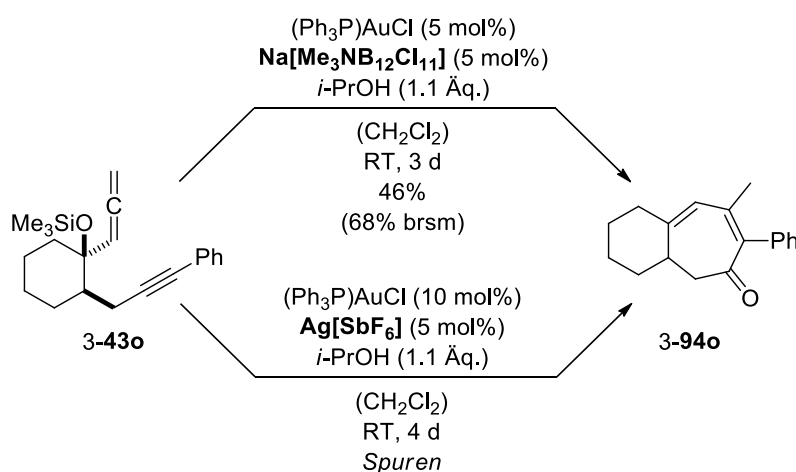


Schema 3-32 Gold(I)-katalysierte Cyclisierung der Allenine **3-43f** und **3-43g**.

Setze man Allenine **3-43f** und **3-43g** (Schema 3-32), welche nur einen Substituenten am terminalen Allen-Kohlenstoffatom tragen, den Reaktionsbedingungen aus, so konnten die Bildung entsprechender Produkte sowohl mit endocyclischer (**3-94f-g**) als auch exocyclischer Doppelbindung (**3-94f'-g'**) beobachtet werden. Säulenchromatographische Reinigung ermöglichte jeweils die getrennte Isolierung dieser Produkte, wobei im Falle von Substrat **3-43f** das α,β -ungesättigte Keton **3-94f**, bei einer guten Gesamtausbeute von 78%, mit 58% als deutliches Hauptprodukt hervorging. Im Gegensatz dazu deutete das Verhältnis zwischen den Bicyclen **3-94g** und **3-94g'** eine leichte Bevorzugung des letzteren Produktes an, allerdings war hier eine

signifikant niedrigere Gesamtausbeute zu verzeichnen (52%). In beiden Fällen war bei einer Verlängerung der Reaktionszeiten keine Isomerisierung zwischen endo- oder exocyclischen Produkten erkennbar. Ein Vergleich der Reaktivität bei Aktivierung des Präkatalysators durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ wurde hier nur für Substrat 3-43f angestellt: Produkte 3-94f und 3-94f wurden dabei mit einer Ausbeute von jeweils 30% bzw. 27% – also einmal mehr mit einer deutlich reduzierten Gesamtausbeute – erhalten.

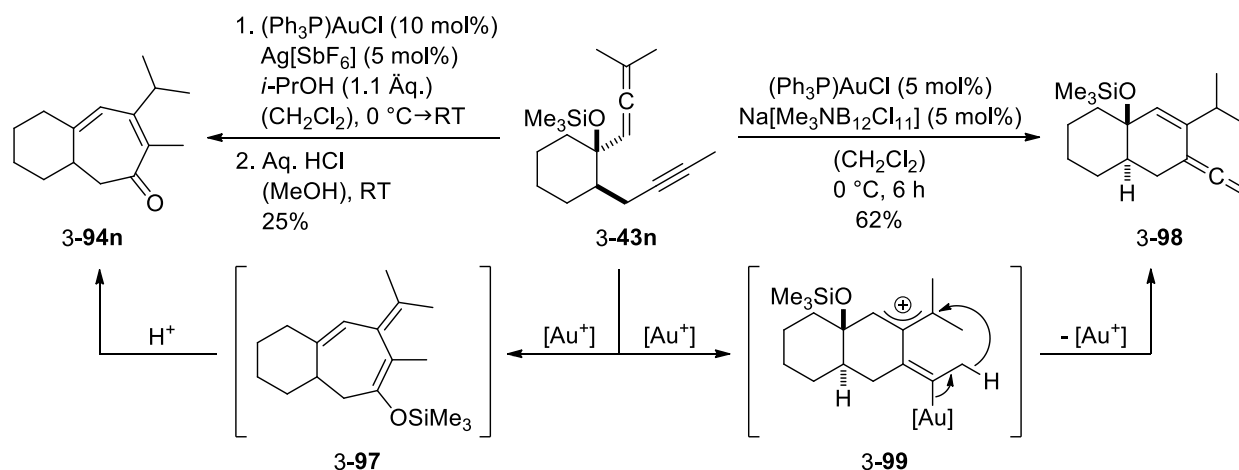
Die Gegenüberstellung dieser zwei unterschiedlichen Methoden zur Aktivierung des Gold(I)-Präkatalysators im Kontext der hier vorgestellten Reaktion förderte zwar einige Unterschiede zu Tage, welche sich beim Einsatz von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ nicht nur in einer erhöhten Praktikabilität, sondern häufig auch in besseren Ausbeuten äußerten; die tatsächliche Kernproblematik der Verwendung von Silbersalzen in der Goldkatalyse wird durch diese Beispiele allerdings nicht verdeutlicht, da hier die Voraktivierung durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ und anschließende Filtration in den meisten Fällen ebenfalls ordentliche Ergebnisse liefert.



Schema 3-33 Reaktivität von 1,6-Allenin 3-43o in Gegenwart von $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$: Aktivierung durch $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ vs. $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$.

Ganz anders verhält es sich da mit der Reaktivität des internen Alkins 3-43o: Wie Schema 3-33 entnommen werden kann, gelang unter Verwendung von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ die Synthese von Cyclohepton 3-94o trotz langsamen Umsatzes nach drei Tagen in moderaten 46% Ausbeute (68% unter Einberechnung der Menge an wiedergewonnenem Substrat; der Gebrauch von *i*-PrOH statt Wasser führte hier zu einem etwas besseren Ergebnis). Wurde der Präkatalysator allerdings in Abwesenheit des Substrates durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ voraktiviert und dann zur Substratlösung gegeben, so war selbst nach vier Tagen kaum Umsatz zu beobachten, und das gewünschte Produkt nur mit viel Mühe als Teil einer kleinen isolierten Menge unreinen Materials zu identifizieren. Dieses Beispiel macht nun deutlich, dass im Falle der Voraktivierung von

(Ph₃P)AuCl durch Ag[SbF₆], was aufgrund von durch das Silber verursachten Nebenreaktion in Abwesenheit des Substrates geschehen muss, offenbar eine Goldspezies gebildet wird, die weniger reaktiv ist als jener Katalysator, zu dessen Generierung es bei Aktivierung von (Ph₃P)AuCl durch Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Gegenwart des Substrates kommt. Die möglichen Konsequenzen eines solchen Szenarios, überträgt man es auf ein hypothetisches Testsystem, an dessen Beispiel die Reaktivität einer Verbindungsklasse nur unter Berücksichtigung von LAuCl/AgX-Katalysatorsystemen untersucht wird, liegen auf der Hand.

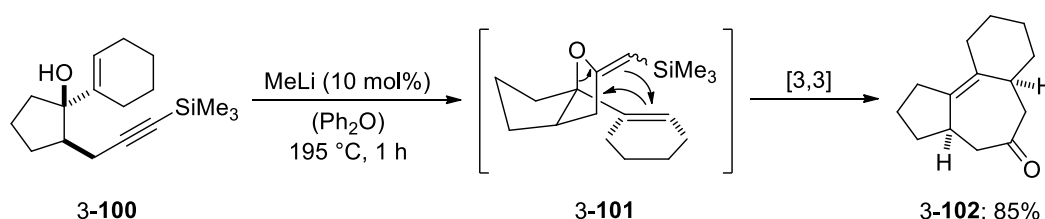


Schema 3-34 Divergente Reaktivität von 1,6-Allenine 3-43n katalysiert durch (Ph₃P)Au(I): Kaskadenreaktionen zu Cycloheptenon 3-94n und Allen 3-97.

Eine Divergenz anderer Art bezüglich der Aktivierungsmethode ließ sich für Allenin 3-43n beobachten (Schema 3-34). Hier schien der Einsatz von (Ph₃P)AuCl und Ag[SbF₆] die gewünschte Reaktion zu vermitteln, allerdings kam es unter den Reaktionsbedingungen offenbar nicht zur Hydrolyse des vermutlichen Intermediates 3-97 zu Keton 3-94n, und eine direkte Isolierung von Silylenolether 3-97 schlug fehl. Erst die Behandlung des Reaktionsgemisches mit wässriger HCl nach vollständigem Umsatz von Allenin 3-43n ermöglichte den Erhalt von Cycloheptenon 3-94n, wengleich nur mit einer Ausbeute von 25%. Wurde das gleiche Substrat in Gegenwart von (Ph₃P)AuCl und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁], und in Abwesenheit einer Protonenquelle, umgesetzt, so konnte ausschließlich die Bildung von Allen 3-98 beobachtet werden. Eine Reaktion dieser Art ist für 1,6-Allenine bereits von *Malacria et al.* beschrieben worden und verläuft zunächst durch 6-*exo*-Carbocyclisierung über Spezies 3-99, welche daraufhin unter einem 1,5-Hydrid-Shift zum Produkt 3-98 kollabiert.^[49c,50a]

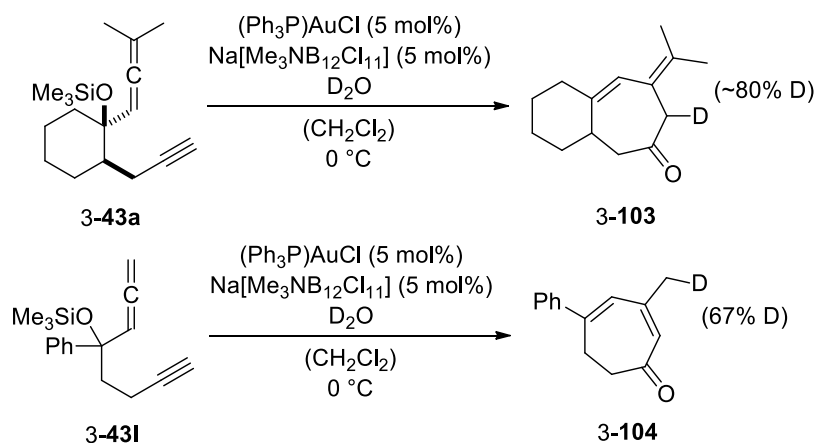
Was den Mechanismus der hier neu vorgestellten Reaktion von 5-Silyloxy-1,6-alleninen 3-43 zu Cycloheptenonen 3-94 betrifft, so scheint dieser eng verwandt zu sein mit einer bereits bekannten Transformation von 1,6-Eninen. Schema 3-35 zeigt eine Reaktion, die von *Marvell et*

al. 1980 das erste Mal beschrieben und seither vor allem durch *Ovaska et al.* genutzt wurden, um eine Vielzahl an polycyclischen Strukturen aufzubauen.^[83a-f] Bei dieser Reaktion werden katalytische Mengen einer starken Base eingesetzt, um durch Deprotonierung des hydroxylierten Enins **3-100** eine intramolekulare Addition der Alkoholfunktion an das Alkin zu Intermediat **3-101** zu bewirken. Im Anschluss daran sorgen hohe Temperaturen für eine weitere Umsetzung dieses Intermediates in einer *Claisen*-Umlagerung zu Tricyclus **3-102** (die Trimethylsilyl-Gruppe geht im Verlauf einer sauren Aufarbeitung verloren).^[83b] Eine analoge Reaktion solcher Enine ist von *Rhee* und *Kirsch* auch in Gegenwart von Gold(I)-Katalysatoren beobachtet worden.^[26,83g]



Schema 3-35 Säurekatalysierte Cyclisierung/*Claisen*-Umlagerung von Enin **3-100** nach *Ovaska et al.*^[83b]

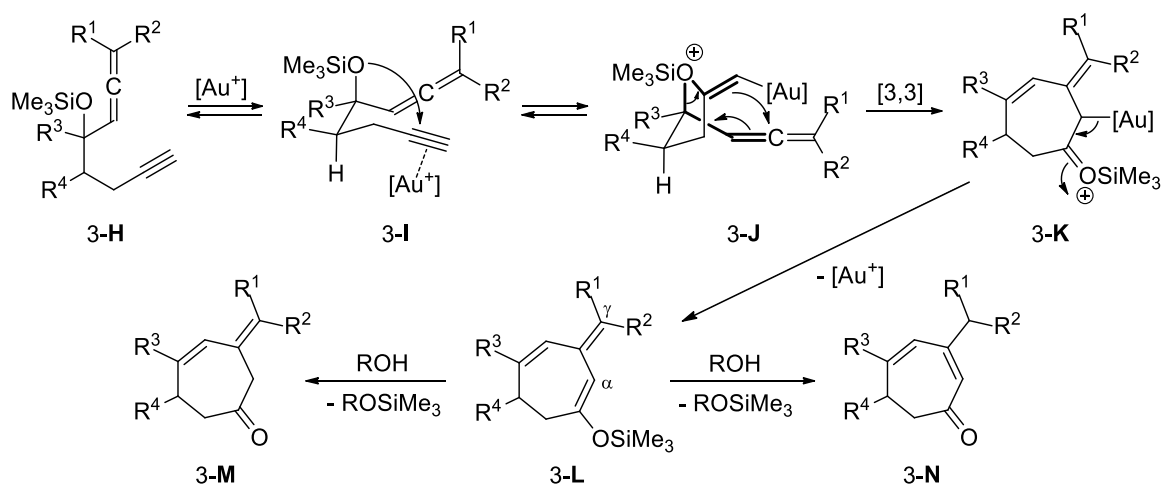
Trotz dieser Analogie galt es, weitere Erkenntnisse über den Mechanismus der hier untersuchten Allenin-Cyclisierung zu gewinnen, da hier der Erhalt von höher funktionalisierten Produkten (und die damit verbundene Generierung verschiedener Doppelbindungsisomere) zusätzliche mechanistische Fragen aufwirft. Zu diesem Zweck wurde der Versuch unternommen, mit Deuterium markierte Produkte herzustellen.



Schema 3-36 Darstellung deuterierter Produkte **3-103** und **3-104**.

Dies gelang durch Cyclisierung der Substrate **3-43a** und **3-43l** in Gegenwart von schwerem Wasser, wobei die deuterierten Cycloheptenone **3-103** und **3-104** erhalten wurden (Schema 3-36). Im Falle des dimethylsubstituierten Substrates **3-43a** konnte durch ¹H-NMR-

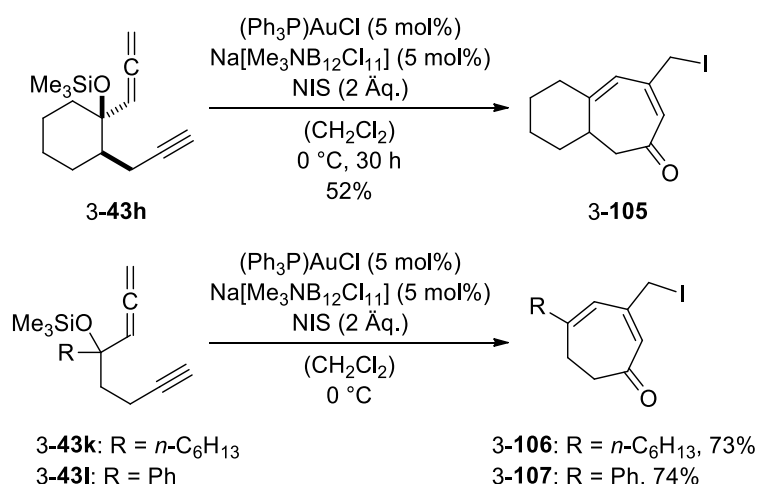
spektroskopische Analyse der Einbau von Deuterium nur in α -Position zur Carbonyl-Funktion festgestellt werden; im Gegensatz dazu wurde ausgehend von unsubstituiertem Allen 3-43i im entsprechenden Produkt 3-104 ausschließlich an der Methyl-Gruppe, also γ -ständig zur Carbonyl-Funktion, eingebundenes Deuterium aufgefunden. Im Licht dieser Erkenntnisse ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Reaktionen mechanistisch einem Kaskadenprozess folgt, wie er in Schema 3-37 beschrieben ist: Zunächst kommt es im Allenin-Substrat 3-H zur π -Aktivierung der Dreifachbindung durch den Gold(I)-Katalysator (3-I), was einen 5-*exo*-Heterocyclisierungsschritt zu Intermediat 3-J zufolge hat. Daraufhin entsteht aus diesem neu gebildeten Allen-En-System durch *Claisen*-Umlagerung der Siebenring 3-K, welcher wiederum unter Regenerierung des Katalysators Silylenolether 3-L liefert. Nun kann, in Abhängigkeit des sterischen Anspruches der Reste R^1 und R^2 , die Hydrolyse des Silylenolethers entweder durch Protonierung in α - oder γ -Position erfolgen, was zu den unterschiedlichen Produkten 3-M ($R^1 = R^2 \neq H$) oder 3-N ($R^1 = R^2 = H$) führt. Über diese Erkenntnis hinaus liefert dieser Mechanismus auch eine Bestätigung der Relativkonfiguration der eingesetzten cyclischen Allenine, welche für die ungehinderte Bildung von Intermediat 3-J in der Tat *anti*-konfiguriert sein müssen; unterstützt wird dies zusätzlich durch die ähnliche Reaktivität entsprechender *anti*-1,6-Enine (*vide supra*).



Schema 3-37 Wahrscheinlicher Mechanismus für die Bildung von Cycloheptenonen 3-M bzw. 3-N aus 1,6-Alleninen 3-H in Gegenwart von Gold(I)-Katalysatoren.

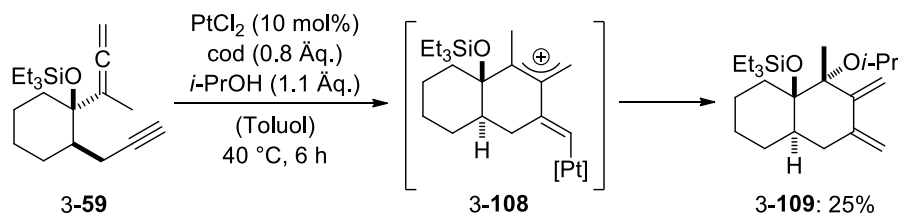
Die Annahme eines solchen Mechanismus verführt zu der Idee, den intermediär gebildeten Silylenolether in einem Eintopfverfahren mit anderen Elektrophilen als nur einem Proton zur Reaktion zu bringen. In der Tat gelang dies mit den Substraten 3-43h bzw. 3-43k-l, welche in Abwesenheit einer Protonenquelle und stattdessen in Anwesenheit von *N*-Iodsuccinimid (NIS) in der Gold(I)-vermittelten Kaskadenreaktion eingesetzt wurden (Schema 3-38). Dabei führte γ -Iodierung des neu gebildeten Cyclohepten-Rings zu ungewöhnlichen, allylischen Iodiden, die

im Falle von bicyclischem Produkt **3-105** in moderaten 52% Ausbeute, und in Form von monocyclischen Produkten **3-106** und **3-107** mit über 70% Ausbeute erhalten werden konnten. Eine analoge Reaktion mit höher substituierten Allen-Substraten, die eventuell zu entsprechenden α -Iodketo-Verbindungen geführt hätten, konnte dagegen nicht realisiert werden. Dennoch stellt die erfolgreiche Iodierung eine sinnvolle Erweiterung der Produktpalette da, die im Rahmen dieser Untersuchungen aus 1,6-Alleninen gewonnen werden konnte. Die so gelungene Einführung einer zusätzlichen Funktionalität kann mit Hinblick auf weitere Manipulationen der hier erhaltenen Systeme von potenziellem Nutzen sein.



Schema 3-38 Synthese von allylischen Iodiden **3-105-107** durch Gold(I)-katalysierte Kaskadenreaktion in Gegenwart von NIS.

Ein weiteres 5-Silyloxy-1,6-allenin, das auf seine Reaktivität hin untersucht wurde, ist das am „inneren“ Allen-Kohlenstoffatom substituierte Substrat **3-59** (Schema 3-39). Allerdings konnten verschiedene Gold- und Platinkatalysatoren keine sinnvolle Transformation dieses Substrates bewirken. Als einziges Produkt, das sauber isoliert wurde, lieferten katalytische Mengen PtCl₂ in Gegenwart von 1,5-Cyclooctadien Bicyclus **3-109** in nur geringer Ausbeute.

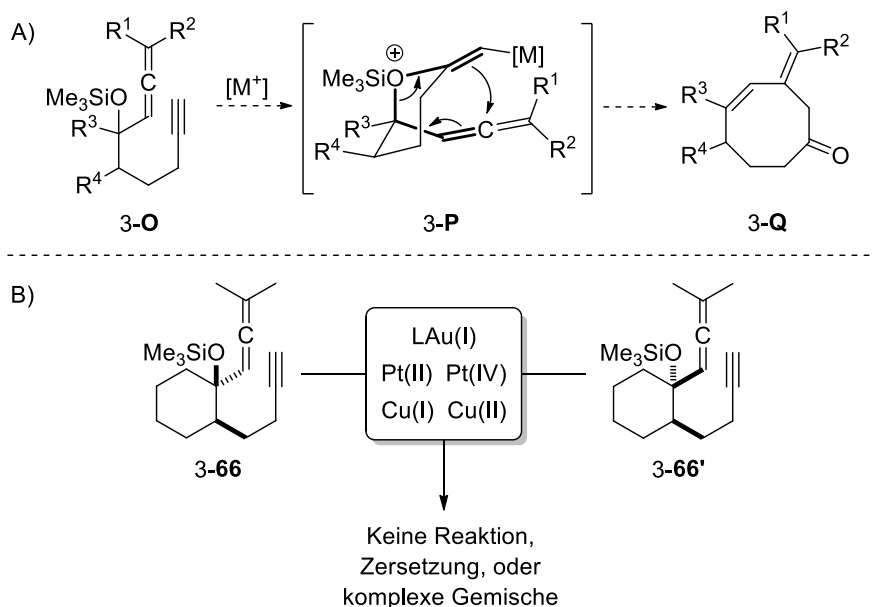


Schema 3-39 Einfache Carbocyclisierung von Allenin **3-59**.

Erklären lässt sich die Bildung dieses Produktes durch einfache 6-*exo*-Carbocyclisierung des Allenins zu kationischem Intermediat **3-108** infolge einer Aktivierung der Dreifachbindung

durch den Katalysator; ein Abfangen dieser Spezies durch *i*-PrOH und einhergehende Prododemetallierung führt zur Generierung von Produkt 3-109. Die relativen Stereoinformationen dieses Produktes – und damit auch die Relativkonfiguration des Edukts – konnten durch NMR-spektroskopische Analysen bestätigt werden.

Die erfolgreiche Realisierung der *Claisen*-terminierten Kaskadenreaktion von 1,6-Alleninen nährte schließlich die Frage, ob sich dieser Mechanismus auf analoge 6-Silyloxy-1,7-allenin-Systeme übertragen lässt. Schema 3-44 (A) zeigt den hypothetischen Mechanismus einer solchen Transformation von 1,7-Alleninen 3-O, welche zunächst durch den Katalysator in einer 6-*exo*-Heterocyclisierung zu Intermediat 3-P überführt werden sollten, woraufhin in Analogie zu den 1,6-Alleninen eine *Claisen*-Umlagerung die Bildung von Achtring 3-Q nach sich ziehen würde.

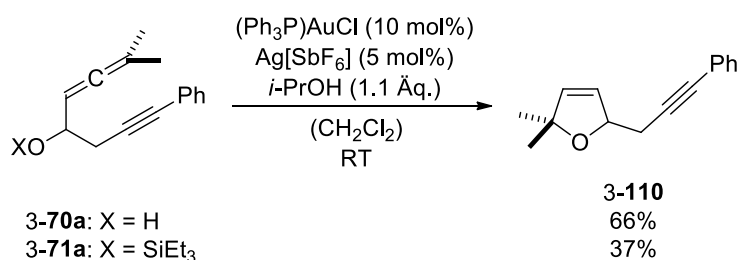


Schema 3-40 Hypothetischer Mechanismus einer Kaskadenreaktion von 6-Silyloxy-1,7-alleninen 3-O (A). Gescheiterte Realisierung einer solchen Reaktion mit Testsubstraten 3-66 bzw. 3-66' (B).

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden sowohl das 1,7-Allenin 3-66 sowie sein *cis*-Isomer 3-66' einem breiten Spektrum an Bedingungen mit unterschiedlichen Übergangsmetallkatalysatoren ausgesetzt (darunter PtCl_2 , PtCl_4 , verschiedene Kupfersalze, sowie eine Vielzahl ligierter Gold(I)-Katalysatoren), jedoch konnte in keinem Fall das gewünschte Produkt oder auch nur eine andere saubere Verbindung (mit Ausnahme der Ausgangsverbindungen) isoliert werden, weswegen man zu dem Schluss kommen muss, dass diese angedachte Reaktion in der Praxis nicht zu realisieren ist.

3.5. Kaskadenreaktion II: Carbocyclisierung/Pinakol-Umlagerung

Bei der Untersuchung von 4-Silyloxy- bzw. 4-Hydroxy-1,5-alleninen bezüglich ihrer Reaktivität in Gegenwart von π -sauren Edelmetallkatalysatoren musste zunächst festgestellt werden, dass Substrate wie **3-70a** bzw. **3-71a** (Schema 3-41), die endständig an der Allen-Funktion substituiert sind, in Gegenwart von Gold(I)- (sowie Kupfer(I)- und Kupfer(II)-)Katalysatoren bevorzugt Heterocyclisierung zu Dihydrofuran **3-110** über Aktivierung des Allens eingehen, und die Dreifachbindung dabei unangetastet bleibt (Platin(II)- oder Platin(IV)-Systeme bewirkten hier entweder keine Reaktion oder Zersetzung der Ausgangsverbindungen).

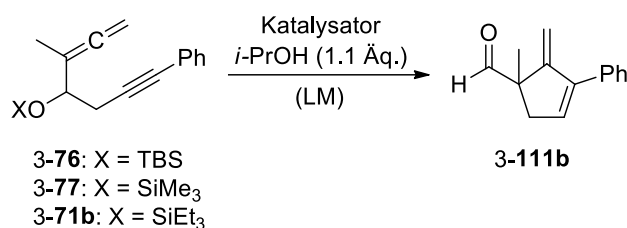


Schema 3-41 Bevorzugte Reaktion endständig substituierter, hydroxylierter 1,5-Allenine in Gegenwart von Gold(I)-Katalysatoren.

Wie Tabelle 3-6 zu entnehmen ist, konnte dagegen ausgehend von *t*-Butyldimethylsilyloxy-Allenin **3-76** der mehrfach ungesättigte Carbocyclus **3-111b** erhalten werden, welcher ein neu generiertes quartäres Kohlenstoffzentrum enthält. Anfänglich gelang dies durch Einsatz von PtCl₂ in Gegenwart von stöchiometrischen Mengen *i*-PrOH mit einer Ausbeute von gerade einmal 10% (Eintrag 2); durch Hinzunahme von 1,5-Cyclooctadien oder der Verwendung von PtCl₄ unter analoge Bedingungen konnte keine Optimierung dieser Transformation erzielt werden (Einträge 2-5). Auch die Kombination aus (Ph₃P)AuCl und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] führte lediglich zu einem komplexen Gemisch (Eintrag 6). Erst der Einsatz von (JohnPhos)AuCl als Präkatalysator zeigte, dass auch Gold diese Reaktion vermitteln kann und erbrachte eine erste Verbesserung der Ausbeute auf 31% (Eintrag 7). Daraufhin wurden weitere Gold(I)-Präkatalysatoren mit verschiedenen Liganden getestet, wobei in vielen Fällen zunächst keine oder kaum Produktbildung zu beobachten war (Einträge 8-12), bis schließlich (IPr)AuCl aktiviert durch Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] die Isolierung des gewünschten Produktes mit einer Ausbeute von 56% erlaubte (Eintrag 13). Ausgehend von diesem Katalysatorsystem wurden schließlich zur weiteren Optimierung andere Silylether desselben Allenin-Substrats eingesetzt und deren Einfluss untersucht. Während ausgehend von Trimethylsilylether **3-77** der Aldehyd **3-111b** nur als Teil einer Mischung erhalten werden konnte (Eintrag 14), stellte sich Triethylsilylether **3-71b** als am

besten geeignete Ausgangsverbindung heraus, welche das Produkt mit einer Ausbeute von 64% lieferte (Eintrag 15).

Tabelle 3-6 Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Bildung von Aldehyd **3-111b**.



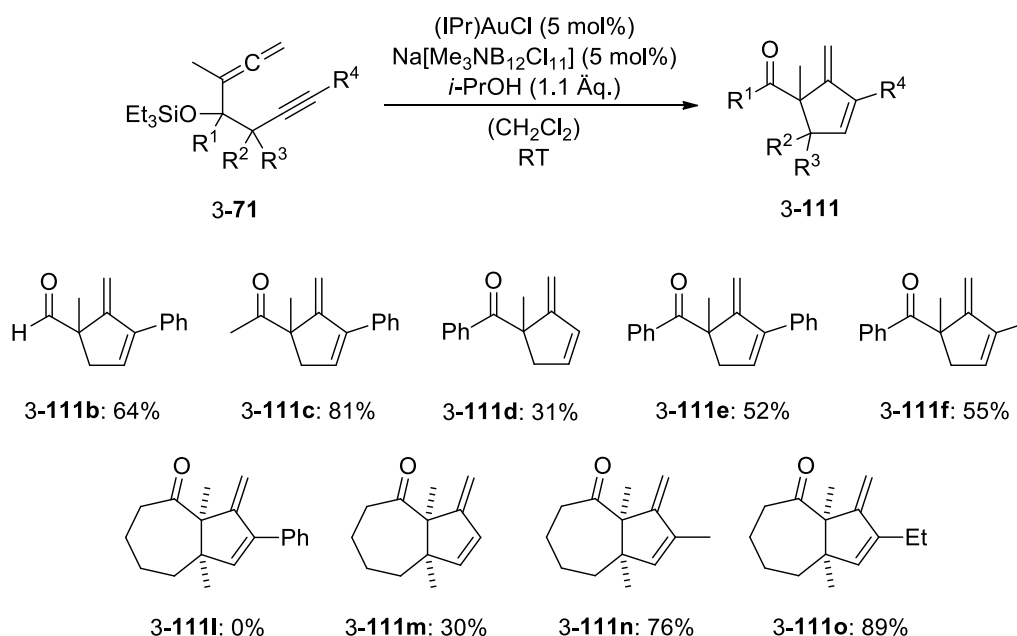
Eintrag	X	Katalysator (mol%)	LM	T	Ausbeute 3-111b ^a
1	TBS	CuI (10)	DMF	RT→80 °C	- ^b
2	TBS	PtCl₂ (10)	Toluol	80 °C	10%
3	TBS	PtCl₂ (5)/cod (80)	Toluol	RT	- ^b
4	TBS	PtCl₄ (5)	Toluol	80 °C	- ^c
5	TBS	PtCl₄ (5)/cod (80)	Toluol	RT	-
6	TBS	(Ph₃P)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH₂Cl₂	RT	- ^c
7	TBS	(JohnPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	31%
8	TBS	(XPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	Spuren
9	TBS	(MeDalPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	Spuren
10	TBS	L¹AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
11	TBS	[(p-CF₃Ph)₃P]AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
12	TBS	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	Spuren
13	TBS	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	56%
14	SiMe₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
15	SiEt₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	64%
16	SiEt ₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	0→17 °C	43%
17	SiEt ₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	45 °C	46%
18	SiEt ₃	(IPr)AuCl (2)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (2)	CH ₂ Cl ₂	RT	53%
19	SiEt ₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	RT	50%
20	SiEt ₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CHCl₃	RT	46%
21	SiEt ₃	(IPr)AuCl (5)/ Na[BAR^F₄] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	51%

L¹ = (2,4-*t*-Bu₂PhO)₃P. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Keine Reaktion. ^c Komplexe Gemische erhalten.

Dies sollte sich als das beste Ergebnis erweisen, das für das offenbar moderat flüchtige Produkt **3-111b** erzielt werden konnte. Weder eine Variation der Temperatur (Einträge 16 und 17), noch

eine Reduktion der Katalysatorbeladung (Eintrag 18) erbrachten eine weitere Verbesserung; dies galt ebenso für eine Veränderung des Lösungsmittels (wobei in nicht-chlorierten Lösungsmitteln gar kein Umsatz beobachtet wurde), sowie für den Einsatz von $\text{Na}[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ anstelle von $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ als *in situ*-Aktivator.

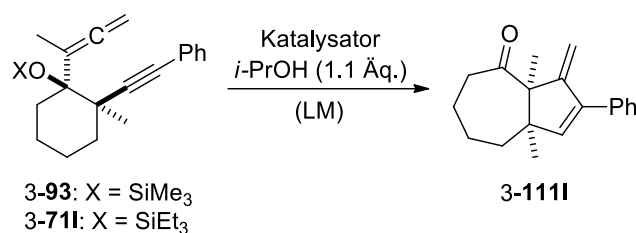
Schema 3-42 zeigt die Breite an Produkten 3-111, die aus den entsprechenden Substraten 3-71 erhalten werden konnten. Eine Reihe weiterer acyclischer Allenine 3-71c-f wurden in dieser Reaktion eingesetzt, welche entsprechend acetyliertes Cyclopenten 3-111c (mit sehr guten 81% Ausbeute) sowie verschiedene benzoyleierte Derivate 3-111d-f in moderaten Ausbeuten lieferte, wobei unter den Reaktionsbedingungen der Umsatz von internen Alkinen generell besser gelang als der von terminalem Alkin 3-71d.



Schema 3-42 Substratbreite der Reaktion von 4-Silyloxy-1,5-alleninen 3-71 zu mono- und bicyclischen Produkten 3-111.

Die analoge Reaktion von Cyclohexanol-basierter Substrate 3-71l-o führte unter diesen Bedingungen in den meisten Fällen zu Hydroazulenonen 3-111m-o, wobei die neu gebildeten Bicyclen über zwei quartäre Kohlenstoffzentren verschmolzen sind und unter totaler Stereoselektivität als *cis*-Isomere erhalten wurden. Auch hier konnte das terminale Alkin 3-71m nur mit einer mäßigen Ausbeute von 30% umgesetzt werden, entsprechende alkylierte Alkine 3-71n-o lieferten dagegen die gewünschten Produkte 3-111n-o in sehr guten 76% bzw. 89%. Gänzliche ohne erfolgreiche Isolierung eines Produktes verlief der Einsatz von aryliertem Alkin 3-71l unter den gefundenen Reaktionsbedingungen. Um auch für dieses Substrat die gewünschte Reaktion zu realisieren, wurden neuerliche Anstrengungen zur Bedingungsoptimierung unternommen.

Tabelle 3-7 Weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen zur Generierung von Produkt 3-1111.



Eintrag	X	Katalysator (mol%)	LM	T	Ausbeute 3-1111 ^a
1	SiMe ₃	(Ph ₃ P)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
2	SiMe ₃	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
3	SiMe ₃	L ¹ AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
4	SiMe ₃	(JohnPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
5	SiMe ₃	(XPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
6	SiMe ₃	[(PhO) ₃ P]AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
7	SiMe ₃	[(<i>p</i> -CF ₃ Ph) ₃ P]AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
8	SiMe ₃	(MeDalPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^c
9	SiMe ₃	(MorDalPhos)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	- ^b
10	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CH ₂ Cl ₂	RT	11%
11	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	THF	50 °C	- ^c
12	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	MeCN	50 °C	- ^c
13	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	Toluol	50 °C	- ^c
14	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Ag[OTf] (5)	CH ₂ Cl ₂	45 °C	- ^c
15	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Ag[SbF ₆] (5)	CH ₂ Cl ₂	45 °C	29%
16	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Ag[NTf ₂] (5)	CH ₂ Cl ₂	45 °C	33%
17	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[BAR ^F ₄] (5)	CH ₂ Cl ₂	45 °C	39%
18	SiEt ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[BAR ^F ₄] (5)	DCE	60 °C	42%
19	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	60 °C	42%
20	SiMe ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CHCl ₃	60 °C	34%
21	SiEt ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	60 °C	50%
22	SiEt ₃	(IMes)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	100 °C ^d	- ^b

L¹ = (2,4-*t*-Bu₂PhO)₃P. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Komplexe Gemische erhalten. ^c Keine Reaktion. ^d Mikrowelle.

Wie Tabelle 3-7 zu entnehmen ist, vermochte eine ganze Reihe verschiedener Gold(I)-Katalysatoren nicht, die Bildung des gewünschten Hydroazulenons 3-1111 aus 1,5-Allenin 3-93 (zunächst als Trimethylsilylether eingesetzt) zu vermitteln (Einträge 1-9). Erst (IMes)AuCl ermöglichte als einziger Präkatalysator die saubere Generierung des Produktes, wenngleich

zunächst nur mit einer Ausbeute von 11% (Eintrag 10). Während des weiteren Versuche mit nicht-chlorierten Lösungsmitteln keinen Erfolg brachten (Einträge 11-13), gelang schließlich eine Verbesserung der Ausbeute durch Variation des Aktivierungsreagenz: Eine Rückkehr zu den bis dahin gemiedenen Silbersalzen erbrachte zunächst in Form von Ag[OTf] keinerlei Reaktivität (Eintrag 14); der Einsatz von Ag[SbF₆] und Ag[N(Tf)₂] hingegen erlaubte die Überführung von Allenin 3-**93** zu Produkt 3-**111l** in immerhin moderaten 29% bzw. 33% Ausbeute (Einträge 15 und 16). Eine weitere leichte Verbesserung gelang durch Aktivierung des Präkatalysator mit Na[BAr^F₄] (39%, Eintrag 17), wobei das resultierende Katalysatorsystem nur unwesentlich von einer Veränderung des Substrates zu Triethylsilylether 3-**71l** sowie einer Erhöhung der Temperatur unter Verwendung von 1,2-Dichlorethan (DCE) als Lösungsmittel profitierte (42%, Eintrag 18). Etwas anders verhielt es sich, als erneut Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] zur *in situ*-Aktivierung des Katalysators herangezogen wurde: Bei 60 °C in DCE konnte Trimethylsilylether 3-**93** ebenfalls mit einer Ausbeute von 42% umgesetzt werden (Eintrag 19); der Wechsel zu Triethylsilylether 3-**71l** erbrachte hier jedoch eine weitere Verbesserung der Ausbeute auf 50% (Eintrag 21). Dies sollte das beste Ergebnis bleiben, das für diese Transformation erreicht werden konnte, zumal weitere Erhöhungen der Temperatur bis auf 100 °C nur die Bildung komplexer Mischungen nach sich zogen (Eintrag 22).

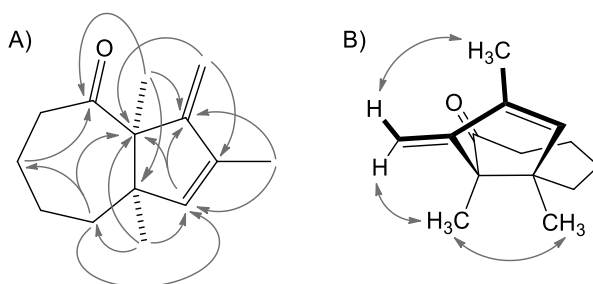
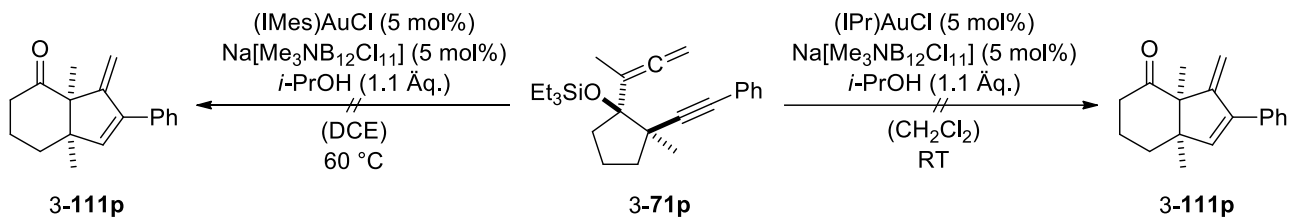


Abbildung 3-4 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Produkt 3-**111n**: Ausgewählte HMBC-Signale H→C (A) sowie wichtige NOE-Kontakte (B).

Es sei erwähnt, dass die zweifelsfreie Identifizierung der hier erhaltenen Produkte durch NMR-spektroskopische Analyse möglich war. Eine exemplarische Charakterisierung ist anhand von Hydroazulenon 3-**111n** in Abbildung 3-3 wiedergegeben, die darüber hinaus zeigt, dass die Relativkonfiguration der bicyclischen Produkte durch entsprechende NOE-Kontakte bestimmt werden konnte.

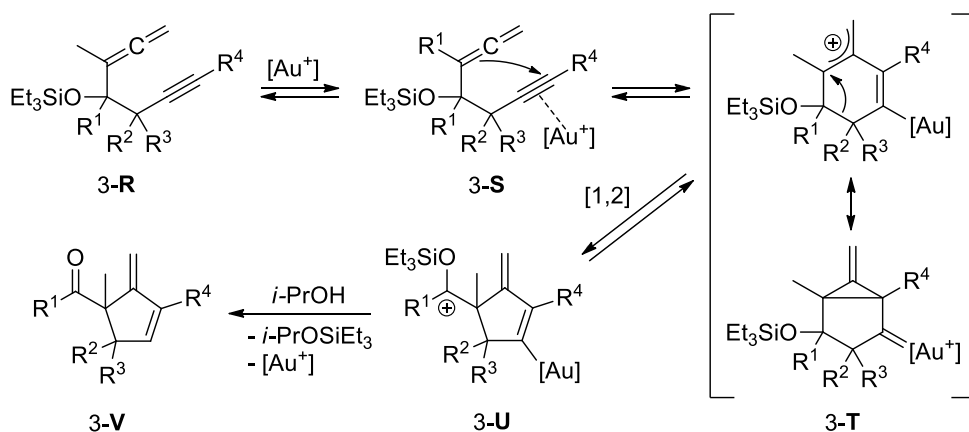
Diese neue entdeckte Reaktivität von 4-Silyloxy-1,5-alleninen lies erwarten, dass auch Cyclopentanol-Derivat 3-**71p** eine analoge Reaktion eingeht und dabei Bicyclus 3-**111p** liefert (Schema 3-43). Jedoch konnte nach Anwendung verschiedener Bedingungen das gewünschte

Produkt zu keinem Zeitpunkt erhalten werden, was die Vermutung nahelegt, dass die spezielle Geometrie dieses Substrates die nötigen Transformationen nicht gestattet.



Schema 3-43 Erfolgreiche Umsetzung von Allenin 3-71p zum erwarteten Produkt 3-111p.

Der mechanistische Hintergrund für besagte Transformationen lässt sich von analogen Reaktionen ableiten, die in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Kirsch* ausgehend von Silyloxy-Eninen entwickelte wurden (siehe Einleitung zu diesem Teil der Arbeit). Ein entsprechender Mechanismus ist in Schema 3-44 beschrieben: Die Manipulation von Allenin 3-**R** erfolgt zunächst über Aktivierung der Dreifachbindung durch den Metallkatalysator (3-**S**), woraufhin es zur 6-*endo*-Carbocyclisierung und Bildung des kationischen Intermediates 3-**T** kommt, für welches die beiden abgebildeten Grenzstrukturen denkbar sind. Anschließend bewirkt eine Pinakol-artige Umlagerung eine Ringkontraktion zu Cyclopenten 3-**U** unter Generierung des quartären Stereozentrums; die Ausbildung einer C-O-Doppelbindung sorgt schließlich unter Protodemetallierung sowie Verlust der Silyl-Gruppe für die irreversible Freisetzung des Produktes 3-**V**.



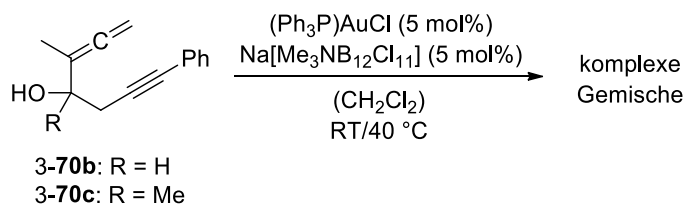
Schema 3-44 Plausibler Mechanismus für die Bildung von Carbocyclen 3-**V** aus Alleninen 3-**R**.

Trotz der Tatsache, dass eine derartige Reaktivität bereits für ähnliche 1,5-Enine-Systeme bekannt ist, sind die Strukturen, die sich durch die hier vorgestellte Methode aufbauen lassen, von zusätzlichem synthetischen Nutzen, da die hier erhaltenen Produkte durch die aus dem Allen resultierende, zusätzliche Doppelbindung höher funktionalisiert sind und ein entsprechend

größeres Potenzial zur weiteren Manipulation besitzen. Darüber hinaus gelang hier der diastereoselektive Aufbau eines Hydroazulen-Gerüsts mit zwei quartären Kohlenstoffzentren, was für diese Art von Transformation bislang ohne Präzedenz war.

3.6. Kaskadenreaktion III: Heterocyclisierung/Allen-En-Carbocyclisierung

Die Untersuchung hydroxylierter Allenine bezüglich ihrer Reaktivität in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren führte nicht nur im Falle ihrer Silylether zur Entdeckung neuer Transformationen. Tatsächlich konnten, wie im Folgenden erläutert, 4-Hydroxy-1,5-allenine in einem bis zu diesem Zeitpunkt gänzlich unbekanntem Kaskadenprozess zu einer Reihe wertvoller Carbocyclen umgesetzt werden.



Schema 3-45 Erfolgreiche Versuche mit Alleninen 3-70b-c und einem Gold(I)-Katalysator.

Dabei waren anfängliche Versuche, acyclische Substrate 3-70b und 3-70c in Gegenwart katalytischer Mengen $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ umzusetzen, nicht von Erfolg gekrönt, da nur undefinierte Gemische erhalten wurden (Schema 3-45). Im Gegensatz dazu konnte für Substrat 3-70g, welches ein quartäres Kohlenstoffzentrum in direkter Nachbarschaft zur Dreifachbindung trägt, unter gleichen Bedingungen die Cycloisomerisierung zu Carbocyclen 3-112g und 3-113g beobachtet werden, welche zunächst als nicht trennbare Mischungen isoliert wurden (Tabelle 3-8, Einträge 1 und 2). Eine Prüfung des Einflusses von protischen Additiven ergab, dass die Hinzunahme eines leichten Überschusses an Wasser die Bildung eines komplexen Gemisches nach sich zog (Eintrag 3); der Zusatz stöchiometrischer Mengen an *i*-PrOH bewirkte allerdings nicht nur eine leichte Beschleunigung der Reaktion, sondern sorgte auch dafür, dass nach 24 h Cyclopentadien 3-113g als einziges Produkt in 58% Ausbeute als kristalliner Feststoff erhalten werden konnte (Eintrag 4), was einen entsprechenden Strukturnachweis mittels Röntgenkristalldiffraktometrie ermöglichte (Abbildung 3-4).

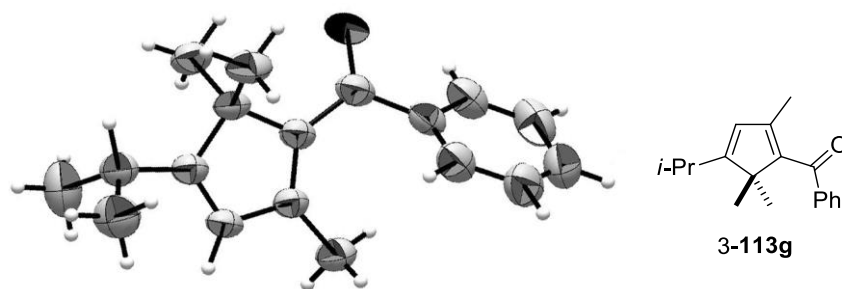
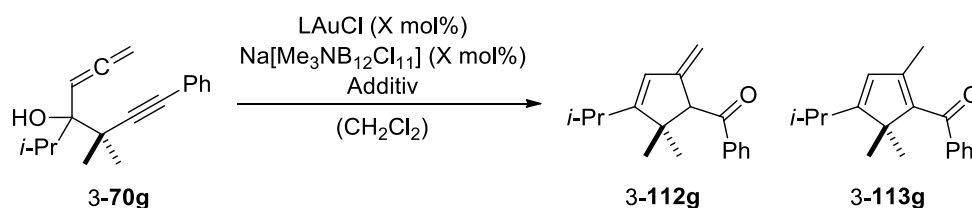


Abbildung 3-5 Röntgenkristallstruktur von Cyclopentadien 3-113g.

Ohne bereits auf den Mechanismus dieser Reaktion einzugehen, konnte zu diesem Zeitpunkt schon vermutet werden, dass Cyclopentadien 3-**113g** zumindest teilweise durch Doppelbindungsisomerisierung aus Cyclopenten 3-**112g** gebildet wird, was sicherlich durch Faktoren wie Reaktionszeit, leicht erhöhte Temperatur, sowie dem Einsatz von leicht saurem *i*-PrOH begünstigt wird. Bevor dies allerdings weiter auf die Probe gestellt werden konnte, wurden zunächst weitere Gold(I)-Präkatalysatoren eingesetzt, um die Ausbeute der Reaktion zu verbessern. Dabei lieferte (JohnPhos)AuCl nach einer Reaktionszeit von 2 h eine Mischung der Produkte in einer zufriedenstellenden Gesamtausbeute von 70% (Eintrag 5). Im Vergleich dazu bewirkte der Einsatz von (IPr)AuCl nur eine marginale Verbesserung der Ausbeute auf 74%, allerdings mit dem entscheidenden Unterschied, dass dabei erstmals ausschließlich das reine Isomer 3-**112g** erhalten werden konnte (Eintrag 6). Von allen getesteten Katalysatoren vermittelte [(2,4-*t*-Bu₂PhO)₃P]AuCl die gewünschte Reaktion mit der höchsten Gesamtausbeute (88%, Eintrag 7); entsprechend wurde die Reaktion unter diesen Bedingungen erneut durchgeführt und die Reaktionszeit auf 24 h verlängert (Eintrag 8). In der Tat konnte danach Cyclopentadien 3-**113g** als einziges Produkt in sehr guten 84% isoliert werden.

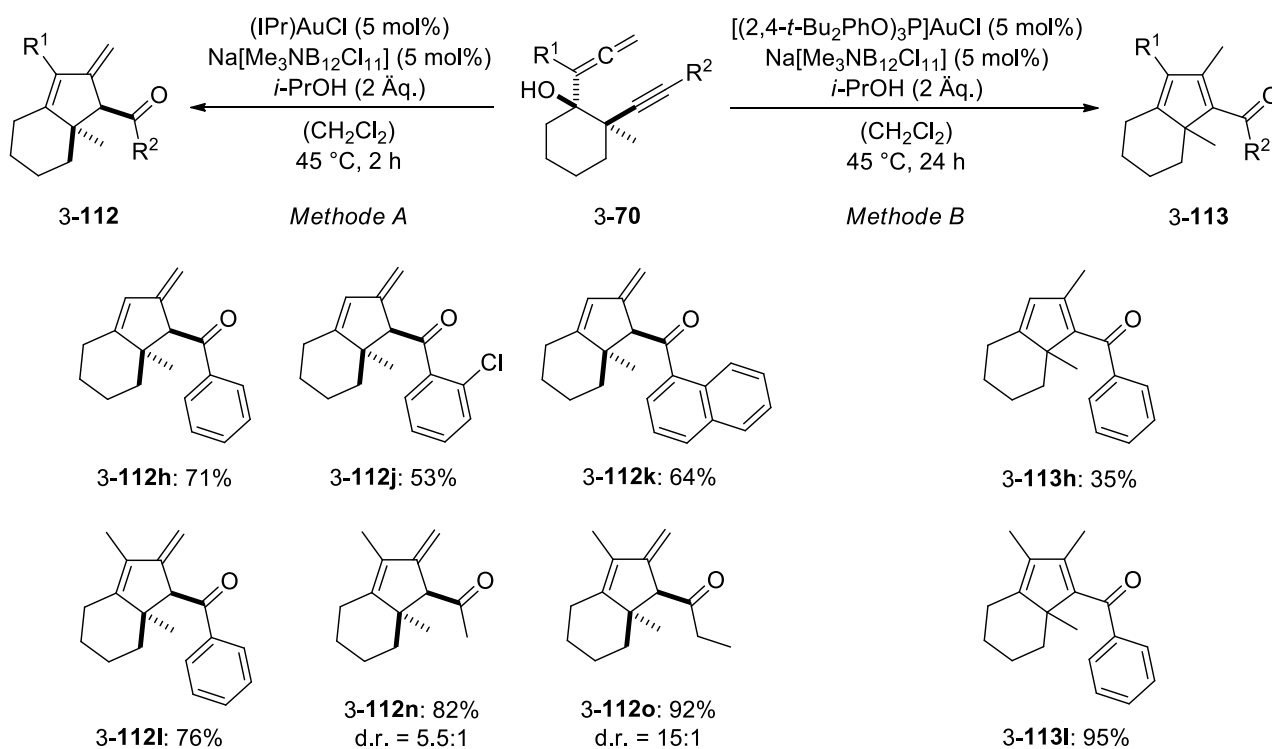
Tabelle 3-8 Optimierung der Reaktionsbedingungen für die Bildung der Carbocyclen 3-**112g** und 3-**113g**.



Eintrag	LAuCl (X mol%)	Additiv (Äq.)	T	t	Ausbeute ^a	
					3- 112g	3- 113g
1	(Ph ₃ P)AuCl (5)	-	RT	120 h	63% (1.3:1) ^b	
2	(Ph ₃ P)AuCl (5)	-	45 °C	27 h	62% (2.7:1) ^b	
3	(Ph ₃ P)AuCl (5)	H ₂ O	45 °C	8 h	- ^c	
4	(Ph ₃ P)AuCl (5)	<i>i</i> -PrOH (1.1)	45 °C	24 h	-	58%
5	(JohnPhos)AuCl (5)	<i>i</i> -PrOH (2)	45 °C	2 h	70% (3.4:1) ^b	
6	(IPr)AuCl (5)	<i>i</i> -PrOH (2)	45 °C	2 h	74%	-
7	[(2,4- <i>t</i> -Bu ₂ PhO) ₃ P]AuCl (5)	<i>i</i> -PrOH (2)	45 °C	2 h	88% (1:1.7) ^b	
8	[(2,4- <i>t</i> -Bu ₂ PhO) ₃ P]AuCl (5)	<i>i</i> -PrOH (2)	45 °C	24 h	-	84%
9	[(2,4- <i>t</i> -Bu ₂ PhO) ₃ P]AuCl (5)	<i>t</i> -BuOH (2)	45 °C	2 h	93%	-
10	[(2,4- <i>t</i> -Bu ₂ PhO) ₃ P]AuCl (1.5)	<i>i</i> -PrOH (2)	45 °C	24 h	91% (3.1:1) ^b	

^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Nicht trennbare Mischung aus 3-**112g** und 3-**113g** erhalten. Verhältnis mittels ¹H-NMR bestimmt. ^c Komplexes Gemisch erhalten.

Andererseits erlaubte eine Kombination dieses Katalysators mit *t*-BuOH als Additiv nach einer Reaktionszeit von 2 h den Erhalt von reinem Produkt **3-112g** (Eintrag 9); Grund dafür könnte die etwas geringere Azidität von *t*-BuOH im Vergleich zu *i*-PrOH sein, was eventuell die Isomerisierung von Cyclopenten **3-112g** zu Cyclopentadien **3-113g** weniger stark begünstigt. Allerdings macht die vereinte Komplexität aller Faktoren, die den Ausgang dieser Reaktion bestimmen – wie etwa die Einflüsse des Katalysators und des Additivs auf die Doppelbindungs-isomerisierung sowie auf potenzielle Protodemetallierungsvorgänge – eine Beurteilung dieser Ergebnisse äußerst schwierig. Unterstrichen wird dies durch die Beobachtung, dass bei einer Reduzierung der Katalysatorbeladung von $[(2,4\text{-}t\text{-Bu}_2\text{PhO})_3\text{P}]\text{AuCl}$ und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ auf jeweils 1.5 mol% in Gegenwart von *i*-PrOH nach 24 h ebenfalls ein vollständiger Umsatz sowie eine ausgezeichnete Gesamtausbeute erreicht werden konnte, allerdings wurde in diesem Fall wieder eine Mischung der Doppelbindungsisomere erhalten (Eintrag 10).



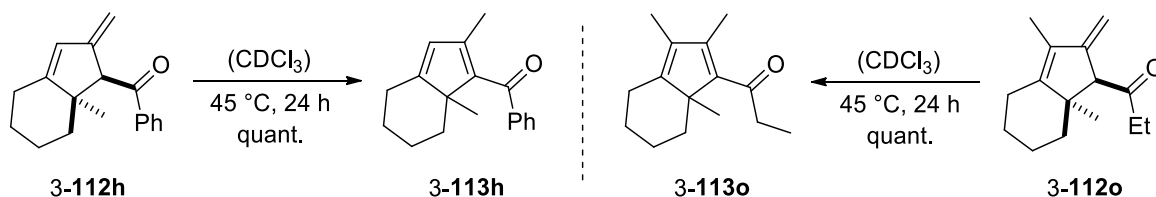
Schema 3-46 Substratbreite für die Gold(I)-katalysierte Reaktionen cyclischer Allenine **3-70** zu Cyclopentenonen **3-112** und Cyclopentadienen **3-113**.

Im Rahmen der weiteren Anwendung dieser neu entdeckten Reaktivität auf andere Substrate stand der Einsatz cyclischer Substrate zur Synthese komplex substituierter Bicyclen im Vordergrund. Die untersuchte Breite an Cyclohexanol-basierten 1,5-Allenine ist in Schema 3-46 zusammengefasst. Die Verwendung von $(\text{IPr})\text{AuCl}/\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ in Gegenwart von *i*-PrOH (Methode A) erwies sich als zuverlässigste Methode, um alle untersuchten Substrate mit

größtenteils guten bis exzellenten Ausbeuten in Hydroinden-Derivate **3-112** umzusetzen; wie erwartet wurde unter diesen Bedingungen stets das Isomer mit exocyclischer Doppelbindung erhalten. Dabei erwies sich die Reaktion kompatibel mit verschiedensten Substituenten R^2 am Alkin: Entsprechende Cycloisomerisierungen gelangen sowohl mit aryl- (entsprechende Produkte **3-112h** und **3-112j-k** konnten mit Ausbeuten von 53% bis 71% isoliert werden) als auch alkylsubstituierten Substraten (die acetylierten bzw. propionylierten Produkte **3-112n** bzw. **3-112o** wurden mit ausgezeichneten Ausbeuten von 82% und 92% erhalten). Zudem scheint das Vorhandensein eines Substituenten R^1 nicht von Belang für den erfolgreichen Ablauf der Reaktion zu sein, vergleicht man die Ausbeuten der benzoylierten Produkte **3-112h** (71%) und **3-112l** (76%).

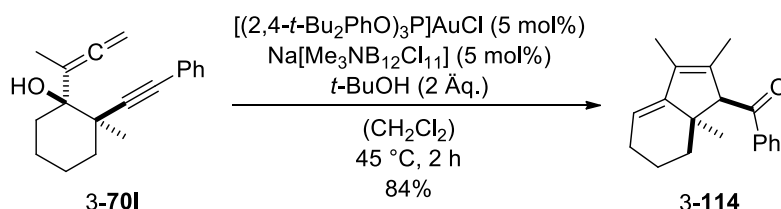
Bemerkenswert an der hier beschriebenen Reaktion ist die Tatsache, dass die abgebildeten *cis*-Produkte stereoselektiv gebildet wurden: Die Benzoyl-Derivate **3-112h** und **3-112j-l** konnten alle vollständig isomerenrein isoliert werden, lediglich das acetylierte Produkt **3-112n** wies nach Aufreinigung eine signifikante Menge eines zusätzlichem Isomers auf (in einem Verhältnis von 5.5:1); auch im Falle des Propionyl-Derivats **3-112o** war ein zusätzliches Isomer zu beobachten, allerdings in eher vernachlässigbarer Menge. Da bei allen übrigen Substraten für diese Reaktion totale Stereokontrolle festgestellt wurde, kann das Auftreten zusätzlicher Isomere in diesen beiden Ausnahmefällen sehr wahrscheinlich auf einen gewissen Grad an Tautomerisierung nach abgeschlossener Produktbildung zurückgeführt werden. Es sei erwähnt, dass die relative Stereokonfiguration NMR-spektroskopisch über entsprechende NOE-Kontakte exemplarisch anhand der Produkte **3-112k**, **3-112l** und **3-112n** bestimmt wurde.

Neben den so erhaltenen Cyclopenten **3-112** wurde auch der Versuch unternommen, durch Methode B – [(2,4-*t*-Bu₂PhO)₃P]AuCl/Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁], *i*-PrOH, 24 h – ausgehend von cyclischen Substraten **3-70** Cyclopentadiene **3-113** direkt zugänglich zu machen. Im Falle des hoch substituierten Produktes **3-113l** gelang dies mit einer ausgezeichneten Ausbeute von 95%. Allerdings erwiesen sich diese Bedingungen für andere Substrate als ungeeignet (so wurde etwa Cyclopentadien **3-113h** nur in 35% erhalten), da die verlängerte Reaktionszeit zur Doppelbindungsisomerisierung in diesen Fällen offenbar zur teilweisen Zersetzung der Produkte führte.



Schema 3-47 Quantitative Isomerisierung der Cyclopentene **3-112** zu Cyclopentadiene **3-113**.

Dass Cyclopentadiene 3-113 jedoch allgemein durch thermische Isomerisierung aus isolierten Cyclopenten 3-112 zugänglich sind, wurde exemplarisch an den Verbindungen 3-112h und 3-112o demonstriert (Schema 3-47): NMR-spektroskopische Kontrolle zeigte, dass Rühren für 24 h bei 45 °C in CDCl₃ eine quantitative Isomerisierung zu den Produkten 3-113h und 3-113o ohne signifikante Anzeichen für Zersetzung bewirkte.

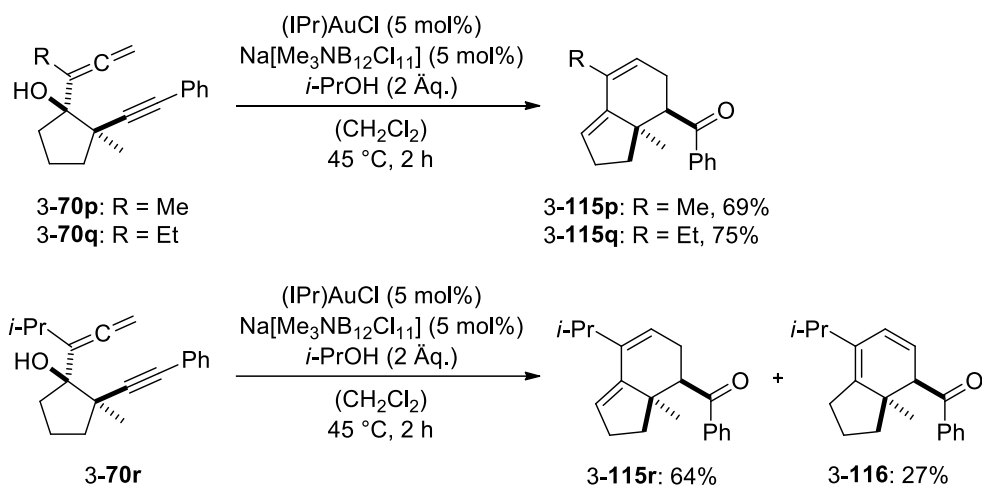


Schema 3-48 Synthese des Bicyclus 3-114 aus 1,5-Allenin 3-70I.

Nach den so etablierten Methoden zur Generierung von Carbocyclen 3-112 und 3-113 ist darüber hinaus erwähnenswert, dass durch leichte Veränderung der Reaktionsbedingungen aus Allenin 3-70I ein weiteres Doppelbindungsisomer dieser Produkte erhalten werden konnte (Schema 3-48). Durch Einsatz von [(2,4-*t*-Bu₂PhO)₃P]AuCl und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] in Kombination mit *t*-BuOH gelang die Isolierung von Tetrahydroinden 3-114 als einzelnes Diastereomer in 84% Ausbeute (Relativkonfiguration wurde NMR-spektroskopisch bestätigt). Einmal mehr sind hier die genauen Auswirkungen der Reaktionsbedingungen auf den Reaktionsausgang (auch nach Postulierung eines allgemeinen Mechanismus, *vide infra*) nur schwer nachzuvollziehen; es kann nur gemutmaßt werden, dass eventuell die Anfälligkeit intermediär gebildeter Organogold-Spezies gegenüber Protodemetallierung durch die Natur des Katalysators sowie des eingesetzten Alkohols entscheidend beeinflusst wird.

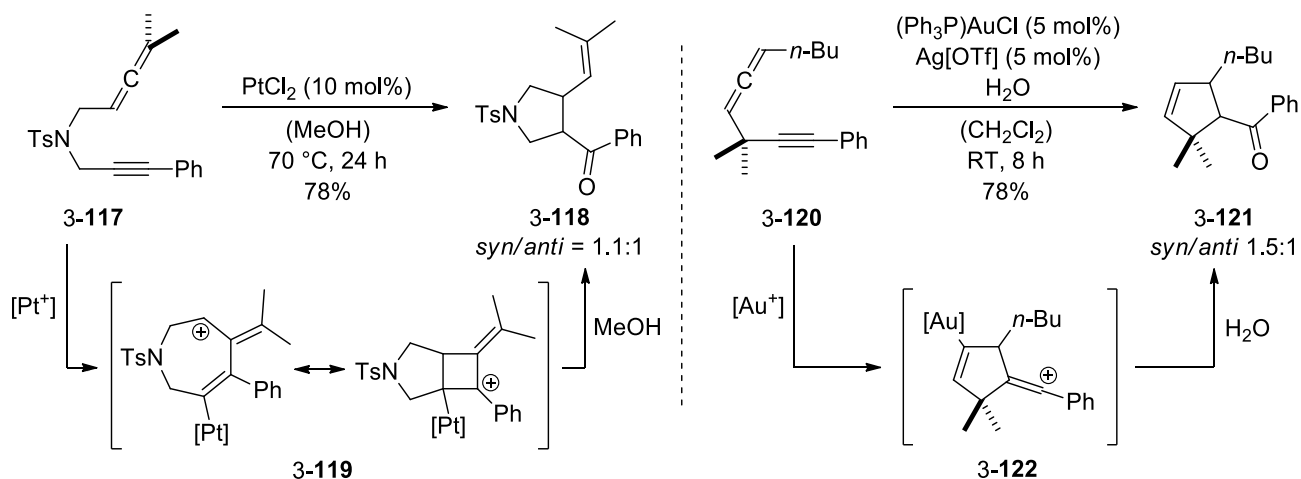
In der Hoffnung, durch diese neue Reaktion nicht nur bicyclische Hydroinden-, sondern ebenso analoge Hydropentalen-Derivate aufbauen zu können, wurden auch die von Cyclopentanol abgeleiteten 1,5-Allenine 3-70p-r geeigneten Reaktionsbedingungen ausgesetzt (Schema 3-49). Allerdings wurde auch hierbei die Sonderstellung der so gearteten Substrate deutlich (vgl. die mangelnde Reaktivität eines analogen Silylethers bei der Untersuchung von Kaskadenreaktion II). Offenbar zurückzuführen auf ihre spezielle Geometrie, führte die Reaktion der Substrate 3-70p-r entgegen jeder Erwartung durch Ausbildung eines Sechsrings zu anders gearteten Hydroinden 3-115. Dies wurde für mehrere Derivate mit unterschiedlichen Substituenten R an der Allen-Funktion festgestellt, wobei die Ausbeuten in einem ordentlichen Bereich von 64% bis 75% lagen. In allen Fällen wurde zudem die Bildung eines Nebenprodukts beobachtet, welches allerdings nur nach der Reaktion von Allenin 3-70r in signifikanten Mengen (27%)

isoliert und als Doppelbindungsisomer 3-116 identifiziert werden konnte. Ein analoger Versuch mit verlängerter Reaktionszeit deutete an, dass es unter den Reaktionsbedingungen zu keiner Isomerisierung zwischen den beiden Produkten kommt. Es sei auch hier erwähnt, dass die Relativkonfiguration dieser Produkte exemplarisch anhand der Bicyclen 3-115r und 3-116 NMR-spektroskopisch über entsprechende NOE-Kontakte bestätigt wurde.



Schema 3-49 Unerwartete Cyclisierung der Substrate 3-70p-r zu Bicyclen 3-115 und 3-116.

Um die Frage nach dem Mechanismus hinter diesen Transformationen zu beantworten, wurde zunächst die einschlägige Literatur nach Reaktionen durchsucht, die ähnliche Produkte aus vergleichbaren Systemen generieren.

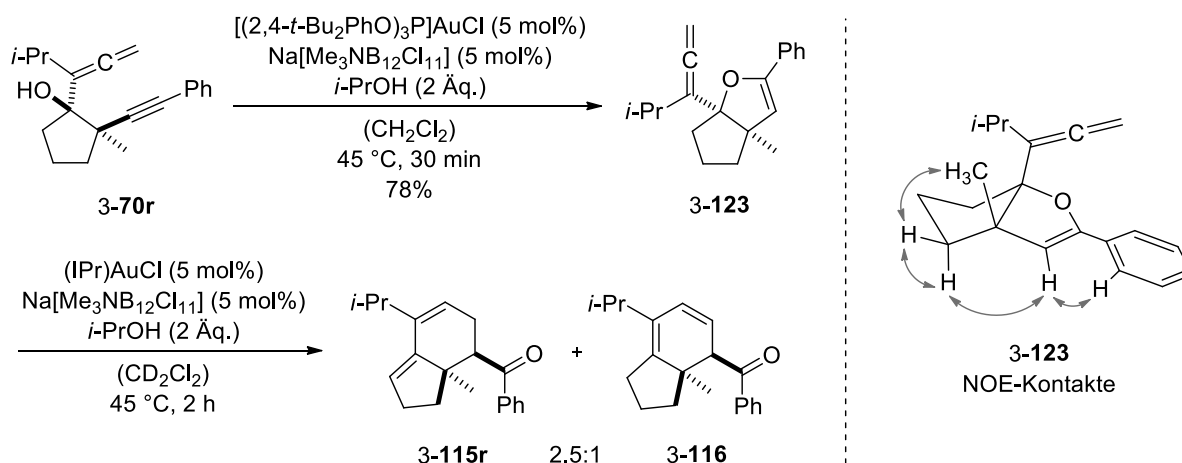


Schema 3-50 Hydratisierende Cyclisierungsreaktionen von Alleninen nach *Murakami et al.* und *Liu et al.*^[50e,84]

Direkt ins Auge fielen dabei jene Arbeiten, die in Schema 3-50 wiedergegeben sind: So berichteten *Murakami et al.* die Platin(II)-vermittelte Cyclisierung von 1,6-Allenin 3-117 zu Pyrrolidin 3-118, welches im Verlauf der Reaktion durch eine Benzoyl-Einheit funktionalisiert

wird.^[84] Ganz analog dazu wurde wenig später durch *Liu et al.* eine goldkatalysierte Reaktion von 1,6-Alleninen, aber auch von 1,4-Allenin 3-120 zu Cyclopenten 3-121 beschrieben.^[50e] Auch wenn für diese beiden Transformationen unterschiedliche Mechanismen postuliert wurden, so haben diese Reaktionen gemein, dass die Einführung der Carbonyl-Funktion durch einen intermediären Hydratisierungsschritt in der Gegenwart von Methanol oder Wasser erfolgt. Die Hydratisierung geschieht dabei nach metallvermittelter Carbocyclisierung durch Abfangen der kationischen Intermediate 3-119 bzw. 3-122.

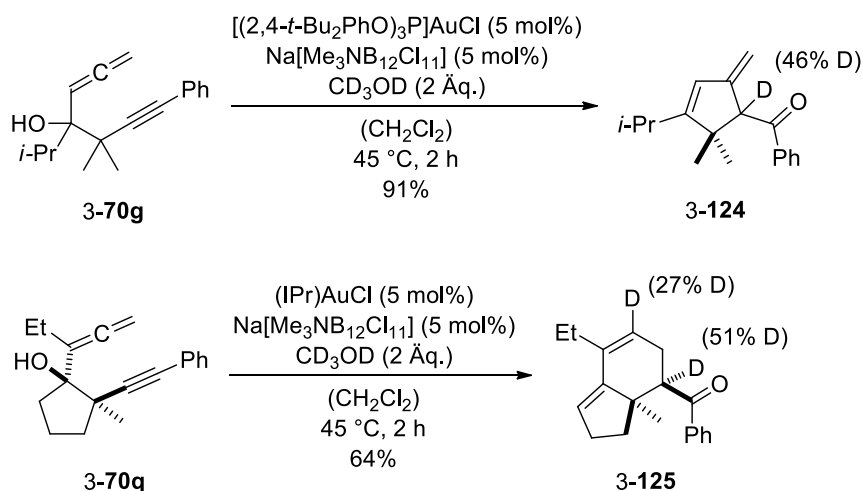
Trotz der Ähnlichkeit der dabei generierten Produkte mit den im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Systemen kann ein Mechanismus dieser Art für die hier vorgestellte Reaktion ausgeschlossen werden. Zum einen konnte in einigen Fällen gezeigt werden, dass die hier beschriebenen Transformationen auch in Abwesenheit von Wasser oder eines Alkohol-Additivs mit moderaten bis guten Ausbeuten funktionieren. Viel entscheidender ist jedoch die Tatsache, dass die in Schema 3-50 beschriebenen Prozesse letztendlich über Enol- bzw. Enoether-Zwischenstufen ablaufen, aus welchen schließlich durch Tautomerisierung bzw. Hydrolyse die Carbonylfunktion freigesetzt wird. Ein solcher Mechanismus führt zwangsläufig zur Bildung von Diastereomeren, wie es auch für diese literaturbekannten Transformationen beobachtet wurde. Entsprechend lässt die Stereoselektivität, die für die hier untersuchte Reaktion festgestellt werden konnte, eine intermediäre Hydratisierung ausschließen.



Schema 3-51 Isolierung eines möglichen Reaktionsintermediates 3-123 und weitere Umsetzung zu Cyclisierungsprodukten 3-115r und 3-116.

Ein wichtiger Schritt dahingehend, den tatsächlichen Mechanismus hinter den hier beschriebenen Reaktionen zu entschlüsseln, gelang durch die Isolierung einer möglichen Zwischenstufe (Schema 3-51). Wie zuvor festgestellt, reagiert 1,5-Allenin 3-70r in Gegenwart von (IPr)AuCl und $\text{Na[Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ direkt zu den Produkten 3-115r und 3-116 (siehe Schema 3-49). Wurde

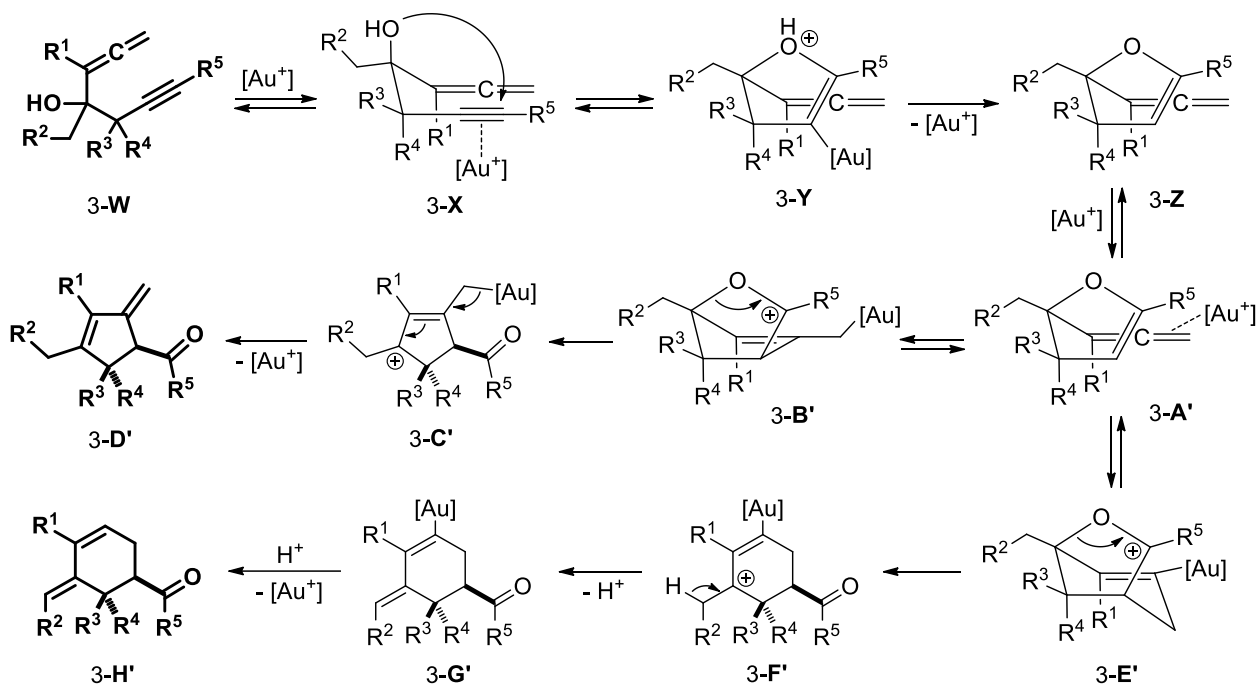
allerdings unter sonst gleichen Bedingungen $[(2,4-t\text{-Bu}_2\text{PhO})_3\text{P}]\text{AuCl}$ als Präkatalysator eingesetzt, konnte nach einer Reaktionszeit von 30 min das Dihydrofuran 3-123 mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden (ein Nachweis dieser Struktur sowie der Relativkonfiguration erfolgte NMR-spektroskopisch über die abgebildeten NOE-Kontakte). Verlängert man unter diesen Bedingungen die Reaktionszeit, so lässt sich die sehr langsame Bildung von Hydroindenen 3-115r und 3-116 beobachten, was die Vermutung nahelegt, dass Dihydrofuran 3-123 ein Intermediat dieser Reaktion darstellt, für dessen weitere Umsetzung zu den sechsgliedrigen Carbocyclen der aus $[(2,4-t\text{-Bu}_2\text{PhO})_3\text{P}]\text{AuCl}$ generierte Katalysator offenbar nur schlecht geeignet ist. Eine Bestätigung dafür konnte erbracht werden, indem Dihydrofuran 3-123 den ursprünglich erfolgreichen Reaktionsbedingungen – also unter Einsatz von Präkatalysator $(\text{IPr})\text{AuCl}$ – ausgesetzt wurde. Ein entsprechendes NMR-spektroskopisches Experiment in CD_2Cl_2 zeigte, dass so die Produkte 3-115r und 3-116 in der Tat aus Dihydrofuran 3-123 im erwarteten Verhältnis gewonnen werden können. Infolge dieser Erkenntnis wird angenommen, dass auch die Bildung der Cyclopentene 3-112 bzw. 3-113 über solche Dihydrofuran-Intermediate ablaufen.



Schema 3-52 Deuterierungsexperimente mit 1,5-Alleninen 3-70g und 3-70q.

Weitere Hinweise auf einen möglichen Mechanismus wurden durch Markierungsexperimente gesammelt (Schema 3-52). So konnte zum einen durch Reaktion von Allenin 3-70g in Gegenwart von CD_3OD das deuterierte Produkt 3-124 erhalten werden, in welchem Fall durch $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Einbau von Deuterium nur in α -Position zur Carbonyl-Funktion festgestellt wurde. Im Gegensatz dazu führte ein analoges Experiment mit Allenin 3-70q zum mehrfach deuterierten Bicyclus 3-125; auch hier konnte der Einbau von Deuterium in α -Position zur Carbonyl-Funktion beobachtet werden, allerdings war eine entsprechende

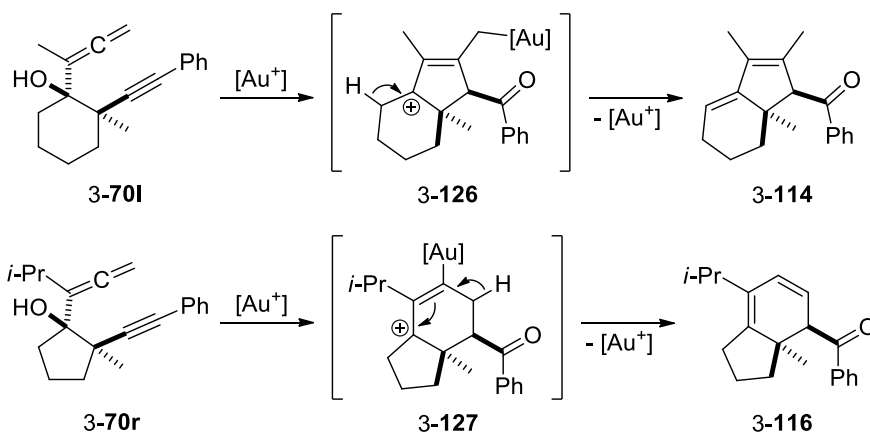
Signalkontraktion im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch für das vinylische Proton im neu gebildeten Sechsring zu erkennen.



Schema 3-53 Postulierter Mechanismus für die Gold(I)-katalysierte Bildung von Carbocyclen 3-D' sowie 3-H' aus hydroxylierten 1,5-Alleninen 3-W.

Identifiziert man die durch Deuterium markierten Positionen als mögliche Zentren, an denen Protodemetallierungsvorgänge stattfinden, und kombiniert man diese Erkenntnis mit der Enthüllung eines Dihydrofurans als wahrscheinliches Intermediat dieser Reaktionen, so lässt sich daraus ein Kaskadenprozess aus Heterocyclisierung und Allen-En-Carbocyclisierung ableiten, wie er in Schema 3-53 beschrieben ist: Zunächst kommt es zur Aktivierung der Dreifachbindung des Allenin-Substrates durch den Gold(I)-Katalysator (3-X), was eine 5-endo-Heterocyclisierung zu Spezies 3-Y auslöst; anschließende Protodemetallierung führt zur Bildung von Dihydrofuran-Intermediat 3-Z und Regeneration des Katalysators. Dieser kann nun eine π -Aktivierung der Allen-Funktion bewirken (3-A') und so eine Allen-En-Carbocyclisierung initiieren. Abhängig von der Natur des Substrates kann diese zum einen gemäß eines 5-exo-Modus zum kationischen Intermediat 3-B' ablaufen, aus welchem zunächst die Carbonyl-Spezies 3-C' hervorgeht; diese kollabiert schließlich unter Freisetzung des Katalysators zu Produkt 3-D'. Zum anderen kann es ausgehend von aktiviertem Intermediat 3-A' auch zu einer 6-endo-Allen-En-Carbocyclisierung zu Spezies 3-E' kommen; diese führt unter Ausbildung der Carbonyl-Funktion zum kationischen Intermediat 3-F', woraufhin unter Eliminierung eines Protons zunächst eine exocyclische

Doppelbindung generiert (3-G'), und schließlich durch Protodemetallierung Produkt 3-H' freigesetzt wird.

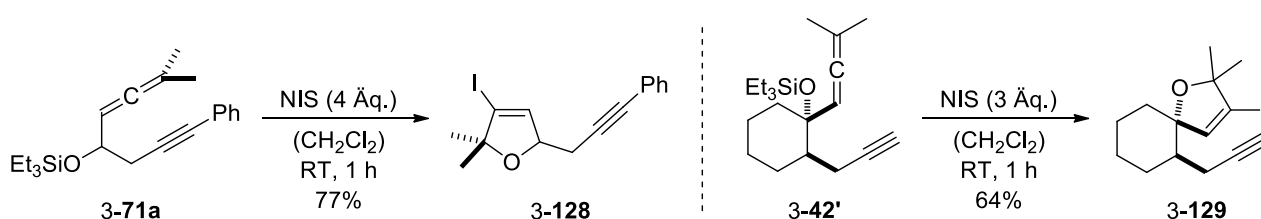


Schema 3-54 Weitere mechanistische Überlegungen zur Rationalisierung der Produkte **3-114** und **3-116**.

Variationen dieses Mechanismus ermöglichen auch die Rationalisierung anderer Doppelbindungsisomere, denen im Rahmen dieser Untersuchungen begegnet wurde (Schema 3-54). So kann etwa die Bildung von Hydroinden **3-114** dadurch erklärt werden, dass es ausgehend von der kationischen Spezies **3-126** nicht, wie in obigem Mechanismus beschrieben, zu einem einfachen Zerfall der Spezies, sondern stattdessen zur Eliminierung eines Protons mit einhergehender Protodemetallierung kommt. Weiterhin kann sich die Bildung von Cyclohexadien **3-116** darin begründen, dass aus Intermediat **3-127** die der Protodemetallierung vorangehenden Eliminierung wie abgebildet nicht zur Generierung einer exocyclischen, sondern in diesem Fall einer endocyclischen Doppelbindung führt.

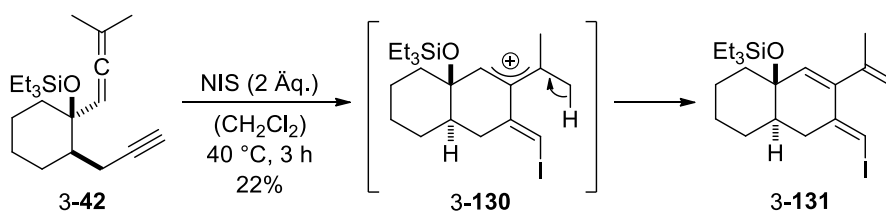
3.7. Exkurs: Iod-vermittelte Reaktionen der untersuchten Allenin-Systeme

Ein weiteres Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Stefan F. Kirsch* befasst sich mit der Realisierung von Cyclisierungsreaktionen, die in Abwesenheit von Übergangsmetallkatalysatoren allein durch Iod-Reagenzien vermittelt werden. In der Regel werden zu diesem Zweck Substrate untersucht, die für ihre Reaktivität in Gegenwart von π -sauren Edelmetallen bekannt sind, und dabei Anstrengungen unternommen, analoge oder ähnliche Reaktionen dadurch zu verwirklichen, dass die initiiierende Aktivierung etwa einer Dreifachbindung nicht durch einen Metallkatalysator, sondern durch elektrophiles Iod erfolgt, sodass entsprechend funktionalisierte Produkte erhalten werden können.^[85]



Schema 3-55 Iodcyclisierungen von Silyloxy-Allenen 3-71a und 3-42' zu Dihydrofuranen.

In diesem Sinne wurden auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit die untersuchten Allenin-Systeme auf ihre Reaktivität in Gegenwart von elektrophilen Iod-Reagenzien hin untersucht. Dabei wurde in einigen Fällen deutlich, dass hydroxylierte Substrate mit endständig substituierten Allen-Einheiten bei Zugabe von *N*-Iodsuccinimid (NIS) bevorzugt elektrophile Heterocyclisierung zu Dihydrofuranen eingehen, wie anhand der Beispiele von Silyloxy-Alleninen 3-71a und 3-42' in Schema 3-55 gezeigt.

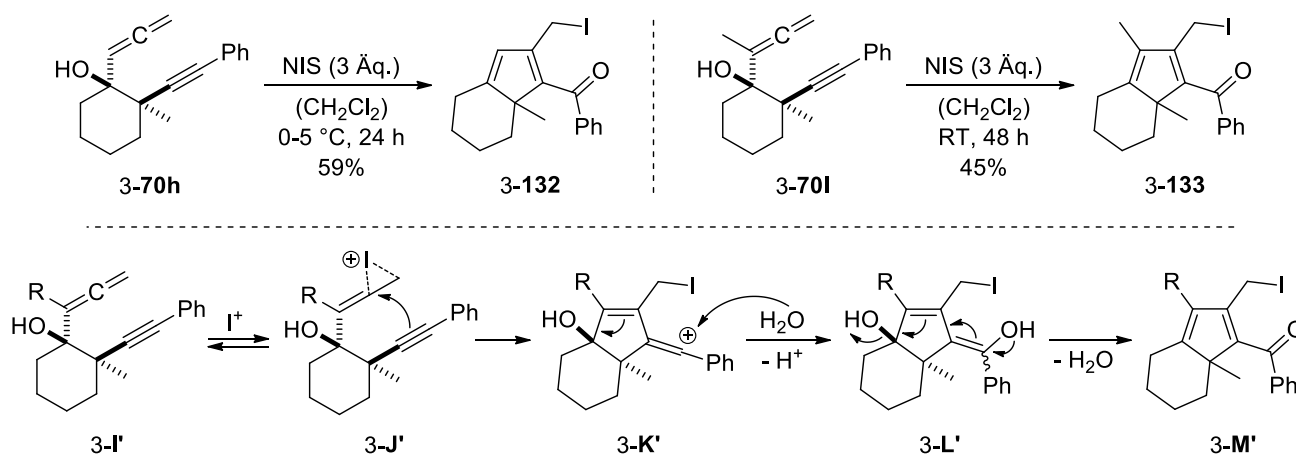


Schema 3-56 Elektrophile Carbocyclisierung von 1,6-Allenin 3-42.

Anders verhielt es sich dagegen mit *trans*-1,6-Allenin 3-42 unter ähnlichen Bedingungen (Schema 3-56). Hier konnte, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, eine Iod-vermittelte Carbocyclisierung zu Trien 3-131 beobachtet werden, welche sehr wahrscheinlich über das durch eine 6-*exo*-Cyclisierung generierte Intermediat 3-130 verläuft. Analoge Transformationen

von 1,6-Alleninen wurden zwar in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren berichtet,^[50a,d] eine solche Iodcyclisierung war bis zu diesem Zeitpunkt allerdings noch nicht bekannt.

Reaktivität ganz anderer Art wurde für 1,5-Allenine **3-70h** und **3-70l** festgestellt (Schema 3-57). Durch Reaktion mit NIS konnten aus diesen Substraten die Cyclopentadiene **3-132** und **3-133** in moderaten Ausbeuten von 59% bzw. 45% erhalten werden. Die große Ähnlichkeit dieser Strukturen mit jenen Produkten, die durch die goldkatalysierte Kaskadenreaktion III aus denselben Substraten generiert wurden, lässt zunächst auf einen analogen Mechanismus hinter dieser Iodcyclisierung schließen. Die Position des Iods innerhalb der Produkte, sowie die Tatsache, dass sich jeweils nur ein Iod-Atom in den Molekülen wiederfindet, sprechen allerdings deutlich gegen einen solchen Mechanismus.



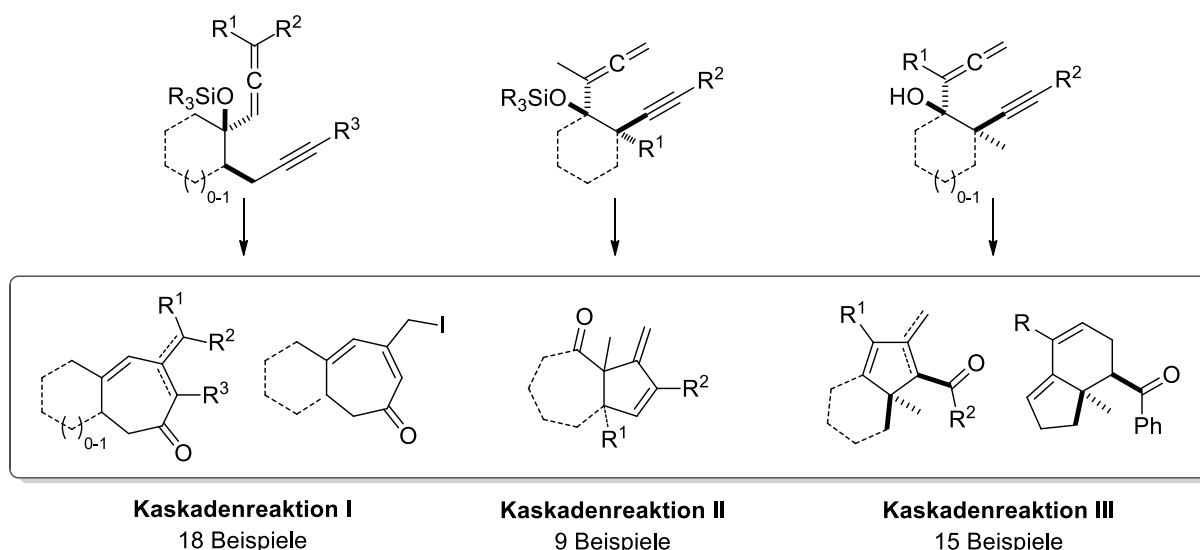
Schema 3-57 NIS-vermittelte Cyclisierung von 4-Hydroxy-1,5-alleninen **3-70h** und **3-70l** sowie ein hypothetischer Mechanismus für diese Transformationen.

So lässt die Position des Iods in den Cyclisierungsprodukten erahnen, dass die Reaktion von Alleninen **3-I'** durch Bildung eines Iodoniums **3-J'** an der Allen-Funktion initiiert wird (Schema 3-57). Weiterhin kann gemutmaßt werden, dass es im Anschluss zu einer 5-*exo*-Carbocyclisierung zu Intermediat **3-K'** kommt. Die Gegenwart von katalytischen Mengen an Wasser könnten daraufhin die Bildung des Enols **3-L'** bewirken, aus welchem unter Eliminierung von Wasser das Produkt **3-M'** freigesetzt wird.

Diese beiden hier beschriebenen, Iod-vermittelten Carbocyclisierungen, für die es bislang keine Literaturpräzedenz gibt, könnten aufgrund der Generierung komplexer und hochfunktionalisierter Produkte von großem synthetischen Nutzen sein, und ein Aufgreifen der hier präsentierten Ergebnisse zur weiteren Entwicklung dieser Reaktionen erscheint lohnenswert.

3.8. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelang die Entwicklung dreier neuer Kaskadenreaktionen von hydroxylierten Alleninen, die den Zugang zu diversen komplexen und hoch funktionalisierten Carbocyclen ermöglichen. Wie die Übersicht in Schema 3-58 zeigt, erlaubt Kaskadenreaktion I, welche sich aus einem Heterocyclisierungs- und einem *Claisen*-Umlagerungsschritt zusammensetzt, ausgehend von 5-Silyloxy-1,6-alleninen den Aufbau verschiedener mono- und bicyclischer Cycloheptenone; eine Variation der Reaktionsbedingungen machte zudem in einem Eintopfverfahren iodierte Analoga zugänglich. 4-Silyloxy-1,5-allenine erwiesen sich als geeignete Substrate, um in einem Carbocyclisierungs/Pinakol-Umlagerungs-Prozess (Kaskadenreaktion II) mono- und bicyclische Cyclopentene zu generieren, die sich durch ein neu gebildetes, quartäres Kohlenstoffzentrum sowie einen hohen Grad an Funktionalität auszeichnen.



Schema 3-58 Übersicht der neu entwickelten Kaskadenreaktionen von 1,*n*-Alleninen.

Die Realisierung eines gänzlich neuen Prozesses gelang mit der Entwicklung von Kaskadenreaktion III ausgehend von 4-Hydroxy-1,5-alleninen, welche durch sukzessive Heterocyclisierung/Allen-En-Carbocyclisierung die Synthese acylierter, mono- und bicyclischer Cyclopentene ermöglicht, die je nach Reaktionsführung als unterschiedliche Doppelbindungsisomere gewonnen werden konnten.

Die Komplexität sowie hohe Funktionalität der carbocyclischen Strukturen, die durch all diese Reaktionen zugänglich sind, machen sie zu potenziell wertvollen Werkzeugen für die Synthese kleiner und komplexer Naturstoffe. Besonders erwähnenswert sind hierbei etwa die Möglichkeiten, durch Kaskadenreaktion III acylierte Bicyclen *syn*-selektiv aufzubauen, oder entsprechend komplizierte Cyclopentadiene als elektronenarme Vorstufen für Cycloadditions-

prozesse zu gewinnen. Großes Potenzial kann auch Kaskadenreaktionen I und II zugeschrieben werden, wobei hier vor allem der erfolgreiche Aufbau von Hydroazulen-Gerüsten von Interesse ist. Abbildung 3-5 zeigt die durch diese beiden Reaktionen zugänglichen Gerüste 3-133 und 3-134. Während durch Kaskadenreaktion I Produkte 3-133 erhalten werden, die aufgrund ihrer Funktionalität zur weiteren Manipulation einen praktisch vollständigen synthetischen Zugriff auf den Siebenring ermöglichen, so bieten die Strukturen 3-134, die Kaskadenreaktion II liefert, einen uneingeschränkten funktionellen Zugang des Fünfrings (und darüber hinaus). In Kombination mit hier nicht berücksichtigten, zusätzlichen Dekorationen der Ausgangsverbindungen, ist die Gesamtheit der synthetischen Möglichkeiten dieser beiden Reaktionen letztendlich nur durch ihre Stereochemie begrenzt.

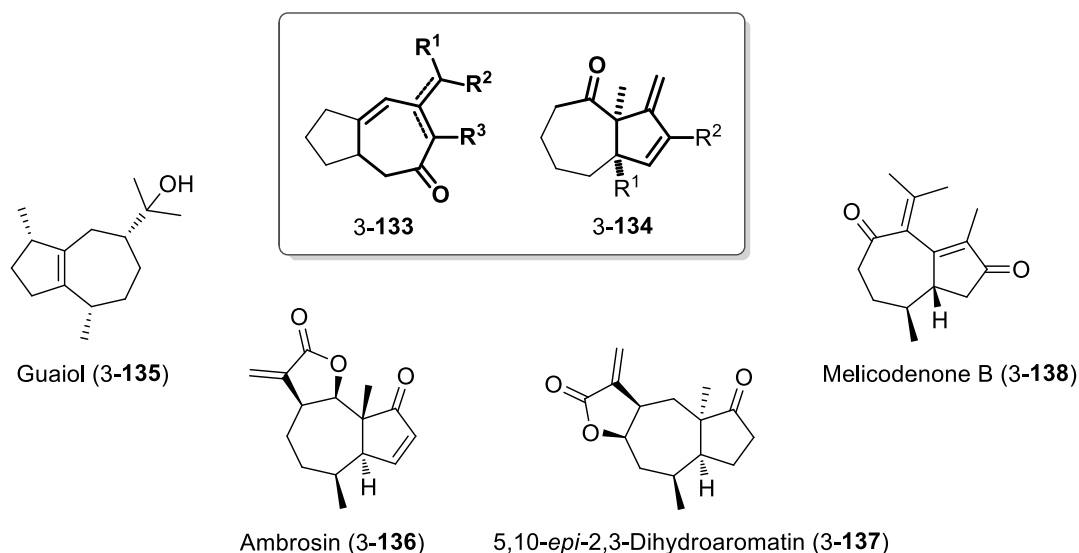


Abbildung 3-6 Durch Kaskadenreaktionen I und II zugängliche Strukturen 3-133 und 3-134, sowie Beispiele für Sesquiterpene mit Hydroazulen-Grundgerüst.

Um die Wichtigkeit der so aufgebauten Strukturen zu unterstreichen, sind in Abbildung 3-5 einige ausgewählte Beispiele für natürliche Sesquiterpene gegeben, die ein Hydroazulen-Grundgerüst besitzen: Guaiol (3-135) ist als wichtiges Intermediat in der Biosynthese vieler Guaian-Derivate bekannt und besitzt selber antibakterielle Eigenschaften;^[86] das Pseudoguaian Ambrosin (3-136), dem ebenfalls wertvolle biologische Eigenschaften zugeschrieben werden,^[87] sowie das erst kürzlich isolierte Zieran Melicodenone B (3-138) zeigen die strukturelle Vielfalt solcher sesquiterpenoider Naturstoffe.^[88] Dass die Natur dabei auch stereochemische Vielfalt hervorbringt, beweist etwa das 5,10-*epi*-Aromatin 3-137;^[89] *cis*-Hydroazulene wie dieses wären als potenzielle Ziele für den Einsatz der hier entwickelten diastereoselektiven Hydroazulen-Synthese besonders interessant.

4. Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol

4.1. Einleitung

4.1.1. Eigenschaften und Biosynthese von Presilphiperfolanol-Sesquiterpenen

Presilphiperfolan-1-ol (4-1) und weitere verwandte Presilphiperfolanole sind natürlich vorkommende Sesquiterpene, die sich strukturell jeweils durch einen tertiären Alkohol, zwei quartäre Kohlenstoffatome, sowie fünf stereogene Zentren auszeichnen, verteilt über ein ungewöhnliches Tricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undecan-Grundgerüst.^[90] Nur drei Vertreter dieser Familie von Naturstoffen konnten bisher isoliert werden (Abbildung 4-1), wobei dies erstmalig 1981 durch *Bohlmann et al.* in Form von (-)-Presilphiperfolan-8-ol [(-)-4-2] gelang;^[91] erst 12 bzw. 15 Jahre später berichteten *Weyerstahl* bzw. *Marco et al.* die Isolierung von (-)-Presilphiperfolan-9-ol [(-)-4-3].^[92]

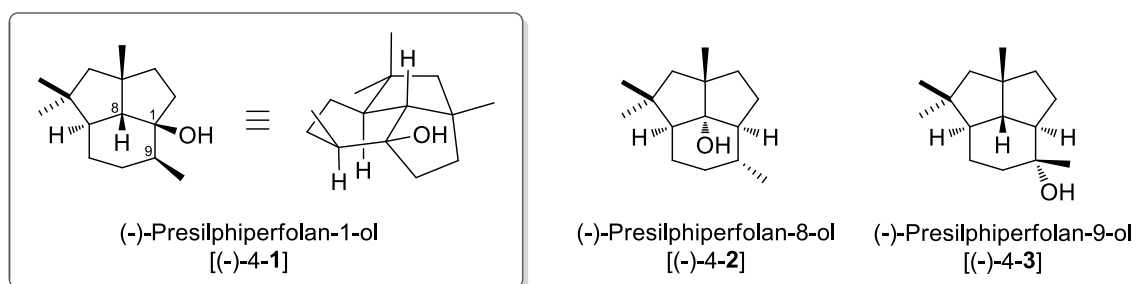
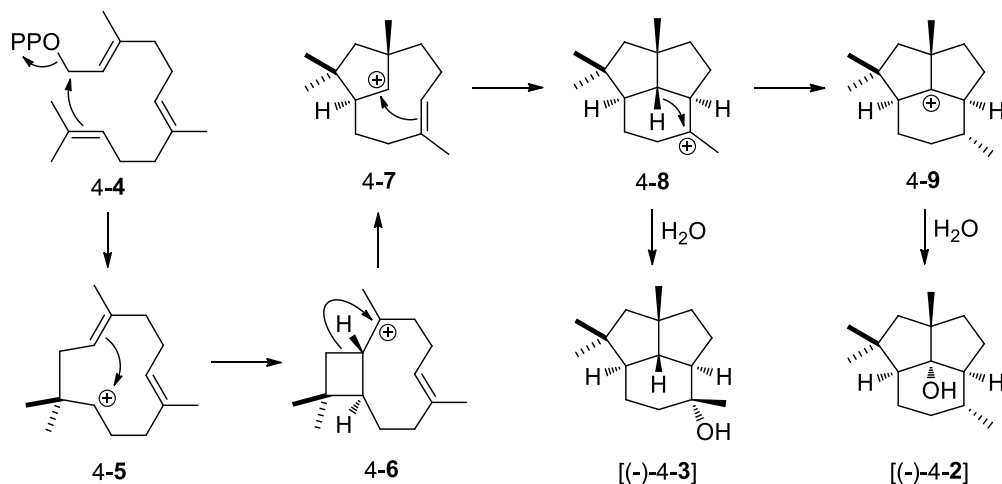


Abbildung 4-1 Bisher bekannte Presilphiperfolanol-Naturstoffe.

Das Ziel der hier behandelten Totalsynthese, Presilphiperfolan-1-ol (4-1), wurde erstmals von *König et al.* 1999 aus süddeutschem Kegelpfmoos (*Conocephalum conicum*) isoliert,^[93] allerdings unter Veröffentlichung eine fälschlich zugeordneten Struktur, die zu einem späteren Zeitpunkt revidiert wurde (*vide infra*). Wie sich herausstellen sollte, wurde derselbe Naturstoff auch von *Leitão et al.* durch Extraktion aus dem Farn *Anemia tomentosa* var. *Anthriscifolia* erhalten,^[94a] wobei auch hier zunächst zwar eine inkorrekte Struktur abgeleitet, diese aber wenig später korrigiert wurde.^[94b] Bezeichnet wurde diese Struktur zu diesem Zeitpunkt als 9-*epi*-Presilphiperfolan-1-ol, da sie sich in dem entsprechenden Stereozentrum von jener Struktur unterschied, die zuvor von *König et al.* für Presilphiperfolan-1-ol (4-1) berichtet wurde; eine spätere Neuevaluierung dieser Berichte führte zu der Erkenntnis, dass es sich bei den durch *König* und *Leitão* isolierten Stoffen tatsächlich um identische Verbindungen handelt (Struktur (-)-4-1).

Was ihre biologische Aktivität angeht, so zeichnen sich Presilphiperfolanole etwa durch angenehme olfaktorische Eigenschaften aus, was sie, zusammen mit ihrem geringen Molekular-

gewicht, für die Entwicklung von Duftstoffen interessant macht.^[95] Weiterhin konnte, neben anderen tricyclischen Sesquiterpenen, (-)-Presilphiperfolan-9-ol [(-)-4-3] durch *González-Coloma et al.* erfolgreich als Antifraßstoff gegen verschiedene Insekten eingesetzt werden.^[96] Darüber hinaus wurde von *Leitão et al.* für (-)-Presilphiperfolan-1-ol [(-)-4-1] antibakterielle Aktivität gegenüber den Erregern *Mycobacterium tuberculosis* und *Mycobacterium smegmatis* festgestellt.^[97]

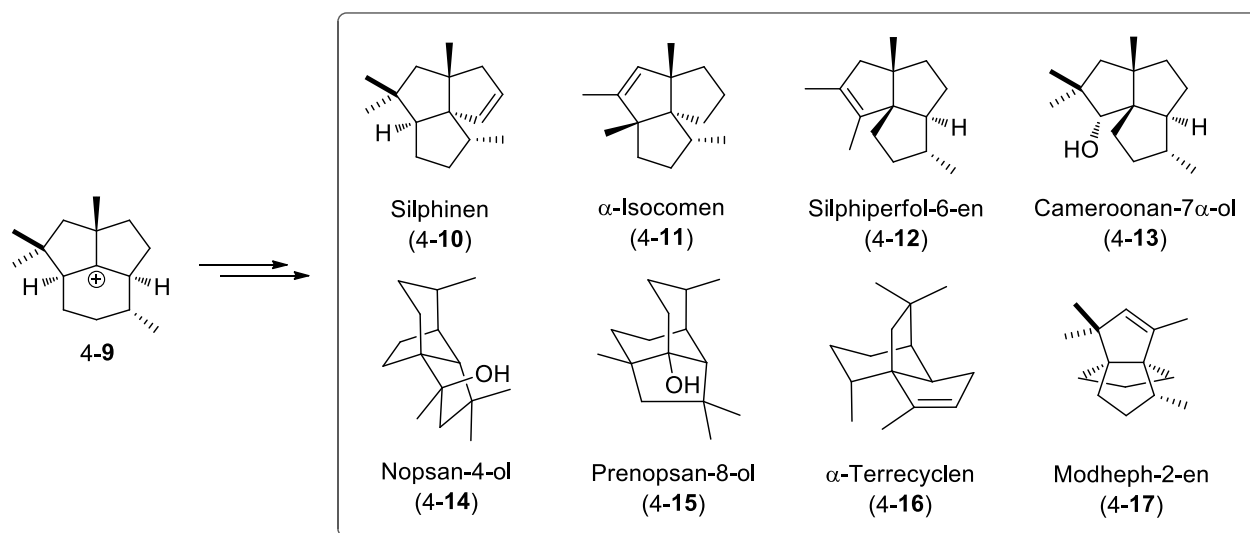


Schema 4-1 Mechanismus der Biosynthese von Presilphiperfolan-8-ol (4-2) und Presilphiperfolan-9-ol (4-3) nach *Bohlmann* und *Hanson*.^[98]

Solche Eigenschaften machen diese Familie von Naturstoffen schon an sich zu interessanten Synthesezielen, aber darüber hinaus ist es vor allem ihre ungewöhnliche Struktur und ihre Bedeutung für die Biosynthese vieler tricyclischer Sesquiterpene, die beträchtliche Aufmerksamkeit erregt hat. Ein zentraler Mechanismus für die Biosynthese von (-)-Presilphiperfolan-8-ol [(-)-4-2], (-)-Presilphiperfolan-9-ol [(-)-4-3] und von vielen nachgeschalteten Metaboliten geht aus Arbeiten von *Bohlmann* und *Hanson* hervor.^[98] Wie Schema 4-1 zeigt, bewirkt eine enzymkatalysierte Cyclisierung von Farnesylpyrophosphat (4-4) über Intermediat 4-5 die Bildung des Caryophyllen-Kations 4-6, aus welchem durch Ringexpansion das Intermediat 4-7 hervorgeht. Infolge einer weiteren kationischen Cyclisierung wird das Presilphiperfolanyl-Gerüst aufgebaut, wobei aus dem zunächst gebildete C9-Kation 4-8 nachweislich auch das C8-Kation 4-9 durch einen 1,3-Hydrid-Shift generiert wird. Hydratisierung dieser beiden Intermediate führt schließlich zu den Presilphiperfolanolen 4-2 und 4-3. Ob bzw. wie genau (-)-Presilphiperfolan-1-ol [(-)-4-1], der jüngste Vertreter dieser Familie, aus diesem Synthesepfad hervorgeht, ist bislang noch nicht geklärt.^[90]

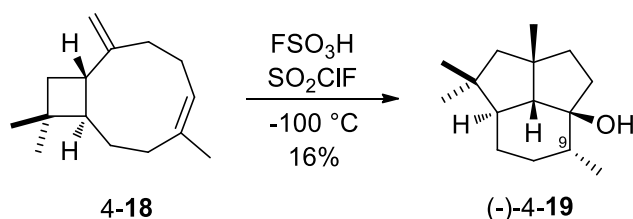
Wie schon das seltene Vorkommen von Presilphiperfolanolen in der Natur andeutet, steht die ihnen zugrundeliegende tricyclische Struktur unter beträchtlicher Ringspannung, was zur Folge hat, dass Gerüstumlagerungen dieses Systems thermodynamisch begünstigt sind.^[99] Die

Vielfalt an sesquiterpenoiden Naturstoffen, die gemeinsam mit Presilphiperfolanolen aus denselben Extrakten isoliert werden konnten, und Untersuchungen ihrer strukturellen Beziehungen zueinander, ließen den Schluss zu, dass das Presilphiperfolanyl-Kation 4-9 ein Schlüsselintermediat in der Biosynthese vieler dieser Naturstoffe darstellt.^[98a,100] Beispiele für Sesquiterpene, die sehr wahrscheinlich durch *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen aus Kation 4-9 hervorgehen, können Schema 4-2 entnommen werden.



Schema 4-2 Beispiele für tricyclische Sesquiterpene (4-10-17), die biosynthetisch durch Gerüstumlagerungen aus Presilphiperfolanyl-Kation 4-9 hervorgehen.^[98a,100]

Die beträchtliche Herausforderung, die ein chemisch-synthetische Zugang zu Presilphiperfolanolen darstellt, macht es kaum verwunderlich, dass Berichte über entsprechende Erfolge bislang rar sind. Versuche, sie durch biomimetische Transformationen aus natürlichen Vorläufern herzustellen, lieferten keinen der eigentlichen Naturstoffe; allerdings gelang auf diesem Weg zumindest die Synthese ähnlicher Verbindungen, die das Presilphiperfolanyl-Grundgerüst aufweisen, wobei besonders die Umlagerung von Isocaryophyllen (4-18) in Gegenwart von Fluorsulfonsäure und Sulfurylfluorchlorid hervorzuheben ist, welche das C9-Epimer von Presilphiperfolan-1-ol (4-19, Schema 4-3) lieferte, wengleich nur in einer Ausbeute von 16%.^[90,101]

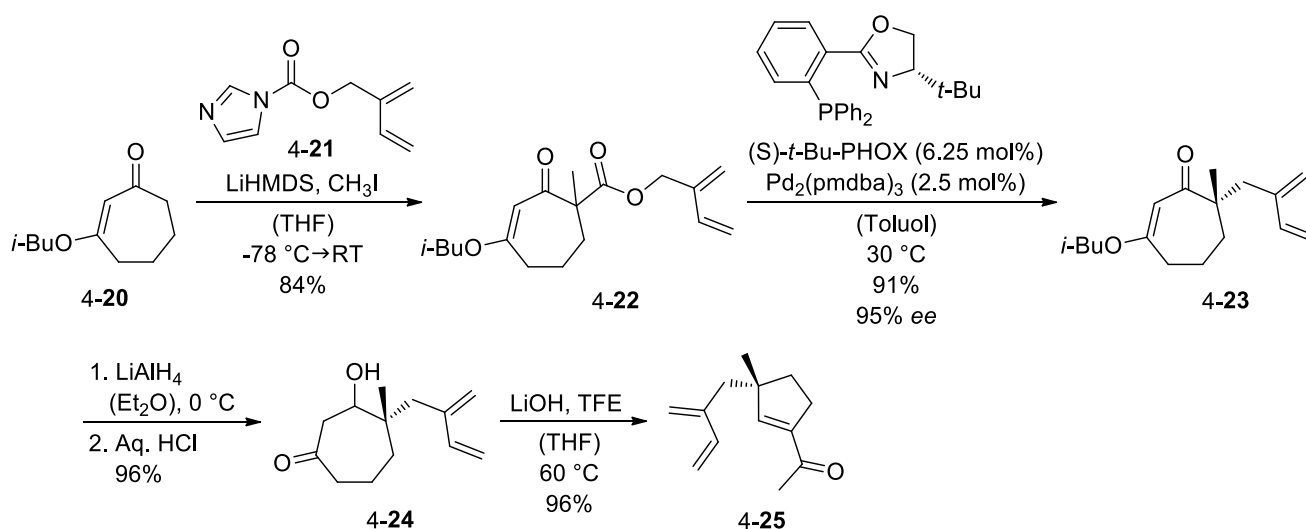


Schema 4-3 Zugang zu Epimer 4-19 durch Umlagerung von 4-18.^[90,101]

Studien zu *de novo* Totalsynthesen von Presilphiperfolan-8-ol (4-2) und Presilphiperfolan-9-ol (4-3), die in den Laboren von *Piers* und *Ito* durchgeführt wurden, erbrachten ebenfalls einen Aufbau des tricyclischen Grundgerüsts, scheiterten jedoch an der letztendliche Überführung in die gewünschten Naturstoffe.^[90,102] Erfolgreiche Totalsynthesen von Presilphiperfolanolen konnten bislang nur zwei berichtet werden: Zum einen gelang *Weyerstahl et al.* die racemische Synthese von Presilphiperfolan-9-ol (4-3) sowie drei weiterer Epimere, in welchem Fall der tricyclische Kern durch intramolekulare Olefinierung zugänglich war;^[103] zum anderen veröffentlichte erst kürzlich die Arbeitsgruppe um *Stoltz* die erste, asymmetrische Totalsynthese von (-)-Presilphiperfolan-1-ol,^[104] auf welche im Folgenden näher eingegangen wird.

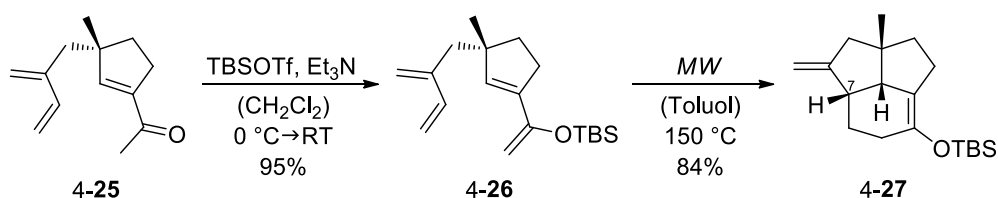
4.1.2. Die *Stoltz*-Totalsynthese von (-)-Presilphiperfolan-1-ol und Strukturrevision

Die Totalsynthese von (-)-Presilphiperfolan-1-ol [(-)-4-1] nach *Stoltz et al.* begann ausgehend von Cycloheptenon 4-20 (Schema 4-4),^[104] welches durch ein bereits zuvor etabliertes Protokoll über vier Stufen aus Cyclopentanon zugänglich war.^[105a] In einer Eintopf-Acylierung/Alkylierung mit Carbamat 4-21 (das wiederum über drei Stufen aufgebaut werden konnte) und Iodmethan gelang die Synthese von β -Ketoester 4-22. Dieser bildete die Ausgangsverbindung für eine von *Stoltz et al.* entwickelte, palladiumkatalysierte Allylierung,^[105b] welche unter Einsatz des (S)-*t*-Bu-PHOX-Liganden und unter Decarboxylierung zu einer Deracemisierung von Substrat 4-22 führte. Das Allylierte Produkt 4-23 konnte so in sehr guter Ausbeute und gutem Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Anschließende Reduktion der Carbonyl-Funktion und Behandlung mit Salzsäure lieferte β -Hydroxyketon 4-24, welches daraufhin erfolgreich in einer ebenfalls von *Stoltz et al.* entwickelten Ringkontraktion zu Cyclopenten 4-25 eingesetzt werden konnte.^[105a]



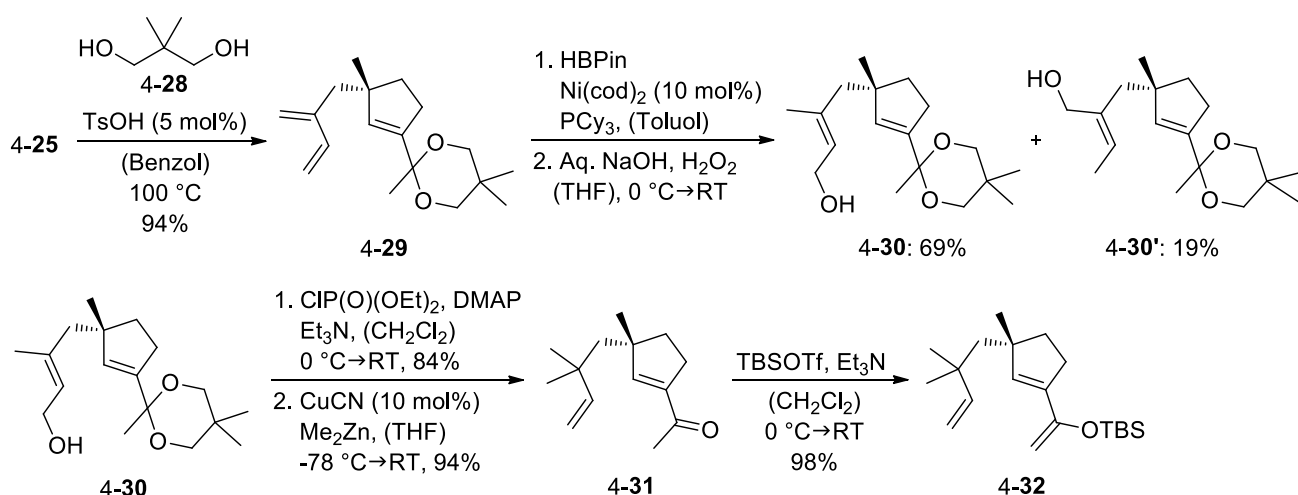
Schema 4-4 Enantioselektiver Aufbau von Intermediat 4-25.^[104]

Durch die Überführung von Keton 4-25 in Silylenolether 4-26 war schließlich die Voraussetzung geschaffen, um den Schlüsselschritt der Synthese – eine intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion – für den Aufbau des tricyclischen Grundgerüsts anzugehen (Schema 4-5). Dieser verlief zwar unter Mikrowellenbestrahlung bei 150 °C mit einer guten Ausbeute von 84%, lieferte aber ausschließlich das unerwünschte Diastereomer 4-27, welches die falsche Stereoformation am C7-Kohnstoffzentrum trug.



Schema 4-5 Intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion von Polyen 4-26 zu unerwünschtem Diastereomer 4-27.^[104]

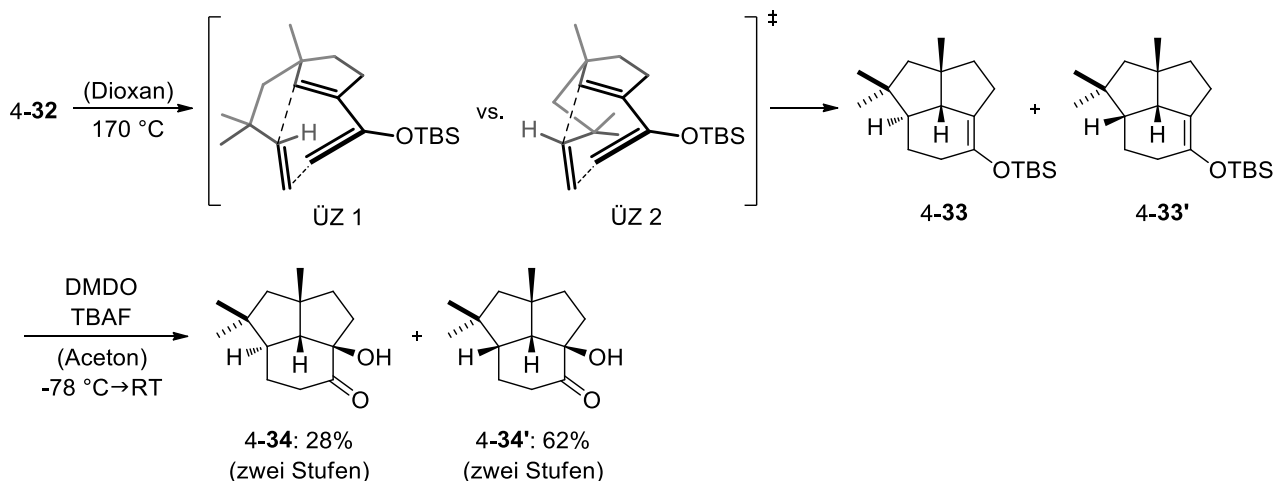
In der Hoffnung, durch weitere Modifikation des Cycloadditionssubstrates eine analoge Reaktion zum gewünschten Diastereomer zu ermöglichen, wurde Keton 4-25 zunächst in Acetal 4-29 überführt (Schema 4-6). Eine nickelkatalysierte 1,4-Hydroborierung nach *Morken et al.* lieferte Allylalkohole 4-30 und 4-30' als trennbare Mischung in guter Gesamtausbeute,^[106] wobei das gewünschte Produkt 4-30 mit einem Überschuss von 3.6:1 gebildet wurde. Die nachfolgende Transformation des Alkohols in ein Diethylphosphat erlaubte dann die Einführung einer geminalen Methylgruppe durch eine S_N1 -Substitution zu Zwischenstufe 4-31, woraufhin unter Silylierung das Trien 4-32 gebildet werden konnte.



Schema 4-6 Synthese der alternativen *Diels-Alder*-Vorstufe 4-32.^[104]

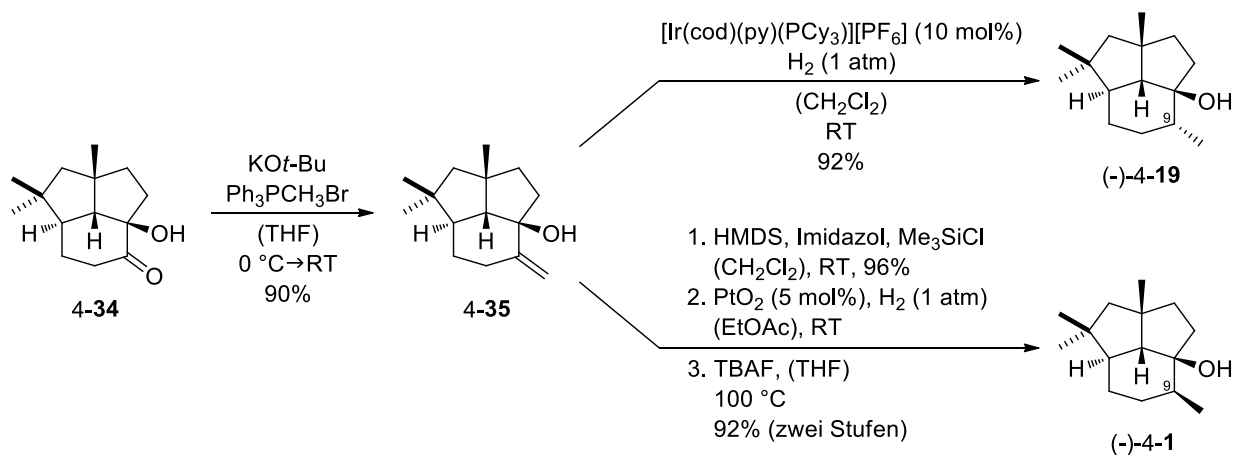
Mit diesem erfolgte nun erneut der Versuch, den grundlegenden Tricyclus durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion aufzubauen (Schema 4-7). In diesem Fall wurde zunächst eine nicht

trennbare Mischung der Enolether 4-33 und 4-33' erhalten, die sogleich einer diastereoselektiven *Rubottom*-Oxidation mittels Dimethyldioxiran (DMDO) unterzogen wurde (eine direkte Spaltung des intermediär gebildeten Silylethers erfolgte durch Zugabe von TBAF).^[107] Das gewünschte α -Hydroxyketon 4-34 konnte so mit einer Ausbeute von 28% über zwei Stufen isoliert werden, wobei das unerwünschte Diastereomer 4-34' – bzw. die Enolether-Vorstufe 4-33' – immer noch in einem Verhältnis von etwa 2:1 bevorzugt gebildet wurde (was einer Begünstigung von Übergangszustand 2 im Vergleich zu Übergangszustand 1 zuzuschreiben ist).



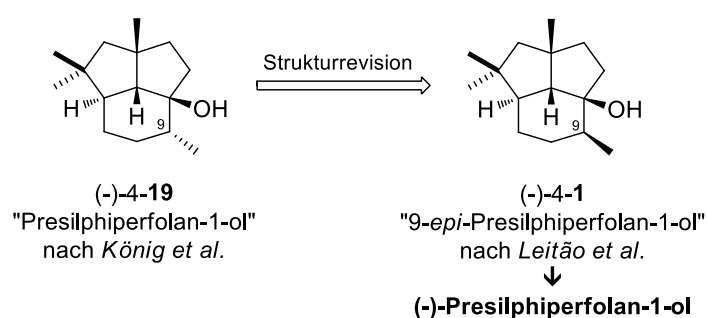
Schema 4-7 Aufbau des Presilphiperfolanyl-Gerüsts durch intramolekulare *Diels-Alder*-Reaktion.^[104]

Das so erhaltene Keton 4-34 konnte anschließend durch *Wittig*-Olefinierung in Zwischenstufe 4-35 überführt werden, woraufhin nur noch die Hydrierung der Doppelbindung ausstand. Nachdem dabei zunächst Platin(IV)oxid in Gegenwart von Wasserstoff eine Mischung aus Diastereomeren lieferte, ermöglichte der Einsatz des *Crabtree*-Iridium-Katalysators die stereoselektive Hydrierung von Olefin 4-35 zu Produkt 4-19 in hervorragender Ausbeute.



Schema 4-8 Finale Stufen der *Stoltz*-Synthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1) und C9-Epimer 4-19.^[104]

Tatsächlich stellte Struktur **4-19** das anfängliche Ziel dieser Totalsynthese dar, da es sich dabei um die zuvor von *König et al.* berichtete Struktur für Presilphiperfolan-1-ol handelte. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten der synthetisierten Verbindung **4-19** und des von *König* beschriebenen Naturstoffes führte jedoch zu keiner Übereinstimmung. Erst als Alkohol **4-35** in seinen Trimethylsilylether überführt und so die Hydrierung (mit anschließende Silyletherspaltung durch TBAF) zu Epimer **4-1** ermöglicht wurde, war eine Übereinstimmung der NMR-spektroskopischen Daten der synthetischen Verbindung sowohl mit jenen von *König* für Presilphiperfolan-1-ol, als auch mit denen von *Leitão* für 9-*epi*-Presilphiperfolan-1-ol berichteten Daten festzustellen.



Schema 4-9 Strukturrevision von (-)-Presilphiperfolan-1-ol.^[104]

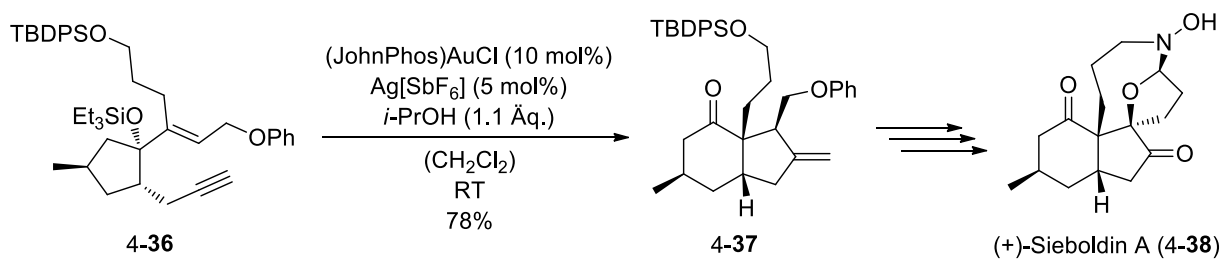
Im Lichte dieser Erkenntnisse kam es zu einer Revision der von *König* dem isolierten Naturstoff zugeordneten Struktur **4-19** zu Struktur **4-1** (Schema 4-9), welche identisch ist mit der von *Leitão* ehemals als C9-Epimer titulierten Verbindung, und fortan als Presilphiperfolan-1-ol bezeichnet wird.

So war die erfolgreiche Totalsynthese dieser beiden Epimere durch *Stoltz et al.* von nicht unerheblicher Bedeutung, zumal die vorgenommene Strukturrevision für zukünftige Untersuchungen zur Biosynthese von Presilphiperfolan-1-ol zweifelsohne von großer Wichtigkeit war. Was die Synthese an sich betrifft, so zeichnet sie sich durch eine atomökonomische, effiziente Strategie und größtenteils sehr hohe Ausbeuten aus; besonders hervorzuheben ist dabei sicherlich die geschickte, enantioselektive Generierung des quartären Kohlestoffzentrums durch palladiumkatalysierte Deracemisierung (Schema 4-4). Ein Schwachpunkt der Synthese ist ohne Frage die schlechte Diastereoselektivität des *Diels-Alder*-Schlüsselschritts (Schema 4-7), wobei dennoch die generelle Effizienz, mit welcher diese Reaktion den Aufbau des tircyclischen Presilphiperfolanyl-Gerüsts ermöglicht, nicht außer Acht gelassen werden darf.

4.2. Aufgabenstellung

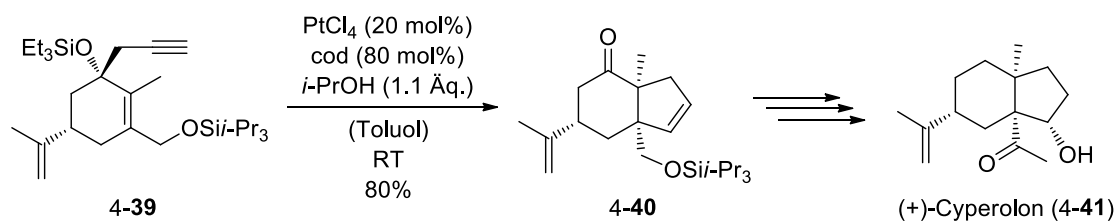
4.2.1. Eine Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion als Schlüsselschritt

Der in der Arbeitsgruppe um *Prof. Dr. Kirsch* entwickelte, edelmetallkatalysierte Kaskadenprozess aus Carbocyclisierung und Pinakol-Umlagerung von Eninen (siehe Kapitel 3.2.1.) stellt eine besonders effiziente Methode dar, um komplexe und funktionalisierte Bicyclen, die über ein quartäres Kohlenstoffzentrum verknüpft sind, diastereoselektiv aufzubauen. In der Tat wurde von dieser Methode schon mehrfach in der Totalsynthese von Naturstoffen Gebrauch gemacht. So wandten *Overman et al.* in der Totalsynthese von (+)-Sieboldin A (4-38) eine entsprechende, goldkatalysierte Cyclisierung von 1,6-Enin 4-36 zur Generierung von Bicyclus 4-37 an (Schema 4-10), nachdem Strategien basierend auf einer ähnlichen Sequenz aus *Prins*-Reaktion und Pinakol-Umlagerung fehlgeschlagen waren.^[108]



Schema 4-10 Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion von 1,6-Enin 4-36 in der Totalsynthese von (+)-Sieboldin A (4-38).^[108]

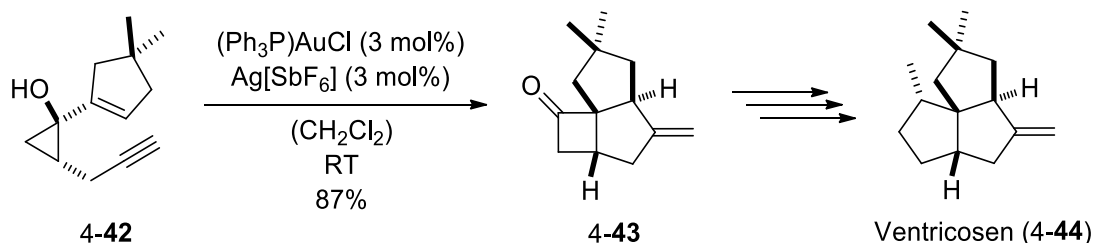
Des Weiteren kam eine analoge Kaskadenreaktion in der von *Kirsch et al.* bearbeiteten Totalsynthese von (+)-Cyperolon (4-41) zum Einsatz (Schema 4-11), wobei das 1,5-Enin 4-39 unter Platin(IV)-Katalyse in Hydroindenon 4-40 überführt werden konnte. Dies gelang nicht nur vollständig stereoselektiv; bemerkenswerterweise wurden hier im Verlauf der Reaktion zwei quartäre Kohlenstoffzentren erzeugt.



Schema 4-11 Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion von 1,5-Enin 4-39 in der Totalsynthese von (+)-Cyperolon (4-41).^[109]

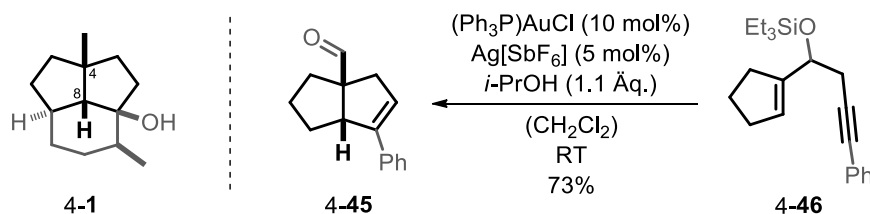
Nicht unerwähnt bleiben sollte auch die von *Toste et al.* berichtete Totalsynthese von Ventriconen, für die eine ähnliche Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion entwickelt wurde (Schema

4-12).^[110a] Hierbei führte die goldkatalysierte Cyclisierung von 1,6-Enin 4-42 zur effizienten Bildung des tricyclischen Produkts 4-43 unter Ringerweiterung der Cyclopropan-Einheit. Das schließlich durch weitere Manipulationen erhaltene Sesquiterpen 4-44 fällt durch seine offensichtliche Verwandtschaft zu den hier behandelten Presilphiperfolanolen auf, und wurde wie Presilphiperfolan-1-ol durch König *et al.* erstmals aus einem Lebermoos isoliert.^[110b]



Schema 4-12 Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion von 1,6-Enin 4-42 in der Totalsynthese von Ventricosen (4-44).^[110a]

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1) drehen sich ebenfalls um die zentrale Idee, das quartäre Kohlenstoffzentrum und das bicyclische Hydropentalen-Segment des Naturstoffes in einem Schritt durch eine solche Pinakol-terminierte Kaskadenreaktion aufzubauen. Die Synthese eines ähnlichen Systems (4-45) wurde bereits im Verlauf der ursprünglichen Methodenentwicklung durch Cyclisierung von 1,5-Enin 4-46 demonstriert (Schema 4-13).^[19]

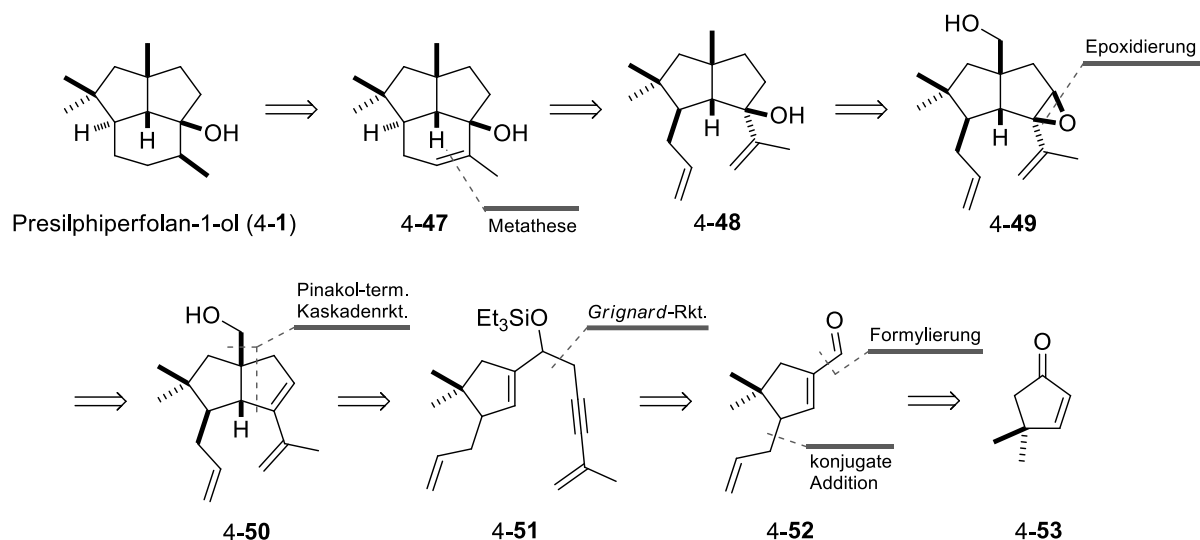


Schema 4-13 Möglicher Zugang des Hydropentalen-Segments von Presilphiperfolan-1-ol (4-1) in Analogie zur Pinakol-terminierten Kaskadenreaktion von Enin 4-46 zu Aldehyd 4-45.^[19]

Wie dieses Beispiel zeigt, liefert die Reaktion nicht nur den gewünschten Bicyclus mitsamt quartärem Kohlenstoffzentrum, sondern tut dies darüber hinaus vollständig *syn*-selektiv, was der relativen Stereokonfiguration an den Kohlenstoffzentren C4 und C8 von Zielstruktur 4-1 entspricht. Da eine entsprechende Reaktion potenziell einen effizienten Zugang zum Presilphiperfolanyl-Gerüst ermöglichen könnte, wurde basierend auf dieser Idee eine Synthesestrategie entwickelt.

4.2.2. Retrosynthetische Analyse

Die geplante Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1) wurde zunächst nach einer racemischen Strategie konzipiert. Eine retrosynthetische Analyse dieser Strategie kann Schema 4-14 entnommen werden.

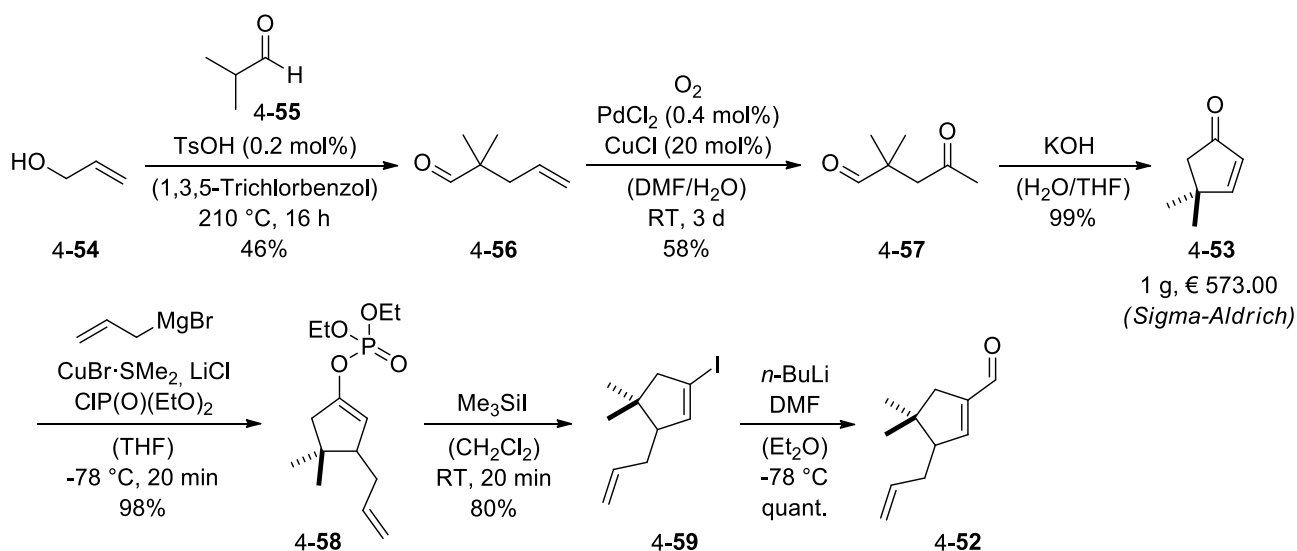


Schema 4-14 Retrosynthetische Analyse der geplanten Synthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1).

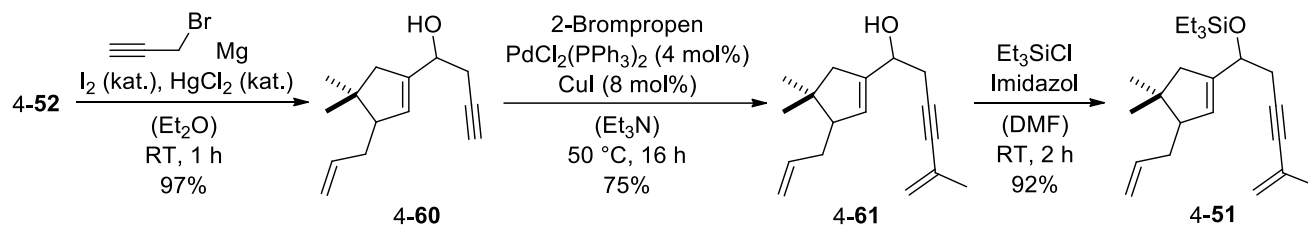
Ähnlich wie bei der Totalsynthese von *Stoltz et al.* sollte der Naturstoff durch stereoselektive Hydrierung von Olefin 4-47 gewonnen werden, wenngleich es in jenem Fall das exocyclische Doppelbindungsisomer war, das reduziert wurde (*vide supra*). Ringschluss zum tricyclischen Presilphiperfolanyl-Gerüst sollte im Vorfeld durch Metathese ausgehend von Dien 4-48 erfolgen. Generierung des tertiären Alkohols war durch reduktive Öffnung des Epoxids in Intermediat 4-49 geplant, welches außerdem einer Deoxygenierung unterzogen werden musste. Zur Einführung des Epoxids war eine gerichtete Epoxidierung von Trien 4-50 vorgesehen, welches wiederum aus der diastereospezifischen, Pinakol-terminierten Kaskadenreaktion von 1,5-Enin 4-51 hervorgeht. Dieses Enin-Substrat sollte wiederum durch Umsatz von Aldehyd 4-52 mit einem entsprechenden Propargyl-*Grignard*-Reagenz zugänglich sein. Zur Einführung des Allylrestes war eine 1,4-Addition an 4,4-Dimethylcyclopent-2-enon (4-53) vorgesehen, in Folge welcher die Generierung der Carbonyl-Funktion durch eine Formylierungsreaktion erfolgen sollte. Cyclopentenon 4-53 ist kommerziell verfügbar, kann allerdings auch durch eine literaturbekannte, dreistufige Sequenz im Multigrammmaßstab aus deutlich günstigeren Ausgangsmaterialien hergestellt werden.

4.2.3. Vorarbeiten

Vorarbeiten zu den hier behandelten Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol wurden durch *Klaus-Daniel Umland* im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt.^[111] Dabei begann er mit der Synthese von Cyclopentenon 4-53 über die zuvor erwähnte, literaturbekannte, dreistufige Reaktionsfolge ausgehend von Allylalkohol (4-54) (Schema 4-15). Säurekatalysierte Kondensationsreaktion mit Isobutanal (4-55) lieferte Aldehyd 4-56 mit einer Ausbeute von 46% (Schwierigkeiten bei der destillativen Aufreinigung des Produktes sorgten hier für Verluste).^[111] Das so erhaltene Olefin konnte anschließend in einer Wacker-Oxidation in 4-Oxopentanal 4-57 überführt werden, aus welchem schließlich unter basischen Bedingungen in einer intramolekularen Aldolkondensation Cyclopentenon 4-53 in praktisch quantitativer Ausbeute erhalten wurde.^[113]


 Schema 4-15 Zugang zu Aldehyd 4-52.^[111]

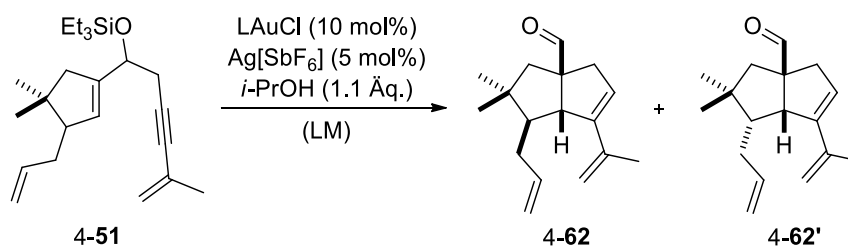
Ausgehend von dieser α,β -ungesättigten Carbonyl-Verbindung war die Einführung des Allylrestes durch eine konjugate 1,4-Addition von *in situ* generiertem Allylcuprat möglich,^[114] wobei das intermediär gebildete Enolat durch Diethylchlorphosphat abgefangen und so Phosphat 4-58 in exzellenter Ausbeute isoliert werden konnte. Die Phosphat-Funktion erlaubte es schließlich, durch Behandlung mit Iodtrimethylsilan nach einer Methode von *Wiemer et al.* das vinyliche Iodid 4-59 in guter Ausbeute zu generieren,^[115] welches daraufhin verlustfrei durch Lithiierung mittels *n*-BuLi und Substitution von DMF in Aldehyd 4-52 überführt werden konnte. Versuche, auf ähnlichen Wegen im Anschluss an die 1,4-Addition anstelle des Phosphates ein Triflat einzuführen, welches möglicherweise eine direkte Formylierung ermöglicht hätte, waren gescheitert.^[116]



Schema 4-16 Synthese des 1,5-Enins 4-51.^[111]

Wie Schema 4-16 zeigt, lieferte Propargylierung von Aldehyd 4-52 mittels *Grignard*-Reaktion den sekundären Alkohol 4-60 als Gemisch von Diastereomeren (d.r. = 1:1) in einmal mehr exzellenter Ausbeute.^[60,61] Palladiumkatalysierte *Sonogashira*-Kreuzkupplung ermöglichte daraufhin die Manipulation des terminalen Alkins unter Einführung eines Isopropenyl-Restes,^[66] wobei zunächst Enin 4-61 in 75% erhalten wurden, welches nur noch gemäß der etablierten Methode nach *Corey et al.* in Silylether 4-51 überführt werden musste,^[58] was ohne Probleme gelang.

Tabelle 4-1 Auszug aus der Optimierungstabelle zur Kaskadenreaktion von Enin 4-51.^[111]

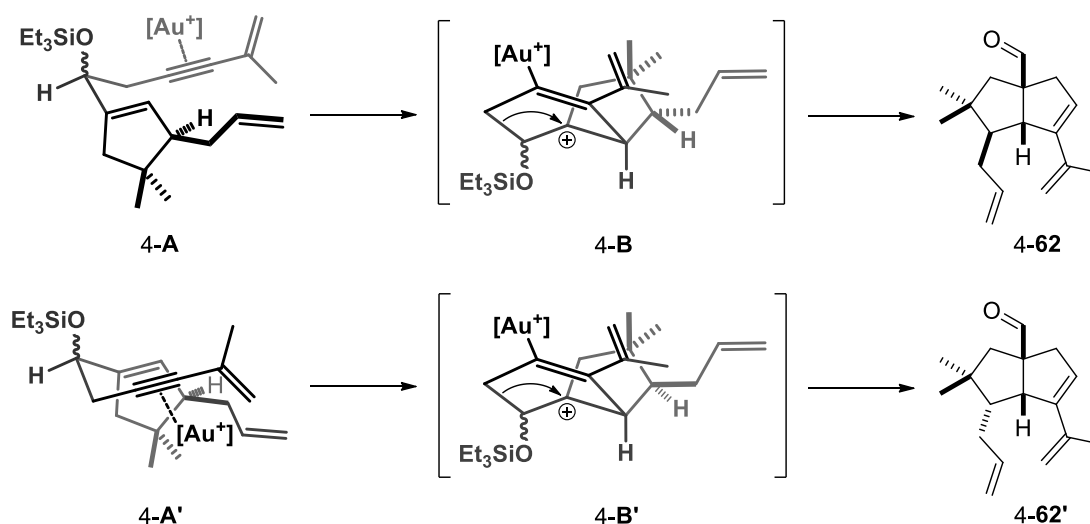


Eintrag	LAuCl	LM	T	Ausbeute ^a	d.r. (4-62:4-62') ^b
1	(Ph ₃ P)AuCl	CH ₂ Cl ₂	50 °C	24%	1:4
2	(JohnPhos)AuCl	CH ₂ Cl ₂	50 °C	23%	1:2
3	(IPr)AuCl	CH ₂ Cl ₂	50 °C	35%	1:1
4	(IPr)AuCl	DCE	80 °C	96%	3.5:1

Weitere Reaktionsbedingungen – LAuCl wurde mit Ag[SbF₆] voraktiviert und über Celite[®] filtriert. ^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b d.r. wurde durch NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte bestimmt.

Mit dem so erfolgreich dargestellten Enin-Substrat konnte schließlich die goldkatalysierte Kaskadenreaktion untersucht werden. Tabelle 4-1 zeigt ausgewählte Ergebnisse, die aus den durch *Umland* unternommenen Optimierungsanstrengungen hervorgegangen sind. Wie diesen entnommen werden kann, erbringt die Reaktion zwar die erwartete *syn*-Selektivität bei der Verknüpfung der Fünfringe, jedoch sorgt das zusätzliche stereogene Zentrum, an dem der Allylrest sitzt, für den Erhalt eines Gemisches aus den Diastereomeren 4-62 und 4-62', die nicht voneinander getrennt werden konnten. Verschiedene Phosphan-ligierte Gold(I)-Präkatalysa-

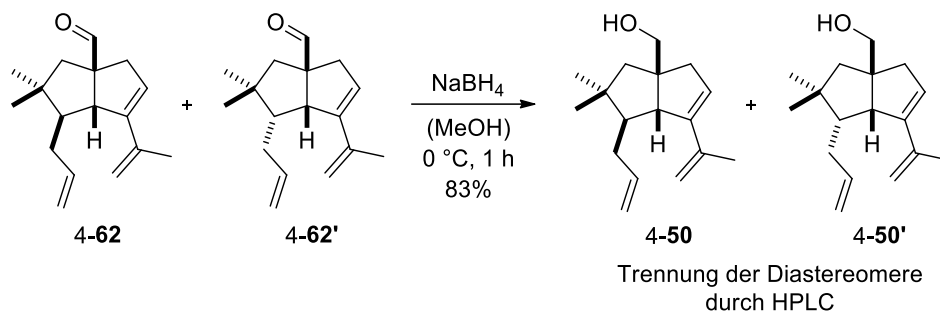
toren wie $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ oder $(\text{JohnPhos})\text{AuCl}$, die durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ voraktiviert wurden, lieferten dabei in siedendem CH_2Cl_2 nur schlechte Ausbeute und zudem einen Überschuss an unerwünschtem Diastereomer 4-62' (Einträge 1 und 2). Der Einsatz von NHC-ligiertem $(\text{IPr})\text{AuCl}$ resultierte in einer kaum merklich erhöhten Ausbeute von 35%, allerdings konnte dabei zumindest das Diastereomerenverhältnis auf 1:1 verbessert werden (Eintrag 3). Eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C in 1,2-Dichlorethan (DCE) erbrachte schließlich sowohl eine entscheidend optimierte Ausbeute von 96% als auch eine deutliche Bevorzugung des gewünschten Diastereomers 4-62 (d.r. = 3.5:1, Eintrag 4). Dies blieb das insgesamt beste Ergebnis, das für die Bildung von Produkt 4-62 erzielt werden konnte; im Verlauf weiterer Untersuchungen wurde zwar ein Diastereomerenverhältnis von bis zu 4:1 erreicht, allerdings gelang dies stets nur auf Kosten der Ausbeute.



Schema 4-17 Mögliche Konformationen des durch Gold(I) aktivierten Enins 4-A und 4-A', die zu unterschiedlichen Diastereomeren 4-62 bzw. 4-62' führen.

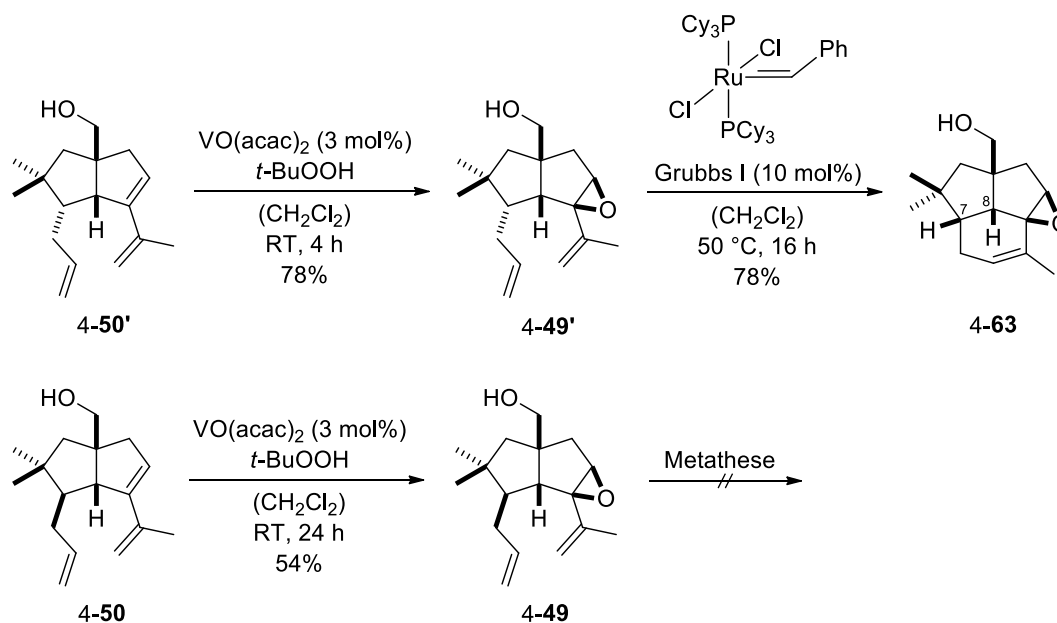
Ein Rationalisierung der hier beobachteten Bildung von unterschiedlichen Diastereomeren ist in Schema 4-17 wiedergegeben. Wie hier gezeigt, sind zwei Konformationen 4-A und 4-A' denkbar, die das Enin-Substrat zum Zeitpunkt der Aktivierung durch den Goldkatalysator einnehmen kann. Erstere führt nach 6-*endo*-Carbocyclisierung über das kationische Intermediat 4-B zu dem gewünschten Diastereomer 4-62, während aus letzterer Konformation über Intermediat 4-B' das unerwünschte Diastereomer 4-62' hervorgeht. Im Zuge der Syntheseplanung wurde angenommen, dass Konformation 4-A' aufgrund sterischer Hinderung durch den Allylrest im Vergleich zu Konformation 4-A weniger begünstigt ist, allerdings kann nicht ausgeschlossen werden, dass in Konformation 4-A' eine zusätzliche Koordination des Allylrestes durch den Goldkatalysator eine gewisse Rolle spielt.

Eine Trennung der so erhaltenen Diastereomere war erst möglich, nachdem Aldehyde 4-62 und 4-62' mittels Natriumborhydrid zu den entsprechenden primären Alkoholen 4-50 bzw. 4-50' reduziert worden war (Schema 4-18). Auch in diesem Fall gelang dies allerdings nicht durch einfache Säulenchromatographie; erst der Einsatz von präparativer HPLC erlaubte die getrennte Isolierung der Diastereomere 4-50 und 4-50'.



Schema 4-18 Reduktion der Aldehyde 4-62 und 4-62'.^[111]

Durch die Generierung des Alkohols war im Folgenden eine gerichtete, diastereoselektive Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung unter Einsatz des Vanadylacetylacetonat-Katalysators möglich, welche für beide Diastereomere durchgeführt wurde (Schema 4-19).



Schema 4-19 Epoxidierung der Olefine 4-50 und 4-50' und nachfolgende Metathese-Versuche.^[111]

Die hierfür verwendeten Bedingungen, die aus der Totalsynthese von (+)-Cyperolon nach *Kirsch et al.* übernommen wurden,^[109] erwiesen sich als effektiv in der Reaktion des „falschen“ Diastereomers 4-50', welche Epoxid 4-49' mit einer Ausbeute von 78% lieferte; das gewünschte Epoxid 4-49 konnte dagegen nur nach unvollständigem Umsatz innerhalb eines Tages in 54% erhalten

werden. Nun sollte durch Einsatz der Metathese-Reaktion der Ringschluss zum tricyclischen Presilphiperfolanyl-Gerüsts vorgenommen werden.^[117] Nachdem dies allerdings schon für das relevante Diastereomer auf der Vorstufe 4-50 unter Verwendung verschiedener Katalysatoren gescheitert war, konnte auch ausgehend von Epoxid 4-49 der gewünschte Tricyclus nicht erhalten werden, womit die Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol durch *Umland* ihr Ende fanden.

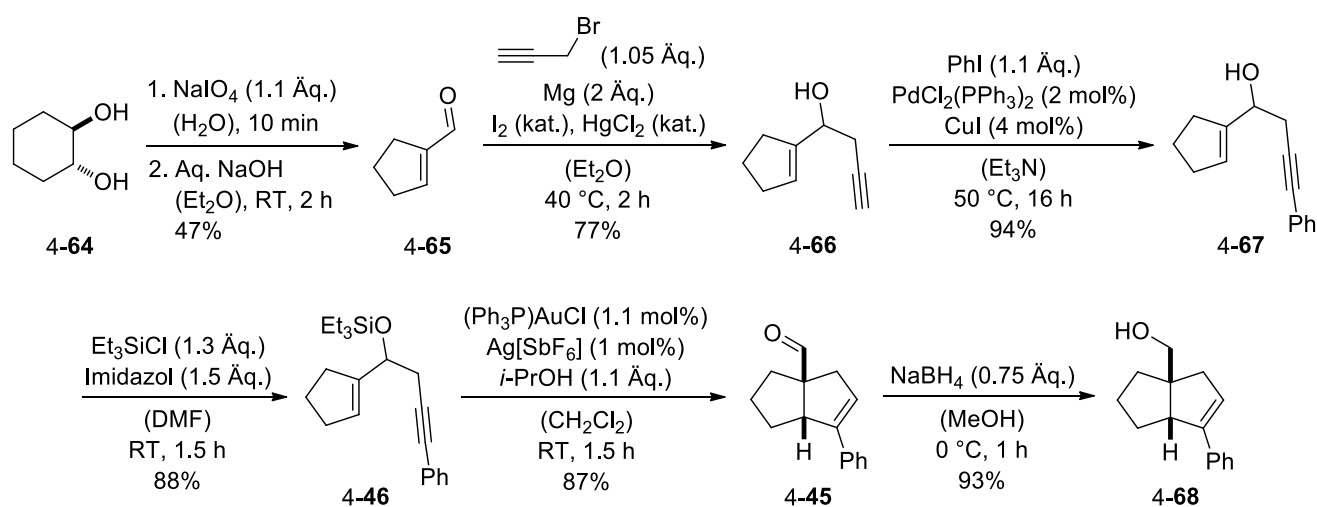
Auch wenn die geplante Totalsynthese des Naturstoffes zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfolgreich abgeschlossen werden konnte, so war es *Umland* dennoch möglich, die generelle Realisierbarkeit der angedachten Strategie unter Beweis zu stellen, indem es ihm gelang, ausgehend von Epoxid 4-49' unter Einsatz des *Grubbs*-Katalysators der ersten Generation das unerwünschte Epimer 4-63 mit einer guten Ausbeute von 78% herzustellen. Dies bestätigt nicht nur das Potenzial der Ringschlussmetathese-Reaktion im Kontext dieser Synthesestrategie, sondern erlaubte zudem durch NMR-spektroskopische Charakterisierung des Epimers 4-63 eine zweifelsfreie Aufklärung der relativen Stereokonfiguration an den Kohlenstoffzentren C7 und C8.

4.2.4. Zielsetzung

Aufbauend auf diesen Vorarbeiten war es nun ein Teilziel der vorliegenden Arbeit, die Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol nach der oben etablierten Synthesestrategie fortzusetzen. Dabei sollte eine erneute Untersuchung des goldkatalysierten Schlüsselschrittes vorgenommen, und weitere Reaktionsschritte sollten, soweit erforderlich, einer Optimierung unterzogen werden. Vor allem galt es jedoch zu versuchen, die Synthesestrategie dahingehend anzupassen, dass der letztendliche Ringschluss zum stereochemisch korrekten Presilphiperfolanyl-Gerüsts erfolgreich realisiert werden, und die Totalsynthese somit abgeschlossen werden kann.

4.3. Aufbau eines Modellsystems

Um bestimmte Syntheseschritte an einem vereinfachten System testen zu können, und dabei vor allem im späteren Verlauf der Synthese den Verbrauch an wertvoller, nach präparativer HPLC gewonnener Substanz etwas einzuschränken, wurde ein Modellsystem dargestellt, das in wesentlichen strukturellen Eigenschaften den für die Naturstoffsynthese relevanten Intermediaten entspricht. Da es in der Tat keinen effizienteren Weg gibt, um ein solches System aufzubauen, wurde dabei einer zur geplanten Totalsynthese analogen Strategie gefolgt, welche sich um die bereits bekannte Cyclisierung von Enin 4-46 dreht (Schema 4-20).^[19]

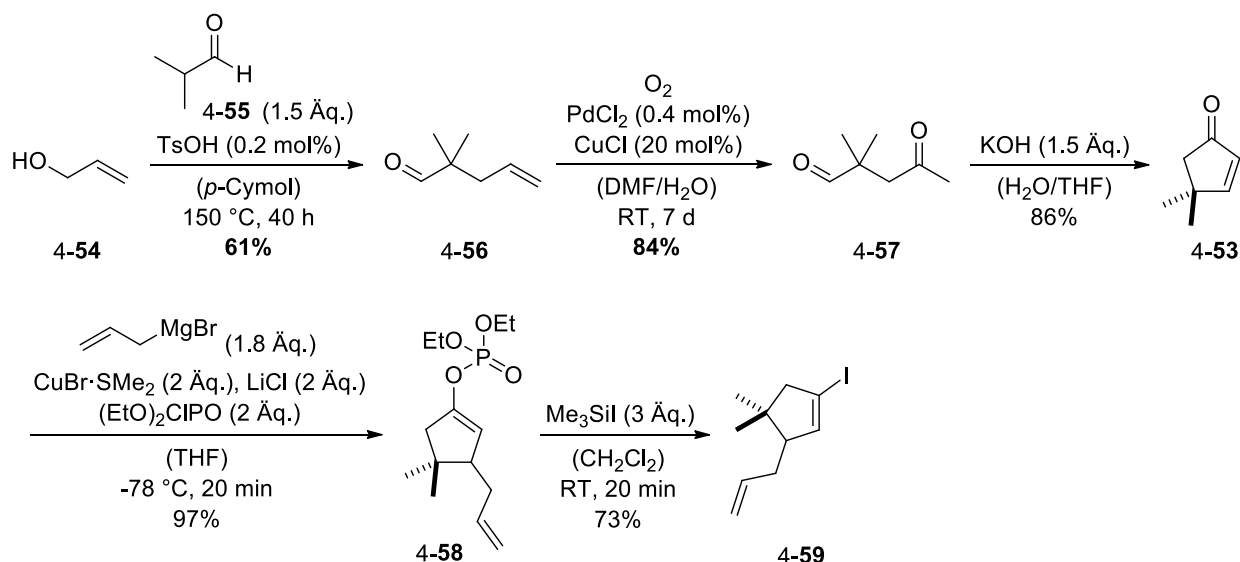


Schema 4-20 Synthese der Modelverbindung 4-68.

Zunächst wurde aus *trans*-Cyclohexan-1,2-diol (4-64) durch Glycolspaltung mittels Natriumperiodat und direkt anschließender Aldolkondensation unter basischen Bedingungen der moderat flüchtige Aldehyd 4-65 generiert.^[118] Grignard-Reaktion lieferte daraufhin Enin 4-66 in guter Ausbeute, welches durch eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung ohne große Verluste weiter zu internem Alkin 4-67 umgesetzt wurde. Nach zuverlässiger Überführung in den entsprechenden Triethylsilylether 4-46 konnte die goldkatalysierte Kaskadenreaktion zu Aldehyd 4-45 im Grammaßstab unter Verwendung von 1 mol% Katalysator mit einer sehr guten Ausbeute von 87% realisiert werden. Reduktion der Carbonyl-Funktion zum primären Alkohol erbrachte schließlich Modellverbindung 4-68.

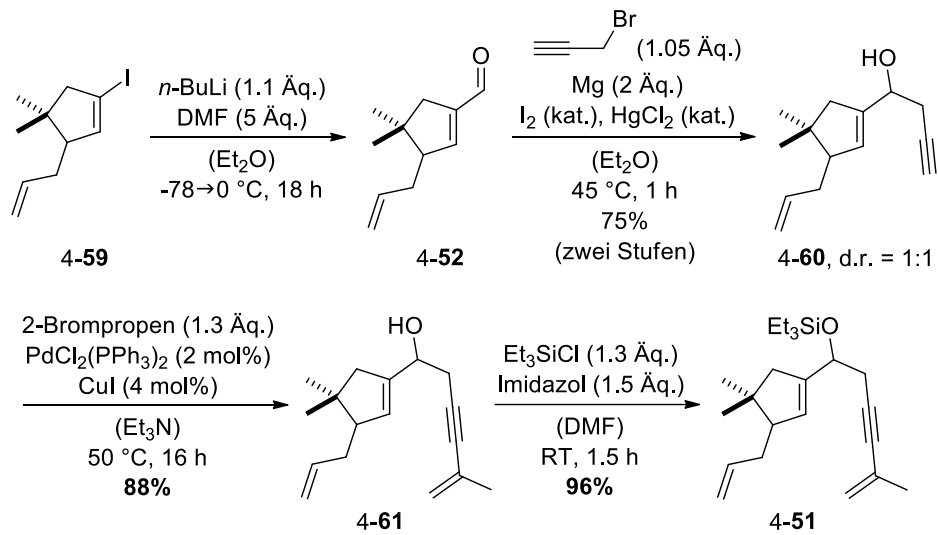
4.4. Synthese des Enin-Schlüsselsubstrates

Die Synthese des 1,5-Enin-Schlüsselsubstrates erfolgte im Rahmen dieser Arbeit nach dem Vorbild der durch *Umland* geleisteten Vorarbeiten (vgl. Kapitel 4.2.3.),^[111] da hierbei kaum Bedarf zur Optimierung bestand. In den Fällen, in denen dennoch eine Verbesserung der Ausbeute gelang, ist diese fett hervorgehoben, wie etwa bei der Kondensationsreaktion zu Aldehyd 4-56 (Schema 4-21), in der eine leichte Anpassung der Reaktionsbedingungen an die ursprüngliche Literaturvorschrift (speziell die Verwendung von *p*-Cymol als Lösungsmittel) eine leicht höhere Ausbeute von 61% erbrachte. Ebenso ließ eine längere Reaktionszeit sowie eine Optimierung der wässrigen Aufarbeitung die Gewinnung von Keton 4-57 nach Wacker-Oxidation in 84% zu (im Vergleich zu ehemals 58%). Anschließende Weiterreaktion zu Cyclopenten 4-53, 1,4-Addition zu Phosphat 4-58 und schließlich dessen Umsatz zu Iodid 4-59 verliefen ohne Schwierigkeiten und in zufriedenstellenden Ausbeuten.



Schema 4-21 Synthese des vinylichen Iodids 4-59.

Dies galt ebenso für die anschließende Formylierung von Iodid 4-59, wobei der moderat flüchtige Aldehyd 4-52 nicht vollständig von Lösungsmittelresten befreit wurde, um Verluste an Produkt gering zu halten (Schema 4-22). Nach darauffolgender *Grignard*-Reaktion wurde der sekundäre Alkohol 4-60 mit einer Ausbeute von 75% (über zwei Stufen) als Mischung von Diastereomeren erhalten. Weiterreaktion von Alkin 4-60 in einer leicht optimierten *Sonogashira*-Kreuzkupplung (die Katalysatorbeladung wurde hier im Vergleich zu den Vorarbeiten halbiert) lieferte Isopropenyl-Derivat 4-61, welches daraufhin praktisch verlustfrei in Silylether 4-51 überführt werden konnte.



Schema 4-22 Fertigstellung des 1,6-Enins 4-51.

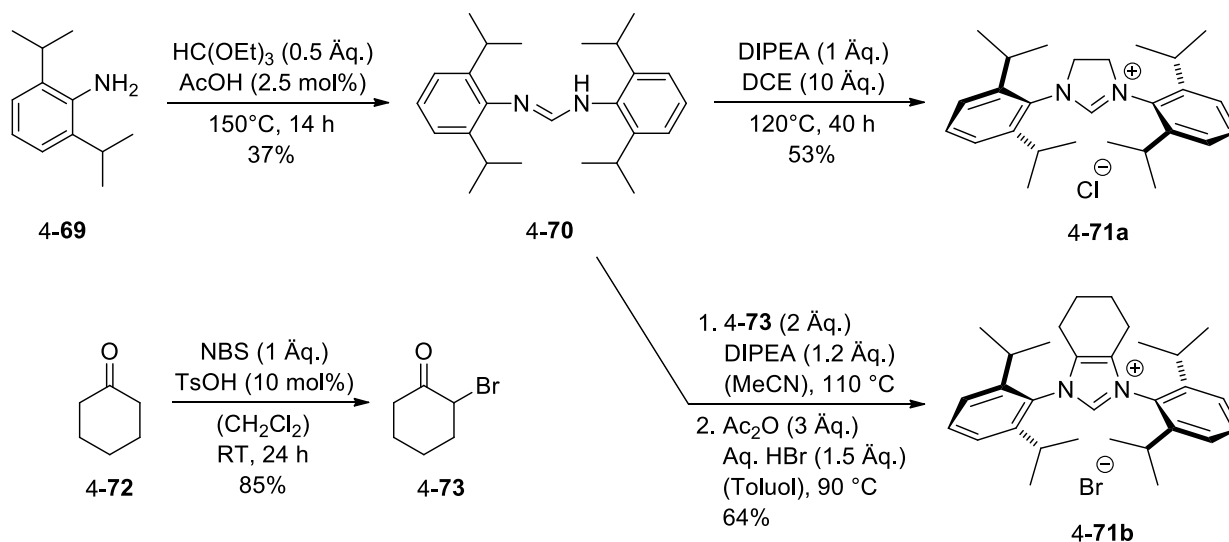
4.5. Untersuchungen zur Pinakol-terminierten Kaskadenreaktion

4.5.1. Synthese von NHC-ligierten Gold(I)- und Platin(II)-Komplexen

Um bei der näheren Untersuchung der edelmetallkatalysierten Schlüsselreaktion nicht auf kommerziell verfügbare Präkatalysatoren beschränkt zu sein, wurde eine Reihe zusätzlicher Gold(I)-Komplexe sowie ein Platin(II)-Komplex hergestellt. Da aus den Vorarbeiten zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol der Komplex (IPr)AuCl als bester Präkatalysator, sowohl was Ausbeute also auch Diastereoselektivität anbelangt, hervorging, wurde entsprechend der Versuch unternommen, Variationen dieses *N*-Heterocyclischen Carben-(NHC)-Liganden zu synthetisieren.

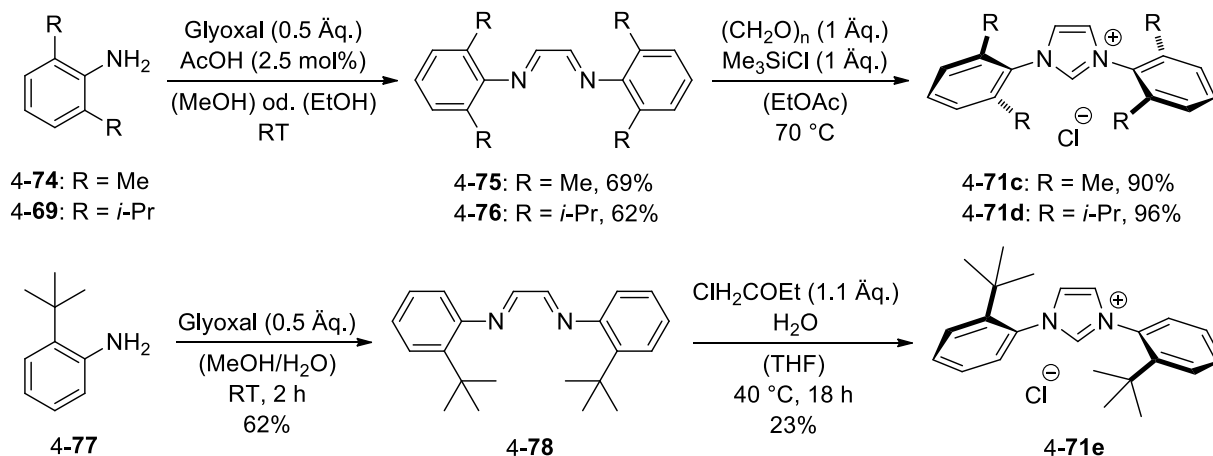
Synthese der NHC-Liganden

Als Vorstufen für die Synthese der Metall-Komplexe wurden grundsätzlich die Imidazoliumsalze der entsprechenden Liganden hergestellt. So wurde etwa als naheliegendes Derivat des IPr-Liganden das im Vergleich gesättigte Dihydroimidazoliumsalz **4-71a** nach einer Vorschrift von *Grubbs et al.* über zwei Stufen ausgehend von 2,6-Diisopropylanilin (**4-69**) über Formamidin **4-70** generiert (Schema 4-23).^[119]



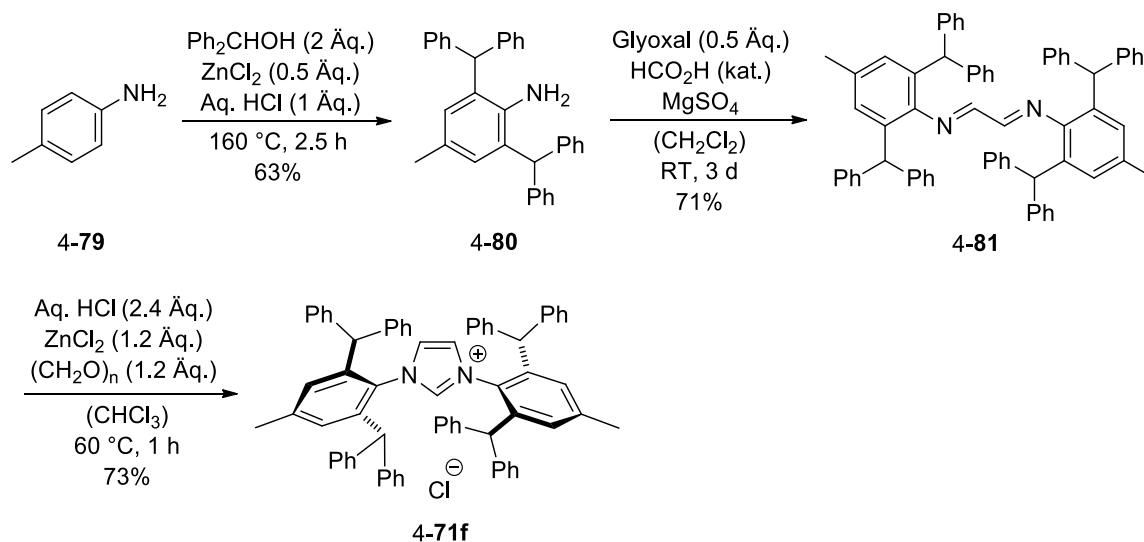
Schema 4-23 Synthese der Imidazoliumsalze **4-71a** und **4-71b**.

Weiterhin konnte Formamidin **4-70** ebenfalls dazu eingesetzt werden, durch Umsatz mit 2-Bromcyclohexanon (**4-73**, nach Bromierung von Cyclohexanon **4-72** erhalten) in einem von *Glorius et al.* entwickelten Eintopfverfahren das Tetrahydrobenzimidazoliumsalz **4-71b** darzustellen.^[120]



Schema 4-24 Synthese der Imidazoliumsalze 4-71c-e.

Andere Imidazolium-Präkursoren waren über die entsprechenden Diimine 4-75-76 bzw. 4-78 zugänglich, welche wiederum durch Kondensation der geeignet substituierten Anilin-Derivate 4-74, 4-69 und 4-77 mit Glyoxal gewonnen werden konnten (Schema 4-24).^[121-123] Die Synthese der Imidazoliumsalze 4-71c und 4-71d gelang über eine sehr praktikable Methode nach *Hintermann* durch Umsatz mit Paraformaldehyd und Chlortrimethylsilan;^[122] für die Generierung des *t*-butylsubstituierten Derivats 4-71e musste dagegen eine nur wenig effiziente Reaktion mit Chlormethylethylether herangezogen werden.^[123]



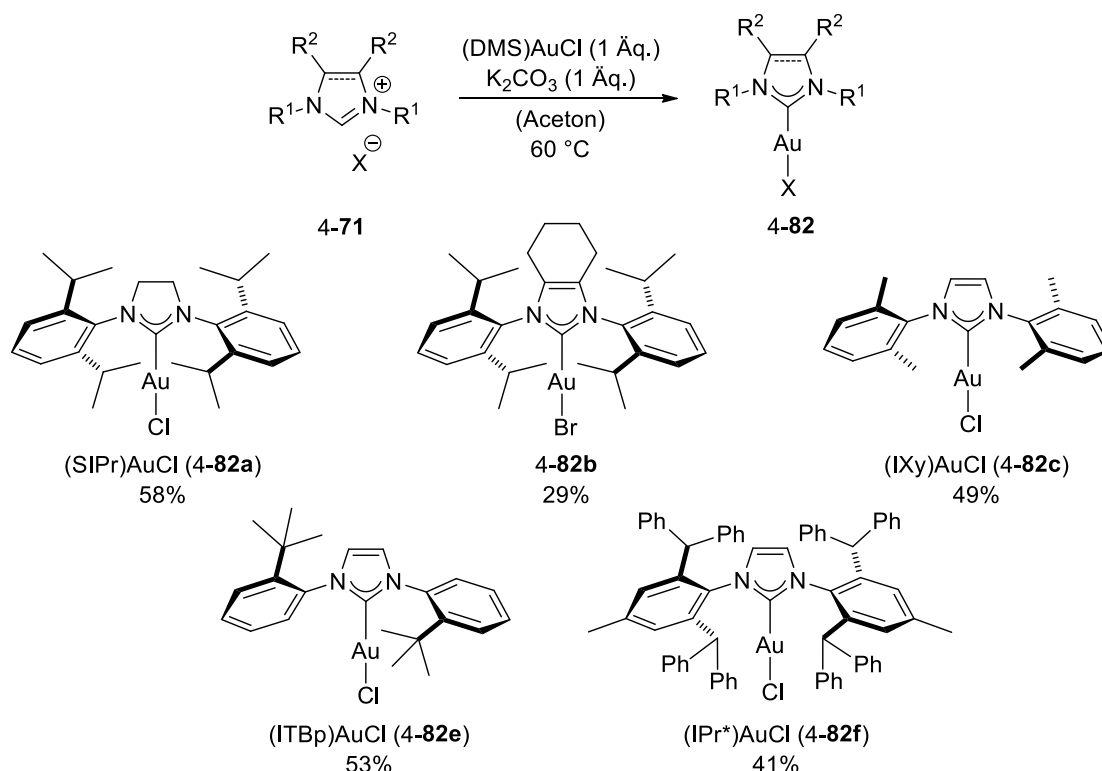
Schema 4-25 Darstellung des Imidazoliumsalzes 4-71f.

Für die Herstellung der sterisch höchst anspruchsvollen Ligandenvorstufe 4-71f nach *Berthon-Gelloz* und *Markó* war zunächst die Generierung des entsprechend substituierten Anilins 4-80 nötig (Schema 4-25).^[124] Dies wurde erreicht durch Behandlung einer Schmelze aus *p*-Toluidin (4-79) und Benzhydrol mit Zinkchlorid und Salzsäure. Einmal mehr lieferte daraufhin Weiterreaktion mit Glyoxal das Diimin 4-81; da dieses größtenteils als *s-trans*-Isomer vorliegt, waren für

den abschließenden Ringschluss zu Imidazoliumsalz 4-71f spezielle, sowohl Brønsted- als auch Lewis-saure Bedingungen nötig, welche die Bildung des gewünschten Produktes allerdings in guter Ausbeute ermöglichten.

Synthese der Gold- und Platinkomplexe

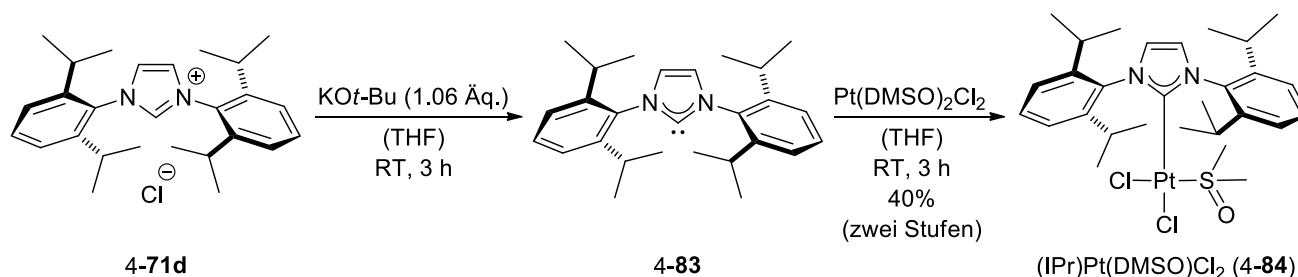
Die Überführung der Imidazolium-Vorstufen in die gewünschten Gold(I)-Komplexe erfolgte direkt unter Anwendung einer erst jüngst durch *Nolan et al.* vorgestellte, überaus praktikablen Methode:^[125] So konnten durch Reaktion mit Chlor(dimethylsulfid)gold(I) und Kaliumcarbonat in siedendem Aceton zum einen die bekannten Komplexe (SIPr)AuCl (4-82a), (IXy)AuCl (4-82c) und (IPr*)AuCl (4-82f) in moderaten Ausbeuten erhalten werden (Schema 4-26); zum anderen war es auch möglich, auf diese Weise die bis zu diesem Zeitpunkt unbekannt Komplexe 4-82b (welcher als reiner Bromid-Komplex gebildet wurde) und (ITBp)AuCl (4-82e) zu generieren, wobei NMR-spektroskopische Analyse von letzterem Produkt auf das Vorliegen von Konformationsisomeren in Lösung hindeutet (Präzedenz für vergleichbare Gold(I)-Komplexe konnte in der Literatur nicht gefunden werden).



Schema 4-26 Direkte Darstellung der Gold(I)-Komplexe 4-82 aus Imidazoliumsalzen 4-71.

Wie aus den Vorarbeiten zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol hervorgeht, konnte in der zentralen Enin-Kaskadenreaktion auch Platin(II)chlorid eine (wenngleich sehr geringe)

Reaktivität attestiert werden.^[111] Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit auch ein NHC-Platin(II)-Komplex synthetisiert, um ihn auf seine Reaktivität in dieser Reaktion hin zu testen. In Anlehnung an den erfolgreich eingesetzten (IPr)AuCl-Präkatalysator fiel die Wahl dabei auf den erstmals durch *Nolan et al.* beschriebene Platin(II)-Komplex 4-84.^[126]



Schema 4-27 Synthese von (IPr)Pt(DMSO)Cl₂ (4-84).

Seine Synthese gelang zunächst durch Generierung des freien Carbens 4-83 aus Imidazoliumsalz 4-71d nach *Arduengo et al.* mittels Deprotonierung (Schema 4-27).^[127] Das Carben konnte anschließend in einem Ligandenaustausch mit Pt(DMSO)₂Cl₂ (welches zuvor aus K₂PtCl₄ und DMSO hergestellt wurde)^[128] zu dem gewünschten Komplex (IPr)Pt(DMSO)Cl₂ (4-84) umgesetzt werden.^[126]

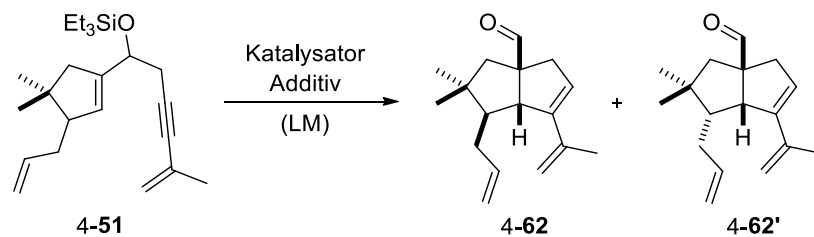
4.5.2. Versuche zur Reaktionsoptimierung

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Anstrengungen zur weiteren Optimierung der Kaskadenreaktion von Enin 4-51 zu Bicyclus 4-62 sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst. Dabei muss zunächst festgehalten werden, dass das hierfür durch *Umland* im Zuge seiner Vorarbeiten berichtete beste Ergebnis unter den entsprechenden Bedingungen nicht reproduziert werden konnte (Eintrag 1). Besonders auffällig war hierbei das bezüglich des gewünschten Isomers 4-62 schlechtere Diastereomerenverhältnis von 2.4:1 (im Vergleich zu den berichteten 3.5:1).

Auch der Einsatz von Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] als *in situ* Aktivator für den Gold(I)-Präkatalysator (der nun die Aktivierung in Gegenwart des Substrates erlaubte) brachte zunächst keine Verbesserung des Diastereomerenverhältnisses (Eintrag 2). Als jedoch unter sonst identischen Bedingungen kein *i*-PrOH als Additiv verwendet wurde, war ein verbessertes Verhältnis von 3.6:1 zu beobachten (Eintrag 3). Offenbar ermöglichten diese Bedingungen zumindest im Maßstab der Testreaktionen (ca. 70-80 μ mol), dass die für die Reaktion nötigen Proto-demetalierung durch geringe Feuchtrückstände im Reaktionsgemisch bewirkt werden konnte. Wie jedoch das protische Additiv die Diastereoselektivität der Reaktion beeinflussen kann, ist unklar. Weitere Versuche ergaben, dass eine leichte Veränderung der Reaktionsführung (bei 65 °C in

CHCl₃, Eintrag 4) kaum Auswirkung auf das Diastereomerenverhältnis hat, jedoch zu einer deutlich schlechteren Ausbeute führt.

Tabelle 4-2 Versuche zur Optimierung der Reaktion von Enin 4-51 zu Bicyclus 4-62.



Eintrag	Katalysator (mol%), Additiv (Äq.)	LM	T	Ausbeute ^a	d.r. ^b
1 ^c	(IPr)AuCl (10)/AgSbF ₆ (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	DCE	80 °C	71%	2.4:1
2	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	DCE	80 °C	84%	2.6:1
3	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	80 °C	74%	3.6:1
4	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CHCl₃	65 °C	30%	3.4:1
5	(IPr)AuCl (2.5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (2.5)	DCE	65 °C	77%	4.6:1
6 ^d	(IPr)AuCl (2.5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (2.5)	DCE	65 °C	49%	4.1:1
7	(IPr)AuCl (10)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (10)	DCE	65 °C	63%	4.5:1
8	(IPr)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O (1.1)	DCE	80 °C	87%	3.6:1
9	(IPr)AuCl (5)/Na[BAr ^F ₄] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	DCE	80 °C	76%	3.7:1
10	(JohnPhos) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CDCl ₃	60 °C	n.b.	2.8:1
11	(XPhos) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	CDCl ₃	60 °C	n.b.	2.3:1
12	(MeDalPhos) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	n.b.	2.9:1
13	(MorDalPhos) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	n.b.	4.5:1
14	(MorDalPhos)AuCl (10)/Ag[SbF ₆] (5), <i>i</i> -PrOH (1.1)	DCE	80 °C	61%	4.1:1
15	(SIPr) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	n.b.	2.8:1
16	4-82b (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	n.b.	2.8:1
17	(IXy) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	<i>f</i>	-
18	(ITBp) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	<i>f</i>	-
19	(IPr*) AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	80 °C	n.b.	2.5:1
20	(IPr*)AuCl (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5), H ₂ O ^e	DCE	RT	n.b.	2.1:1

^a Isolierte Ausbeuten (4-62 + 4-62') nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b d.r. (4-62:4-62') wurde durch NMR-spektroskopische Analyse der Rohprodukte bestimmt. ^c Katalysator voraktiviert und über Celite[®] filtriert. ^d Ansatzgröße auf 0.5 g Edukt erhöht. ^e H₂O in leichtem Überschuss zugesetzt. ^f Zersetzung der Ausgangsverbindung.

Das beste im Verlaufe dieser Untersuchungen beobachtete Verhältnis von 4.6:1 wurde bei einer Reduktion der Katalysatorbeladung auf 2.5 mol% erzielt (Eintrag 5); auch die Ausbeute fiel dabei

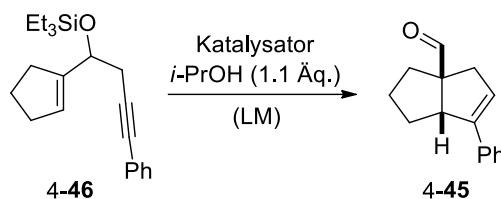
mit 77% zufriedenstellend aus. Als diese Bedingungen jedoch auf einen größeren Maßstab übertragen wurden (1.4 mmol), brach die Ausbeute auf 49% ein (Eintrag 6). Ebenfalls unbefriedigend war die beobachtete Ausbeute im Falle einer Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 10 mol%, was laut Dünnschichtchromatographie eine deutliche Zunahme an Nebenreaktionen nach sich zog (Eintrag 7). Das letztendlich beste Ergebnis (87%, d.r. = 3.6:1, entspricht einer Ausbeute von 68% bezogen auf das gewünschte Diastereomer) wurde durch das Übertragen der Reaktionsbedingungen aus Eintrag 3 auf einen etwas größeren Maßstab (ca. 3 mmol) erzielt, nur dass dabei noch eine stöchiometrische Menge Wasser hinzugefügt wurde (Eintrag 8). Im Vergleich dazu erwies sich die Verwendung von $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ zur Katalysator-Aktivierung als nur unwesentlich weniger effektiv, wobei hier für eine erfolgreiche Reaktion *i*-PrOH als Additiv eingesetzt werden musste (Eintrag 9).

Weitere Untersuchungen mit unterschiedlich ligierten Gold(I)-Komplexen führten nicht zu der erhofften Verbesserung der Stereoselektivität, zumindest nicht ohne dabei Abstriche bei der Ausbeute machen zu müssen. Bemerkenswert ist jedoch, dass beim Einsatz von (JohnPhos)AuCl in Kombination mit $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ zumindest eine Bevorzugung des gewünschten Diastereomers **4-62** zu beobachten war (d.r. = 2.8:1, Eintrag 10); im Gegensatz dazu wurde durch *Umland* bei Voraktivierung desselben Präkatalysators durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ eine entgegengesetzte Selektivität von 1:2 berichtet, was einmal mehr aufzeigt, von welcher Bedeutung die Art und Weise ist, mit der ein Gold(I)-Präkatalysator aktiviert wird. Was die Untersuchung weiterer Liganden angeht, so erbrachten XPhos und MeDalPhos ebenfalls nur Selektivitäten von 2.3:1 bzw. 2.9:1 (Einträge 11 und 12). Bei der Verwendung von (MorDalPhos)AuCl hingegen konnte eine Diastereomerenverhältnis von 4.5:1 beobachtet werden (Eintrag 13), allerdings verlief die Reaktion dabei derart unsauber, dass eine Isolierung der Produkte gar nicht erst versucht wurde. Da die Stereoselektivität in diesem Fall jedoch vielversprechend war, wurde auch die Voraktivierung dieses Präkatalysators durch $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ getestet, was zwar eine ähnliche gute Selektivität (4:1:1), jedoch eine wenig zufriedenstellende Ausbeute von 61% erbrachte (Eintrag 14). Die Komplexe (SIPr)AuCl und **4-82b** wiederum zeigten zwar saubere Reaktionen, ergaben aber nur Diastereomerenverhältnisse von 2.8:1 (Einträge 15 und 16), während sowohl (IXy)AuCl als auch (ITBp)AuCl unter den Reaktionsbedingungen die Zersetzung der Ausgangsverbindung bewirkten (Einträge 17 und 18). Auch bei Einsatz des sterisch anspruchsvollen IPr*-Liganden kam die Stereoselektivität nicht über 2.5:1 hinaus (Eintrag 19); zum Vergleich wurde das gleiche Katalysatorsystem statt bei 80 °C auch bei Raumtemperatur eingesetzt, wobei nach 24 h zwar noch kein vollständiger Umsatz erreicht worden war, sich das beobachtete Diastereomerenver-

hältnis aber kaum von dem analogen Versuch bei höherer Temperatur unterschied (2.1:1, Eintrag 20).

Entsprechend lassen sich kaum Schlüsse ziehen, welche Faktoren die Stereoselektivität dieser Reaktion mit Sicherheit beeinflussen. Weder der sterische Anspruch der Liganden, noch die Reaktionstemperatur lassen diesbezüglich eindeutige Tendenzen erkennen. Lediglich der Ersatz von *i*-PrOH durch Wasser als Additiv zur Protodemetallierung bewirkte eine leichte aber eindeutige Verbesserung der Selektivität. Dies mag eventuell auf die Natur des aktiven Katalysators zurückzuführen sein, der in Gegenwart von Wasser andere Formen annehmen könnte. (So wurde etwa erst jüngst die Bildung von kationischen, hydratisierten Gold(I)-Komplexen des Typs $[\text{LAuOH}_2]^+$ in „nassen“ organischen Lösungsmitteln berichtet;^[7,129] zudem kann gerade im Fall der elektronenreichen, NHC-ligierten Goldkomplexe nicht ausgeschlossen werden, dass es in Anwesenheit von Wasser intermediär zur Generierung von verbrückten, zweikernigen Komplexen der Art $[(\text{LAu})_2(\mu\text{-OH})]^+$ kommt, wie sie von *Nolan et al.* beschrieben wurden.^[10a]

Tabelle 4-3 Cyclisierung von Enin 4-46 vermittelt durch Platin(II)-Katalysatoren.

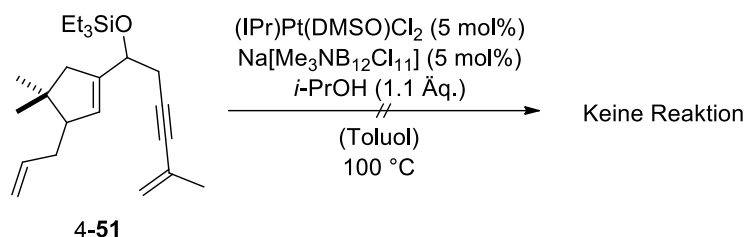


Eintrag	Katalysator (mol%)	LM	T	Ausbeute ^a 4-45
1	PtCl ₂ (5)	Toluol	100 °C	51%
2	(IPr)Pt(DMSO)Cl₂ (5)	Toluol	100 °C	-
3	(IPr)Pt(DMSO)Cl ₂ (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	Toluol	100 °C	58%
4	(IPr)Pt(DMSO)Cl ₂ (5)/Na[Me ₃ NB ₁₂ Cl ₁₁] (5)	DCE	85 °C	50%

^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung.

Was die Vermittlung dieser Kaskadenreaktion durch Platin(II)-Katalysatoren anbelangt, so wurden zunächst einige Versuche mit Testsubstrat 4-46 angestellt (Tabelle 4-3). In diesem Fall konnte unter Einsatz von PtCl₂ bei 100 °C in Toluol das gewünschte Produkt 4-45 immerhin mit einer Ausbeute von 51% isoliert werden (Eintrag 1). Im Gegensatz dazu war in Gegenwart des Komplexes (IPr)Pt(DMSO)Cl₂ (4-84) bei sonst identischen Bedingungen kein Umsatz zu beobachten (Eintrag 2). Als jedoch einem analogen Ansatz Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] zugefügt wurde, konnte auch für diesen Katalysator Reaktivität beobachtet, und Aldehyd 4-45 in 58% erhalten werden (Eintrag 3), was zeigt, dass dieses neu eingeführte Dodecaborat-Reagenz offenbar auch

zur Aktivierung von koordinativ gesättigten Platinkomplexen geeignet ist. Ein klarer Vorteil eines solchen ligierten Platin-Präkatalysators ist sicherlich seine im Vergleich etwa zu PtCl_2 sehr gute Löslichkeit in verschiedenen organischen Lösungsmitteln. So konnte mit dem Katalysatorsystem aus $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ (**4-84**) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ die Reaktion von Enin **4-46** zu Aldehyd **4-45** auch in siedendem DCE realisiert werden, mit ähnlich moderatem Ergebnis wie unter den übrigen Bedingungen (Eintrag 4).

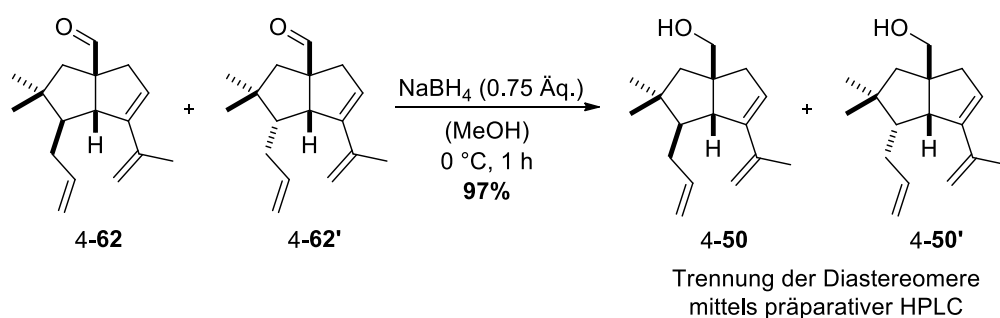


Schema 4-28 Keine Reaktion von Enin **4-51** in Gegenwart von $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ (**4-84**).

Nach der somit erfolgreich demonstrierten Reaktivität von $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ blieb die Frage offen, ob unter diesen Bedingungen auch das für die Naturstoffsynthese relevante Enin **4-51** zur Reaktion gebracht werden kann, und wie es dabei um die Diastereoselektivität bestellt ist. Allerdings musste festgestellt werden, dass die Kombination aus $(\text{IPr})\text{Pt}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ bei 100 °C in Toluol keinen Umsatz von Substrat **4-51** bewirkte (Schema 4-28), und sich so für diese Transformation als ungeeignet herausstellte.

4.6. Einführung des tertiären Alkohols und Deoxygenierung

Nach dem erfolgreichen Aufbau der Bicyclen 4-62 und 4-62' durch die goldkatalysierte Kaskadenreaktion wurde das erhaltene, nicht trennbare Gemisch von Diastereomeren unter Verwendung von Natriumborhydrid zu den primären Alkoholen 4-50 und 4-50' reduziert, was mit einer im Vergleich zu den Vorarbeiten verbesserten Ausbeute von 97% gelang (Schema 4-29). Im Anschluss daran war es möglich, durch Einsatz von präparativer HPLC (RP-C18-Säule, MeCN/H₂O 70:30, 20 mL/min, UV-Detektion bei 230 nm) die für die Weiterbearbeitung der Naturstoffsynthese relevante Verbindung 4-50 von dem unerwünschten Diastereomer 4-50' abzutrennen.



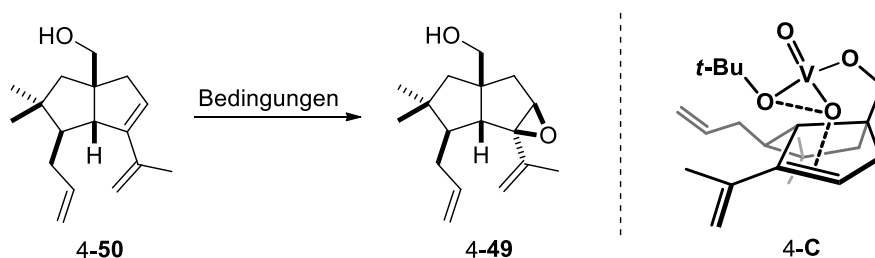
Schema 4-29 Reduktion der Aldehyde 4-62 und 4-62' und Trennung der Diastereomere.

Dies erlaubte schließlich die Untersuchung des nächsten Syntheseschrittes. Zur Einführung des tertiären Alkohols in das spätere Presilphiperfolanyl-Gerüst musste zunächst die Epoxidierung der endocyclischen Doppelbindung realisiert werden, wobei durch Einsatz von geeigneten Metallkatalysatoren und entsprechend richtender Koordination durch den primären Alkohol die Regio- sowie Diastereoselektivität dieses Prozesses gewährleistet sein sollte. Solche gerichteten Oxidationen von Bishomoallylalkoholen haben durchaus Präzedenz, zum Großteil werden sie allerdings an acyclischen Systemen zur Generierung von Tetrahydrofuranen angewandt.^[130]

Die hier zur Epoxidierung von Trien 4-50 durchgeführten Studien begannen mit jenen Bedingungen, die bereits in den durch *Umland* durchgeführten Vorarbeiten das gewünschte Produkt 4-49 in nur moderater Ausbeute lieferten (die Korrektheit der relativen Stereokonfiguration wurde dabei durch *Umland* untersucht und bestätigt):^[111] Wie Tabelle 4-4 zu entnehmen ist, konnte durch Einsatz von Vanadylacetylacetonat als Katalysator und bei schneller Zugabe von *tert*-Butylhydroperoxid als Oxidans das Epoxid 4-49 mit einer Ausbeute von 37% erhalten werden (Eintrag 1); der wahrscheinliche Übergangszustand 4-C erklärt die hierbei beobachtete Regio- und Diastereoselektivität.^[131] Bei Anwendung gleicher Bedingungen, allerdings bei Zugabe des Peroxids über eine Dauer von einer Stunde, war eine deutliche Verbesserung der

Ausbeute auf 53% zu beobachten (Eintrag 2). Da dies allerdings noch kein zufriedenstellendes Ergebnis darstellte, wurden zunächst andere Reagenzien herangezogen und auf ihr Potenzial in dieser Transformation hin untersucht. So war jedoch etwa für *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) kaum Umsatz zu beobachten (Eintrag 3), was ebenfalls für die Kombination von *tert*-Butylhydroperoxid sowohl mit katalytischen Mengen Molybdänhexacarbonyl nach *Sharpless et al.* (Eintrag 4) als auch mit stöchiometrischen Mengen Aluminium-*tert*-butoxid (Eintrag 5) galt.^[132,133] Im Gegensatz dazu führte der Einsatz von Methyltrioxorhenium (MTO) und Wasserstoffperoxid-Harnstoffkomplex (UHP) in kurzer Zeit zur vollständigen Zersetzung der Ausgangsverbindung.^[134]

Tabelle 4-4 Optimierung der Reaktionsbedingungen zur selektiven Epoxidierung von Trien 4-50.



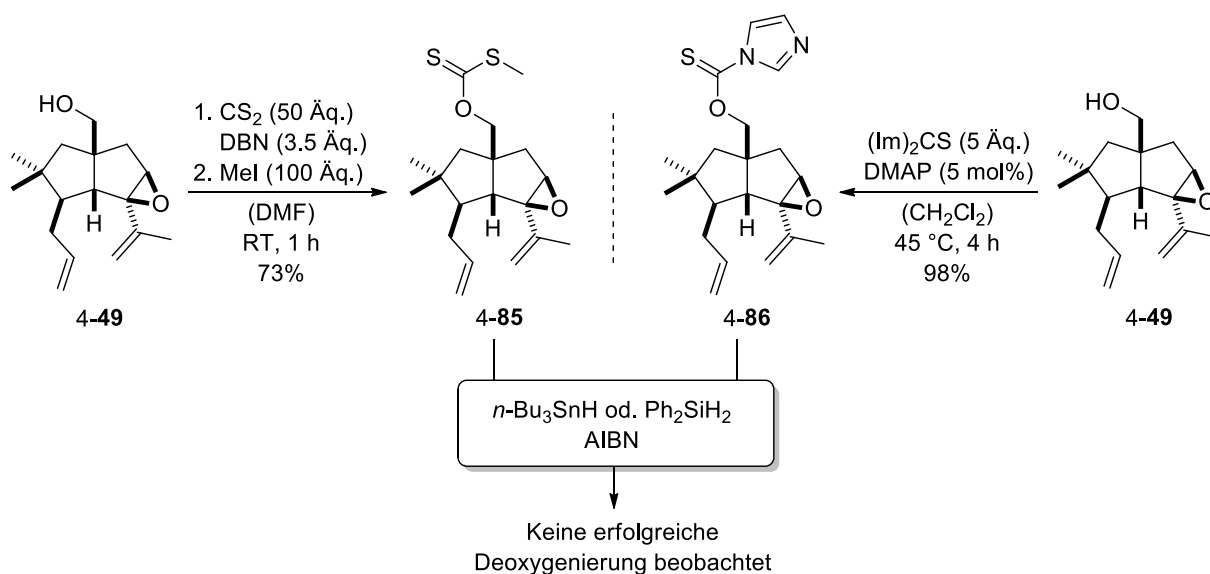
Eintrag	Bedingungen	Dauer der Zugabe von <i>t</i> -BuOOH	Ausbeute ^a 4-49
1	VO(acac)₂ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (CH ₂ Cl ₂), RT	1 min	37%
2	VO(acac)₂ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (CH ₂ Cl ₂), RT	1 h	53%
3	<i>m</i>CPBA (1.05 Äq.), (CH ₂ Cl ₂), RT	-	- ^c
4	Mo(CO)₆ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 80 °C	10 min	- ^c
5	Al(<i>Ot</i>-Bu)₃ (1.5 Äq.), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 0 °C→RT	-	- ^c
6	MTO (5 mol%), UHP (3 Äq.), (CH ₂ Cl ₂), RT	-	- ^d
7	VO(acac)₂ (1.5 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 50 °C	1 h	23%
8	VO(acac)₂ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH (in H₂O) , ^b (Benzol), 50 °C	20 min	43%
9	VO(acac)₂ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 80 °C	10 min	44%
10	VO(acac)₂ (2 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 80 °C	1 h	65%
11	VO(acac)₂ (1.5 mol%), <i>t</i>-BuOOH , ^b (Benzol), 85 °C	1.5 h	75%

^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Es wurden 1.1 Äq. *t*-BuOOH eingesetzt. ^c Gar kein oder nur sehr langsamer Umsatz. ^d Zersetzung der Ausgangsverbindung.

Als Folge davon wurde schließlich wieder auf Vanadylacetylacetonat als Katalysator zurückgegriffen, und die Reaktionsbedingungen schrittweise den ursprünglich von *Sharpless* berichteten angepasst.^[132] Zwar lieferte die Durchführung der Reaktion in Benzol bei 50 °C das gewünschte

Produkt zunächst nur mit einer Ausbeute von 23% (Eintrag 7), jedoch gelang nach einer weiteren Erhöhung der Temperatur auf 80-85 °C (Eintrag 9) sowie eine weitere Verlangsamung der Peroxid-Zugabe (Einträge 10 und 11) die selektive Epoxidierung schließlich in guten 75%.

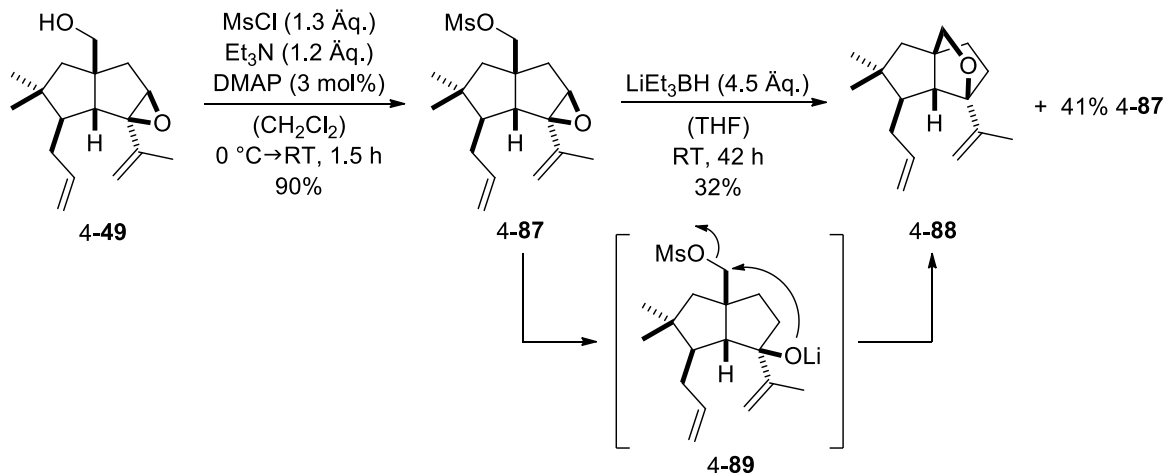
Nachdem in den durch *Umland* durchgeführten Vorarbeiten die Ringschlussmetathese auf Stufe des so erhaltenen Epoxids 4-49 nicht erfolgreich realisiert werden konnte, wurde im Rahmen dieser Arbeit nun zunächst versucht, in einer Defunktionalisierung den primären Alkohol zu entfernen und aus dem Epoxid den tertiären Alkohol zu generieren. Die Bemühungen, ersteres zu bewerkstelligen, begannen mit der problemlosen Überführung von Epoxid 4-49 in Thiocarbonat 4-85 bzw. Thiocarbamat 4-86 zu dem Zweck, eine Deoxygenierung durch *Barton-McCombie*-Reaktion zu ermöglichen (Schema 4-30).^[135] Jedoch scheiterten sämtliche Bemühungen, diese Intermediate durch Einsatz von Tributylzinnhydrid oder Diphenylsilan – sei es mittels thermischer Aktivierung oder Initiierung durch Azobisisobutyronitril (AIBN) – zu deoxygenieren, wobei entweder kein Umsatz beobachtet oder nicht das gewünschte Produkt isoliert werden konnte.



Schema 4-30 Fehlgeschlagene Versuche der Deoxygenierung nach *Barton-McCombie*.

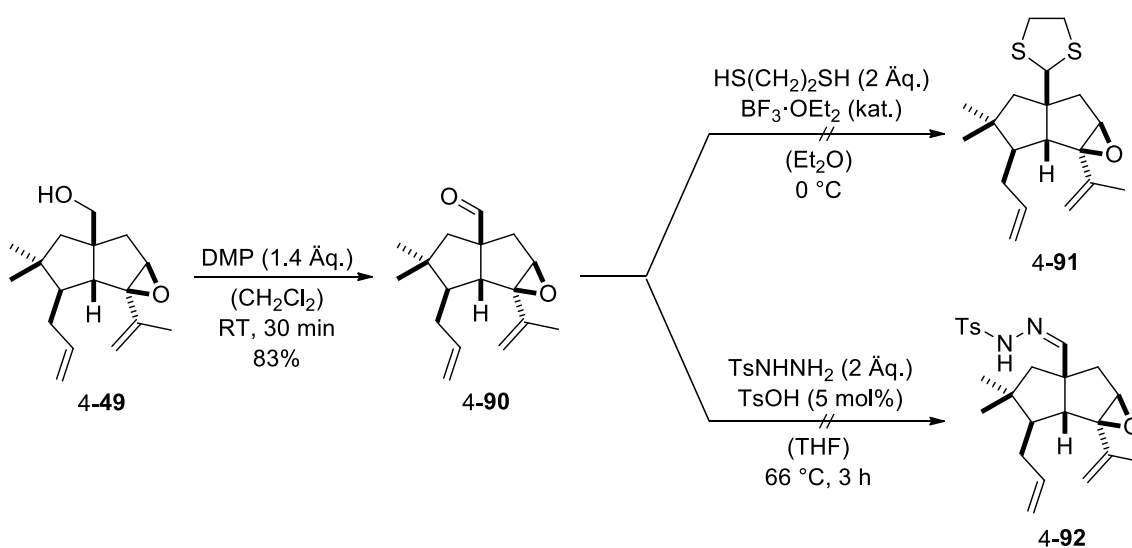
Nachdem auf diese Weise die Deoxygenierung nicht realisiert werden konnte, wurde weiterhin versucht, den primären Alkohol 4-49 in eine Abgangsgruppe zu überführen und anschließend durch Hydridsubstitution zu entfernen. Wie Schema 4-31 zeigt, gelang die Generierung von Mesylat 4-87 ohne Schwierigkeiten, jedoch konnte daraufhin bei Reduktionsversuchen unter Anwendung von Hydrid-Quellen wie Lithiumaluminiumhydrid, Natriumborhydrid oder Red-Al nur Ausgangsmaterial reisolieren werden. Als für den gleichen Zweck Lithiumtriethylborhydrid verwendet wurde, war einzig die Bildung von Tricyclus 4-88 zu beobachten, welcher höchstwahrscheinlich

scheinlich durch intramolekulare Substitution aus Alkoholat 4-89 gebildet wurde, welcher wiederum über Epoxid-Öffnung aus Edukt 4-87 hervorging. Diese Ergebnisse zeigen, dass der primäre Alkohol offensichtlich nicht ohne Weiteres durch einen Rückseitenangriff zugänglich ist, oder dies zumindest durch die Gegenwart der Epoxid-Funktion erschwert wird.



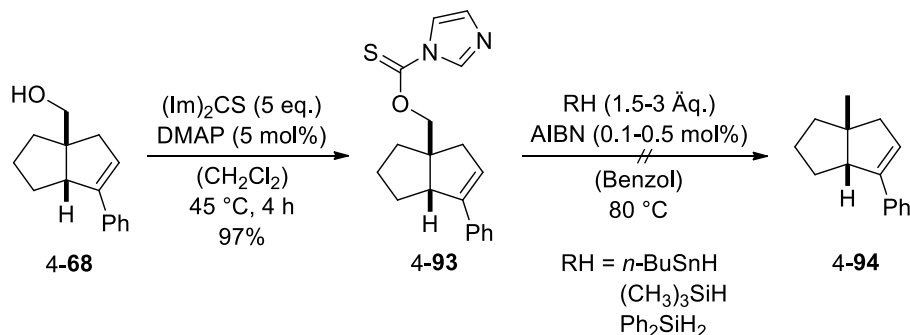
Schema 4-31 Bildung von Tricyclus 4-88 nach Behandlung von Mesylat 4-87 mit LiEt_3BH .

Um zu ermitteln, ob sich Aldehyd 4-90 eher defunktionalisieren lässt, wurde dieser durch Oxidation von Alkohol 4-49 mittels *Dess-Martin*-Periodinan gebildet (Schema 4-32). Allerdings führte der Versuch, Dithiolan 4-91 zu generieren (um dieses anschließend möglicherweise durch Einsatz von Raney-Nickel zu desulfurieren)^[136] nur zu einem komplexen Gemisch. Auf gleiche Weise scheiterte auch die Bildung von Hydrazon 4-92, welches eventuell durch Hydrid-Quellen hätte reduziert werden können.^[109] In beiden Fällen ist es wahrscheinlich, dass die Lewis- bzw. Brønsted-sauren Bedingungen die Epoxid-Funktion des Eduktes nicht tolerierten.



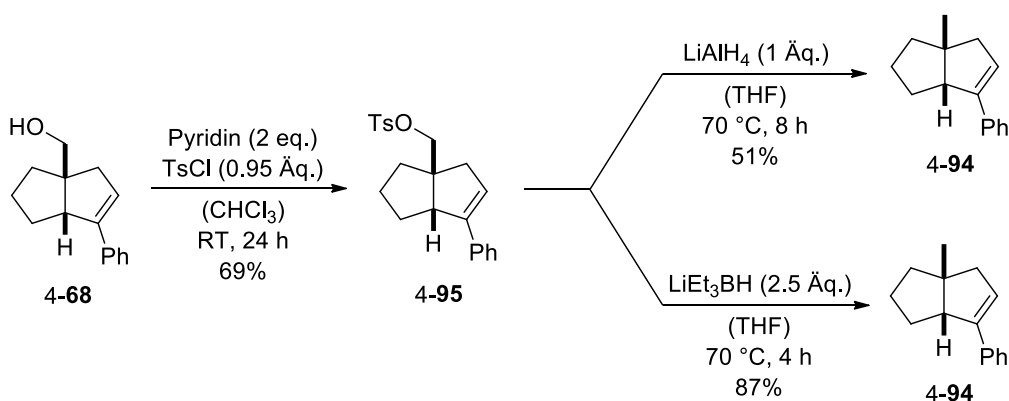
Schema 4-32 Oxidation zu Aldehyd 4-90 und fehlgeschlagene Überführung in 1,3-Dithiolan 4-91 oder Hydrazid 4-92.

Im Angesicht dieser fehlgeschlagenen Versuche, den primären Alkohol zu entfernen, sollten weitere Untersuchungen zur Deoxygenierung an Modellverbindung 4-68 die dabei erzielten Ergebnisse in eine neue Perspektive rücken. Wie Schema 4-33 zeigt, erwies sich die Defunktionalisierung über Thiocarbamat 4-93 durch *Barton-McCombie*-Reaktion unter Einsatz verschiedener Wasserstoffquellen RH auch in diesem Fall als ungeeignet, da zu keinem Zeitpunkt die Bildung des gewünschten Produktes 4-94 beobachtet werden konnte. Dies stützt die zuvor anhand von Epoxid 4-49 gemachten Beobachtungen (vgl. Schema 4-30).



Schema 4-33 Fehlgeschlagene *Barton-McCombie*-Deoxygenierung von Modellverbindung 4-68.

Nachdem jedoch Alkohol 4-68 in Tosylat 4-95 überführt worden war, ließ sich dieses durch Umsatz mit LiAlH_4 in siedendem THF erfolgreich reduzieren, wobei das gewünschte, defunktionalisierte Produkt 4-94 mit einer Ausbeute von 51% erhalten wurde (Schema 4-34). Diese Ausbeute ließ sich darüber hinaus noch unter Einsatz von LiEt_3BH als Reduktionsmittel auf 87% verbessern.

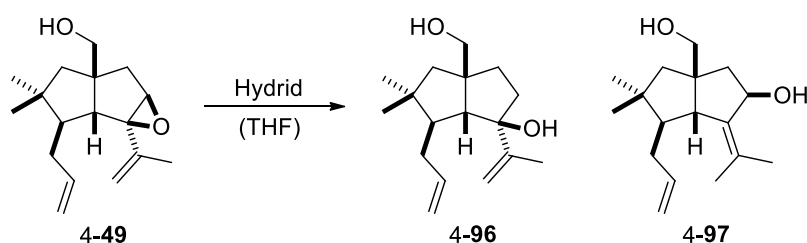


Schema 4-34 Erfolgreiche Defunktionalisierung der Modellverbindung 4-68 durch Reduktion von Tosylat 4-95.

Im Lichte dieser vielversprechenden Ergebnisse und der Erkenntnis, dass eine solche Reduktion in Gegenwart der Epoxid-Funktion nicht zu dem gewünschten Ergebnis führen kann, wurde entsprechend zunächst der Versuch unternommen, das Epoxid 4-49 in den tertiären Alkohol

4-96 zu überführen. Wie Tabelle 4-5 zu entnehmen ist, erwies sich dabei LiAlH_4 als probates Mittel, welches das gewünschte Produkt bei Raumtemperatur (und unter Einsatz eines beträchtlichen Überschusses von drei Äquivalenten) zwar nur mit einer Ausbeute von 34% lieferte (Eintrag 1), eine Erhöhung der Temperatur sorgte allerdings für eine deutlich effizientere Reaktion und eine sehr gute Ausbeute von 86% (Eintrag 2). Interessanterweise führte im Vergleich dazu die Verwendung von Diisobutylaluminiumhydrid zur selektiven und sauberen Bildung des S_{N}' -Substitutionsproduktes 4-97 (Eintrag 3). Von anderen Reduktionsmitteln vermochte nur LiEt_3BH in siedendem THF die Epoxid-Öffnung zu Produkt 4-96 in moderater Ausbeute von 61% zu bewirken (Eintrag 7); Red-Al ließ nur die Bildung eines komplexen Gemisches beobachten (Eintrag 4), während bei Verwendung von L-Selektrid gar kein Umsatz festzustellen war (Eintrag 5).

Tabelle 4-5 Generierung des tertiären Alkohols 4-96 durch Öffnung von Epoxid 4-49.

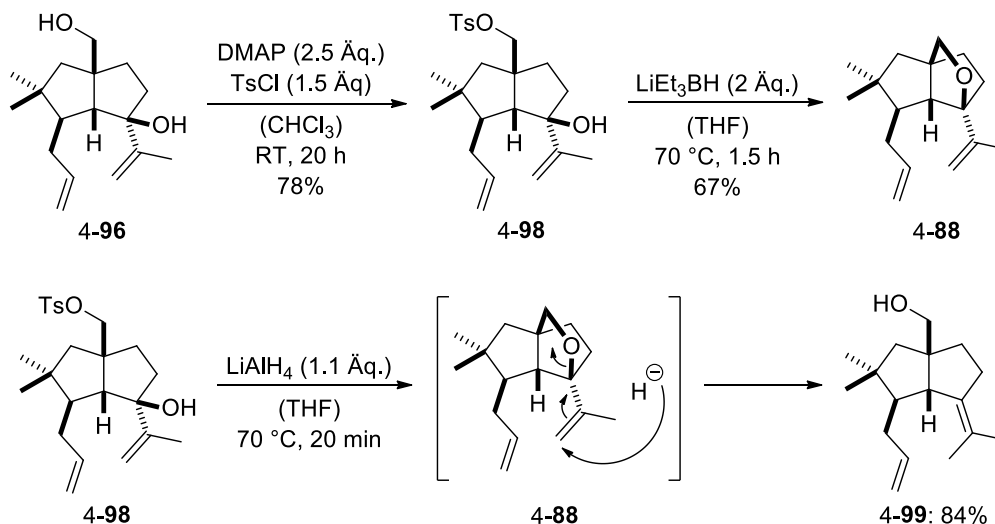


Eintrag	Hydrid (Äq.)	T	Ausbeute ^a 4-96	Ausbeute ^a 4-97
1	LiAlH_4 (3)	RT	34%	-
2	LiAlH_4 (1.5)	70 °C	86%	-
3	DIBAL-H (2.2)	0 °C	-	78%
4	Red-Al (5)	RT	- ^b	-
5	L-Selektrid (3)	RT→70 °C	- ^c	-
6	LiEt_3BH (2)	RT	- ^c	-
7	LiEt_3BH (3.5)	70 °C	61%	-

^a Isolierte Ausbeuten nach säulenchromatographischer Reinigung. ^b Komplexes Gemisch erhalten. ^c Kein Umsatz beobachtet.

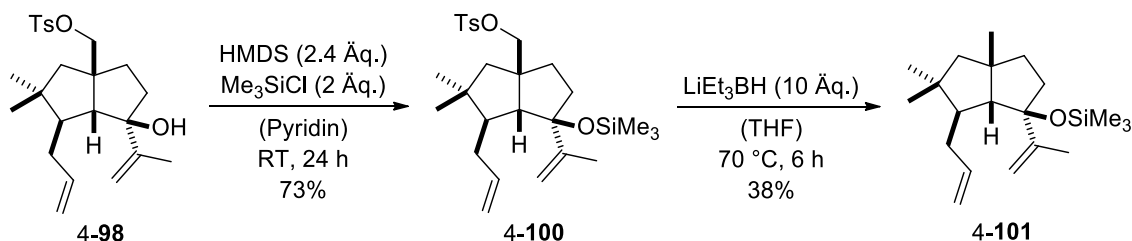
Nachdem so der tertiäre Alkohol erfolgreich eingeführt wurde, konnte ausgehend von Diol 4-96 unter Einsatz von stöchiometrischen Mengen DMAP der primäre Alkohol selektiv mit zufriedenstellender Ausbeute in Tosylat 4-98 überführt werden (Schema 4-35). Allerdings führte nachfolgend auch hier der Versuch der Defunktionalisierung mit LiEt_3BH einzig zur Bildung von Tricyclus 4-88, da es offensichtlich bevorzugt zur Deprotonierung des tertiären Alkohols und anschließend zur intramolekularen Substitution kommt. Ähnliches lässt sich auch bei

Reaktion des Tosylats 4-98 mit LiAlH_4 beobachten, nur dass hierbei allem Anschein nach noch eine nachträgliche, S_{N}' -artigen Öffnung des Tetrahydrofuran-Rings in Zwischenprodukt 4-88 stattfindet, da in diesem Fall ausschließlich Produkt 4-99 in sehr guter Ausbeute isoliert werden konnte.



Schema 4-35 Unerwünschte Reaktionen von Tosylat 4-98.

Somit war es also erforderlich, den tertiären Alkohol im Vorfeld der Defunktionalisierung zu schützen. Dabei erwies sich die Generierung von Trimethylsilylether 4-100 als problematisch, da Standardbedingungen wie etwa Chlortrimethylsilan in Kombination mit Imidazol und DMAP kaum Umsatz brachten und der Einsatz von Trimethylsilyltriflat zur Eliminierung des tertiären Alkohols führte. Letztendlich ließ sich das gewünschte Produkt 4-100 durch Verwendung von Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisilazan in Pyridin in einer Ausbeute von 73% erhalten (Schema 4-36).



Schema 4-36 Darstellung von Silylether 4-100 und anschließende Reduktion zu Produkt 4-101.

Durch die erfolgreiche Schützung des tertiären Alkohols war es schließlich möglich, durch Reduktion von Tosylat 4-100 mit einem erheblichen Überschuss an LiEt_3BH das deoxygenierte Produkt 4-101 mit einer Ausbeute von 38% zu isolieren (der Einsatz von LiAlH_4 zum gleichen Zweck ließ kaum Produktbildung beobachten). Ein Auszug aus der NMR-spektroskopischen

Charakterisierung dieser Verbindung kann Abbildung 4-2 entnommen werden. Eine Untersuchung der Struktur mittels NOESY-Experimenten erlaubte einen Nachweis sowohl der *syn*-Konfiguration des Bicyclus sowie der relativen Konfiguration des Allylsubstituenten.

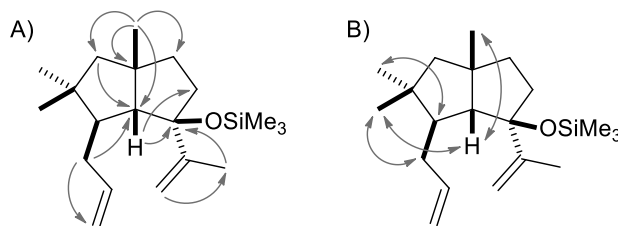
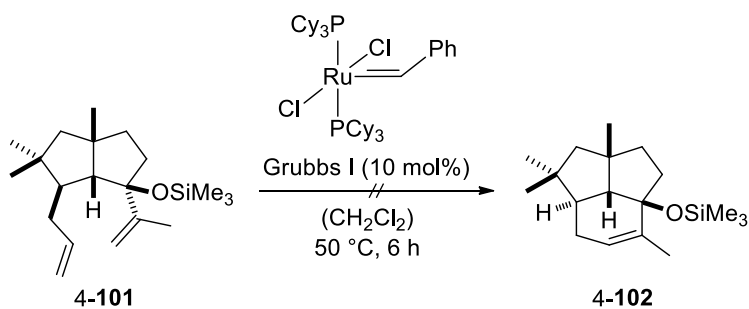


Abbildung 4-2 NMR-spektroskopische Charakterisierung von Produkt 4-101: Ausgewählte HMBC-Signale H→C (A) sowie wichtige NOE-Kontakte (B).

Nach der somit vollständig abgeschlossenen Etablierung sämtlicher Substituenten des Hydro-pentalen-Segments von Presilphiperfolan-1-ol verblieb für den Aufbau des dem Naturstoff zugrunde liegenden Tricyclus nur noch die erfolgreiche Realisierung einer Ringschlussmetathese von Dien 4-101. Wie Schema 4-37 zeigt, konnte jedoch unter Anwendung des *Grubbs*-Katalysators der ersten Generation das gewünschte Produkt 4-102 nicht erhalten werden (stattdessen wurden geringe Menge an Kreuzmetathese-Produkt isoliert). Es bedarf also einer eingehenderen Untersuchung dieses Schrittes. Da für diesen Zweck jedoch kein weiteres Material mehr verfügbar war, wurden an dieser Stelle die hier beschriebenen Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol aus Zeitgründen eingestellt.

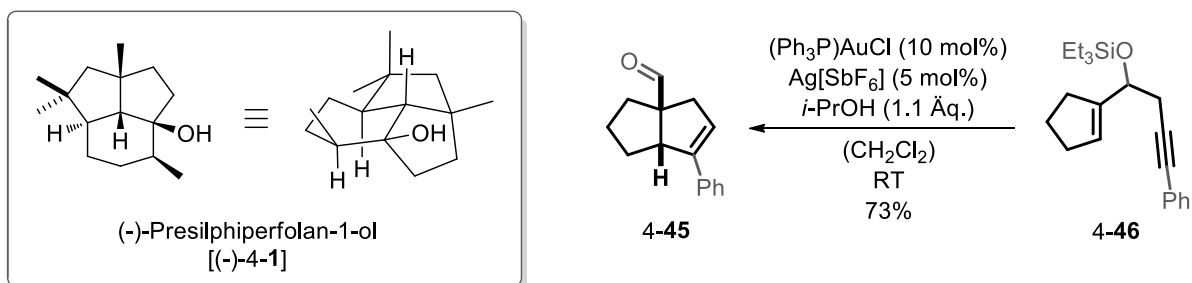


Schema 4-37 Fehlgeschlagener Versuch der Ringschlussmetathese von Dien 4-101.

4.7. Zusammenfassung und Ausblick

4.7.1. Aktueller Stand der Synthese

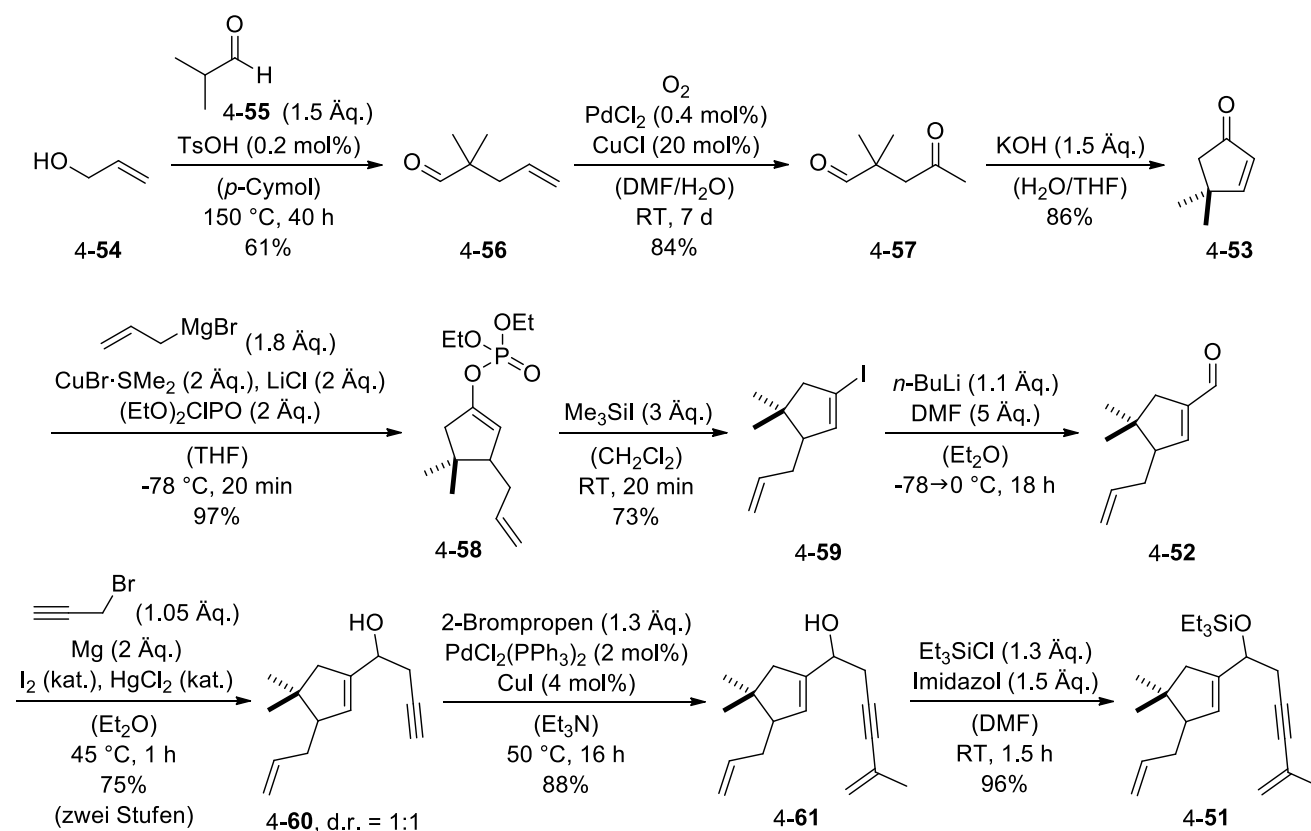
Es wird die Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1) angestrebt, einem Vertreter der Presilphiperfolanol-Sesquiterpene, die sich strukturell durch einen tertiären Alkohole, zwei quartäre Kohlenstoffatome, und fünf stereogene Zentren auszeichnen, welche sich über eine synthetisch herausforderndes Tricyclo[5.3.1.0^{4,11}]undecan-Grundgerüst verteilen.^[90] Präzedenzen für einen synthetischen Zugang dieser Naturstoffe sind rar, trotz großer Bedeutung dieser Strukturen als Intermediate in der Biosynthese vieler tricyclischer Sesquiterpene. Schlüsselschritt der geplanten Synthese ist eine von *Kirsch et al.* entwickelte Kaskadenreaktion von 1,5-Eninen, die den *syn*-selektiven Aufbau von Hydropentanlen-Systemen erlaubt (Schema 4-38).^[19]



Schema 4-38 Geplanter Zugang zu Presilphiperfolan-1-ol (4-1) über goldkatalysierte Kaskadenreaktion.

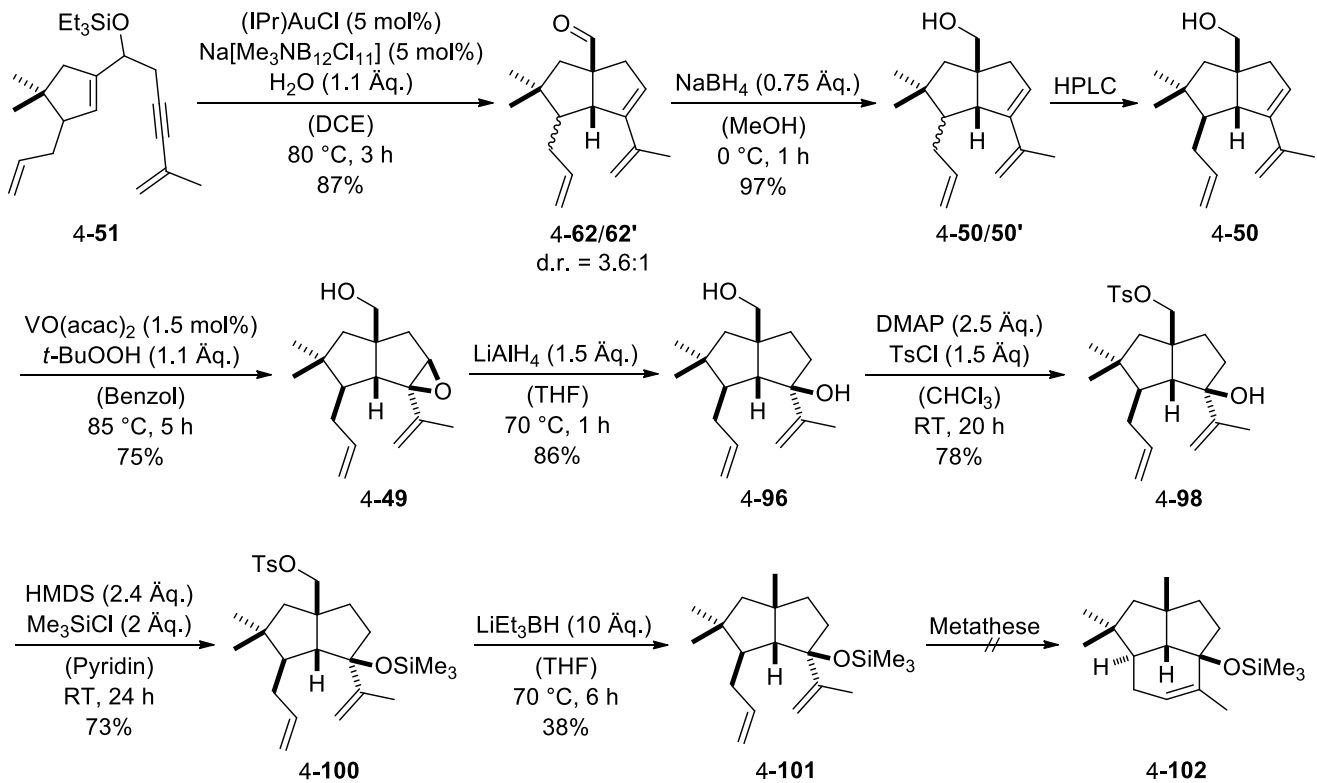
Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol stützten sich auf Vorarbeiten von *Klaus-Daniel Umland*, die im Zuge seiner Dissertation entstanden sind.^[111] Diesen Arbeiten folgend wurde das 1,5-Enin 4-51 hergestellt, das für die spätere, goldkatalysierte Schlüsselreaktion als Ausgangsverbindungen dienen sollte (Schema 4-39, im Vergleich zu den Vorarbeiten verbesserte Ausbeuten sind fett hervorgehoben). Möglich war dies zunächst durch Darstellung von Cyclopentenon 4-53 über eine literaturbekannte, dreistufige Sequenz ausgehend von Allylalkohol (4-54). Eine nachfolgende konjugate Addition lieferte das Phosphat 4-58 unter Einführung eines Allylrestes, woraufhin eine zwischenzeitige Überführung in das vinyliche Iodid 4-59 eine Formylierung zu Aldehyd 4-52 erlaubte. Durch *Grignard*-Reaktion zur Generierung von sekundärem Alkohol 4-60 und anschließende, palladiumkatalysierte Kreuzkupplung gelang schließlich die Bildung von Enin 4-61, welches nur noch in den entsprechenden Triethylsilylether 4-51 überführt werden musste. Nach eingehender Untersuchung der goldkatalysierte Schlüsselreaktion von Enin 4-51 konnte diese mit einer Ausbeute von 87% und einem Diastereomerenverhältnis von 3.6:1 (unter Bevorzugung des gewünschten Diastereomers) realisiert werden (Schema 4-40). Erst infolge einer Reduktion der

dabei erhaltenen Aldehyde 4-62 und 4-62' zu den entsprechenden primären Alkoholen 4-50 und 4-50' war es möglich, das gewünschte Diasteromer 4-50 mittels präparativer HPLC abzutrennen und in reiner Form weiter umzusetzen.



Scheme 4-39 Synthese von Schlüsselintermediat 4-51.

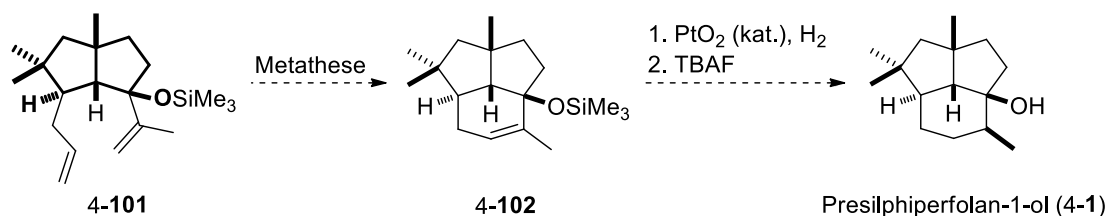
Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang damit die gerichtete Oxidation zu Epoxid 4-49 in einer Ausbeute von 75%. Nachdem Versuche der Deoxygenierung auf dieser Stufe scheiterten, wurde zunächst der tertiäre Alkohol 4-96 in guten 86% generiert. Daraufhin konnte der primäre Alkohol selektiv in das entsprechende Tosylat 4-98 überführt werden, welches eine reduktive Deoxygenierung ermöglichen sollte. Es stellte sich allerdings heraus, dass erst eine Sch\u00fctzung des terti\u00e4ren Alkohols als Trimethylsilylether 4-100 n\u00f6tig war, bevor dieser geeigneten Reduktionsmitteln ausgesetzt werden konnte. Die Deoxygenierung gelang schlie\u00dflich durch Reduktion mit LiEt_3BH , wobei Hydropentalen 4-101 in 38% erhalten wurde. Der Versuch, durch anschließende Ringschlussmetathese Tricyclus 4-102 zu erhalten, scheiterte jedoch.



Schema 4-40 Erfolgreicher Aufbau von Hydropentalen 4-101 und fehlgeschlagener Ringschluss zu Tricyclus 4-102.

4.7.2. Die finalen Stufen und mögliche asymmetrische Gestaltung der Synthese

Schema 4-41 zeigt die noch ausstehenden Stufen der hier bearbeiteten Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1). Da mit der erfolgreichen Darstellung von Silylether 4-101 das Hydropentalen-Segment des Naturstoffes bereits mit sämtlichen Substituenten in korrekter Stereochemie aufgebaut werden konnte, gilt es nur noch den Ringschluss zu Tricyclus 4-102 mittels Olefinmetathese zu realisieren und anschließend die noch verbleibende Doppelbindung zu hydrieren und den Silylether zu spalten.

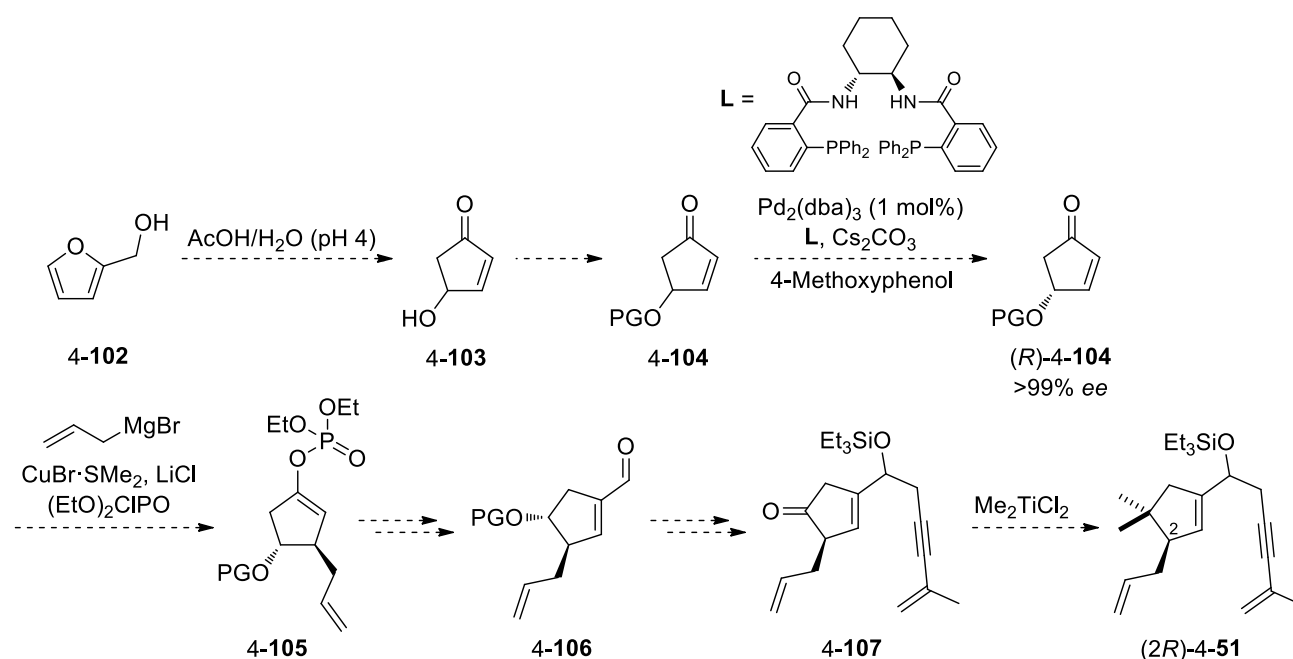


Schema 4-41 Ausstehende Stufen der Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol (4-1).

Die Vielfalt an Substraten, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die in der Literatur Einsatz in Metathese-Reaktionen findet, bildet eine solide Grundlage für intensive Studien zur

erfolgreichen Realisierung des Ringschlusses.^[117e-g] Die anschließende Hydrierung (unter Bildung des gewünschten Diastereomers) und Silyletherspaltung sollten in Analogie zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol nach *Stoltz et al.* gelingen, wobei die gemäß jener Arbeit zur Seitendifferenzierung nötige Schutzgruppe auf dem tertiären Alkohol bereits präsent ist.^[104]

Nach erfolgreichem Abschluss der racemischen Totalsynthese wäre darüber hinaus eine analoge, asymmetrische Synthese denkbar. Eine mögliche Abwandlung des Syntheseweges, die das für die goldkatalysierte Kaskadenreaktion relevante Schlüsselintermediat 4-51 in enantiomerenreiner Form liefern könnte, ist in Schema 4-42 beschrieben.



Schema 4-42 Hypothetischer Zugang zu enantiomerenreinem Enin 4-51.

Ausgangspunkt hierbei ist der im Kilomaßstab kommerziell verfügbare Furfurylalkohol (4-102), der sich unter sauren Bedingungen in 4-Hydroxycyclopent-2-enon (4-103) überführen lässt.^[137] Erst jüngst berichteten *Reiser et al.* eine neue Methode zur kinetischen Racematspaltung von Hydroxyketon 4-104: Ist dieses im Vorfeld mit einer geeigneten Schutzgruppe versehen worden (PG = Acetyl oder Boc), so kann die Racematspaltung durch palladiumkatalysierte, allylische Substitution unter Einsatz des *Trost*-Liganden erreicht werden.^[137] Im Anschluss daran (bzw. nach einem eventuell nötigen Austausch der Schutzgruppe PG) sollte die konjugate Cuprat-Addition seitendifferenziert ablaufen und so die selektive Einführung des Allylrestes *anti*-ständig zum geschützten Alkohol möglich sein (unter Erhalt von Phosphat 4-105).^[138] Nun kann die Synthese nach etablierte Strategie weiterverfolgt werden, wobei der sekundäre Alkohol an geeigneter Stelle (etwa nach Darstellung von Aldehyd 4-106) entschützt und zu einer Keto-

Funktion oxidiert werden muss. Darauffolgend sollte Enin 4-107 nach gewohnter Manier zugänglich sein (*Girgnard*-Addition zur Einführung der Propargyl-Gruppe sollte selektiv am Aldehyd erfolgen). Weiterhin wäre es nur noch erforderlich, die Keto-Funktion in ein tertiäres Kohlenstoffzentrum mit zwei geminalen Methyl-Gruppen umzuwandeln. Für diesen Zweck hat sich die Methode zur geminalen Dialkylierung nach *Reetz et al.* bewährt, welche diese Transformation durch den Einsatz von Me_2TiCl_2 in einem Schritt möglich macht.^[139] So hätte man schließlich das Schlüsselintermediat 4-51 in enantiomerenreiner Form erhalten, das nun der etablierten Syntheseroute zugeführt werden kann.

II Experimenteller Teil

1. Allgemeine Arbeitsmethoden

Sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden in im Vakuum ausgeheizten Kolben und unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Feststoffe wurden dabei im Stickstoffgegenstrom, Flüssigkeiten mittels steriler Einwegspritzen über Gummisepten zugegeben. Alternativ wurde eine Glovebox der Firma *M. Braun* (Modell UNIlab) verwendet. Wenn erforderlich wurden Reaktionsgefäße mit verschiedenen Kältemischungen in isolierten *Dewar*-Gefäßen gekühlt: Für Temperaturen um 0 °C wurden Wasser/Eis-Mischungen, für tiefere Temperaturen bis -78 °C Aceton/Trockeneisbäder eingesetzt. Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur wurden über das Erhitzen von Paraffin- oder Silikonölbäder erreicht, deren Temperatur durch ein Kontaktthermometer reguliert wurde.

1.1. Lösungsmittel und andere Chemikalien

Lösungsmittel für die Durchführung von feuchtigkeitsunempfindlichen Reaktionen wurden nach einfacher Destillation von technischer Ware eingesetzt oder in geeigneter Qualität kommerziell erworben (CHCl_3 : *Fluka*, HPLC Grade; Et_3N : *Acros Organics*, 99%, Pure; DCE: *Fluka*, HPLC Grade). Für Reaktionsaufarbeitung und Chromatographie wurden Lösungsmittels von technischer Qualität oder nach einfacher Destillation (EtOAc) verwendet.

Trocknung der Lösungsmittel Et_2O (*Fisher Chemical*, zur Analyse), THF (*VWR Chemicals*, HiPerSolv CHROMANORM), CH_2Cl_2 (*Fluke*, HPLC Grade) und MeCN (*Fluka*, HPLC Grade) erfolgte über eine Reinigungsanlage des Typs SPS-800 der Firma *M. Braun* nach *Grubbs et al.*^[140] Folgende trockene Lösungsmittel wurden kommerziell erworben:

- Benzol: *Alfa Aeser*, 99.8%, Anhydrous, <0.01% Wasser.
- DMF: *Acros Organics*, 99.8%, Extra Dry, über Molsieb, <0.005% Wasser.
- DMSO: *Acros Organics*, 99.9%, Extra Dry, über Molsieb, <0.01% Wasser.
- MeOH: *Acros Organics*, 99.8%, Extra Dry, über Molsieb, <0.005% Wasser.
- Pyridin: *Acros Organics*, 99.8%, Extra Dry, über Molsieb, <0.005% Wasser.
- Toluol: *Acros Organics*, 99.8%, Extra Dry, über Molsieb, <0.005% Wasser.

Alles weiteren Chemikalien wurden, sofern gesondert nicht anders angegeben, kommerziell erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt. *Grignard*-Reagenzien wurden gegen (-)-Menthol unter Verwendung von 1,10-Phenanthrolin als Indikator titriert.^[141a] *n*-BuLi-Lösungen

wurden gegen 1,3-Diphenylaceton-*p*-tosylhydrazon titriert.^[141b] Im Folgenden gemachte Prozentangaben (%) beschreiben in der Regel Gewichtsprozent.

1.2. Chromatographie

Qualitative Dünnschichtchromatographie (DC)

Qualitative Dünnschichtchromatographie (DC) wurde auf Fertigglasplatten der Firma *Merck* (0.25 mm Kieselgel 60, F₂₅₄) durchgeführt. Die Detektion erfolgte dabei entweder durch Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm, oder durch Anfärben mit einer der folgenden Färbereagenzien:

- Cerammoniummolybdat-Lösung (CAM): 2 g Cer(IV)sulfat, 5 g Ammoniumheptamolybdat in 20 mL konzentrierte H₂SO₄ und 200 mL H₂O.
- Kaliumpermanganat-Lösung (KMnO₄): 0.6 g KMnO₄, 4 g Kaliumcarbonat, 1 g Natriumhydroxid in 200 mL H₂O.

Flash-Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Reinigung unter Einsatz von Druckluft (~0.5 bar) wurde Kieselgel der Firma *Merck* zum Einsatz (Geduran® Silica Gel 60, 40–63 µm Korngröße, 230–400 mesh) verwendet. Die Eluenten und ihre Verhältnisse können den jeweiligen Arbeitsvorschriften entnommen werden.

Qualitative Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Zur qualitativen HPLC wurde eine Anlage der Firma *Merck Hitachi* herangezogen. Dabei eingesetzte technische Komponente umfassen eine L-7100 Pumpe, ein Interface D-7000 und ein Diodenfelddetektor L-7455; Datenverarbeitung wurde mittels Chromeleon-Software durchgeführt. Als Chromatographiesäulen kamen Produkte der Firma *Macherey-Nagel* (EC 250/4.6 NUCLEODUR® 100-5 C18 ec) zum Einsatz.

Präparative Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC)

Präparative HPLC wurde an einer Anlage der Firma *Agilent Technologies* (Modell 1260 Infinity Series, Datenverarbeitung mittels Chromeleon-Software) durchgeführt, wobei Chromatographiesäulen der Firma *Macherey-Nagel* (VP 250/21 NUCLEODUR® 100-5 C18 ec) zum Einsatz kamen. Weitere Bedingungen könnten den jeweiligen Arbeitsvorschriften entnommen werden.

1.3. Weitere Analysemethoden

NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an Geräten der Firma *Bruker* (Modelle AV-400 und AV-600) bei 300 K in deuterierten Lösungsmitteln der Firmen *Deutero* (CDCl_3 , 99.8%; DMSO-d_6 , 99.8%) bzw. *Merck* (CD_2Cl_2 , 99.5%) aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm auf der δ -Skala relativ zu Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm) angegeben. Kalibrierung der ^1H -Spektren erfolgte auf vorhandenen Restprotonensignale der verwendeten Lösungsmittels (z.B. $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26$ ppm);^[142a,b] in ^{13}C -Spektren wurde anhand der deuteriumgekoppelten Lösungsmittelsignale kalibriert (z.B. $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.16$ ppm).^[142a,b] Im Rahmen der Signalzuordnung werden die Multiplizitäten der Signale mit den folgenden Abkürzungen bezeichnet: (s) Singulett, (d) Dublett, (t) Triplett, (q) Quartett, (p) Pentett, (hept) Heptett, (m) Multiplett, (br) breit. Die angegebenen Kopplungskonstanten J sind Mittelwerte der experimentell gefundenen und in Hz angegeben. Falls erforderlich wurden zur genaueren Strukturbestimmung zusätzlich Spektren nach DEPT-, COSY-, HMQC-, HMBC- und NOESY-Verfahren aufgenommen. Diastereomerenverhältnisse (d.r.) wurden anhand geeigneter, diskreter Signale in ^1H -Spektren von Rohprodukten bestimmt.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden mittels eines Spektrometers der Firma *Bruker* (Modell ALPHA) durch direktes Messen der Substanz im Totalreflexionsverfahren (ATR) aufgenommen.

Massenspektroskopische Analysen

Niederaufgelöste Massenspektren (LRMS) und hochaufgelöste Massenspektren (HRMS) wurden mittels Elektronenstoß-Ionisation (EI, 70 eV), Elektrospray-Ionisation (ESI) oder Chemische Ionisation (APCI) erhalten. Für LRMS-Spektren (EI) kam dabei eine GC-MS-Kopplung der Firma *Agilent Technologies* zum Einsatz [GC-System: *Agilent Technologies* 7890A mit einer HP-5MS Säule ($30 \text{ m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$), Trägergas Helium; Massendetektion: *Agilent Technologies* 5975C mit Triple-Axis Detector; Autosampler: *Agilent Technologies* 5975C]. Weiterhin wurde für LRMS-Spektren (ESI) ein Gerät der Firma *Agilent Technologies* (Modell 1260 Infinity Serie) mit *Agilent Technologies* 6120 Quadropole LC/MS herangezogen. HRMS-Analyse wurde an einem *Bruker* micrOTOF mit Flüssigkeitschromatograph *Agilent* 1100 Series nach ESI- und APCI-Verfahren durchgeführt.

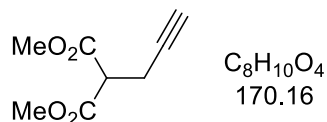
Röntgendiffraktometrie von Einkristallen (Prof. Dr. Carsten Jenne, Dr. Christoph Bolli, Janis Derendorf)

Röntgenbeugungsanalyse wurde mit einem Diffraktometer der Firma *Oxford Diffraction* (Modell Xcalibur Eos Gemini ultra) unter Verwendung von Mo-Ka-Strahlung (0.71073 Å) durchgeführt. Strukturlösung erfolgte durch Direkte Methoden (SHELXS),^[142c] zur nachfolgenden Verfeinerung wurde die Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL) herangezogen. Alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet.

2. Synthesevorschriften

2.1. Silberfreie Aktivierung von Gold(I)-Präkatalysatoren

Dimethyl-2-(prop-2-in-1-yl)malonat (2-16)

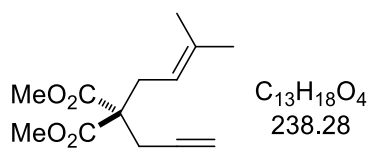


In einen ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.05 g Natriumhydrid (60% in Öl, 26.2 mmol, 1 Äq.) in 60 mL trockenem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt, woraufhin 3.00 mL Malonsäuredimethylester (3.47 g, 26.2 mmol, 1 Äq.) zugegeben wurden. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1 h wurde erneut auf 0 °C gekühlt und 3.90 g Propargylbromid (80% in Toluol, 26.2 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben. Es wurde für weiter 2 h bei 0 °C und schließlich für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Man brach die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung ab und extrahiert die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck ergab säulenchromatographische Reinigung (CH/EtOAc 90:10) 2.60 g des Malonsäureesters 2-16 (15.3 mmol, 58%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.33$ (CH/EtOAc 80:20) [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.77 (s, 6H), 3.61 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 2.79 (dd, $J = 7.7$ Hz, $J = 2.7$ Hz, 2H), 2.02 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 168.2, 79.8, 70.5, 52.8, 50.9, 18.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[22a]

Dimethyl-2-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-(prop-2-in-1-yl)malonat (2-17)



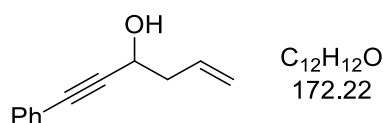
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 254 mg Natriumhydrid (60% in Öl, 6.35 mmol, 1.2 Äq.) in 8 mL trockenem THF suspendiert und auf 0 °C gekühlt. 900 mg Propargylmalonsäuredimethylester (2-16) (5.29 mmol, 1 Äq.) wurden langsam zuge-

tropft und das Reaktionsgemisch anschließend für 15 min bei 0 °C gerührt. Es folgten die Zugabe von Prenylbromid (0.75 mL, 946 mg, 6.35 mmol, 1.2 Äq.) und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur. Nach 16 h wurde die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen. Die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (4 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck und Reinigung mittels Säulenchromatographie (CH/Et₂O 95:5) wurden 992 mg des Enins 2-17 (4.16 mmol, 79%) als farbloses Öl erhalten.

DC: R_f = 0.34 (P/Et₂O 90:10) [CAM]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.94 – 4.85 (m, 1H), 3.73 (s, 6H), 2.81 – 2.75 (m, 4H), 2.00 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.70 (d, *J* = 0.8 Hz, 3H), 1.65 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.5, 137.0, 116.9, 79.3, 71.2, 57.2, 52.7, 30.8, 26.1, 22.5, 17.9.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[143]

1-Phenylhex-5-en-1-in-3-ol (2-20)



In einem ausgeheizten Rundkolben wurde eine Lösung aus 1.00 ml Phenylacetylen (0.930 g, 9.11 mmol, 1 Äq.) in 23 mL trockenem THF bei -78 °C unter Stickstoffatmosphäre tropfenweise mit 3.64 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 9.11 mmol, 1 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurden 1.41 mL trockenes DMF (1.33 g, 18.2 mmol, 2 Äq.) über einen Zeitraum von 10 min hinzuge tropft, und Rühren wurde für 30 min bei Raumtemperatur fortgesetzt. Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch schließlich in eine auf 0 °C gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus 40 mL Methyl-*tert*-butylether und einer wässrigen, 10%igen Lösung aus 4.96 g KH₂PO₄ (36.4 mmol, 4 Äq.) gegeben. Nach Rühren für 10 min wurden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen (2 × 30 mL) und die vereinigten wässrigen Phasen mit Methyl-*tert*-butylether extrahiert (2 × 30 mL). Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Einengen unter vermindertem Druck wurde der so erhaltene 3-Phenylpropionaldehyd (2-19) direkt weiter umgesetzt.

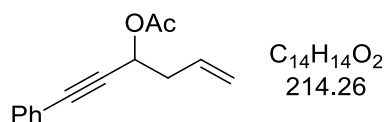
Eine frisch bereitete Allylmagnesiumbromid-Lösung (1 M in Et₂O, 12.7 mL, 12.7 mmol, 1.4 Äq.) wurde in einen ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt, auf 0 °C gekühlt,

und langsam mit einer Lösung aus Aldehyd 2-**19** (9.11 mmol, 1 Äq.) in 18 mL trockenem THF versetzt. Nach weiterem Rühren bei 0 °C für 45 min brach man die Reaktion durch Zugabe von Wasser ab, extrahierte die wässrige Phase mit Methyl-*tert*-butylether (3 × 30 mL) und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄. Einengen unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) lieferten 1.30 g an Enin 2-**20** (7.55 mmol, 83% über zwei Stufen) als gelbe Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.39 (P/EtOAc 80:20) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.45 – 7.42 (m, 2H), 7.33 – 7.28 (m, 3H), 6.03 – 5.90 (m, 1H), 5.28 – 5.18 (m, 2H), 4.66 (q, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.62 – 2.54 (m, 2H), 2.21 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 133.2, 131.8, 128.6, 128.4, 122.7, 119.1, 89.6, 85.3, 62.2, 42.3.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[23]

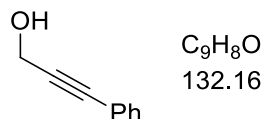
1-Phenylhex-5-en-1-yn-3-yl-acetat (2-**21**)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 0.44 mL Essigsäureanhydrid (0.477 g, 4.67 mmol, 5 Äq.) und 57.1 mg DMAP (0.467 mmol, 0.5 Äq.) zu einer Lösung aus Alkohol 2-**20** (0.161 g, 0.935 mmol, 1 Äq.) in 1.4 mL Triethylamin gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es zum Abbrechen der Reaktion in kaltes Wasser gekippt wurde. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde diese mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL). Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, Einengen unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10) erhielt man Acetat 2-**21** (0.190 g, 0.887 mmol, 95%) als gelbliche Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.55 (P/EtOAc 80:20) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.41 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 3H), 5.94 – 5.84 (m, 1H), 5.65 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 5.24 – 5.19 (m, 1H), 5.19 – 5.16 (m, 1H), 2.66 – 2.59 (m, 2H), 2.11 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.0, 132.4, 132.0, 128.8, 128.4, 122.4, 118.9, 86.2, 85.9, 63.9, 39.5, 21.1.

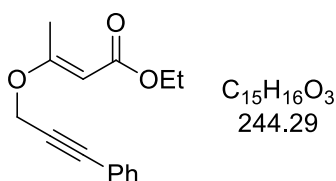
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[23]

3-Phenylprop-2-in-1-ol (2-23)

Durch eine Lösung aus 11.8 mL Triethylamin (8.55 g, 84.5 mmol, 5 Äq.) in 25 mL trockenem Acetonitril wurde für 20 min Stickstoff geleitet, bevor nacheinander 1.00 mL Propargylalkohol (949 mg, 16.9 mmol, 1 Äq.), 2.08 mL Iodobenzol (3.79 g, 18.6 mmol, 1.1 Äq.), 118 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.169 mmol, 1 mol%) und 64.4 mg CuI (0.338 mmol, 2 mol%) zugegeben wurden. Nach Rühren bei Raumtemperatur über Nacht wurde mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen, die wässrige Phase mit EtOAc extrahiert (3 × 30 mL) und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach Reinigung mittels Säulenchromatographie (CH/EtOAc 80:20) konnten 2.15 g an 3-Phenylprop-2-in-1-ol (2-23) (16.3 mmol, 96%) als braunes Öl isoliert werden.

DC: R_f = 0.31 (CH/EtOAc 80:20) [UV]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 4.50 (s, 2H), 2.15 (brs, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.6, 128.4, 128.3, 122.5, 87.2, 85.6, 51.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[24a]

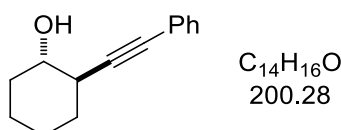
(E)-Ethyl 3-((3-phenylprop-2-yn-1-yl)oxy)but-2-enoat (2-24)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.25 g 3-Phenylprop-2-in-1-ol (2-23) (9.46 mmol, 1 Äq.) und 1.10 mL But-2-insäureethylester (1.06 g, 9.46 mmol, 1 Äq.) in 38 mL trockenem CH₂Cl₂ gelöst und anschließend tropfenweise mit 2.49 mL Tri(*n*-butyl)phosphin (2.01 g, 9.46 mmol, 1 Äq.) versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemperatur war ein vollständiger Umsatz erreicht. Das Reaktionsgemisch wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und säulenchromatographisch (CH/EtOAc 95:5) gereinigt. Man erhielt 1.30 g des Propargylvinylethers 2-24 (5.32 mmol, 56%) als gelbes Öl, das nach Lagerung im Kühlschrank kristallisiert.

DC: $R_f = 0.43$ (CH/EtOAc 90:10) [UV] [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 3H), 5.18 (s, 1H), 4.71 (s, 2H), 4.16 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.35 (s, 3H), 1.28 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 171.1, 167.8, 132.0, 129.0, 128.5, 122.2, 92.8, 87.8, 82.5, 59.7, 56.8, 19.1, 14.6.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[24b]

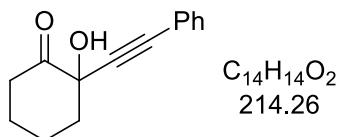
***trans*-2-(2-Phenylethynyl)cyclohexanol (2-25)**



In einem ausgeheizten Rundkolben wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Lösung aus 1.00 mL Phenylacetylen (930 mg, 9.11 mmol, 1 Äq.) in 30 mL trockenem THF bei -78 °C vorsichtig 4.0 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 10.0 mmol, 1.1 Äq.) zugetropft und das resultierende Gemisch anschließend für 30 min bei -78 °C gerührt. Es folgte die Zugabe von 1.4 mL $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (1.55 g, 10.9 mmol, 1.2 Äq.) und einer Lösung aus 1.1 mL Cyclohexan (1.07 g, 10.9 mmol, 1.2 Äq.) in 4.0 mL abs. THF, und man ließ daraufhin bei -78 °C für 5 h rühren. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen, die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3×40 mL), und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (CH/Et₂O 90:10) konnte Cyclohexanol 2-25 (842 mg, 4.20 mmol, 46%) als gelbes Öl gewonnen werden.

DC: $R_f = 0.24$ (CH/EtOAc 90:10) [UV] [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.43 – 7.40 (m, 2H), 7.30 – 7.28 (m, 3H), 3.55 (dt, $J = 4.0, 9.8$ Hz, 1H), 2.44 (ddd, $J = 3.7, 9.4, 11.7$ Hz, 1H), 2.10 – 2.04 (m, 2H), 1.81 – 1.77 (m, 1H), 1.74 – 1.60 (m, 2H), 1.49 (qd, $J = 2.9, 12.7$ Hz, 1H), 1.34 – 1.24 (m, 3H).

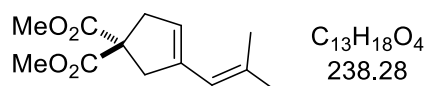
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[25b]

2-Hydroxy-2-(2-phenylethynyl)cyclohexanon (2-26)

Cyclohexanol 2-25 (842 mg 4.20 mmol, 1 Äq.) wurde in 8.5 mL DMSO gelöst und mit 1.76 g IBX (6.30 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 4 h erfolgte eine erneute Zugabe von 1.76 g IBX (6.30 mmol, 1.5 Äq.), bevor dem Reaktionsgemisch erlaubt wurde, über Nacht zu rühren. Nachdem DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte, wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL CH_2Cl_2 verdünnt und mit je 400 mL gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung sowie gesättigter, wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen. Die wässrigen Phasen wurden mit CH_2Cl_2 (je 2×60 mL) extrahiert. Nach Trocknung der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Einengen unter vermindertem Druck ergab säulenchromatographische Reinigung ($CH/EtOAc$ 90:10) 455 mg an 2-Hydroxy-2-(2-phenylethynyl)cyclohexanon (2-26) (2.12 mmol, 51%) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.56$ ($CH/EtOAc$ 70:30) [UV] [CAM]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.46 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.30 (m, 3H), 4.29 (s, 1H), 3.01 (dt, $J = 13.9, 6.4$ Hz, 1H), 2.60 – 2.53 (m, 2H), 2.19 – 2.06 (m, 2H), 1.92 – 1.86 (m, 1H), 1.73 (dt, $J = 13.4, 3.7$ Hz, 1H), 1.70 – 1.62 (m, 1H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 207.7, 131.9, 129.0, 128.5, 122.2, 88.0, 87.6, 74.3, 42.6, 37.5, 27.9, 23.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[25]

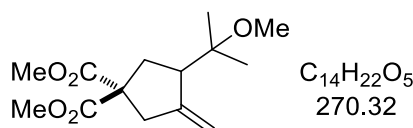
Dimethyl-3-(2-methylprop-1-en-1-yl)cyclopent-3-ene-1,1-dicarboxylat (2-29)

$(Ph_3P)AuCl$ (1.3 mg, 2.62 μ mol, 2 mol%) und $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (1.6 mg, 2.62 μ mol, 2 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus Enin 2-17 (31.2 mg, 131 μ mol, 1 Äq.) in 0.66 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 10 min wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et_2O 90:10). Man erhielt Produkt 2-29 (28.4 mg, 119 μ mol, 91%) als gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.72 (d, J = 0.9 Hz, 1H), 5.37 (s, 1H), 3.72 (s, 6H), 3.18 (d, J = 1.7 Hz, 2H), 3.03 (s, 2H), 1.81 (s, 3H), 1.77 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.7, 138.9, 135.7, 124.5, 120.8, 59.5, 52.9, 43.4, 40.4, 27.3, 19.9.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[144]

Dimethyl-3-(2-methoxypropan-2-yl)-4-methylenecyclopentane-1,1-dicarboxylat (2-30)

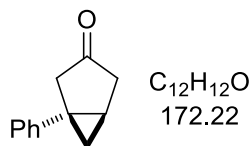


(JohnPhos)AuCl (1.3 mg, 2.51 μmol , 2 mol%) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (1.5 mg, 2.51 μmol , 2 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus Enin 2-17 (29.9 mg, 125 μmol , 1 Äq.) in 0.63 mL MeOH gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 48 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 95:5). Man konnte Produkt 2-30 (30.4 mg, 112 μmol , 90%) als gelbliches Öl isolieren.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.03 (s, 1H), 4.98 – 4.93 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 3.17 (s, 3H), 2.93 – 2.79 (m, 3H), 2.54 (ddd, J = 13.4, 8.5, 1.7 Hz, 1H), 2.00 (dd, J = 13.5, 9.4 Hz, 1H), 1.17 (s, 3H), 1.11 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 172.2, 172.1, 148.3, 110.6, 76.9, 58.7, 52.8, 52.8, 49.3, 49.1, 43.5, 36.1, 22.8, 22.3.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[145]

1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-3-on (2-31)

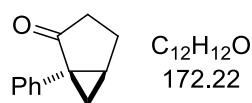


(JohnPhos)AuCl (1.8 mg, 3.48 μmol , 2 mol%) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (2.1 mg, 3.48 μmol , 2 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus Enin 2-20 (30.0 mg, 174 μmol , 1 Äq.) in 0.87 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 6 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 98:2 \rightarrow 96:4). Bicyclus 2-31 (23.9 mg, 139 μmol , 80%) wurde als gelbes Öl erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 3H), 3.00 (ddd, J = 18.7, 3.3, 2.1 Hz, 1H), 2.95 – 2.85 (m, 1H), 2.70 (d, J = 18.6 Hz, 1H), 2.44 (dd, J = 18.8, 0.6 Hz, 1H), 2.05 (ddd, J = 8.2, 5.6, 4.7 Hz, 1H), 1.41 – 1.34 (m, 1H), 0.70 (dd, J = 5.7, 4.6 Hz, 1H).
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 216.6, 143.2, 128.7, 126.3, 126.0, 45.8, 42.4, 27.9, 23.3, 22.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[23]

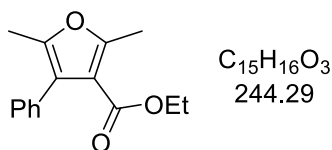
1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan-2-on (2-32)



Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (1.6 mg, 2.72 μ mol, 2 mol%) sowie Enin 2-**21** (29.1 mg, 136 μ mol, 1 Äq.) gelöst in 0.7 mL CH₂Cl₂ wurden zu einer Lösung aus (JohnPhos)AuCl (1.4 mg, 2.72 μ mol, 2 mol%) in 2 mL CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 7 h wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 1.4 mL MeOH aufgenommen. Man fügte K₂CO₃ (1.9 mg, 13.6 μ mol, 10 mol%) zu der resultierenden Lösung und ließ diese für 1 h bei Raumtemperatur rühren, bevor das Gemisch mit Wasser verdünnt und mit Et₂O (3 \times 10 mL) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 80:20) lieferte Bicyclus 2-**32** (21.5 mg, 125 μ mol, 92%) als gelbes Öl.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.35 – 7.29 (m, 4H), 7.28 – 7.23 (m, 1H), 2.44 – 2.39 (m, 1H), 2.36 – 2.23 (m, 3H), 2.14 – 2.08 (m, 1H), 1.60 – 1.57 (m, 1H), 1.42 (t, J = 4.7 Hz, 1H).
¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 213.2, 136.5, 129.3, 128.5, 127.2, 41.4, 32.8, 29.6, 21.9, 21.0.

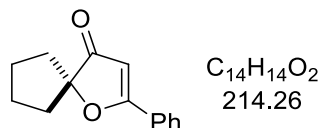
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[23]

Ethyl-2,5-dimethyl-4-phenylfuran-3-carboxylat (2-33)

Unter Stickstoffatmosphäre gab man nacheinander $(Ph_3P)AuCl$ (1.2 mg, 2.52 μ mol, 2 mol%) und $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (1.5 mg, 2.52 μ mol, 2 mol%) zu einer Lösung aus Propargylvinylether 2-24 (30.8 mg, 126 μ mol, 1 Äq.) in 0.63 mL CH_2Cl_2 . Nach Rühren bei Raumtemperatur für 24 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 98:2). Furan 2-33 (23.6 mg, 96.6 μ mol, 77%) wurde als gelbliches Öl isoliert.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.38 – 7.33 (m, 2H), 7.32 – 7.23 (m, 3H), 4.12 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.58 (s, 3H), 2.20 (s, 3H), 1.09 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.5, 157.5, 147.2, 133.5, 130.2, 127.7, 126.9, 121.5, 113.7, 59.9, 14.2, 14.1, 11.9.

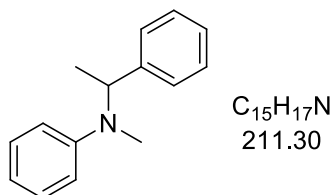
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[27]

2-Phenyl-1-oxaspiro[4.4]non-2-en-4-on (2-34)

$(Ph_3P)AuCl$ (2.6 mg, 5.27 μ mol, 5 mol%) und $Na[Me_3NB_{12}Cl_{11}]$ (3.2 mg, 5.27 μ mol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus Hydroxyketon 2-26 (22.6 mg, 105 μ mol, 1 Äq.) in 2.1 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1.5 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10). Produkt 2-34 (13.9 mg, 64.9 μ mol, 62%) wurde als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.86 – 7.79 (m, 2H), 7.58 – 7.52 (m, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 6.01 (s, 1H), 2.17 – 2.03 (m, 2H), 2.03 – 1.89 (m, 6H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 206.3, 183.9, 132.6, 129.5, 129.0, 127.3, 100.1, 99.1, 37.4, 25.9.

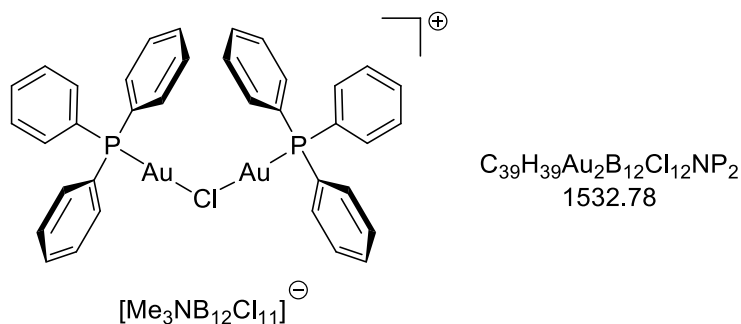
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[28]

***N*-Methyl-*N*-(1-phenylethyl)anilin (2-46)**

(JohnPhos)AuCl (2.5 mg, 4.69 μ mol, 2 mol%), Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.8 mg, 4.69 μ mol, 2 mol%) und Diethyl-1,4-dihydro-2,6-dimethyl-3,5-pyridindicarboxylat (89.0 mg, 0.351 mmol, 1.5 Äq.) wurden nacheinander zu einer Lösung aus *N*-Methylanilin (25.1 mg, 0.234 mmol, 1 Äq.) und Phenylacetylen (28.7 mg, 0.281 mmol, 1.2 Äq.) in 1 mL THF gegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde auf 60 °C erwärmt und für 48 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor man es auf Kieselgel aufzog und säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 95:5) Amin 2-46 (35.4 mg, 0.168 mmol, 72%) als rötlich-braunes Öl lieferte.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30 – 7.23 (m, 4H), 7.22 – 7.16 (m, 3H), 6.79 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.67 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 5.08 (q, J = 6.9 Hz, 1H), 2.62 (s, 3H), 1.49 (d, J = 6.9 Hz, 3H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 150.4, 143.0, 129.3, 128.5, 127.0, 126.9, 116.8, 113.2, 56.7, 32.0, 16.4.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[146]

Digold(I)-Komplex 2-49

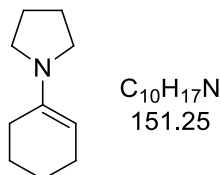
Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (42.8 mg, 71.2 μ mol, 1 Äq.) wurde einer Lösung aus (Ph₃P)AuCl (25.2 mg, 71.2 μ mol, 1 Äq.) in 2.4 mL trockenem CH₂Cl₂ zugefügt. Nachdem man das Gemisch für 3 h bei Raumtemperatur rühren ließ, wurde es durch einen Pfropf aus Celite® filtriert. Das dabei erhaltene Filtrat wurde in ein Reagenzglas überführt und in Gegenwart von Pentan für 4 d in einer geschlossenen Flasche belassen, woraufhin farblose Kristalle isoliert werden konnten.

¹H-NMR (600 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.60 – 7.55 (m, 1H), 7.48 – 7.42 (m, 3H), 3.39 (s, 1H).
¹³C-NMR (151 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 134.5 (d, *J* = 13.6 Hz, 1C), 133.6 (d, *J* = 2.6 Hz, 1C), 130.2 (d, *J* = 12.3 Hz, 1C), 127.7 (d, *J* = 65.0 Hz, 1C), 57.8 (s, 1C). **³¹P-NMR** (243 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 31.4. **HRMS** (ESI): *m/z* 953.0837 [953.0837 berechnet für C₃₆H₃₀Au₂ClP₂⁺ (M-[Me₃NB₁₂Cl₁₁)⁻].

2.2. Entwicklung neuer Kaskadenreaktionen von Alleninen

2.2.1. Substratsynthesen

1-Cyclohex-1-enylpyrrolidin (3-33)

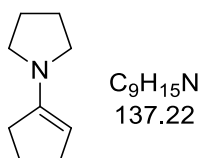


30.0 mL Cyclohexanon (28.4 g, 289 mmol, 1 Äq.), 28.5 mL Pyrrolidin (24.7 g, 347 mmol, 1.2 Äq.) und 55.0 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.289 mmol, 0.1 mol%) wurden in 60 mL Toluol gelöst und für 19 h bei 150 °C am Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde es mit Wasser (1 × 30 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (1 × 30 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck weitestgehend entfernt und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert, woraufhin 31.4 g an Enamin 3-33 (208 mmol, 72%) als leicht gelbliches Öl erhalten wurden.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.35 – 4.25 (m, 1H), 3.07 – 2.95 (m, 4H), 2.22 – 2.15 (m, 2H), 2.13 – 2.06 (m, 2H), 1.90 – 1.78 (m, 4H), 1.75 – 1.65 (m, 2H), 1.59 – 1.51 (m, 2H).
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 143.4, 93.5, 47.4, 27.5, 24.5, 24.5, 23.3, 23.0. **Sdp:** 110 °C / 16 mbar (Lit.:^[147a] 107–114 °C / 16 mbar).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[147b]

1-Cyclopent-1-enylpyrrolidin (3-34)



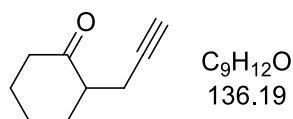
30.0 mL Cyclopentanon (28.5 g, 339 mmol, 1 Äq.), 33.7 mL Pyrrolidin (28.9 g, 407 mmol, 1.2 Äq.) und 64.5 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.339 mmol, 0.1 mol%) wurden in 70 mL Toluol gelöst und für 18 h bei 150 °C am Wasserabscheider unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde es mit Wasser (1 × 30 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (1 × 30 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck weitestgehend entfernt und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert destilliert, woraufhin 29.9 g an Enamin 3-34 (218 mmol, 64%) als leicht gelbliches Öl erhalten wurden.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.03 (brs, 1H), 3.15 – 2.86 (m, 4H), 2.52 – 2.12 (m, 4H), 1.95 – 1.78 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.6, 92.3, 49.0, 33.0, 30.8, 25.2, 23.4. **Sdp**: 94–96 °C / 16 mbar (Lit.:^[147c] 88–89 °C / 16 mbar).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[147b]

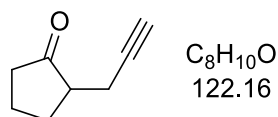
2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 31.4 g Enamin 3-33 (208 mmol, 1 Äq.) in 250 mL trockenem MeCN gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde tropfenweise mit 26.8 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 37.0 g, 249 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Nach 17 h wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 220 mL Wasser versetzt und das erhaltene Gemisch für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend extrahierte man mit Et_2O (3 × 200 mL), woraufhin die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet wurden. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum über eine Vigreuxkolonne erhielt man 12.9 g 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) (94.7 mmol, 46%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.61 (ddd, $J = 17.1, 4.7, 2.7$ Hz, 1H), 2.54 – 2.45 (m, 1H), 2.45 – 2.37 (m, 2H), 2.36 – 2.26 (m, 1H), 2.18 (ddd, $J = 17.1, 8.5, 2.7$ Hz, 1H), 2.13 – 2.05 (m, 1H), 1.95 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.94 – 1.89 (m, 1H), 1.74 – 1.60 (m, 2H), 1.41 (qd, $J = 12.7, 3.7$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 210.9, 82.7, 69.5, 49.6, 42.1, 33.4, 27.9, 25.2, 18.9. **Sdp**: 94–96 °C / 16 mbar (Lit.:^[148a] 93–95 °C / 16 mbar).

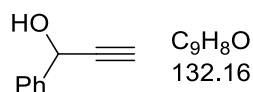
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[148b]

2-Prop-2-inylcyclopentanon (3-36)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 29.9 g Enamin (3-34) (218 mmol, 1 Äq.) in 250 mL trockenem MeCN gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde tropfenweise mit 28.1 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 38.8 g, 261 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und anschließend unter Rückfluss erhitzt. Nach 17 h wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand mit 220 mL Wasser versetzt und das erhaltene Gemisch für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Anschließend extrahierte man mit Et₂O (3 × 200 mL), woraufhin die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet wurden. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum über eine Vigreuxkolonne konnten 5.01 g 2-Prop-2-inylcyclopentanon (3-36) (41.0 mmol, 19%) als farbloses Öl isoliert werden.

DC: $R_f = 0.42$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.57 – 2.47 (m, 1H), 2.38 – 2.19 (m, 4H), 2.17 – 1.99 (m, 2H), 1.96 – 1.89 (m, 1H), 1.86 – 1.69 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 218.7, 81.8, 69.5, 47.7, 38.1, 28.7, 20.5, 18.6. **Sdp:** 84–86 °C / 16 mbar (Lit.:^[148a] 76–77 °C / 16 mbar).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[148b]

1-Phenylprop-2-in-1-ol (3-38g)

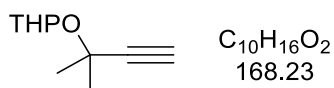
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 1.54 ml Ethinyltrimethylsilan (1.07 g, 10.9 mmol, 1.1 Äq.) in 20 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 4.16 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 10.4 mmol, 1.05 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde 1.00 mL Benzaldehyd (1.05 g, 9.89 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben und Rühren für 2 h bei -78 °C und anschließend für 30 min bei Raumtemperatur fortgesetzt. Man brach die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung ab und extrahierte die wässrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung

gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und unter vermindertem Druck eingengt. Der Rückstand wurde in 20 mL MeOH aufgenommen, mit K_2CO_3 (4.10 g, 29.7 mmol, 3 Äq.) versetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man das Reaktionsgemisch über Celite und wusch den Filterkuchen mit CH_2Cl_2 . Das Filtrat wurde mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung gewaschen und die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 gegenextrahiert (1 ×), bevor die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt wurden. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 90:10 → 85:15) lieferte 1-Phenylprop-2-in-1-ol (3-**38g**) (1.17 g, 8.85 mmol, 89% über zwei Stufen) als gelbliche Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.12$ (P/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.37 – 7.32 (m, 1H), 5.46 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 2.67 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 2.51 (d, $J = 12.8$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.2, 128.8, 128.6, 126.7, 83.7, 74.9, 64.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[149]

2-(2-Methylbut-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39a)



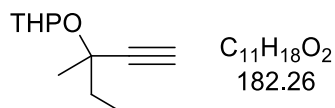
In einem ausgeheizten Rundkolben wurde eine Lösung aus 2.30 mL 2-Methylbut-3-in-2-ol (2.00 g, 23.8 mmol, 1 Äq.) in 19 mL trockenen CH_2Cl_2 unter Stickstoff-Atmosphäre auf -20 °C gekühlt, bevor man 3.05 mL Dihydropyran (2.80 g, 33.3 mmol, 1.4 Äq.) und ein paar wenige Kristalle *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat hinzufügte und bei -20 °C für 1.5 h rührte. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck lieferte eine fraktionierte Destillation des Rückstandes im Vakuum 2.82 g des THP-Ethers 3-**39a** (16.8 mmol, 70%) als farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.06 (dd, $J = 5.3, 3.3$ Hz, 1H), 3.98 – 3.91 (m, 1H), 3.53 – 3.46 (m, 1H), 2.42 (s, 1H), 1.90 – 1.77 (m, 1H), 1.75 – 1.65 (m, 1H), 1.54 (s, 3H), 1.54 – 1.51 (m, 4H), 1.50 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 96.3, 86.5, 72.0, 71.0, 63.4, 32.1, 30.7, 29.9, 25.5, 20.6. **Sdp:** 84–86 °C / 16 mbar (Lit.:^[150] 45–48 °C / 1.5 Torr).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[150]

Allgemeine Arbeitsvorschrift A zur Darstellung der THP-Ether 3-39:

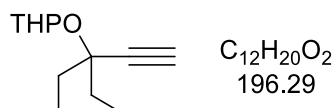
2-(3-Methylpent-1-in-3-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39b)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.40 mL 3-Methylpent-1-in-3-ol (2.94 g, 30.0 mmol, 1 Äq.) in 60 mL abs. CH_2Cl_2 gelöst, auf 0 °C gekühlt und mit 28.5 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.150 mmol, 0.5 mol%) sowie 3.02 mL Dihydropyran (2.78 g, 33.0 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei 0 °C für 3 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger $NaHCO_3$ -Lösung abgebrochen. Man extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 . Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Reinigung (PE/ Et_2O 90:10) lieferten THP-Ether 3-39b (2.56 g, 14.0 mmol, 47%, d.r. = 2.4:1) als farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.65$ (PE/ $EtOAc$ 80:20) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 5.08 (dd, $J = 5.0, 3.4$ Hz, 1H), 5.05 – 5.02 (m, $J = 8.4$ Hz, 1H), 3.99 – 3.90 (m, 2H), 3.53 – 3.46 (m, 2H), 2.43 (s, 1H), 2.43 (s, 1H), 1.90 – 1.79 (m, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 6H), 1.58 – 1.50 (m, 8H), 1.50 (s, 3H), 1.42 (s, 3H), 1.00 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 96.2, 85.3, 74.7, 73.3, 63.3, 36.1, 31.9, 27.9, 25.6, 20.5, 8.8. **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 95.8, 85.8, 74.7, 72.8, 63.5, 35.0, 32.3, 27.1, 25.5, 20.5, 9.1.

2-(3-Ethylpent-1-in-3-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39c)



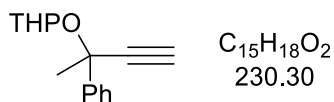
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** wurde THP-Ether 3-39c nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 95:5) als farblose Flüssigkeit erhalten (32%).

DC: $R_f = 0.63$ (PE/ $EtOAc$ 80:20) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.07 (dd, $J = 5.0, 3.5$ Hz, 1H), 3.98 – 3.90 (m, 1H), 3.54 – 3.45 (m, 1H), 2.45 (s, 1H), 1.89 – 1.63 (m, 6H),

1.59 – 1.47 (m, 4H), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 96.0, 84.6, 78.4, 74.2, 63.4, 32.7, 32.0, 32.0, 25.6, 20.5, 8.7, 8.4.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[151]

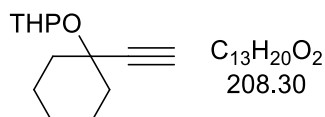
2-(2-Phenylbut-3-yn-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39d)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** wurde THP-Ether 3-**39d** nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10) als gelbliche Flüssigkeit erhalten (81%, d.r. = 2.5:1).

DC: $R_f = 0.37$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.72 – 7.64 (m, 4H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.31 – 7.26 (m, 2H), 5.03 (dd, $J = 4.8, 3.2$ Hz, 1H), 4.99 (dd, $J = 4.7, 3.1$ Hz, 1H), 4.09 – 4.02 (m, 1H), 3.74 (dt, $J = 11.5, 5.9$ Hz, 1H), 3.59 – 3.52 (m, 1H), 3.25 (dt, $J = 10.9, 2.8$ Hz, 1H), 2.72 (s, 1H), 2.71 (s, 1H), 1.92 – 1.84 (m, 2H), 1.83 (s, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.79 – 1.73 (m, 1H), 1.70 – 1.63 (m, 1H), 1.63 – 1.44 (m, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 144.0, 128.3, 127.8, 125.9, 96.1, 84.9, 75.5, 75.1, 63.1, 32.9, 31.8, 25.6, 20.1. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 143.5, 128.0, 127.8, 126.3, 96.1, 84.9, 75.4, 75.2, 63.0, 32.4, 31.9, 25.4, 20.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3288, 2940, 2868, 1738, 1491, 1467, 1446, 1369, 1352, 1323, 1277, 1229, 1202, 1181, 1154, 1112, 1073, 1032, 1019, 975, 941, 904, 869, 819, 764, 727, 697, 664, 642, 598, 583, 554, 509, 442. **LRMS** (EI): m/z (%) 230 (2) [M^+], 215 (2), 169 (3), 144 (7), 129 (100), 127 (16), 115 (8), 102 (8), 85 (19), 51 (7). **HRMS** (ESI): m/z 253.1199 [253.1199 berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NaO}_2^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

2-(1-Ethynylcyclohexyloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39e)

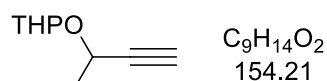


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** wurde THP-Ether 3-**39e** nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) als farblose Flüssigkeit erhalten (71%).

DC: $R_f = 0.60$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.11 (dd, $J = 5.2, 3.3$ Hz, 1H), 3.98 – 3.90 (m, 1H), 3.51 – 3.45 (m, 1H), 2.46 (s, 1H), 2.05 – 1.96 (m, 1H), 1.89 – 1.78 (m, 2H), 1.74 – 1.45 (m, 12H), 1.30 – 1.18 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 95.8, 85.5, 74.8, 73.9, 63.5, 38.8, 38.5, 32.2, 25.6, 25.4, 23.1, 23.1, 20.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[151]

2-(But-3-in-2-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39f)

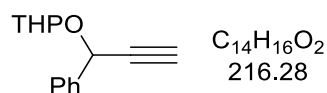


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** wurde THP-Ether 3-39f nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10) als farblose Flüssigkeit erhalten (84%, d.r. = 4.3:1).

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 4.94 – 4.89 (m, 1H), 4.77 – 4.74 (m, 1H), 4.53 (qd, $J = 6.7, 1.9$ Hz, 1H), 4.44 (qd, $J = 6.6, 2.0$ Hz, 1H), 4.00 – 3.94 (m, 1H), 3.83 – 3.77 (m, 1H), 3.54 – 3.48 (m, 2H), 2.41 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 2.35 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 1.87 – 1.77 (m, 2H), 1.76 – 1.66 (m, 2H), 1.62 – 1.47 (m, 8H), 1.45 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.42 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 96.1, 83.8, 72.6, 62.6, 60.7, 30.6, 25.6, 22.1, 19.6. $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 97.3, 84.8, 72.0, 62.4, 62.3, 30.7, 25.5, 21.9, 19.2.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[150,152]

2-(1-Phenylprop-2-in-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39g)



Nach angepasster **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** (die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt) erhielt man THP-Ether 3-39g nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5) als farblose Flüssigkeit (71%, d.r. = 2.5:1).

DC: $R_f = 0.41$ (PE/EtOAc 90:10) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.61 – 7.55 (m, 2H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.42 – 7.30 (m, 6H), 5.53 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 5.44 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H), 5.20 (t, $J = 3.1$ Hz, 1H), 4.58 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H), 4.02 (ddd, $J = 11.4, 8.9, 3.9$ Hz, 1H), 3.89 – 3.81 (m, 1H), 3.64 – 3.52 (m, 2H), 2.60 (d, $J = 2.3$ Hz,

1H), 2.59 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 1.97 – 1.49 (m, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 138.6, 128.6, 128.4, 127.5, 95.8, 81.7, 75.3, 66.7, 62.3, 30.4, 25.6, 19.2. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 138.6, 128.8, 128.7, 127.7, 96.0, 83.1, 74.3, 67.3, 62.2, 30.3, 25.5, 19.0.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[152]

2-(Prop-2-in-1-yloxy)tetrahydro-2H-pyran (3-39h)

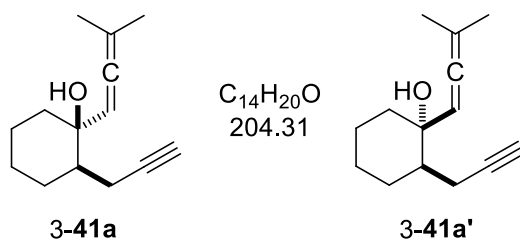


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift A** wurde THP-Ether 3-39h als gelbe Flüssigkeit erhalten (quant.) und nach wässriger Aufarbeitung ohne weitere Reinigung umgesetzt.

DC: $R_f = 0.57$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.81 (t, $J = 3.4$ Hz, 1H), 4.26 (qd, $J = 15.7, 2.4$ Hz, 2H), 3.88 – 3.78 (m, 1H), 3.57 – 3.49 (m, 1H), 2.40 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 1.91 – 1.46 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 97.0, 79.9, 74.1, 62.1, 54.1, 30.4, 25.5, 19.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[150]

Allgemeine Arbeitsvorschrift B zur Darstellung von 5-Hydroxy-1,6-alleninen 3-41: *trans*-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41a) und *cis*-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41a')



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus THP-Ether 3-39a (4.55 g, 27.0 mmol, 1.2 Äq.) in 130 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 11.0 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.44 M in Hexan, 27.0 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung aus 3.06 g 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) (22.5 mmol, 1 Äq.) in 45 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und Rühren bei -78 °C fortgesetzt, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz

anzeigte (7 h). Man brach die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung ab und extrahierte die angetrennte wässrige Phase mit Et_2O ($3 \times 60 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20) lieferte Diin 3-**40a** (6.23 g, 20.5 mmol, 91%) als Mischung mehrerer Diastereomere.

DC (*trans*-Isomer): $R_f = 0.37$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4] [CAM]. **DC** (*cis*-Isomer): $R_f = 0.30$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4] [CAM]. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3417, 3308, 2982, 2935, 2856, 2117, 1740, 1445, 1379, 1361, 1324, 1243, 1207, 1189, 1158, 1124, 1108, 1073, 1022, 982, 945, 923, 907, 867, 809, 738, 626, 541, 517, 429. **LRMS** (EI): m/z (%) 220 (1) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{O} + \text{H}$], 203 (1), 187 (2), 159 (4), 145 (3), 135 (18), 121 (6), 107 (47), 94 (13), 85 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$], 79 (35), 67 (92), 55 (34). **HRMS** (ESI): m/z 327.1926 [327.1931 berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Na}^+$ ($\text{M} + \text{Na}^+$)].

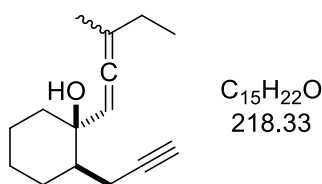
LiAlH_4 (847 mg, 22.3 mmol, 1.1 Äq.) wurde in einen ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 40 mL trockenem Et_2O suspendiert, bevor die vorsichtige Zugabe einer Lösung aus Diin 3-**40a** (6.19 g, 20.3 mmol, 1 Äq.) in 7 mL trockenem Et_2O erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde solange unter Rückfluss erwärmt, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte (6 h). Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und brach die Reaktion durch Zugabe von 20%iger, wässriger Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung sowie 4.5 mL Glycerin (0.2 mL/mmol LiAlH_4) ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert ($3 \times 60 \text{ mL}$) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10) konnten 802 mg an *trans*-Allenin 4-**41a** (3.93 mmol, 19%) sowie 1.44 g an *cis*-Allenin 4-**41a'** (7.05 mmol, 35%) als farblose Öle isoliert werden. Darüber hinaus wurden 638 mg an nicht getrenntem Isomerengemisch (3.12 mmol, 15%) erhalten.

4-**41a** – **DC**: $R_f = 0.53$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.03 (hept, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1H), 2.46 (dt, $J = 17.0, 3.0 \text{ Hz}$, 1H), 2.12 (ddd, $J = 16.9, 9.4, 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 1.95 (t, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1H), 1.92 – 1.87 (m, 1H), 1.77 – 1.72 (m, 7H), 1.70 – 1.58 (m, 3H), 1.56 – 1.37 (m, 4H), 1.30 – 1.20 (m, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 197.9, 101.3, 99.0, 84.6, 72.1, 69.2, 44.5, 40.0, 27.1, 25.7, 21.9, 20.9, 20.9, 19.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3553, 3480, 3306, 2978, 2931, 2855, 2116, 1965, 1446, 1398, 1363, 1301, 1277, 1190, 1120, 1074, 1048, 1022, 987, 958, 869, 809, 791, 768, 623, 576, 545, 500. **LRMS** (EI): m/z (%) 204 (13) [M^+], 186

(13), 171 (14), 161 (31), 147 (12), 137 (100) [$M^+ - C_5H_7$], 128 (18), 119 (29), 105 (28), 91 (64), 79 (42), 67 (73), 55 (34). **HRMS** (ESI): m/z 227.1406 [227.1406 berechnet für $C_{14}H_{20}NaO^+$ ($M+Na^+$)].

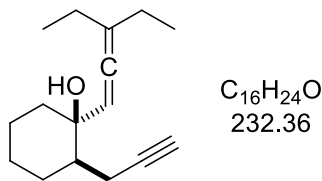
4-**41a'** – **DC**: $R_f = 0.43$ (PE/EtOAc 80:20) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.27 – 5.23 (m, 1H), 2.58 – 2.51 (m, 1H), 2.00 – 1.92 (m, 3H), 1.82 – 1.65 (m, 10H), 1.58 – 1.22 (m, 4H), 1.17 – 1.09 (m, 1H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 199.5, 100.2, 92.4, 84.5, 73.2, 69.1, 47.0, 40.8, 28.9, 25.5, 23.8, 20.8, 20.7, 19.7.

***trans*-3-Methylpenta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41b)**



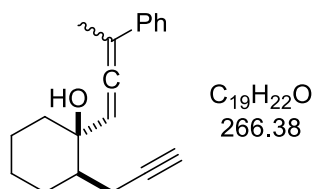
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39b nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20) zunächst Diin 3-40b erhalten (99%), in welchem Fall *trans*- und *cis*-Isomere bereits größtenteils voneinander getrennt werden konnten. Nach Reduktion der angereicherten *trans*-Fraktion mit $LiAlH_4$ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 97:3 \rightarrow 95:5) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41b als gelbliches Öl isoliert (74%, d.r. = 1:1).

DC: $R_f = 0.57$ (PE/EtOAc 80:20) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.17 – 5.12 (m, 2H), 2.50 (dt, $J = 9.3, 3.0$ Hz, 1H), 2.47 (dt, $J = 9.3, 3.1$ Hz, 1H), 2.17 – 2.08 (m, 2H), 2.04 – 1.96 (m, 4H), 1.96 – 1.93 (m, 2H), 1.93 – 1.87 (m, 2H), 1.78 – 1.75 (m, 2H), 1.74 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H), 1.74 (d, $J = 2.8$ Hz, 3H), 1.67 – 1.59 (m, 6H), 1.56 – 1.40 (m, 8H), 1.26 (qt, $J = 12.6, 3.8$ Hz, 2H), 1.02 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H), 1.00 (t, $J = 6.4$ Hz, 3H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomere): δ [ppm] = 196.9, 196.8, 108.0, 107.8, 101.1, 101.1, 84.7, 84.6, 72.1, 71.9, 69.2, 69.2, 44.7, 44.5, 40.3, 40.2, 27.4, 27.1, 27.1, 25.8, 25.7, 21.9, 21.9, 20.1, 19.9, 19.5, 19.5, 12.6, 12.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3554, 3479, 3308, 2966, 2932, 2854, 2116, 1447, 1403, 1369, 1344, 1301, 1277, 1191, 1134, 1115, 1074, 1049, 988, 960, 880, 869, 809, 768, 627, 569, 545. **LRMS** (EI): m/z (%) 201 (6) [$M^+ - OH$], 189 (12), 179 (6), 165 (12), 145 (11), 137 (75) [$M^+ - C_6H_9$], 128 (45), 115 (42), 105 (34), 91 (70), 79 (63), 67 (100), 55 (57). **HRMS** (ESI): m/z 241.1565 [241.1563 berechnet für $C_{15}H_{22}NaO^+$ ($M+Na^+$)].

***trans*-3-Ethylpenta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41c)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39c nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-40c erhalten (74%), in welchem Fall *trans*- und *cis*-Isomere bereits größtenteils voneinander getrennt werden konnten. Nach Reduktion der angereicherten *trans*-Fraktion mit LiAlH₄ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41c als gelbliches Öl isoliert (70%).

DC: R_f = 0.47 (PE/EtOAc 90:10) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.27 (p, *J* = 3.2 Hz, 1H), 2.51 (dt, *J* = 17.0, 3.0 Hz, 1H), 2.13 (ddd, *J* = 16.9, 9.7, 2.7 Hz, 1H), 2.06 – 1.97 (m, 4H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.94 – 1.89 (m, 1H), 1.78 – 1.72 (m, 1H), 1.66 – 1.58 (m, 3H), 1.57 – 1.41 (m, 4H), 1.29 – 1.23 (m, 1H), 1.01 (dt, *J* = 14.5, 7.4 Hz, 6H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 195.9, 115.1, 103.4, 84.7, 71.8, 69.2, 44.8, 40.5, 27.1, 26.2, 25.9, 25.8, 22.0, 20.1, 12.7, 12.5. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3555, 3308, 2965, 2931, 2877, 2855, 2116, 1448, 1433, 1410, 1376, 1324, 1300, 1276, 1191, 1131, 1115, 1077, 1049, 987, 960, 869, 809, 800, 767, 621, 544. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 232 (6) [M⁺], 214 (10), 203 (8), 185 (20), 175 (10), 161 (13), 137 (100) [M⁺-C₇H₁₁], 119 (7), 105 (18), 95 (33), 91 (44), 81 (59), 67 (40), 55 (28). **HRMS** (ESI): *m/z* 255.1719 [255.1719 berechnet für C₁₆H₂₄NaO⁺ (M+Na⁺)].

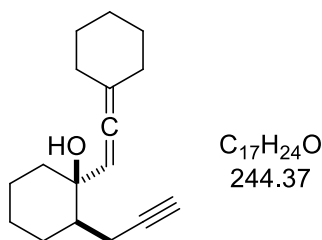
***trans*-(3-Phenylbuta-1,2-dienyl)-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41d)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39d nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-40d erhalten (quant.), in welchem Fall *trans*- und *cis*-Isomere bereits größtenteils voneinander getrennt werden konnten. Nach Reduktion der angereicherten *trans*-Fraktion

mit LiAlH_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41d** als gelbliches Öl isoliert (42%, d.r. = 1.6:1).

DC: $R_f = 0.28$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.44 – 7.40 (m, 4H), 7.36 – 7.31 (m, 4H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 5.58 (q, $J = 2.9$ Hz, 1H), 5.56 (q, $J = 2.9$ Hz, 1H), 2.60 – 2.52 (m, 2H), 2.25 (dtd, $J = 11.3, 8.9, 2.7$ Hz, 2H), 2.16 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H), 2.15 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H), 2.00 (t, $J = 2.7$ Hz, 2H), 1.93 – 1.87 (m, 2H), 1.82 – 1.73 (m, 6H), 1.68 – 1.49 (m, 10H), 1.33 – 1.25 (m, 2H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 200.7, 136.8, 128.6, 127.2, 125.9, 105.5, 103.0, 84.3, 73.4, 69.7, 44.7, 40.3, 27.1, 25.6, 21.8, 20.4, 17.5. **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 200.7, 136.6, 128.6, 127.2, 125.8, 105.8, 103.0, 84.3, 73.0, 69.6, 44.9, 40.3, 27.1, 25.7, 21.8, 20.1, 17.5. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3553, 3300, 3060, 3025, 2930, 2856, 2115, 1947, 1598, 1493, 1444, 1367, 1341, 1265, 1232, 1193, 1130, 1101, 1066, 1048, 1027, 978, 963, 912, 896, 867, 833, 799, 783, 755, 744, 693, 626, 604, 567, 546, 517. **LRMS** (ED): m/z (%) 266 (18) [M^+], 248 (100), 233 (83), 219 (27), 205 (83), 191 (83), 165 (49), 130 (61), 91 (34), 51 (11). **HRMS** (ESI): m/z 289.1563 [289.1563 berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

***trans*-(2-Cyclohexylidenvinyl)-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41e)**

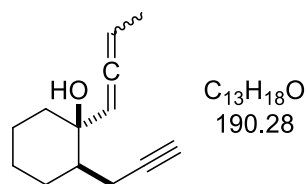


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39e nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-40e erhalten (quant.), in welchem Fall *trans*- und *cis*-Isomere bereits größtenteils voneinander getrennt werden konnten. Nach Reduktion der angereicherten *trans*-Fraktion mit LiAlH_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41e** als farbloses Öl isoliert (73%).

DC: $R_f = 0.38$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO_4]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.06 – 5.03 (m, 1H), 2.46 (dt, $J = 17.0, 3.0$ Hz, 1H), 2.20 – 2.08 (m, 5H), 1.95 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.93 – 1.87 (m, 1H), 1.78 – 1.72 (m, 1H), 1.72 (s, 1H), 1.68 – 1.47 (m, 10H), 1.47 – 1.38 (m, 2H), 1.29 – 1.23 (m, 1H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 194.4, 108.9, 98.8, 84.7, 72.0,

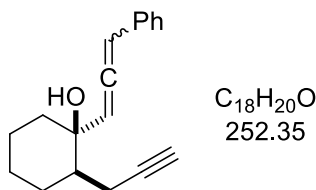
69.2, 44.5, 40.1, 32.0, 31.8, 27.8, 27.2, 26.2, 25.7, 21.9, 19.9. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3553, 3483, 3307, 2926, 2853, 2116, 1963, 1729, 1445, 1365, 1342, 1320, 1302, 1276, 1234, 1194, 1129, 1115, 1083, 1048, 1022, 987, 971, 956, 895, 880, 869, 852, 808, 793, 766, 623, 551. **LRMS** (EI): m/z (%) 244 (4) [M^+], 226 (19), 211 (9), 197 (11), 183 (29), 165 (20), 155 (27), 137 (58), 115 (45), 93 (76), 91 (100), 79 (99), 77 (64), 67 (68), 55 (50). **HRMS** (ESI): m/z 267.1719 [267.1719 berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

trans-Buta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41f)



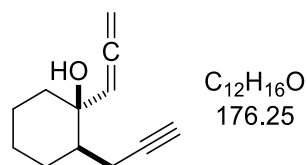
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39f nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20) zunächst Diin 3-40f als Mischung mehrerer Diastereomere erhalten (95%). Nach Reduktion mit LiAlH_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 \rightarrow 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41f als farbloses Öl isoliert (27%, d.r. = 1.3:1).

DC: R_f = 0.52 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 5.36 (qdd, J = 7.0, 6.3, 1.8 Hz, 2H), 5.15 (ddq, J = 7.8, 6.4, 3.2 Hz, 2H), 2.48 (dt, J = 6.1, 3.1 Hz, 1H), 2.46 – 2.42 (m, 1H), 2.20 – 2.08 (m, 2H), 1.96 (dt, J = 5.4, 2.7 Hz, 2H), 1.92 – 1.84 (m, 2H), 1.77 – 1.41 (m, 22H), 1.29 – 1.23 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 201.4, 201.3, 100.3, 100.2, 91.1, 91.0, 84.4, 84.4, 72.1, 72.0, 69.4, 69.3, 44.6, 44.4, 40.0, 39.8, 27.1, 27.0, 25.7, 25.6, 21.8, 21.8, 19.9, 19.9, 14.7, 14.7. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3553, 3476, 3303, 2931, 2856, 2116, 1965, 1446, 1403, 1371, 1304, 1280, 1193, 1158, 1135, 1120, 1104, 1074, 1050, 988, 959, 874, 806, 765, 719, 629, 553. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (6) [M^+], 175 (7), 161 (10), 137 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5$], 133 (29), 119 (18), 105 (23), 91 (53), 79 (34), 67 (39), 55 (24). **HRMS** (APCI): m/z 191.1432 [191.1430 berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

trans-(3-Phenylpropa-1,2-dien-1-yl)-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-41g)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39g nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-40g als Mischung mehrerer Diastereomere erhalten (73%). Nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10 → 80:20) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41g als gelbliches Öl isoliert (17%, d.r. = 1.2:1).

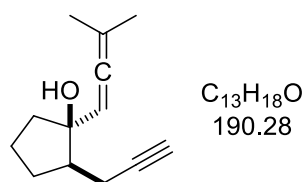
DC: $R_f = 0.63$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [$KMnO_4$]. **¹H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomer): δ [ppm] = 7.34 – 7.29 (m, 8H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 6.40 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 6.39 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 5.71 (d, $J = 6.3$ Hz, 1H), 5.70 (d, $J = 6.4$ Hz, 1H), 2.62 – 2.49 (m, 2H), 2.35 – 2.19 (m, 2H), 2.02 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 2.00 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.95 – 1.73 (m, 8H), 1.70 – 1.47 (m, 10H), 1.37 – 1.23 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomer): δ [ppm] = 202.0, 201.9, 134.1, 134.0, 128.9, 127.5, 127.5, 127.0, 126.9, 104.9, 104.8, 99.2, 99.1, 84.2, 84.2, 73.3, 73.0, 70.0, 69.7, 45.0, 44.5, 40.4, 40.0, 27.1, 27.0, 25.6, 21.8, 21.7, 20.3, 20.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3553, 3462, 3297, 3062, 3030, 2930, 2855, 2359, 2342, 2115, 1948, 1717, 1598, 1494, 1458, 1447, 1432, 1402, 1364, 1279, 1191, 1155, 1133, 1118, 1072, 1049, 1028, 987, 957, 913, 878, 806, 778, 728, 692, 627, 546, 514, 459, 438. **LRMS** (ESI): m/z (%) 235 [$M+H^+-H_2O$]. **HRMS** (ESI): m/z 275.1406 [275.1406 berechnet für $C_{18}H_{20}NaO^+$ ($M+H^+$)].

trans-2-Prop-2-inyl-1-propa-1,2-dienylcyclohexanol (3-41h)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) und THP-Ether 3-39h nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10 → 80:20 → 70:30) zunächst Diin 3-40h als Mischung mehrerer Diastereomere erhalten (quant.). Nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41h als farbloses Öl isoliert (18%).

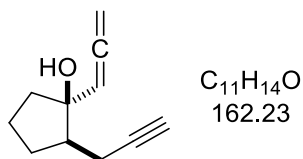
DC: $R_f = 0.42$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.21 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.94 – 4.88 (m, 2H), 2.43 (dt, $J = 17.0, 3.1$ Hz, 1H), 2.14 (ddd, $J = 17.0, 9.2, 2.7$ Hz, 1H), 1.95 (t, $J = 2.8$ Hz, 1H), 1.89 – 1.82 (m, 1H), 1.78 (s, 1H), 1.76 – 1.66 (m, 2H), 1.63 – 1.56 (m, 1H), 1.55 – 1.48 (m, 2H), 1.44 (ddd, $J = 17.4, 13.0, 3.9$ Hz, 2H), 1.24 (qt, $J = 12.6, 3.8$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 205.5, 100.0, 84.3, 79.5, 72.0, 69.6, 44.6, 39.7, 27.0, 25.6, 21.7, 20.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3448, 3302, 2931, 2857, 2116, 1954, 1727, 1448, 1431, 1373, 1328, 1249, 1192, 1152, 1133, 1090, 1054, 1032, 975, 953, 940, 844, 803, 764, 740, 624, 555, 471, 431. **LRMS** (EI): m/z (%) 176 (6) [M^+], 161 (8), 147 (12), 137 (67) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 129 (14), 119 (32), 107 (53), 91 (100), 79 (70), 67 (74), 55 (59). **HRMS** (ESI): m/z 177.1274 [177.1274 berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

***trans*-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclopentanol (3-41i)**



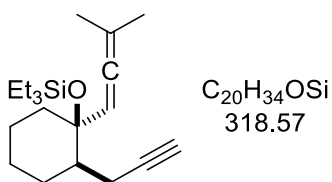
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-inylcyclopentanon (3-36) und THP-Ether 3-39a nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 90:10 \rightarrow 80:20) zunächst Diin 3-40i als Mischung mehrerer Diastereomere erhalten (56%). Nach Reduktion mit LiAlH_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 \rightarrow 93:7 \rightarrow 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41i als gelbliches Öl isoliert (10%).

DC: $R_f = 0.51$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.13 – 5.09 (m, 1H), 2.35 (ddd, $J = 16.8, 4.8, 2.7$ Hz, 1H), 2.18 (ddd, $J = 16.8, 9.3, 2.7$ Hz, 1H), 2.05 – 1.99 (m, 1H), 1.93 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.92 – 1.86 (m, 1H), 1.84 – 1.76 (m, 3H), 1.74 (t, $J = 2.9$ Hz, 6H), 1.69 (brs, 1H), 1.65 – 1.59 (m, 2H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 198.5, 100.8, 97.0, 84.6, 79.9, 68.6, 48.3, 41.2, 29.9, 21.3, 21.1, 20.9, 17.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3550, 3457, 3306, 2961, 2936, 2908, 2872, 2117, 1967, 1446, 1402, 1363, 1341, 1317, 1280, 1191, 1159, 1091, 1043, 1010, 993, 972, 937, 914, 862, 839, 801, 769, 623, 575, 535, 511. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (2) [M^+], 189 (3), 175 (5), 157 (6), 147 (19), 133 (12), 123 (41) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$], 115 (22), 105 (27), 91 (49), 79 (55), 67 (100), 55 (56), 53 (57). **HRMS** (ESI): m/z 213.1249 [213.1250 berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NaO}^+$ ($\text{M} + \text{Na}^+$)].

trans-2-Prop-2-ynyl-1-propa-1,2-dienylcyclopentanol (3-41j)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Prop-2-ynylcyclopentanon (3-36) und THP-Ether 3-39h nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-40j als Mischung mehrerer Diastereomere erhalten (72%). Nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41j als gelbliches Öl isoliert (11%).

DC: $R_f = 0.42$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [$KMnO_4$]. **¹H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.33 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 4.93 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H), 2.39 (ddd, $J = 16.8, 5.0, 2.7$ Hz, 1H), 2.22 (ddd, $J = 16.8, 8.5, 2.7$ Hz, 1H), 2.07 – 1.99 (m, 1H), 1.98 – 1.91 (m, 1H), 1.95 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.88 – 1.78 (m, 3H), 1.71 (s, 1H), 1.67 – 1.59 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 205.9, 98.0, 84.2, 79.4, 79.3, 68.9, 48.3, 41.1, 29.8, 21.3, 17.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3544, 3460, 3301, 2962, 2873, 2116, 1955, 1469, 1448, 1431, 1366, 1307, 1281, 1160, 1089, 1042, 1012, 937, 914, 851, 631. **LRMS** (EI): m/z (%) 161 (7), 147 (8), 143 (8), 133 (28), 129 (31), 123 (26) [$M^+ - C_3H_3$], 119 (32), 105 (46), 91 (99), 79 (83), 77 (100), 67 (84), 55 (82). **HRMS** (APCI): m/z 163.1112 [163.1117 berechnet für $C_{11}H_{15}O^+$ ($M+H^+$)].

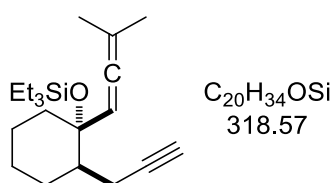
trans-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-ynylcyclohexanoltriethylsilylether (3-42)

Eine Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41a (380 mg, 1.86 mmol, 1 Äq.) in 1.9 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 506 mg Imidazol (7.44 mmol, 4 Äq.), 22.7 mg DMAP (0.186 mmol, 10 mol%) und schließlich 561 mg Chlortriethylsilan (3.72 mmol, 2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 20 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter

vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (CH/EtOAc 100:0 → 99:1) lieferte Silylether 3-**42** (429 mg, 1.35 mmol, 72%) als farblose Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.40$ (CH) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.19 (hept, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.59 (dt, $J = 16.9, 3.0$ Hz, 1H), 2.06 (ddd, $J = 16.9, 10.6, 2.7$ Hz, 1H), 1.91 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.89 – 1.81 (m, 1H), 1.74 – 1.61 (m, 8H), 1.59 – 1.34 (m, 5H), 1.29 – 1.16 (m, 1H), 0.95 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.65 – 0.56 (m, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.6, 97.8, 97.6, 85.4, 75.5, 68.4, 47.0, 38.4, 27.2, 25.3, 22.0, 20.5, 20.3, 19.8, 7.3, 6.9.

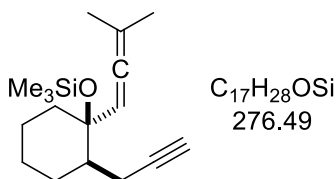
***cis*-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-ynylcyclohexanoltriethylsilylether (3-**42'**)**



Eine Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41a'** (446 mg, 2.18 mmol, 1 Äq.) in 2.2 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 594 mg Imidazol (8.72 mmol, 4 Äq.), 26.6 mg DMAP (0.218 mmol, 10 mol%) und schließlich 658 mg Chlortriethylsilan (4.37 mmol, 2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et_2O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (CH/EtOAc 100:0 → 99:1) lieferte Silylether 3-**42'** (613 mg, 1.92 mmol, 88%) als farblose Flüssigkeit.

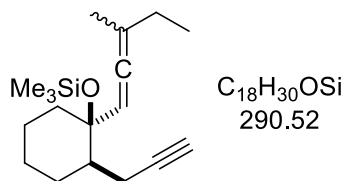
DC: $R_f = 0.46$ (CH/EtOAc 99:1) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.99 (hept, $J = 2.9$ Hz, 1H), 2.68 (dt, $J = 16.5, 2.9$ Hz, 1H), 2.02 – 1.92 (m, 2H), 1.91 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.90 – 1.84 (m, 1H), 1.69 (d, $J = 3.0$ Hz, 6H), 1.68 – 1.56 (m, 3H), 1.50 – 1.13 (m, 4H), 0.95 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.63 – 0.54 (m, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 201.6, 96.8, 92.6, 85.2, 76.4, 68.4, 48.9, 39.1, 27.8, 25.1, 23.9, 20.7, 20.0, 19.0, 7.3, 7.0.

Allgemeine Arbeitsvorschrift C zur Darstellung von 5-Trimethylsilyloxy-1,6-alleninen 3-43:
trans-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43a)



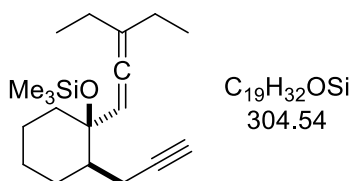
Nacheinander wurden 286 mg Imidazol (4.20 mmol, 3 Äq.) und 0.27 mL Chlortrimethylsilan (228 mg, 2.10 mmol, 1.5 Äq.) zu einer Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41a (285 mg, 1.40 mmol, 1 Äq.) in 1.4 mL trockenem DMF gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) konnten 328 mg an Silylether 3-43a (1.19 mmol, 85%) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 99:1) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.20 – 5.12 (m, 1H), 2.55 (dt, $J = 16.9, 3.1$ Hz, 1H), 2.04 (ddd, $J = 16.9, 10.6, 2.7$ Hz, 1H), 1.90 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.87 – 1.81 (m, 1H), 1.75 – 1.71 (m, 1H), 1.71 (d, $J = 3.0$ Hz, 6H), 1.67 – 1.61 (m, 1H), 1.58 – 1.34 (m, 5H), 1.27 – 1.18 (m, 1H), 0.11 (s, 9H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.7, 97.8, 97.6, 85.3, 76.0, 68.4, 46.8, 38.2, 27.1, 25.2, 22.1, 20.5, 20.4, 19.6, 2.5. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3312, 2934, 2857, 2117, 1968, 1445, 1393, 1364, 1249, 1193, 1162, 1144, 1115, 1061, 1030, 972, 904, 863, 837, 753, 685, 627, 580, 525, 481. **LRMS** (EI): m/z (%) 276 (1) [M⁺], 261 (2), 233 (4), 210 (18), 209 (100) [M⁺-C₅H₇], 195 (4), 169 (10), 143 (4), 129 (4), 115 (4), 91 (12), 75 (20), 73 (71). **HRMS** (APCI): m/z 276.1904 [276.1904 berechnet für C₁₇H₂₈OSi⁺ (M⁺)].

***trans*-3-Methylpenta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43b)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41b**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43b** als farbloses Öl erhalten (90%, d.r. =1.2:1).

DC: $R_f = 0.43$ (PE) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.33 (h, $J = 3.0$ Hz, 1H), 5.27 (h, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.59 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.55 (t, $J = 3.0$ Hz, 1H), 2.10 – 1.93 (m, 6H), 1.90 (td, $J = 2.7, 1.9$ Hz, 2H), 1.88 – 1.80 (m, 2H), 1.78 – 1.62 (m, 10H), 1.55 – 1.32 (m, 10H), 1.27 – 1.17 (m, 2H), 1.02 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 1.01 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H), 0.11 (s, $J = 3.3$ Hz, 18H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 198.7, 198.5, 104.1, 104.0, 99.7, 99.5, 85.4, 85.2, 76.0, 75.8, 68.6, 68.4, 47.4, 47.0, 38.7, 38.0, 27.2, 27.2, 27.2, 27.2, 25.5, 25.5, 22.0, 22.0, 19.8, 19.7, 19.0, 18.8, 12.6, 12.4, 2.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3312, 2964, 2933, 2855, 2118, 1963, 1446, 1400, 1370, 1312, 1249, 1193, 1145, 1115, 1067, 1029, 971, 941, 903, 862, 836, 752, 685, 619, 572, 523, 479. **LRMS** (EI): m/z (%) 290 (2) [M⁺], 275 (4), 261 (3), 247 (2), 233 (7), 210 (19), 209 (100) [M⁺-C₆H₅], 185 (4), 169 (10), 143 (3), 129 (4), 115 (3), 91 (7), 75 (10), 73 (34). **HRMS** (APCI): m/z 291.2139 [291.2139 berechnet für C₁₈H₃₁OSi⁺ (M+H⁺)].

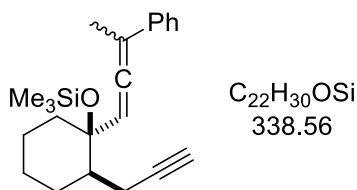
***trans*-3-Ethylpenta-1,2-dienyl-2-prop-2-inylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43c)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41c**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43c** als farbloses Öl erhalten (89%).

DC: $R_f = 0.92$ (PE/EtOAc 90:10) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.44 (p, $J = 3.3$ Hz, 1H), 2.58 (ddd, $J = 16.9, 3.5, 2.8$ Hz, 1H), 2.10 – 1.95 (m, 5H), 1.90 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.88 – 1.82 (m, 1H), 1.76 – 1.64 (m, 2H), 1.57 – 1.42 (m, 4H), 1.38 – 1.16 (m, 2H), 1.02 (td, $J = 7.4, 2.9$ Hz, 6H), 0.12 (s, $J = 3.4$ Hz, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 197.7, 110.7,

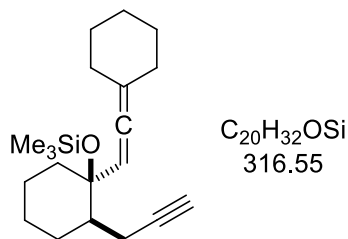
102.0, 85.3, 75.9, 68.5, 47.8, 38.4, 27.2, 25.9, 25.9, 25.7, 21.9, 19.9, 12.7, 12.5, 2.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3313, 2964, 2933, 2855, 2118, 1447, 1406, 1376, 1324, 1249, 1193, 1144, 1115, 1070, 1056, 1030, 970, 904, 862, 836, 751, 685, 619, 572, 522, 479. **LRMS** (EI): m/z (%) 304 (2) [M^+], 289 (4), 275 (4), 261 (2), 247 (5), 223 (3), 210 (18), 209 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}$], 185 (5), 169 (8), 129 (3), 91 (6), 75 (8), 73 (27). **HRMS** (APCI): m/z 305.2295 [305.2295 berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{33}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

***trans*-(3-Phenylbuta-1,2-dienyl)-2-prop-2-ynylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43d)**



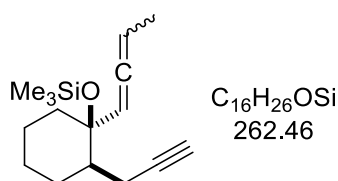
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41d**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43d** als farbloses Öl erhalten (96%, 1.7:1).

DC: R_f = 0.71 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.43 – 7.38 (m, 4H), 7.36 – 7.31 (m, 4H), 7.22 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 5.77 (q, J = 2.8 Hz, 1H), 5.70 (q, J = 2.9 Hz, 1H), 2.67 – 2.59 (m, 2H), 2.14 (d, J = 3.0 Hz, 3H), 2.13 (d, J = 3.1 Hz, 3H), 2.17 – 2.07 (m, 2H), 1.95 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.92 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.91 – 1.80 (m, 4H), 1.70 – 1.64 (m, 2H), 1.60 – 1.36 (m, 10H), 1.26 – 1.20 (m, 2H), 0.18 (s, 9H), 0.16 (s, 9H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 201.6, 137.2, 128.5, 126.9, 125.8, 103.3, 102.1, 85.0, 76.8, 68.6, 47.2, 39.0, 27.2, 25.4, 22.0, 20.1, 17.2, 2.5. **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 202.1, 136.9, 128.6, 126.9, 125.7, 103.1, 101.9, 85.0, 76.2, 68.9, 48.2, 37.8, 27.4, 25.4, 21.8, 19.9, 16.9, 2.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3310, 2933, 2857, 2117, 1947, 1598, 1494, 1459, 1444, 1371, 1354, 1249, 1200, 1146, 1114, 1066, 1026, 971, 934, 901, 862, 836, 752, 691, 621, 606, 573, 553, 530, 504, 476. **LRMS** (EI): m/z (%) 338 (29) [M^+], 281 (100), 248 (85), 233 (35), 219 (22), 191 (33), 165 (23), 141 (8), 115 (16), 75 (34), 73 (52). **HRMS** (APCI): m/z 339.2139 [339.2139 berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

***trans*-(2-Cyclohexylidenvinyl)-2-prop-2-ynylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43e)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41e, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43e als gelbliches Öl erhalten (90%).

DC: $R_f = 0.37$ (PE) $[KMnO_4]$. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.19 (p, $J = 2.2$ Hz, 1H), 2.60 – 2.54 (m, 1H), 2.19 – 2.08 (m, 4H), 2.04 (ddd, $J = 16.9, 10.6, 2.7$ Hz, 1H), 1.90 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.88 – 1.80 (m, 1H), 1.76 – 1.69 (m, 1H), 1.66 – 1.35 (m, 12H), 1.27 – 1.19 (m, 1H), 0.11 (s, 9H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 196.3, 105.0, 97.4, 85.3, 75.8, 68.5, 46.7, 38.3, 31.5, 31.4, 27.5, 27.4, 27.1, 26.3, 25.2, 22.1, 19.6, 2.5. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3311, 2929, 2854, 2117, 1965, 1445, 1416, 1343, 1321, 1248, 1197, 1145, 1114, 1069, 1055, 1027, 971, 903, 863, 835, 751, 685, 618, 557, 521, 483. **LRMS** (EI): m/z (%) 316 (12) $[M^+]$, 301 (2), 273 (12), 259 (37), 226 (48), 209 (100) $[M^+ - C_8H_{11}]$, 183 (22), 169 (15), 155 (9), 141 (10), 115 (8), 91 (11), 73 (31). **HRMS** (APCI): m/z 317.2295 [317.2295 berechnet für $C_{20}H_{33}OSi^+$ ($M+H^+$)].

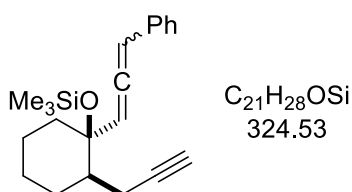
***trans*-Buta-1,2-dienyl-2-prop-2-ynylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43f)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41f, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43f als gelbliches Öl erhalten (84%, d.r. = 1.2:1).

DC: $R_f = 0.39$ (PE) $[KMnO_4]$. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.28 (dq, $J = 6.5, 3.3, 1.1$ Hz, 2H), 5.24 – 5.14 (m, 2H), 2.59 – 2.55 (m, 1H), 2.55 – 2.50 (m, 1H), 2.07 (ddd, $J = 10.5, 2.7, 0.9$ Hz, 1H), 2.03 (ddd, $J = 10.5, 2.7, 0.9$ Hz, 1H), 1.91 (dt, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 2H), 1.88 – 1.79 (m, 2H), 1.78 – 1.71 (m, 2H), 1.69 (d, $J = 3.3$ Hz, 3H), 1.68 (d, $J = 3.3$ Hz, 3H), 1.66 – 1.60 (m, 2H), 1.56 – 1.36 (m, 10H), 1.28 – 1.20 (m, 2H), 0.12 (s, 9H), 0.10 (s, 9H).

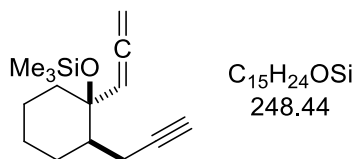
$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 202.9, 202.8, 99.0, 98.7, 88.5, 88.2, 85.2, 75.6, 75.5, 68.6, 68.5, 46.7, 38.0, 37.9, 27.1, 27.0, 25.2, 25.0, 22.0, 22.0, 19.5, 19.5, 14.2, 14.2, 2.5, 2.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3311, 2934, 2857, 2118, 1966, 1445, 1400, 1372, 1249, 1196, 1165, 1146, 1117, 1070, 1056, 1028, 972, 909, 860, 835, 753, 718, 685, 626, 564, 522, 482. **LRMS** (EI): m/z (%) 262 (5) [M^+], 247 (6), 233 (6), 209 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_5$], 205 (15), 181 (5), 169 (13), 143 (2), 129 (8), 91 (11), 75 (19), 73 (60). **HRMS** (APCI): m/z 262.1749 [262.1747 berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{OSi}^+$ (M^+)].

***trans*-(3-Phenylpropa-1,2-dien-1-yl)-2-prop-2-ynylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43g)**



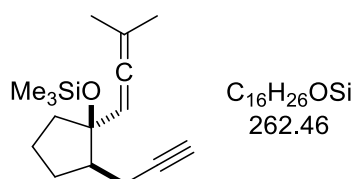
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin **3-41g**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin **3-43g** als gelbliches Öl erhalten (85%, d.r. =1.4:1).

DC: R_f = 0.30 (PE) [UV] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.35 – 7.26 (m, 8H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 6.28 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 6.25 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 5.89 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 5.82 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 2.69 – 2.54 (m, 2H), 2.19 – 2.05 (m, 2H), 1.95 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.93 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.91 – 1.82 (m, 4H), 1.72 – 1.32 (m, 14H), 0.18 (s, 9H), 0.14 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 202.7, 134.5, 128.8, 127.2, 126.9, 104.1, 97.4, 84.9, 76.6, 68.8, 47.2, 38.6, 27.1, 25.3, 22.0, 19.9, 2.6. $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 203.3, 134.3, 128.9, 127.2, 126.8, 103.4, 97.1, 84.9, 75.7, 68.9, 48.1, 37.7, 27.4, 25.2, 21.9, 19.8, 2.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3308, 3063, 3031, 2934, 2857, 2117, 1948, 1599, 1495, 1458, 1446, 1400, 1354, 1249, 1228, 1196, 1162, 1146, 1118, 1070, 1053, 1029, 971, 902, 875, 861, 836, 785, 771, 753, 727, 691, 628, 574, 529, 510, 490. **LRMS** (EI): m/z (%) 324 (53) [M^+], 281 (32), 267 (100), 234 (11), 191 (24), 170 (15), 115 (14), 73 (42). **HRMS** (APCI): m/z 324.1904 [324.1904 berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{OSi}^+$ (M^+)].

trans-2-Prop-2-ynyl-1-propa-1,2-dienylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43h)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41h**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43h** als farbloses Öl erhalten (85%).

DC: $R_f = 0.72$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.36 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.81 (dd, $J = 6.7, 1.2$ Hz, 2H), 2.56 – 2.49 (m, 1H), 2.06 (ddd, $J = 16.9, 10.4, 2.7$ Hz, 1H), 1.92 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.86 – 1.80 (m, 1H), 1.80 – 1.74 (m, 1H), 1.68 – 1.61 (m, 1H), 1.59 – 1.44 (m, 4H), 1.45 – 1.35 (m, 1H), 1.28 – 1.18 (m, 1H), 0.11 (s, 9H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 206.7, 98.5, 85.0, 77.4, 75.0, 68.7, 46.7, 37.7, 27.1, 25.0, 22.0, 19.5, 2.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3311, 2935, 2857, 2118, 1954, 1446, 1308, 1249, 1196, 1163, 1147, 1118, 1069, 1054, 1028, 971, 902, 862, 834, 752, 687, 620, 526, 477. **LRMS** (EI): m/z (%) 248 (1) [M^+], 233 (6), 220 (4), 209 (42) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 205 (12), 191 (12), 169 (10), 143 (4), 129 (5), 115 (6), 91 (12), 75 (32), 73 (100). **HRMS** (APCI): m/z 249.1667 [249.1669 berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

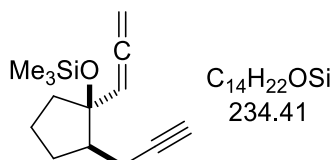
trans-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-prop-2-ynylcyclopentanoltrimethylsilylether (3-43i)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**41i**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43i** als gelbliches Öl erhalten (74%).

DC: $R_f = 0.27$ (PE) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.16 (hept, $J = 2.9$ Hz, 1H), 2.40 (ddd, $J = 16.9, 4.3, 2.7$ Hz, 1H), 2.09 (ddd, $J = 16.9, 10.1, 2.7$ Hz, 1H), 1.95 – 1.90 (m, 1H), 1.89 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.87 – 1.75 (m, 3H), 1.74 – 1.68 (m, 1H), 1.71 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H), 1.70 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.59 – 1.51 (m, 2H), 0.10 (s, $J = 3.3$ Hz, 9H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.4, 97.6, 96.2, 85.4, 83.2, 67.9, 50.2, 38.8, 29.3, 20.9, 20.6, 20.4, 18.5, 2.2.

IR (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3312, 2957, 2908, 2873, 2118, 1969, 1446, 1395, 1364, 1328, 1249, 1177, 1108, 1056, 1022, 1008, 983, 959, 916, 897, 837, 752, 684, 624, 579, 489. **LRMS** (EI): m/z (%) 262 (2) [M^+], 247 (12), 219 (6), 196 (16), 195 (100) [$M^+ - C_5H_7$], 155 (26), 129 (5), 105 (4), 91 (6), 75 (13), 73 (51). **HRMS** (APCI): m/z 263.1827 [263.1826 berechnet für $C_{16}H_{27}OSi^+$ ($M+H^+$)].

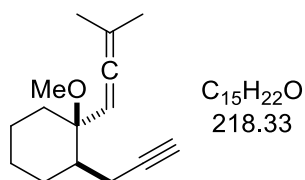
trans-2-Prop-2-ynyl-1-propa-1,2-dienylcyclopentanolttrimethylsilylether (3-43j)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41j, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43j als gelbliches Öl erhalten (81%).

DC: R_f = 0.34 (PE) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.36 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 4.79 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 2.40 (ddd, J = 16.8, 4.6, 2.7 Hz, 1H), 2.12 (ddd, J = 16.8, 9.6, 2.7 Hz, 1H), 1.97 – 1.92 (m, 1H), 1.92 – 1.82 (m, 3H), 1.89 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.75 – 1.68 (m, 1H), 1.59 – 1.53 (m, 2H), 0.10 (s, J = 3.3 Hz, 9H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 206.6, 97.1, 85.1, 82.1, 77.2, 68.0, 50.2, 38.8, 29.4, 20.9, 18.3, 2.1. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3311, 2957, 2874, 2118, 1956, 1447, 1431, 1318, 1249, 1157, 1115, 1069, 1041, 984, 959, 912, 894, 835, 753, 683, 624, 487. **LRMS** (EI): m/z (%) 234 (3) [M^+], 233 (10), 219 (10), 205 (12), 195 (53) [$M^+ - C_3H_3$], 177 (7), 155 (14), 143 (8), 129 (27), 105 (5), 75 (29), 73 (100). **HRMS** (APCI): m/z 234.1436 [234.1434 berechnet für $C_{14}H_{22}OSi^+$ (M^+)].

trans-1-Methoxy-1-(3-methylbuta-1,2-dienyl)-2-prop-2-ynylcyclohexan (3-44)

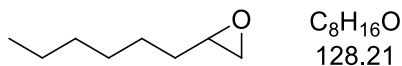


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41a (106 mg, 0.519 mmol, 1 Äq.) in 0.7 mL trockenem DMF zu einer auf 0 °C gekühlten Suspension aus 31.1 mg NaH (60% in Öl, 0.779 mmol, 1.5 Äq.) in 2.5 mL trockenem DMF getropft. Man fügte anschließend 221 mg Iodmethan (1.56 mmol, 3 Äq.) hinzu

und ließ das Reaktionsgemisch für 6 h bei 0 °C rühren. Die Reaktion wurde schließlich durch Zugabe von eisgekühltem Wasser abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE) lieferte 5-Methoxy-1,6-allenin 3-44 (39.7 mg, 0.182 mmol, 35%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.67$ (CH/EtOAc 90:10) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.92 (hept, $J = 3.0$ Hz, 1H), 3.13 (s, 3H), 2.57 (dt, $J = 17.0, 3.1$ Hz, 1H), 2.12 (ddd, $J = 17.0, 10.9, 2.7$ Hz, 1H), 1.91 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.90 – 1.80 (m, 2H), 1.72 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.71 (d, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.68 – 1.60 (m, 2H), 1.56 – 1.36 (m, 3H), 1.32 – 1.24 (m, 2H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 202.0, 97.3, 93.5, 85.3, 77.3, 68.5, 49.4, 45.4, 32.0, 27.0, 24.7, 21.9, 20.6, 20.4, 18.8.

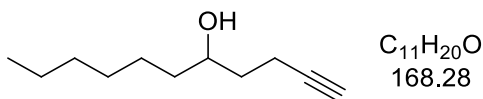
2-Hexyloxiran (3-46)



Zu einer kräftig gerührten Emulsion aus 4.71 mL 1-Octen (3.37 g, 30.0 mmol, 1 Äq.) in 150 mL Wasser wurden bei 0 °C 7.60 g *m*CPBA (33.0 mmol, 1.1 Äq.) portionsweise über einen Zeitraum von 10 min zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde für 8 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Et₂O extrahiert (2 × 100 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit kalter, 10%ig wässriger NaOH- sowie gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und trocknete sie über Na₂SO₄. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde 2-Hexyloxiran (3-46) (3.36 g, 26.2 mmol, 87%) mit zufriedenstellender Reinheit als gelbliche Flüssigkeit erhalten.

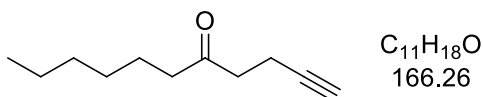
DC: $R_f = 0.63$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.93 – 2.85 (m, 1H), 2.76 – 2.70 (m, 1H), 2.45 (dd, $J = 5.1, 2.7$ Hz, 1H), 1.55 – 1.38 (m, 4H), 1.38 – 1.23 (m, 6H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 52.5, 47.2, 32.6, 31.9, 29.2, 26.1, 22.7, 14.2.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[153]

Undec-1-in-5-ol (3-47)

Ein Dreihalskolben mit Magnesiumspänen (1.14 g, 46.8 mmol, 6 Äq.) wurde ausgeheizt und unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Man fügte dem Magnesium katalytische Mengen Iod und HgCl₂ hinzu und überschichtete alles mit wenig trockenem Et₂O. Zum Starten der Reaktion wurde zunächst ein Tropfen Propargylbromid und schließlich der Rest von insgesamt 10 mL trockenem Et₂O hinzugegeben. Im Anschluss ließ man eine Lösung aus 2.60 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 3.48 g, 23.3 mmol, 3 Äq.) in 8 mL trockenem Et₂O vorsichtig hinzutropfen. Die so erhaltene Suspension wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor die überstehende Lösung mittels Kanüle tropfenweise zu einer separat unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C vorbereiteten Lösung aus 1.00 g 2-Hexyloxiran (3-46) (7.80 mmol, 1 Äq.) in 25 mL trockenem Et₂O transferiert wurde. Man erlaubte dem resultierenden Gemisch, über Nacht auf Raumtemperatur aufzutauen, bevor man die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abbrach und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahierte (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck und Reinigung des Rückstands mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 95:5 → 90:10) wurde Undec-1-in-5-ol (3-47) (0.999 g, 5.94 mmol, 76%) als gelbes Öl isoliert.

DC: R_f = 0.42 (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.77 – 3.69 (m, 1H), 2.33 (td, *f* = 7.1, 2.4 Hz, 2H), 1.96 (t, *f* = 2.6 Hz, 1H), 1.73 – 1.56 (m, 3H), 1.49 – 1.38 (m, 3H), 1.36 – 1.23 (m, 7H), 0.88 (t, *f* = 6.9 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 84.4, 71.0, 68.8, 37.6, 35.9, 31.9, 29.4, 25.7, 22.7, 15.1, 14.2.

Undec-1-in-5-on (3-48)

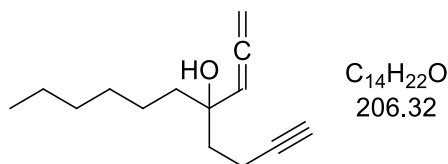
Unter Stickstoffatmosphäre wurde DMSO (1.00 g, 12.8 mmol, 2.2 Äq.) gelöst in 5 mL trockenem CH₂Cl₂ tropfenweise zur einer in einem ausgeheizten Rundkolben vorgelegten Lösung aus 0.55 mL Oxalylchlorid (0.814 g, 6.41 mmol, 1.1 Äq.) in 15 mL trockenem CH₂Cl₂ bei -78 °C gegeben. Man ließ das so erhaltene Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur rühren,

bevor man 0.981 g Undec-1-in-5-ol (3-47) (5.83 mmol, 1 Äq.) gelöst in 10 mL trockenem CH_2Cl_2 langsam hinzufügte und Rühren bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ für 1 h fortsetzte. Anschließend wurden 4.00 mL Triethylamin (2.95 g, 29.1 mmol, 5 Äq.) hinzugegeben und es wurde dem Reaktionsgemisch erlaubt, über die Dauer von 1 h auf Raumtemperatur aufzutauen. Dann brach man die Reaktion durch Zugabe von 40 mL Wasser ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit CH_2Cl_2 ($3 \times 50\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 95:5) lieferte Undec-1-in-5-on (3-48) (837 mg, 5.03 mmol, 86%) als gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.43$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.68 – 2.60 (m, 2H), 2.47 – 2.38 (m, 4H), 1.93 (t, $J = 2.7\text{ Hz}$, 1H), 1.64 – 1.52 (m, 2H), 1.35 – 1.21 (m, 6H), 0.87 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 208.9, 83.3, 68.7, 43.0, 41.4, 31.7, 29.0, 23.9, 22.6, 14.1, 13.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[154]

5-Propa-1,2-dien-1-ylundec-1-in-5-ol (3-41k)

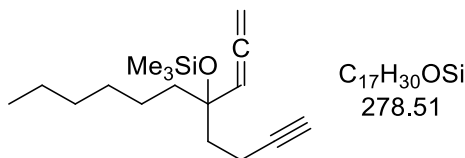


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus Undec-1-in-5-on (3-48) und THP-Ether 3-39h nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10 \rightarrow 70:30) zunächst Diin 3-40k als Mischung von Diastereomeren erhalten (58%). Nach Reduktion mit LiAlH_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 \rightarrow 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41k als gelbliches Öl isoliert (88%).

DC: $R_f = 0.52$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.17 (t, $J = 6.7\text{ Hz}$, 1H), 4.93 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 2H), 2.38 – 2.22 (m, 2H), 1.95 (t, $J = 2.7\text{ Hz}$, 1H), 1.92 – 1.83 (m, 2H), 1.77 (ddd, $J = 13.9, 9.5, 6.1\text{ Hz}$, 1H), 1.61 – 1.48 (m, 2H), 1.39 – 1.23 (m, 8H), 0.88 (t, $J = 6.8\text{ Hz}$, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 205.9, 97.8, 84.9, 79.2, 73.1, 68.5, 41.5, 39.5, 31.9, 29.7, 23.7, 22.7, 14.2, 13.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3554, 3427, 3310, 2954, 2929, 2857, 2119, 1956, 1458, 1378, 1263, 1126, 1066, 1016, 977, 938, 846, 725, 627. **LRMS** (EI): m/z

(%) 206 (2) $[M^+]$, 188 (2), 167 (41) $[M^+-C_3H_3]$, 153 (33), 121 (100), 113 (20), 103 (17), 91 (44), 77 (36), 55 (27). **HRMS** (ESI): m/z 207.1741 [207.1743 berechnet für $C_{14}H_{23}O^+$ ($M+H^+$)].

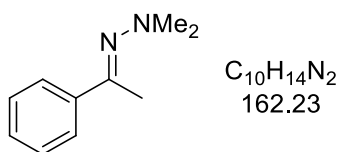
5-Propa-1,2-dien-1-ylundec-1-in-5-oltrimethylsilylether (3-43k)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41k, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43k als farbloses Öl erhalten (89%).

DC: $R_f = 0.36$ (PE) $[KMnO_4]$. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.20 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.81 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.26 – 2.18 (m, 2H), 1.92 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.87 – 1.78 (m, 2H), 1.57 – 1.48 (m, 2H), 1.34 – 1.23 (m, 8H), 0.89 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.11 (s, 9H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 207.0, 97.5, 85.2, 77.4, 76.1, 67.9, 40.8, 39.1, 32.0, 29.8, 24.1, 22.8, 14.2, 13.4, 2.5. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3313, 2955, 2932, 2858, 1955, 1456, 1250, 1076, 1008, 865, 837, 753, 685, 628, 526, 463. **LRMS** (EI): m/z (%) 278 (1) $[M^+]$, 263 (3), 239 (100) $[M^+-C_3H_3]$, 225 (39), 193 (89), 155 (3), 131 (2), 117 (4), 91 (6), 75 (22), 73 (82). **HRMS** (ESI): m/z 279.2139 [279.2139 berechnet für $C_{17}H_{31}OSi^+$ ($M+H^+$)].

1,1-Dimethyl-2-(1-phenylethyliden)hydrazin (3-50)

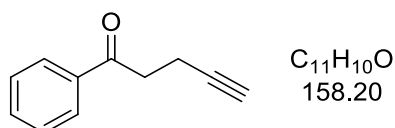


Unter Stickstoffatmosphäre wurden 0.5 mL Eisessig zu einer Lösung aus 6.0 mL Acetophenon (5.83 g, 48.5 mmol, 1 Äq.) und 11.1 mL *N,N*-Dimethylhydrazin (8.74 g, 145 mmol, 3 Äq.) in 12 mL trockenem Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand durch fraktionierte Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Hydrazon 3-50 (6.16 g, 38.0 mmol, 78%) wurde als neongelbe Flüssigkeit isoliert.

DC: $R_f = 0.44$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.77 – 7.71 (m, 2H), 7.39 – 7.34 (m, 3H), 2.61 (s, 6H), 2.36 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162.2, 139.2, 129.3, 128.4, 126.5, 47.4, 15.7. **Sdp:** 94–97 °C / 11 mbar.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[155]

1-Phenylpent-4-in-1-on (3-51)

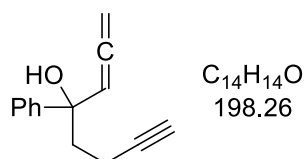


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 5.9 mL Diisopropylamin (4.20 g, 41.5 mmol, 1.1 Äq.) in 75 mL trockenem THF bei 0 °C tropfenweise mit 15.1 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 37.7 mmol, 1 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei dieser Temperatur für 20 min wurde Hydrazon 3-50 (6.11 g, 37.7 mmol, 1 Äq.) hinzugefügt und für 1 h bei 0 °C weitergerührt. Dem folgte die langsame Zugabe von 4.1 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 5.61 g, 37.7 mmol, 1 Äq.), bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen ließ. Die Reaktion wurde mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3 × 60 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung, trocknete über Na_2SO_4 und engte unter vermindertem Druck ein. Daraufhin wurde der Rückstand in 10 mL THF aufgenommen und nacheinander mit 2.2 mL Wasser, 17.2 mL Eisessig (18.1 g, 302 mmol, 8 Äq.) sowie 5.26 g Natriumacetat (64.1 mmol, 1.7 Äq.) versetzt. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde für 6 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor man wässrige, 1 N NaOH -Lösung hinzugab und die wässrige Phase mit Et_2O extrahierte (3 × 80 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 95:5 → 90:10) ergab 3.59 g an 1-Phenylpent-4-in-1-on (3-51) (22.7 mmol, 60% über zwei Stufen) als gelben, kristallinen Feststoff.

DC: $R_f = 0.61$ (PE/EtOAc 70:30) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.00 – 7.94 (m, 2H), 7.60 – 7.54 (m, 1H), 7.50 – 7.44 (m, 2H), 3.25 (dd, $J = 8.0, 6.7$ Hz, 2H), 2.66 – 2.62 (m, 2H), 1.98 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 197.8, 136.7, 133.4, 128.8, 128.2, 83.5, 68.9, 37.7, 13.4.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[64]

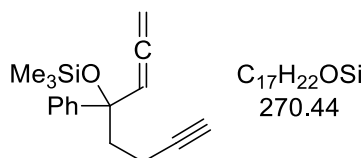
4-Phenylocta-1,2-dien-7-in-4-ol (3-411)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 1-Phenylpent-4-in-1-on (3-51) und THP-Ether 3-39h nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) zunächst Diin 3-401 als Mischung von Diastereomeren erhalten (54%). Nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-411 als gelbliches Öl isoliert (77%).

DC: $R_f = 0.44$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.29 – 7.23 (m, 1H), 5.57 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 5.00 (qd, $J = 11.0, 6.6$ Hz, 2H), 2.34 (s, 1H), 2.32 – 2.05 (m, 4H), 1.94 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 205.8, 145.1, 128.4, 127.3, 125.3, 99.4, 84.6, 80.0, 74.7, 68.6, 41.5, 13.5. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3542, 3451, 3297, 3060, 3028, 2957, 2929, 2852, 2117, 1955, 1601, 1492, 1446, 1344, 1313, 1261, 1197, 1125, 1091, 1057, 1027, 1012, 943, 901, 853, 766, 701, 641, 565. **LRMS** (ED): m/z (%) 198 (1) [M^+], 179 (5), 159 (57) [$M^+ - C_3H_3$], 145 (32), 128 (15), 115 (41), 105 (100), 91 (19), 77 (95), 63 (12), 51 (47). **HRMS** (ESI): m/z 199.1117 [199.1117 berechnet für $C_{14}H_{15}O^+$ ($M+H^+$)].

4-Phenylocta-1,2-dien-7-in-4-oltrimethylsilylether (3-431)

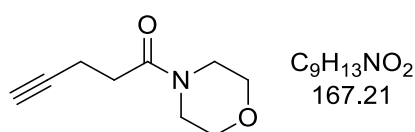


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-411, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-431 als farbloses Öl erhalten (93%).

DC: $R_f = 0.70$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.40 – 7.36 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 5.44 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.99 – 4.93 (m,

2H), 2.25 – 2.16 (m, 2H), 2.16 – 2.09 (m, 1H), 1.85 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.81 – 1.73 (m, 1H), 0.19 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.2, 145.9, 128.0, 126.9, 125.9, 98.9, 85.0, 78.4, 77.6, 67.8, 41.7, 13.3, 2.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3309, 3086, 3060, 3028, 2958, 2119, 1955, 1600, 1492, 1446, 1315, 1296, 1250, 1226, 1178, 1150, 1099, 1066, 1042, 1025, 983, 923, 863, 836, 755, 700, 626, 592, 565, 471. **LRMS** (EI): m/z (%) 270 (1) [M^+], 231 (54) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_3$], 217 (29), 178 (6), 165 (10), 141 (11), 128 (5), 115 (17), 91 (4), 75 (46), 73 (100), 51 (8). **HRMS** (ESI): m/z 271.1494 [271.1513 berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)]

1-Morpholinopent-4-in-1-on (3-54)

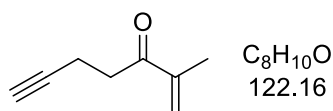


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Pentinsäure (1.00 g, 10.2 mmol, 1.2 Äq.), und DMAP (106 mg, 8.64 mmol, 10 mol%) in 20 mL trockenem CH_2Cl_2 mit 0.76 mL Morpholin (753 mg, 8.64 mmol, 1 Äq.) versetzt und anschließend auf 0 °C gekühlt. Man fügte 2.14 g DCC (10.4 mmol, 1.2 Äq.) hinzu, ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und für 16 h rühren, bevor es über Kieselgel filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt wurde. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 60:40 → 40:60) lieferte 1-Morpholinopent-4-in-1-on (3-54) (1.47 g, 8.79 mmol, 86%) als weißen Feststoff.

DC: $R_f = 0.20$ (PE/EtOAc 40:60) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.70 – 3.65 (m, 4H), 3.64 – 3.60 (m, 2H), 3.50 – 3.44 (m, 2H), 2.57 – 2.54 (m, 4H), 1.98 – 1.96 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 169.7, 83.5, 69.0, 67.0, 66.7, 46.0, 42.2, 32.1, 14.6.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[65]

2-Methylhept-1-en-6-in-3-on (3-55)



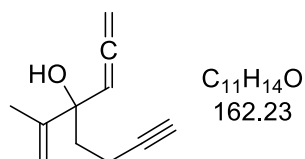
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 1-Morpholinopent-4-in-1-on (3-54) (0.700 g, 4.19 mmol, 1 Äq.) in 28 mL trockenem THF bei

0 °C mit 21 mL einer frisch bereiteten Isopropenylmagnesiumbromid-Lösung (0.5 M in THF, 10.5 mmol, 2.5 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 17 h bei Raumtemperatur rühren und brach die Reaktion schließlich durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen unter vermindertem Druck und Reinigung des Rückstands mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 95:5) wurde 2-Methylhept-1-en-6-in-3-on (3-55) (354 mg, 2.90 mmol, 69%) als gelbliche Flüssigkeit isoliert.

DC: R_f = 0.57 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.96 (s, 1H), 5.78 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 2.94 (dd, *J* = 8.1, 6.7 Hz, 2H), 2.48 (ddd, *J* = 8.9, 6.7, 2.7 Hz, 2H), 1.93 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.87 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.4, 144.4, 125.0, 83.5, 68.7, 36.6, 17.6, 13.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[65]

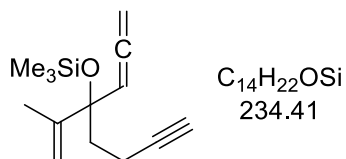
4-(Prop-1-en-2-yl)octa-1,2-dien-7-in-4-ol (3-41m)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift B** wurde aus 2-Methylhept-1-en-6-in-3-on (3-55) und THP-Ether 3-39h nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 85:15 → 80:20) zunächst Diin 3-40m als Mischung von Diastereomeren erhalten (84%). Nach Reduktion mit LiAlH₄ und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) wurde 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41m als gelbliches Öl isoliert (76%).

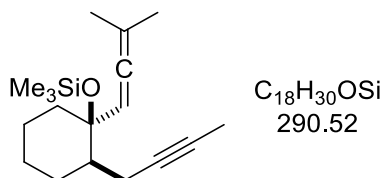
DC: R_f = 0.47 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.30 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 5.13 – 5.09 (m, 1H), 4.97 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 4.95 (d, *J* = 0.5 Hz, 1H), 4.93 – 4.90 (m, 1H), 2.34 – 2.14 (m, 2H), 2.06 – 1.87 (m, 3H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.76 (dd, *J* = 1.4, 0.7 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.0, 147.7, 111.4, 97.6, 84.8, 79.5, 75.5, 68.5, 37.5, 19.3, 13.3. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3529, 3458, 3301, 2961, 2926, 2856, 2117, 1955, 1644, 1439, 1376, 1303, 1253, 1184, 1124, 1086, 1070, 1053, 997, 951, 904, 849, 628, 562, 455. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 162 (5) [M⁺], 147 (21), 123 (100), 109 (80), 91 (50), 79 (51), 69 (66), 53 (43). **HRMS** (APCI): *m/z* 163.1117 [163.1117 berechnet für C₁₁H₁₅O⁺ (M+H⁺)].

4-(Prop-1-en-2-yl)octa-1,2-dien-7-in-4-oltrimethylsilylether (3-43m)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift C** wurde, ausgehend von 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-41m, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43m als gelbliche Flüssigkeit erhalten (88%).

DC: $R_f = 0.31$ (PE) $[KMnO_4]$. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.19 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 5.11 – 5.09 (m, 1H), 4.89 – 4.88 (m, 1H), 4.88 (s, 1H), 4.87 (s, 1H), 2.25 – 2.18 (m, 1H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.91 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.90 – 1.85 (m, 1H), 1.67 (dd, $J = 1.3, 0.7$ Hz, 3H), 0.14 (s, 9H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 207.5, 147.3, 112.2, 97.3, 85.3, 78.4, 77.8, 67.8, 37.0, 19.0, 13.2, 2.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3312, 2958, 2923, 2120, 1955, 1645, 1442, 1301, 1250, 1186, 1151, 1100, 1082, 1012, 984, 907, 864, 836, 753, 684, 626, 527, 461. **LRMS** (EI): m/z (%) 234 (1) $[M^+]$, 219 (6), 195 (44), 181 (41), 129 (8), 105 (12), 91 (6), 73 (100). **HRMS** (APCI): m/z 235.1511 [235.1513 berechnet für $C_{14}H_{23}OSi^+$ ($M+H^+$)]

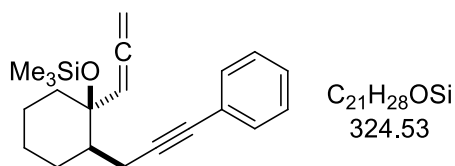
trans-2-But-2-ynyl-1-(3-methylbuta-1,2-dienyl)cyclohexanoltrimethylsilylether (3-43n)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Allenin 3-43a (73.2 mg, 0.265 mmol, 1 Äq.) in 0.5 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 0.13 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 0.318 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2.5 h bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 52.7 mg Iodmethan (0.371 mmol, 1.4 Äq.) hinzu. Es wurde für weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur auftauen ließ. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3 \times 10 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger $NaCl$ -Lösung, trocknete über Na_2SO_4 und engte unter vermindertem

Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte 5-Silyloxy-1,6-allenin **3-43n** (63.8 mg, 0.242 mmol, 91%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.27$ (PE) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.18 (hept, $J = 2.9$ Hz, 1H), 2.53 – 2.44 (m, 1H), 1.97 (ddq, $J = 15.5, 10.3, 2.6$ Hz, 1H), 1.84 – 1.79 (m, 1H), 1.78 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H), 1.73 – 1.66 (m, 1H), 1.70 (d, $J = 2.8$ Hz, 6H), 1.66 – 1.60 (m, 1H), 1.52 – 1.32 (m, 5H), 1.26 – 1.20 (m, 1H), 0.10 (s, 9H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.7, 97.7, 97.6, 79.6, 76.0, 75.7, 47.2, 38.1, 27.2, 25.3, 22.1, 20.5, 20.4, 19.7, 3.7, 2.5. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2932, 2857, 2362, 1967, 1445, 1393, 1363, 1248, 1221, 1193, 1161, 1145, 1114, 1059, 1027, 1005, 968, 926, 905, 866, 836, 752, 683, 632, 580, 523, 478. **LRMS** (EI): m/z (%) 290 (2) [M^+], 275 (6), 247 (6), 224 (19), 223 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_7$], 185 (8), 169 (11), 149 (5), 129 (4), 105 (10), 91 (9), 75 (15), 73 (59). **HRMS** (APCI): m/z 291.2143 [291.2144 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

***trans*-2-(3-Phenylprop-2-ynyl)-1-propa-1,2-dienylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-43o)**

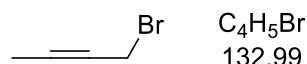


Stickstoff wurde für 30 min durch ein gerührtes Gemisch aus $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (5.6 mg, 8.05 μmol , 2 mol%), CuI (3.1 mg, 16.1 μmol , 4 mol%) und Iodbenzol (90.3 mg, 0.443 mmol, 1.1 Äq.) in 4 mL Triethylamin geleitet, bevor man Allenin **3-43h** (100 mg, 0.403 mmol, 1 Äq.) hinzufügte und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 50 °C rühren ließ. Nach Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung wurde die wässrige Phase abgetrennt und mit Et_2O extrahiert (3 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) wurde 5-Silyloxy-1,6-allenin **3-43o** (117 mg, 0.361 mmol, 90%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.27$ (PE) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 3H), 5.44 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.83 (dd, $J = 6.7, 0.9$ Hz, 2H), 2.74 (dd, $J = 17.0, 3.9$ Hz, 1H), 2.29 (dd, $J = 17.0, 10.2$ Hz, 1H), 1.93 – 1.85 (m, 1H), 1.84 – 1.76 (m, 1H), 1.72 – 1.58 (m, 2H), 1.56 – 1.45 (m, 4H), 1.33 – 1.20 (m, 1H), 0.13 (s, 9H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 206.7, 131.7, 128.3, 127.5, 124.5, 98.6, 90.7, 81.3, 77.4, 75.1, 47.1, 37.7, 27.3, 25.2, 22.0, 20.4, 2.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3080, 3056, 3034, 2933, 2857, 1954, 1598,

1490, 1443, 1354, 1308, 1249, 1195, 1162, 1146, 1117, 1068, 1053, 1031, 965, 903, 863, 835, 753, 690, 623, 526, 445. **LRMS** (EI): m/z (%) 324 (24) $[M^+]$, 281 (23), 267 (98), 253 (10), 235 (54), 234 (100), 219 (21), 205 (26), 191 (32), 165 (21), 131 (28), 115 (20), 91 (16), 75 (41), 73 (68). **HRMS** (ESI): m/z 347.1800 [347.1802 berechnet für $C_{21}H_{28}NaOSi^+$ ($M+Na^+$)].

1-Bromobut-2-in (3-57)



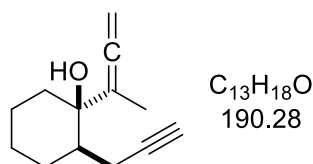
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.06 g 2-Butin-1-ol (29.4 mmol, 1 Äq.) und 0.2 mL Pyridin (196 mg, 2.47 mmol, 10 mol%) in 20 mL trockenem Et_2O gelöst, auf $-30\text{ }^\circ C$ gekühlt und über 30 min tropfenweise mit 1.00 mL Phosphortribromid (2.84 g, 10.5 mmol, 0.35 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch über 1.5 h auf Raumtemperatur auftauen und erwärmte schließlich für 1 h unter Rückfluss. Zum Abbruch der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch bei $0\text{ }^\circ C$ in 20 mL gesättigte, wässrige NaCl-Lösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase mit Et_2O extrahiert ($1 \times 20\text{ mL}$) und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem entfernt und der Rückstand im Vakuum fraktioniert destilliert. Man erhielt 1-Bromobut-2-in (3-57) (1.75 g, 13.2 mmol, 45%) als farbloses Öl.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 3.90 (q, J = 2.5 Hz, 2H), 1.88 (t, J = 2.5 Hz, 3H).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 83.9, 74.5, 15.8, 4.0. **Sdp**: $39\text{--}40\text{ }^\circ C$ / 16 mbar (Lit.:^[67] $89\text{--}90\text{ }^\circ C$ / 150 Torr).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[67]

trans-1-Buta-2,3-dien-2-yl-2-prop-2-inylcyclohexanol (3-58)

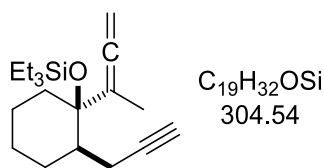


Indiumpulver (2.42 g, 21.0 mmol, 4 Äq.) wurde einer Lösung aus 717 mg 2-Prop-2-inylcyclohexanon (3-35) (5.26 mmol, 1 Äq.) in 50 mL THF/Wasser (1:1) zugefügt und das Reaktionsgemisch daraufhin auf $0\text{ }^\circ C$ gekühlt. Man tropfte 1.40 g 1-Bromobut-2-in (3-57) (10.5 mmol,

2 Äq.) hinzu, ließ die Reaktion im Eisbad auftauen und 4 d bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung versetzt und die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung (CH/EtOAc 95:5) lieferte 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**58** (461 mg 2.42 mmol, 46%) als farbloses Öl. Darüber hinaus wurden 214 mg 2-Prop-2-inylcyclo-hexanon (3-**35**) (1.57 mmol, 30%) wiedergewonnen.

DC: R_f = 0.47 (CH/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.85 (q, *J* = 3.2 Hz, 2H), 2.28 (dt, *J* = 17.0, 3.1 Hz, 1H), 2.09 (ddd, *J* = 17.0, 9.4, 2.7 Hz, 1H), 1.95 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.93 – 1.85 (m, 1H), 1.85 (bs, 1H), 1.72 (t, *J* = 3.2 Hz, 3H), 1.79 – 1.61 (m, 3H), 1.61 – 1.43 (m, 4H), 1.31 – 1.21 (m, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 204.0, 106.5, 84.3, 78.6, 73.3, 69.3, 41.5, 37.4, 27.0, 25.8, 21.7, 19.8, 14.9.

***trans*-1-Buta-2,3-dien-2-yl -2-prop-2-inylcyclohexanoltriethylsilylether (3-**59**)**

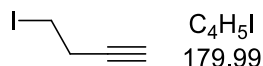


Eine Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-**58** (341 mg, 1.79 mmol, 1 Äq.) in 1.8 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 487 mg Imidazol (7.16 mmol, 4 Äq.), 21.9 mg DMAP (0.179 mmol, 10 mol%) und schließlich 540 mg Chlortriethylsilan (3.58 mmol, 2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 4 d bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung (CH/EtOAc 100:0 → 95:5) lieferte Silylether 3-**59** (283 mg, 0.929 mmol, 52%) als farbloses Öl. Darüber hinaus wurden 84.4 mg an nicht umgesetztem Alkohol 3-**58** (0.444 mmol, 25%) wiedergewonnen.

DC: R_f = 0.69 (CH/EtOAc 95:5) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.69 (q, *J* = 3.0 Hz, 2H), 2.59 (dt, *J* = 16.9, 3.1 Hz, 1H), 2.17 (ddd, *J* = 16.9, 11.5, 2.6 Hz, 1H), 1.92 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 1.96 – 1.88 (m, 1H), 1.78 – 1.64 (m, 2H), 1.68 (t, *J* = 3.0 Hz, 3H), 1.63 – 1.43 (m,

5H), 1.36 – 1.24 (m, 1H), 0.94 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.64 – 0.56 (m, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.2, 103.8, 85.2, 77.16, 76.0, 68.5, 42.1, 34.2, 25.9, 23.0, 21.5, 17.9, 15.4, 7.4, 6.9.

4-Iodobut-1-in (3-61)

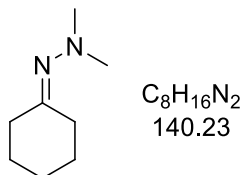


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 6.23 g Triphenylphosphan (23.8 mmol, 1.5 Äq.) und 2.70 g Imidazol (39.6 mmol, 2.5 Äq.) in 120 mL trockenem CH_2Cl_2 gelöst, auf 0 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 1 h unter großer Vorsicht portionsweise mit 12.1 g Iod (47.5 mmol, 3 Äq.) versetzt. Anschließend tropfte man 1.20 mL 3-Butin-1-ol (15.8 mmol, 1 Äq.) hinzu und ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur rühren. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung abgebrochen und das erhaltene Gemisch mit Petrolether verdünnt. Die abgetrennte organische Phase wurde mit Wasser und gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, und bei 0 °C im Durchluftstrom eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) wurde erneut bei 0 °C im Durchluftstrom eingengt und so 4-Iodobut-1-in (3-61) (0.882 g, 4.90 mmol, 31%) als rötliche Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.79 (td, $J = 7.3, 2.6$ Hz, 2H), 2.16 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 82.9, 70.3, 23.9, 0.8.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[156]

2-Cyclohexyliden-1,1-dimethylhydrazin (3-62)



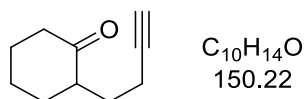
Cyclohexanon (1.00 mL, 0.947 g, 9.65 mmol, 1 Äq.) und 2.20 mL *N,N*-Dimethylhydrazin (1.74 g, 28.9 mmol, 3 Äq.) wurden zusammen für 20 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor man das Gemisch mit Et_2O verdünnte und mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung versetzte. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 30 mL), die vereinigten organischen

Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das dabei als gelbe Flüssigkeit erhaltene Hydrazone 3-62 (1.30 g, 9.27 mmol, 96%) war ausreichend rein um direkt weiter umgesetzt zu werden.

DC: R_f = 0.17 (PE/EtOAc 60:40) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.48 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H), 2.42 – 2.40 (m, 6H), 2.24 – 2.18 (m, 2H), 1.72 – 1.54 (m, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.3, 47.7, 36.1, 28.8, 27.6, 26.7, 26.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[71a,157]

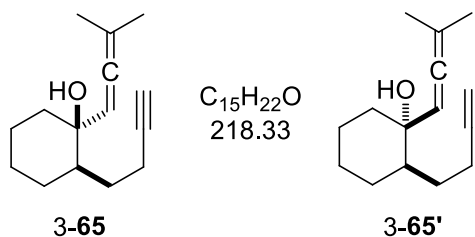
2-(But-3-in-1-yl)cyclohexanon (3-63)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Hydrazone 3-62 (1.28 g, 9.13 mmol, 1 Äq.) in 18 mL trockenem THF bei -40 °C tropfenweise mit 3.69 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.6 M in Hexan, 9.59 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 1.69 g 4-Iodobut-1-in (3-61) (9.40 mmol, 1.03 Äq.) hinzu, bevor es dem Reaktionsgemisch erlaubt wurde, über Nacht auf Raumtemperatur aufzutauen. Man gab 20 mL wässrige 2 N HCl-Lösung hinzu und rührte für 1 h bei Raumtemperatur. Dann wurde die wässrige Phase abgetrennt, mit EtOAc extrahiert (3 × 30 mL), und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Einengen unter vermindertem Druck und säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (PE/Et₂O 90:10) lieferten 2-(But-3-in-1-yl)cyclohexanon (3-63) (0.640 g, 4.26 mmol, 47%) als gelbes Öl.

DC: R_f = 0.63 (PE/EtOAc 60:40) [KMnO₄]. **¹H-NMR** 600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.53 – 2.45 (m, 1H), 2.41 – 2.35 (m, 1H), 2.35 – 2.19 (m, 3H), 2.17 – 2.09 (m, 1H), 2.09 – 1.98 (m, 2H), 1.94 – 1.91 (m, 1H), 1.90 – 1.82 (m, 1H), 1.74 – 1.60 (m, 2H), 1.41 – 1.31 (m, 2H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 212.8, 84.3, 68.7, 49.2, 42.3, 34.1, 28.3, 28.2, 25.3, 16.3.

trans-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-but-3-inylcyclohexanol (3-65) und
cis-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-but-3-inylcyclohexanol (3-65')



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus THP-Ether 3-39a (0.828 g, 4.92 mmol, 1.2 Äq.) in 25 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 1.89 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.6 M in Hexan, 4.92 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung aus 2-(But-3-in-1-yl)cyclohexanon (3-63) (0.616 g, 4.10 mmol, 1 Äq.) in 8 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und Rühren bei -78 °C für 5 h fortgesetzt. Man brach die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung ab und extrahierte die angetrennte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE 80:20) lieferte Diin 3-64 (1.02 g, 3.20 mmol, 78%) als Mischung mehrerer Diastereomere.

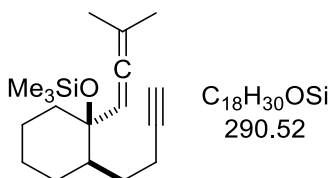
LiAlH₄ (134 mg, 3.52 mmol, 1.1 Äq.) wurde in einen ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 6.5 mL trockenem Et₂O suspendiert, bevor die vorsichtige Zugabe einer Lösung aus Diin 3-64 (1.02 g, 3.20 mmol, 1 Äq.) in 1.2 mL trockenem Et₂O erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde für 9 h unter Rückfluss erwärmt. Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und brach die Reaktion durch Zugabe von 20%iger, wässriger Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung sowie 0.7 mL Glycerin ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 25 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10 → 80:20) konnten 228 mg an *trans*-Allenin 4-65 (1.04 mmol, 33%) sowie 311 mg an *cis*-Allenin 4-65' (1.42 mmol, 44%) als gelbliche Öle isoliert werden.

4-65 – DC: R_f = 0.50 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.07 – 5.02 (m, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 1H), 2.13 (dtd, *J* = 10.4, 8.0, 2.6 Hz, 1H), 1.92 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H), 1.90 – 1.82 (m, 1H), 1.76 – 1.72 (m, 6H), 1.68 – 1.22 (m, 11H). ¹³C-NMR (101 MHz,

CDCl₃): δ [ppm] = 197.8, 101.0, 99.6, 84.9, 72.5, 68.2, 43.9, 40.2, 29.1, 27.0, 25.8, 21.9, 21.0, 20.9, 16.7.

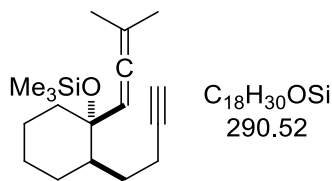
4-65' – DC: R_f = 0.42 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO₄]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.25 (hept, J = 2.9 Hz, 1H), 2.34 – 2.23 (m, 1H), 2.22 – 2.10 (m, 1H), 1.97 – 1.87 (m, 2H), 1.93 (t, J = 2.6 Hz, 1H), 1.82 – 1.75 (m, 2H), 1.74 (d, J = 2.8 Hz, 3H), 1.73 (d, J = 2.8 Hz, 3H), 1.70 – 1.62 (m, 2H), 1.59 – 1.38 (m, 3H), 1.31 – 1.19 (m, 2H), 1.13 – 1.00 (m, 1H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.5, 99.8, 93.3, 85.0, 73.4, 68.3, 46.6, 40.7, 29.2, 28.6, 25.4, 23.8, 20.8, 20.7, 17.1.

***trans*-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-but-3-yn-1-ylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-66)**



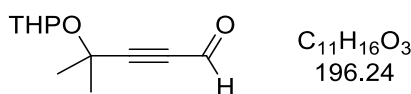
Nacheinander wurden 196 mg Imidazol (2.89 mmol, 3 Äq.) und 0.18 mL Chlortrimethylsilan (157 mg, 1.44 mmol, 1.5 Äq.) zu einer Lösung aus 6-Hydroxy-1,7-allenin 3-65 (210 mg, 0.962 mmol, 1 Äq.) in 1 mL trockenem DMF gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 25 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1) konnten 192 mg an Silylether 3-66 (0.661 mmol, 69%) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

DC: R_f = 0.76 (PE/EtOAc 90:10) [KMnO₄]. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.22 (hept, J = 3.0 Hz, 1H), 2.30 – 2.20 (m, 1H), 2.15 – 2.04 (m, 1H), 1.96 – 1.85 (m, 1H), 1.91 (t, J = 2.7 Hz, 1H), 1.76 – 1.68 (m, 1H), 1.70 (d, J = 2.8 Hz, 6H), 1.65 – 1.22 (m, 9H), 0.11 (s, 9H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.6, 98.1, 97.3, 85.4, 76.7, 67.9, 46.3, 38.4, 29.0, 26.9, 25.4, 22.1, 20.6, 20.4, 16.8, 2.6.

cis-3-Methylbuta-1,2-dienyl-2-but-3-yn-1-ylcyclohexanoltrimethylsilylether (3-66')

Nacheinander wurden 273 mg Imidazol (4.01 mmol, 3 Äq.) und 0.26 mL Chlortrimethylsilan (218 mg, 2.01 mmol, 1.5 Äq.) zu einer Lösung aus 6-Hydroxy-1,7-allenin 3-65' (292 mg, 1.34 mmol, 1 Äq.) in 1.3 mL trockenem DMF gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 25 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1) konnten 350 mg an Silylether 3-66' (1.21 mmol, 90%) als gelbliche Flüssigkeit isoliert werden.

DC: $R_f = 0.78$ (PE/EtOAc 90:10) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.02 (hept, $J = 2.8$ Hz, 1H), 2.31 – 2.21 (m, 1H), 2.20 – 2.09 (m, 1H), 2.01 – 1.94 (m, 1H), 1.93 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.91 – 1.84 (m, 1H), 1.75 – 1.67 (m, 1H), 1.71 (t, $J = 3.1$ Hz, 6H), 1.61 – 1.36 (m, 5H), 1.31 – 1.19 (m, 2H), 1.14 – 1.03 (m, 1H), 0.11 (s, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 201.6, 96.6, 93.4, 85.4, 77.6, 68.0, 48.1, 38.6, 28.9, 27.9, 24.9, 23.7, 20.7, 20.0, 17.5, 2.8.

4-Methyl-4-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxypent-2-inal (3-67a)

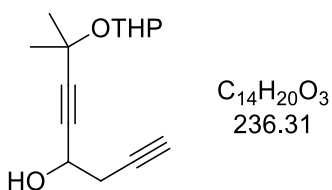
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde THP-Ether 3-39a (306 mg, 1.82 mmol, 1 Äq.) in 4.5 mL trockenem THF gelöst, auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit 0.75 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.44 M in Hexan, 1.82 mmol, 1 Äq.) versetzt. Es folgte die Zugabe von 0.28 mL trockenem DMF (266 mg, 3.64 mmol, 2 Äq.), woraufhin das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt wurde. Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch schließlich in eine auf 0 °C gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus 10 mL Methyl-*tert*-butylether und einer wässrigen, 10%igen Lösung aus 991 mg KH₂PO₄ (7.28 mmol, 4 Äq.) gegeben. Man trennte die Phasen, wusch die organische Phase mit Wasser (2 × 20 mL) und extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Methyl-*tert*-butylether (2 ×

20 mL). Nach Trocknung über Na_2SO_4 , Einengen unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10) wurden 276 mg an Aldehyd 3-**67a** (1.41 mmol, 77%) als farblose Flüssigkeit erhalten.

DC: $R_f = 0.41$ (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.24 (s, $J = 2.8$ Hz, 1H), 5.00 (dd, $J = 5.0, 3.2$ Hz, 1H), 3.98 – 3.90 (m, 1H), 3.54 – 3.46 (m, 1H), 1.89 – 1.78 (m, 1H), 1.78 – 1.67 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 1.58 – 1.48 (m, 4H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.7, 98.7, 96.3, 83.4, 70.7, 63.3, 31.8, 29.6, 29.3, 25.4, 20.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2986, 2941, 2853, 2209, 1668, 1455, 1441, 1383, 1363, 1236, 1207, 1186, 1161, 1121, 1112, 1075, 1046, 1034, 1021, 982, 945, 931, 915, 870, 857, 816, 731. **LRMS** (EI): m/z (%) 195 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}$], 181 (1), 167 (1) [$\text{M}^+ - \text{CHO}$], 150 (2), 135 (5), 121 (3), 111 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9\text{O}$], 101 (13), 96 (21), 95 (91), 85 (100) [$\text{C}_5\text{H}_9\text{O}$], 67 (55), 55 (22). **HRMS** (ESI): m/z 219.0993 [219.0992 calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Na}^+$ ($\text{M} + \text{Na}^+$)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift D für *Grignard*-Reaktion zu Diinen 3-**68**:

7-Methyl-7-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxyocta-1,5-diin-4-ol (3-68a)

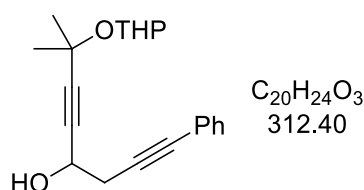


Ein Dreihalskolben mit Magnesiumspänen (212 mg, 8.72 mmol, 2 Äq.) wurde ausgeheizt und unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Man fügte dem Magnesium katalytische Mengen Iod und HgCl_2 hinzu und überschichtete alles mit wenig trockenem Et_2O . Zum Starten der Reaktion wurde zunächst ein Tropfen Propargylbromid und schließlich der Rest von insgesamt 4.4 mL trockenem Et_2O hinzugegeben. Im Anschluss ließ man eine Lösung aus Aldehyd 3-**67a** (856 mg, 4.36 mmol, 1 Äq.) und 0.47 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 648 mg, 4.36 mmol, 1 Äq.) in 4 mL trockenem Et_2O vorsichtig hinzutropfen. Die so erhaltene Suspension wurde für 30 min unter gelindem Rückfluss gerührt. Anschließend brach man die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O (3 \times 25 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 80:20) lieferte Diin 3-**68a** (723 mg, 3.06 mmol, 70%, zwei Diastereomere) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 70:30) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.08 – 5.03 (m, 2H), 4.54 (q, $J = 5.6$ Hz, 2H), 3.99 – 3.90 (m, 2H), 3.54 – 3.46 (m, 2H), 2.64 – 2.58 (m, 4H), 2.53 – 2.45 (m, 2H), 2.10 (t, $J = 2.6$, 0.4 Hz, 1H), 2.09 (t, $J = 2.6$, 0.4 Hz, 1H), 1.89 – 1.76 (m, 2H), 1.76 – 1.65 (m, 2H), 1.58 – 1.46 (m, 20H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 96.2, 96.1, 88.2, 83.4, 79.6, 71.4, 71.0, 63.4, 63.3, 60.9, 32.1, 30.5, 29.9, 28.8, 25.5, 20.5, 20.5.

Allgemeine Arbeitsvorschrift E für *Sonogashira*-Reaktion zur Phenylierung terminaler Alkine:

7-Methyl-1-phenyl-7-tetrahydro-2H-pyran-2-yloxyocta-1,5-diin-4-ol (3-69a)

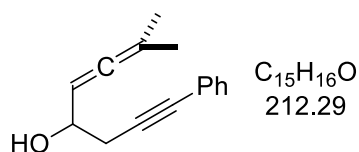


In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 40.9 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (58.2 μmol , 2 mol%), 22.1 mg CuI (116 μmol , 4 mol%) und 0.36 mL Iodbenzol (653 mg, 3.20 mmol, 1.1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 29 mL Triethylamin gelöst. Durch die erhaltene Lösung wurde anschließend für 20 min Stickstoff geleitet, bevor man 687 mg an Diin 3-68a (2.91 mmol, 1 Äq.) hinzugab und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmte. Nach 14 h Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3 \times 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 80:20) erhielt man 878 mg an Diin 3-69a (2.81 mmol, 97%, zwei Diastereomere) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.30$ (PE/EtOAc 70:30) [UV] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 7.45 – 7.40 (m, 4H), 7.31 – 7.27 (m, 6H), 5.07 (dt, $J = 5.9$, 3.1 Hz, 2H), 4.64 – 4.58 (m, 2H), 3.95 – 3.89 (m, 2H), 3.49 – 3.44 (m, 2H), 2.89 – 2.79 (m, 4H), 2.53 (dd, $J = 16.1$, 5.7 Hz, 2H), 1.83 – 1.74 (m, 2H), 1.69 – 1.62 (m, 2H), 1.56 – 1.43 (m, 20H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 131.9, 128.4, 128.2, 123.4, 96.2, 96.2, 88.1, 84.9, 83.8, 83.6, 71.0, 63.3, 63.3, 61.3, 32.1, 30.7, 30.7, 30.0, 29.8, 25.5, 20.5, 20.4.

Allgemeine Arbeitsvorschrift F für die LiAlH_4 -Reduktion von THP-Ethern:

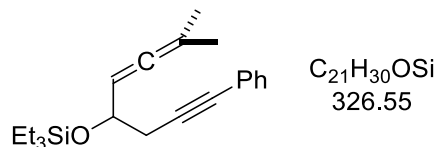
7-Methyl-1-phenylocta-5,6-dien-1-yn-4-ol (3-70a)



LiAlH_4 (117 mg, 3.09 mmol, 1.1 Äq.) wurde in einen ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 6 mL trockenem Et_2O suspendiert, bevor die vorsichtige Zugabe einer Lösung aus Diin 3-64 (878 mg, 2.81 mmol, 1 Äq.) in 1 mL trockenem Et_2O erfolgte. Das Reaktionsgemisch wurde solange unter Rückfluss erwärmt, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte (2 h). Man ließ auf Raumtemperatur abkühlen und brach die Reaktion durch Zugabe von 20%iger, wässriger Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung sowie 0.6 mL Glycerin ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3×50 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ EtOAc 90:10 \rightarrow 85:15) konnten 447 mg an 4-Hydroxy-1,5-allenin 4-70a (2.11 mmol, 75%) als gelbes Öl isoliert werden.

DC: $R_f = 0.57$ (PE/ EtOAc 60:40) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.30 – 7.26 (m, 3H), 5.27 – 5.23 (m, 1H), 4.38 – 4.32 (m, 1H), 2.75 – 2.67 (m, 2H), 2.11 (bs, 1H), 1.74 (d, $J = 2.9$ Hz, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.3, 131.8, 128.4, 128.0, 123.7, 99.8, 92.6, 86.1, 83.1, 68.5, 28.7, 20.7, 20.7.

Triethyl-(7-methyl-1-phenylocta-5,6-dien-1-yn-4-yloxy)silane (3-71a)

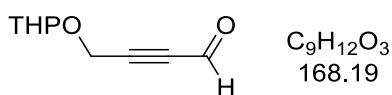


Eine Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 4-70a (126 mg, 0.594 mmol, 1 Äq.) in 0.6 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 72.8 mg Imidazol (7.16 mmol, 1.8 Äq.) und 0.15 mL Chlortriethylsilan (134 mg, 0.890 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et_2O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3×20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung

gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 \rightarrow 98:2) lieferte 4-Silyloxy-1,5-allenin **4-71a** (172 mg, 0.527 mmol, 89%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.53$ (PE/EtOAc 95:5) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41 – 7.37 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 3H), 5.11 – 5.04 (m, 1H), 4.34 (dd, $J = 13.2, 6.9$ Hz, 1H), 2.64 (qd, $J = 16.5, 6.5$ Hz, 2H), 1.71 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H), 1.69 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H), 0.99 (t, $J = 8.0$ Hz, 9H), 0.65 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.9, 131.7, 128.3, 127.7, 124.2, 97.2, 93.1, 87.6, 82.1, 71.3, 29.9, 20.9, 20.3, 7.0, 5.1.

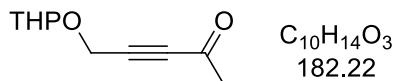
4-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)but-2-inal (**3-67b**)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde THP-Ether **3-39h** (2.15 g, 15.3 mmol, 1 Äq.) in 38 mL trockenem THF gelöst, auf -40 °C gekühlt und tropfenweise mit 6.1 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 15.3 mmol, 1 Äq.) versetzt. Es folgte die Zugabe von 2.4 mL trockenem DMF (2.24 g, 30.7 mmol, 2 Äq.), woraufhin das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min gerührt wurde. Zur Hydrolyse wurde das Reaktionsgemisch schließlich in eine auf 0 °C gekühlte, kräftig gerührte Mischung aus 80 mL Methyl-*tert*-butylether und 80 mL einer wässrigen, 10%igen KH_2PO_4 gegeben. Man trennte die Phasen, wusch die organische Phase mit Wasser (2 \times 50 mL) und extrahierte die vereinigten wässrigen Phasen mit Methyl-*tert*-butylether (3 \times 50 mL). Nach Trocknung über Na_2SO_4 , Einengen unter vermindertem Druck und säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10 \rightarrow 80:20) wurden 1.85 g an Aldehyd **3-67b** (11.0 mmol, 72%) als gelbe Flüssigkeit erhalten.

DC: $R_f = 0.38$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.22 (s, 1H), 4.79 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H), 4.44 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.82 (ddd, $J = 12.3, 9.6, 2.9$ Hz, 1H), 3.57 – 3.50 (m, 1H), 1.85 – 1.77 (m, 1H), 1.77 – 1.70 (m, 1H), 1.66 – 1.58 (m, 2H), 1.58 – 1.50 (m, 2H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 176.4, 97.5, 92.7, 85.3, 62.2, 53.9, 30.2, 25.3, 18.9.

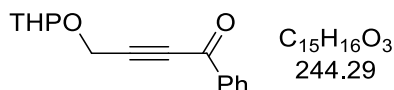
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[158]

5-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-ylloxy)pent-3-in-2-on (3-67c)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde THP-Ether 3-39h (11.2 g, 79.9 mmol, 3 Äq.) in 53 mL trockenem THF gelöst, auf 0 °C gekühlt und über eine Dauer von 20 min tropfenweise mit 31 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 77.2 mmol, 2.9 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für weitere 15 min bei 0 °C rühren, bevor man 3.08 mL 4-Acetylmorpholin (3.44 g, 26.6 mmol, 1 Äq.) gelöst in 4.5 mL trockenem THF hinzutropfte. Nachdem das Reaktionsgemisch für 2 h bei 0 °C gerührt wurde, überführte man es mittels einer Kanüle in eine eisgekühlte Mischung aus 60 mL Eisessig und 30 mL Wasser (Rückstände des Reaktionsgemisches wurden mit 25 mL Et₂O nachgewaschen). Die abgetrennte organische Phase wurde unter Vorsicht mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen (1 × 150 mL), bevor man die wässrigen Phasen vereinte und mit Et₂O extrahierte (2 × 50 mL). Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Einengen unter vermindertem Druck wurde deutlich, dass sich noch große Mengen Essigsäure in der organischen Phase befanden. Somit wurde der Rückstand in Et₂O und Wasser aufgenommen und unter Rühren portionsweise mit festem NaHCO₃ versetzt, bis Neutralität erreicht war. Man trennte erneut die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit Et₂O (1 × 50 mL), bevor die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt wurden. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) konnte Keton 3-67c (4.01 g, 22.0 mmol, 83%) als gelbes Öl isoliert werden.

DC: $R_f = 0.32$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.78 (s, 1H), 4.42 – 4.36 (m, 2H), 3.87 – 3.77 (m, 1H), 3.57 – 3.49 (m, 1H), 2.35 – 2.31 (m, 3H), 1.89 – 1.67 (m, 2H), 1.67 – 1.46 (m, 4H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 184.1, 97.3, 87.9, 85.3, 62.1, 53.9, 32.7, 30.2, 25.4, 18.9.

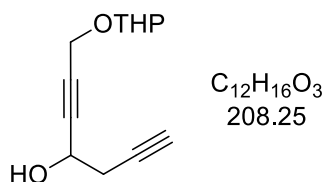
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[150]

1-Phenyl-4-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)but-2-in-1-on (3-67d)

In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 105 mg $PdCl_2(PPh_3)_2$ (0.150 mmol, 1 mol%), 143 mg CuI (0.749 mmol, 5 mol%) und 1.91 mL Benzoylchlorid (16.5 mmol, 1.1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 30 mL Triethylamin gelöst. Durch die erhaltene Lösung wurde anschließend für 15 min Stickstoff geleitet, bevor man THP-Ether 3-**39h** (2.10 g, 15.0 mmol, 1 Äq.) hinzugab und das Reaktionsgemisch für 4 h bei Raumtemperatur rühren ließ. Daraufhin wurde die Reaktion durch Zugabe von etwas Methanol und gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3 × 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 90:10 → 80:20) erhielt man Keton 3-**67d** (0.865 g, 3.54 mmol, 24%) als braunes Öl.

DC: $R_f = 0.25$ (PE/ $EtOAc$ 80:20) [UV] [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.18 – 8.07 (m, 2H), 7.66 – 7.55 (m, 1H), 7.54 – 7.44 (m, 2H), 4.88 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H), 4.55 (s, 2H), 3.92 – 3.83 (m, 1H), 3.61 – 3.53 (m, 1H), 1.86 – 1.73 (m, 2H), 1.71 – 1.52 (m, 4H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 177.6, 136.6, 134.4, 129.8, 128.7, 97.6, 90.6, 83.7, 62.3, 54.2, 30.3, 25.4, 19.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[74b]

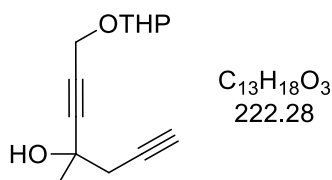
7-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol (3-68b)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift D** wurde, ausgehend von Aldehyd 3-**67b**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 70:30 → 60:40) Diin 3-**68b** als gelbes Öl erhalten (62%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.12$ (PE/ $EtOAc$ 80:20) [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$, beide Diastereomere): δ [ppm] = 4.82 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.56 (dd, $J = 8.1, 3.7$ Hz, 2H), 4.36 – 4.22 (m, 4H), 3.83 (ddd, J

= 11.9, 9.4, 2.9 Hz, 2H), 3.58 – 3.48 (m, 2H), 2.68 – 2.57 (m, 4H), 2.47 (brs, 2H), 2.10 (t, $J = 2.6$ Hz, 2H), 1.87 – 1.77 (m, 2H), 1.77 – 1.68 (m, 2H), 1.66 – 1.48 (m, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 96.9, 85.3, 85.3, 81.7, 79.5, 71.5, 62.1, 62.1, 60.9, 54.3, 30.3, 28.5, 28.5, 25.5, 19.1, 19.1.

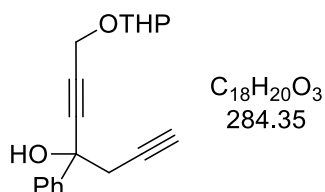
4-Methyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol (3-68c)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift D** wurde, ausgehend von Keton 3-67c, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 80:20 \rightarrow 70:30) Diin 3-68c als gelbes Öl erhalten (79%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.17$ (PE/ EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 4.83 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.28 (d, $J = 7.0$ Hz, 4H), 3.82 (ddd, $J = 12.0, 9.4, 2.9$ Hz, 2H), 3.52 (dtd, $J = 9.0, 4.4, 1.4$ Hz, 2H), 2.67 – 2.55 (m, 6H), 2.12 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 2.12 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.86 – 1.77 (m, 2H), 1.75 – 1.69 (m, 2H), 1.64 – 1.58 (m, 4H), 1.56 (s, 6H), 1.55 – 1.49 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 96.7, 96.7, 88.5, 79.7, 71.8, 66.7, 62.1, 62.1, 54.2, 34.7, 34.7, 30.3, 28.8, 28.8, 25.5, 19.1, 19.1.

4-Phenyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol (3-68d)

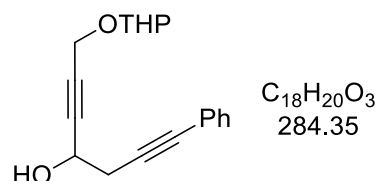


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift D** wurde, ausgehend von Keton 3-67d, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 80:20 \rightarrow 70:30) Diin 3-68d als rötliches Öl erhalten (88%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.29$ (PE/ EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 7.67 – 7.63 (m, 4H), 7.39 – 7.34 (m, 4H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 4.89 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.38 (s, 4H), 3.85 (ddt, $J = 11.7, 9.2, 2.6$ Hz, 2H), 3.56 – 3.50 (m, 2H), 3.05 – 2.99

(m, 2H), 2.84 (dd, $J = 2.6, 1.4$ Hz, 4H), 2.10 (q, $J = 2.6$ Hz, 2H), 1.86 – 1.78 (m, 2H), 1.76 – 1.70 (m, 2H), 1.65 – 1.49 (m, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 142.8, 128.4, 128.3, 125.6, 125.5, 96.8, 87.3, 82.5, 79.5, 71.9, 62.2, 54.3, 54.3, 36.8, 30.4, 30.4, 25.5, 19.2.

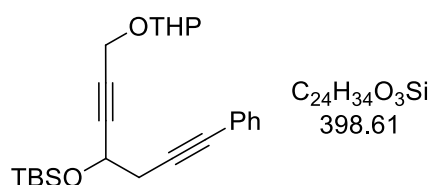
1-Phenyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol (3-69b)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift E** wurde, ausgehend von Diin 3-68b, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 60:40) das phenylierte Produkt 3-69b als braunes Öl erhalten (76%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.37$ (PE/EtOAc 60:40) [UV] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 7.45 – 7.40 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 3H), 4.83 (t, $J = 3.3$ Hz, 1H), 4.63 (bs, 1H), 4.32 (qd, $J = 15.7, 1.4$ Hz, 2H), 3.86 – 3.79 (m, 1H), 3.55 – 3.48 (m, 1H), 2.91 – 2.80 (m, 2H), 2.53 – 2.36 (m, 1H), 1.85 – 1.75 (m, 1H), 1.69 (tt, $J = 10.1, 3.2$ Hz, 1H), 1.64 – 1.54 (m, 2H), 1.54 – 1.46 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 131.9, 128.4, 128.2, 123.3, 96.9, 85.6, 84.8, 83.7, 81.6, 62.1, 62.1, 61.3, 54.3, 54.3, 30.3, 29.6, 25.5, 19.1.

tert-Butyldimethyl(1-phenyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-yloxy)silan (3-73)

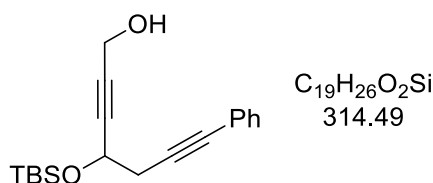


Diin3-69b (1.38 g, 4.85 mmol, 1 Äq.) wurde in 4.9 mL trockenem DMF gelöst und nacheinander mit 0.991 g Imidazol (14.6 mmol, 3 Äq.) sowie 1.10 g TBSCl (7.28 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 30 min verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Et_2O und wusch es mit 50 mL Wasser, woraufhin die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert wurde (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-

Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 100:0 \rightarrow 95:5) erhielt man 1.66 g an Silylether 3-73 (4.16 mmol, 86%, zwei Diastereomere) als farbloses Öl.

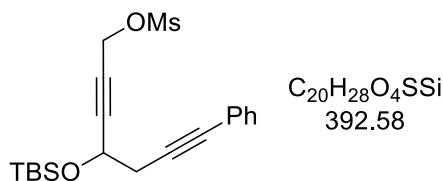
DC: $R_f = 0.69$ (PE/ EtOAc 70:30) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 7.42 – 7.36 (m, 4H), 7.29 – 7.24 (m, 6H), 4.86 – 4.79 (m, 2H), 4.67 – 4.57 (m, 2H), 4.31 (d, $J = 1.6$ Hz, 4H), 3.87 – 3.76 (m, 2H), 3.55 – 3.43 (m, 2H), 2.79 (s, 2H), 2.78 (s, 2H), 1.86 – 1.74 (m, 2H), 1.69 (qdd, $J = 4.1, 3.5, 1.3$ Hz, 2H), 1.64 – 1.54 (m, 4H), 1.54 – 1.45 (m, 4H), 0.93 (s, 18H), 0.17 (s, 6H), 0.15 (s, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 131.8, 128.3, 127.9, 123.8, 96.7, 96.7, 86.6, 86.6, 86.4, 82.5, 80.7, 62.4, 62.3, 62.2, 54.2, 54.2, 30.4, 30.3, 25.9, 25.5, 19.3, 19.3, 18.4, -4.5, -4.8.

4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-phenylhepta-2,6-diin-1-ol (3-74b)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden bei -20 °C 0.05 mL $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (0.410 mmol, 10 mol%) und 0.42 mL 1,2-Ethandithiol zu einer Lösung aus Diin 3-73 (1.66 g, 4.16 mmol, 1 Äq.) in 12 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 5 h bei dieser Temperatur rühren, bevor man es in gesättigte, wässrige NaHCO_3 -Lösung gab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 extrahiert (3 \times 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (PE/ Et_2O 90:10 \rightarrow 80:20) wurde Alkohol 3-74b (1.17 g, 3.72 mmol, 89%) als gelbliches Öl isoliert.

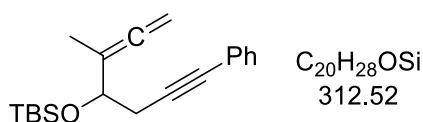
DC: $R_f = 0.25$ (PE/ EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.45 – 7.35 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 3H), 4.62 (tt, $J = 6.8, 1.7$ Hz, 1H), 4.31 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 2.80 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 2.79 – 2.77 (m, 1H), 1.62 (s, 1H), 0.93 (s, 9H), 0.18 (s, 3H), 0.16 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 131.8, 128.4, 128.0, 123.7, 86.6, 86.2, 82.9, 82.6, 62.4, 51.4, 30.3, 25.9, 18.4, -4.5, -4.8.

4-(*tert*-Butyldimethylsilyloxy)-7-phenylhepta-2,6-dien-1-ylmethansulfonat (3-75b)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden bei -78 °C nacheinander 0.84 mL Triethylamin (0.610 g, 6.03 mmol, 5 Äq.) und tropfenweise 0.37 mL Methansulfonylchlorid (0.483 g, 4.22 mmol, 3.5 Äq.) zu einer Lösung aus Alkohol 3-74b (0.379 g, 1.21 mmol, 1 Äq.) in 6 mL trockenem THF gegeben. Nach 15 min Rühren bei -78 °C wurde auf 0 °C erwärmt und für weitere 3 h gerührt, bevor man die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abbrach. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit EtOAc extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) erhielt man 0.431 g an Mesylats 3-75b (1.10 mmol, 91%) als gelbes Öl.

DC: R_f = 0.35 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 3H), 4.91 (d, *f* = 1.7 Hz, 2H), 4.64 (tt, *f* = 6.7, 1.7 Hz, 1H), 3.07 (s, 3H), 2.80 (d, *f* = 6.7 Hz, 2H), 0.93 (s, 9H), 0.17 (s, 3H), 0.15 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.7, 128.4, 128.2, 123.4, 90.5, 85.4, 83.0, 76.7, 62.3, 57.9, 39.2, 30.0, 25.8, 18.3, -4.6, -4.9.

Allgemeine Arbeitsvorschrift G zur Darstellung von 5-Methyl-1,5-alleninen:

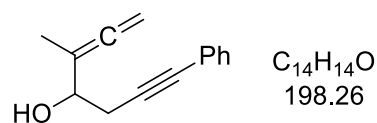
tert-Butyldimethyl(3-methyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-yl)silan (3-76)

Zu einer Suspension aus 88.1 mg wasserfreiem Lithiumchlorid (2.08 mmol, 8 Äq.) und 93.1 mg Kupfer(I)cyanid (1.04 mmol, 4 Äq.) in 1.7 mL trockenem THF in einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei -78 °C 0.66 mL einer Methyllithium-Lösung (1.6 M in Et₂O, 1.04 mmol, 4 Äq.) getropft, woraufhin man das erhaltene Reaktionsgemisch für 10 min bei 0 °C rühren ließ. Nachdem es erneut auf -78 °C heruntergekühlt wurde, fügte man dem Reaktionsgemisch das Mesylats 3-75b (0.102 g, 0.260 mmol, 1 Äq.) gelöst in 0.5 mL

trockenem THF hinzu. Nach Rühren bei 0 °C für 1.5 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 3 mL einer Mischung aus gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung und 25%iger wässriger NH₃-Lösung (1:1) abgebrochen, das Gemisch mit Et₂O verdünnt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 15 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 97:3) wurde 4-Silyloxy-1,5-Allenin 3-76 (78.0 mg, 0.250 mmol, 96%) als gelbes Öl erhalten.

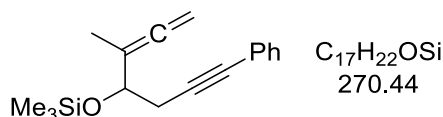
DC: R_f = 0.78 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 4.73 – 4.65 (m, 2H), 4.41 (t, *f* = 6.7 Hz, 1H), 2.66 (qd, *f* = 16.6, 6.7 Hz, 2H), 1.72 (t, *f* = 3.2 Hz, 3H), 0.92 (s, 9H), 0.12 (s, 3H), 0.10 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.3, 131.7, 128.3, 127.7, 124.1, 100.5, 87.6, 82.1, 75.0, 73.6, 27.8, 26.0, 18.4, 12.8, -4.6, -4.8.

3-Methyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-ol (3-70b)



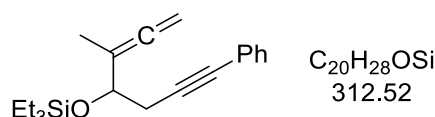
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-Allenin 3-76 (0.909 g, 2.91 mmol, 1 Äq.) in 30 mL trockenem THF bei 0 °C langsam mit 5.8 mL einer TBAF-Lösung (1 M in THF, 5.82 mmol, 2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 3 h bei Raumtemperatur rühren und brach die Reaktion schließlich durch Zugabe von Wasser ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) lieferte 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70b (0.460 g, 2.32 mmol, 80%) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.38 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 – 7.37 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 3H), 4.90 – 4.81 (m, 2H), 4.27 (brs, 1H), 2.75 (qd, *f* = 16.8, 5.8 Hz, 2H), 2.18 (d, *f* = 4.5 Hz, 1H), 1.80 (t, *f* = 3.2 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.3, 131.8, 128.4, 128.0, 123.6, 101.1, 86.0, 83.2, 77.6, 70.7, 27.2, 15.1.

Trimethyl(3-methyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-yloxy)silan (3-77)

Nacheinander wurden 187 mg Imidazol (2.74 mmol, 4 Äq.) und 0.18 mL Chlortrimethylsilan (150 mg, 1.37 mmol, 2 Äq.) zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70b (136 mg, 0.686 mmol, 1 Äq.) in 0.7 mL trockenem DMF gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 10 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 98:2) konnten 74.8 mg an 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-77 (0.277 mmol, 40%) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

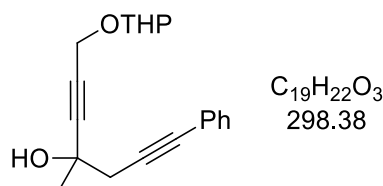
DC: $R_f = 0.71$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 3H), 4.76 – 4.66 (m, 2H), 4.42 – 4.35 (m, 1H), 2.67 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.72 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 0.17 (s, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.2, 131.7, 128.3, 127.8, 124.1, 100.4, 87.4, 82.2, 75.3, 73.3, 27.6, 13.4, 0.2.

Triethyl(3-methyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-yloxy)silan (3-71b)

Eine Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 4-70b (270 mg, 1.36 mmol, 1 Äq.) in 1.4 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 139 mg Imidazol (2.04 mmol, 1.5 Äq.) und 0.30 mL Chlortriethylsilan (267 mg, 1.77 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 → 98:2) lieferte 4-Silyloxy-1,5-allenin 4-71b (389 mg, 1.25 mmol, 91%) als gelbliche Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.75$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 3H), 4.75 – 4.64 (m, 2H), 4.41 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 2.71 – 2.62 (m, 2H), 1.72 (t, $J = 3.2$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.69 – 0.60 (m, 6H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.3, 131.7, 128.3, 127.7, 124.1, 100.5, 87.4, 82.2, 75.0, 73.4, 27.8, 12.8, 7.0, 4.9. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3056, 2954, 2911, 2876, 1960, 1599, 1491, 1459, 1442, 1414, 1372, 1352, 1290, 1239, 1156, 1070, 1004, 974, 924, 843, 806, 742, 723, 689, 619, 592, 566, 529, 480. **LRMS** (EI): m/z (%) 312 (56) [M⁺], 297 (49), 283 (20), 269 (26), 207 (48), 181 (47), 165 (100), 115 (42), 87 (81), 75 (44), 59 (42). **HRMS** (APCI): m/z 312.1903 [312.1904 berechnet für C₂₀H₂₈OSi⁺ (M⁺)].

4-Methyl-1-phenyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol (3-69c)

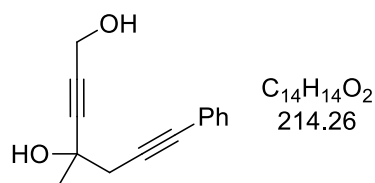


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift E** wurde, ausgehend von Diin 3-68c, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 70:30) das phenylierte Produkt 3-69c als hellbraunes Öl erhalten (86%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.37$ (PE/EtOAc 60:40) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 7.47 – 7.41 (m, 4H), 7.32 – 7.27 (m, 6H), 4.84 (brs, 2H), 4.37 – 4.25 (m, 4H), 3.82 (ddd, $J = 11.6, 8.9, 3.0$ Hz, 2H), 3.55 – 3.48 (m, 2H), 2.84 (q, $J = 16.6$ Hz, 4H), 2.63 – 2.58 (m, 2H), 1.86 – 1.73 (m, 2H), 1.72 – 1.44 (m, 10H), 1.63 (s, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 131.9, 128.4, 128.2, 123.4, 96.7, 88.7, 85.1, 84.0, 79.7, 67.2, 62.1, 54.2, 35.8, 30.3, 28.9, 28.9, 25.5, 19.1.

Allgemeine Arbeitsvorschrift H für die saure Spaltung von THP-Ethern:

4-Methyl-7-phenylhepta-2,6-diin-1,4-diol (3-74c)

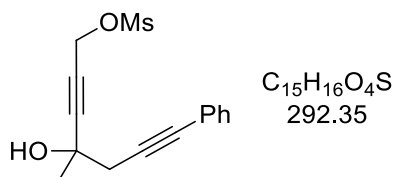


Man fügte 63.6 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.334 mmol, 10 mol%) zur einer Lösung aus Diin 3-69c (1.00 g, 3.34 mmol, 1 Äq.) in 3.3 mL trockenem Methanol und ließ diese anschließend solange bei Raumtemperatur rühren, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte (4 h). Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit K_2CO_3 (46.2 mg, 0.334 mmol, 10 mol%) versetzt und für weitere 30 min gerührt, bevor es direkt in einen Scheidetrichter filtriert, mit Et_2O verdünnt, und nacheinander mit gesättigter, wässriger $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser gewaschen wurde. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Et_2O extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 50:50) lieferte Diol 3-74c (0.669 g, 3.12 mmol, 93%) als braunes Öl.

DC: $R_f = 0.51$ (PE/EtOAc 50:50) [UV] [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.48 – 7.44 (m, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 3H), 4.34 (s, 2H), 2.87 (q, $J = 12.8$ Hz, 2H), 2.70 (s, 1H), 1.93 (s, 1H), 1.65 (s, 3H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 131.7, 128.3, 128.2, 123.1, 88.4, 84.7, 84.0, 81.8, 67.0, 51.0, 35.5, 28.8.

Allgemeine Arbeitsvorschrift I zur Darstellung der Mesylate 3-75 ausgehend von Diolen:

4-Hydroxy-4-methyl-7-phenylhepta-2,6-diin-1-ylmethansulfonat (3-75c)

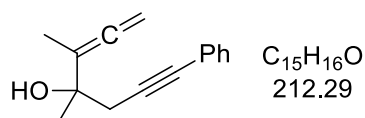


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Diol 3-74c (0.500 g, 2.33 mmol, 1 Äq.) in 24 mL trockenem CH_2Cl_2 zunächst über einen Zeitraum von 10 min tropfenweise mit 0.36 mL Triethylamin (2.56 mmol, 1.1 Äq.) und anschließend über eine Dauer von 15 min mit 0.19 mL Methansulfonylchlorid (2.45 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Man

ließ Das Reaktionsgemisch bei 0 °C rühren, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte (1 h). Schließlich wurde Wasser hinzugefügt, die wässrige Phase abgetrennt und mit EtOAc extrahiert (3 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingedunstet. Nach Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 70:30) erhielt man Mesylat 3-75c (0.590 g, 2.01 mmol, 87%) als gelbes Öl.

DC: R_f = 0.16 (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.43 (m, 2H), 7.36 – 7.32 (m, 3H), 4.93 (s, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.88 (d, *J* = 3.63 Hz, 2H), 2.61 (s, 1H), 1.66 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.7, 130.8, 128.4, 122.8, 92.4, 84.4, 84.2, 75.7, 67.1, 57.7, 39.0, 35.3, 28.6.

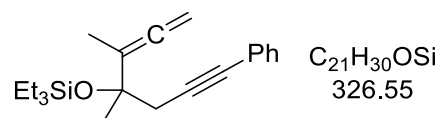
3,4-Dimethyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-ol (3-70c)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift G** wurde, ausgehend von Mesylat 3-75c, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 97:3) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70c als gelbgrünes Öl isoliert (69%).

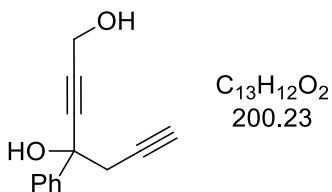
DC: R_f = 0.22 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.45 – 7.41 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 3H), 4.89 – 4.81 (m, 2H), 2.77 (q, *J* = 19.0 Hz, 2H), 2.24 (s, 1H), 1.84 (t, *J* = 3.1 Hz, 3H), 1.49 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 204.7, 131.6, 128.2, 127.9, 123.5, 104.7, 86.0, 83.5, 81.1, 72.0, 32.9, 26.3, 14.5. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3549, 3416, 3055, 2980, 2928, 2872, 1957, 1722, 1490, 1442, 1373, 1094, 754, 690. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 212 (37) [M⁺], 197 (56) [M⁺-CH₃], 194 (36), 179 (100), 178 (96). **HRMS** (ESI): *m/z* 235.1090 [235.1093 berechnet für C₁₅H₁₆NaO⁺ (M+Na⁺)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift J zur Darstellung von Silylethern 3-71 aus tertiären Alkoholen:
(3,4-Dimethyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-inoxy)triethylsilan (3-71c)



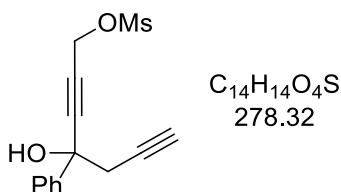
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70c (99.8 mg, 0.470 mmol, 1 Äq.) in 1.6 mL trockenem CH_2Cl_2 bei 0 °C langsam mit 0.11 mL 2,6-Lutidin (102 mg, 0.940 mmol, 2 Äq.) versetzt. Dem folgte die tropfenweise Zugabe von 0.16 mL Triethylsilyltrifluormethansulfonat (186 mg, 0.705 mmol, 1.5 Äq.), woraufhin das Reaktionsgemisch bei 0 °C gerührt wurde, bis DC-Analyse einen vollständigen Umsatz anzeigte (2.5 h). Man brach die Reaktion durch Zugabe von Wasser ab, trennte die Phasen, und extrahiert die wässrige Phase mit Et_2O (3 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE) ergab 98.8 mg an 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71c (0.303 mmol, 64%) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.74$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 4.71 (q, $J = 3.1$ Hz, 2H), 2.77 – 2.63 (m, 2H), 1.79 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 1.55 (s, 3H), 0.97 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.68 – 0.59 (m, 6H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 205.9, 131.7, 128.3, 127.7, 124.3, 104.6, 87.6, 82.5, 75.7, 75.2, 33.9, 27.1, 14.3, 7.2, 6.6. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3054, 2954, 2911, 2875, 1958, 1599, 1490, 1458, 1443, 1415, 1374, 1239, 1197, 1155, 1113, 1069, 1008, 979, 911, 870, 844, 788, 754, 742, 722, 690, 625, 579, 528. **LRMS** (EI): m/z (%) 326 (16) [M^+], 311 (100), 283 (13), 209 (12), 195 (27), 179 (38), 165 (35), 103 (24), 87 (41), 59 (23). **HRMS** (APCI): m/z 326.2062 [326.2060 berechnet für $C_{21}H_{30}OSi^+$ (M^+)].

4-Phenylhepta-2,6-diin-1,4-diol (3-74d)

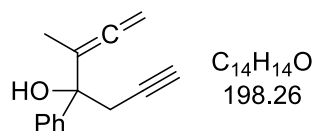
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift H** wurde, ausgehend von Diin 3-**68d**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 70:30 → 50:50) Diol 3-**74d** als bräunliches Öl erhalten (73%).

DC: $R_f = 0.12$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.41 – 7.29 (m, 3H), 4.39 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 2.98 (s, 1H), 2.85 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 2.13 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.81 (t, $J = 6.1$ Hz, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.6, 128.5, 128.4, 125.5, 87.2, 84.5, 79.4, 72.1, 71.5, 51.3, 36.7.

4-Hydroxy-4-phenylhepta-2,6-diin-1-ylmethansulfonat (3-75d)

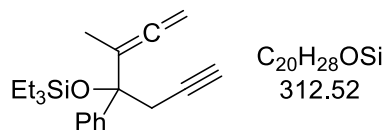
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift I** wurde, ausgehend von Diol 3-**74d**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 50:50) Mesylat 3-**75d** als bräunliches Öl erhalten (93%).

DC: $R_f = 0.20$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.65 – 7.59 (m, 2H), 7.43 – 7.31 (m, 3H), 4.97 (s, 2H), 3.10 (s, 3H), 2.86 (d, $J = 2.6$ Hz, 2H), 2.59 (brs, 1H), 2.15 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.8, 128.7, 128.6, 125.3, 91.1, 79.0, 78.3, 72.6, 71.5, 57.7, 39.3, 36.4.

3-Methyl-4-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-ol (3-70d)

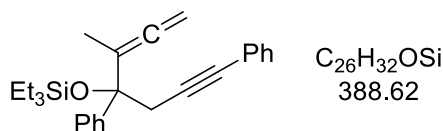
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift G** wurde, ausgehend von Mesylat 3-75d, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70d als gelbes Öl isoliert (73%).

DC: $R_f = 0.20$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.50 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.31 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 1H), 4.94 (q, $J = 3.1$ Hz, 2H), 2.97 (dd, $J = 16.7, 2.6$ Hz, 1H), 2.79 (dd, $J = 16.7, 2.6$ Hz, 1H), 2.70 – 2.68 (m, 1H), 2.06 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.58 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.5, 143.7, 128.3, 127.5, 125.6, 103.9, 80.4, 77.7, 75.9, 72.1, 33.3, 14.7.

Triethyl(3-methyl-4-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-yloxy)silan (3-71d)

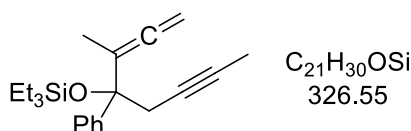
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift J** wurde, ausgehend 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70d, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71d als gelbes Öl isoliert (72%).

DC: $R_f = 0.70$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.48 – 7.43 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 7.26 – 7.20 (m, 1H), 4.94 – 4.82 (m, 2H), 2.93 – 2.79 (m, 2H), 1.81 (t, $J = 2.6$ Hz, 1H), 1.46 (t, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.04 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.81 – 0.69 (m, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.8, 144.8, 127.7, 126.9, 126.3, 104.5, 81.1, 79.0, 77.2, 71.3, 34.0, 15.3, 7.4, 6.5. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3059, 3026, 2954, 2912, 2876, 1956, 1601, 1493, 1458, 1447, 1416, 1369, 1310, 1254, 1240, 1176, 1116, 1105, 1072, 1049, 1031, 1002, 975, 942, 915, 846, 794, 738, 724, 699, 670, 641, 608, 585, 570, 521, 507. **LRMS** (EI): m/z (%) 312 (46) [M⁺], 297 (41), 283 (16), 195 (10), 181 (33), 165 (65), 141 (14), 115 (44), 87 (100), 59 (56). **HRMS** (APCI): m/z 312.1904 [312.1904 berechnet für C₂₀H₂₈OSi⁺ (M⁺)].

Triethyl(3-methyl-4,7-diphenylhepta-1,2-dien-6-in-4-yloxy)silan (3-75e)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift E** wurde, ausgehend von 4-Silyloxy-1,5-allenin **3-71d**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) das phenylierte Produkt **3-71e** als gelbliches Öl erhalten (62%).

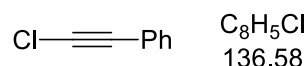
DC: $R_f = 0.29$ (PE) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.55 – 7.49 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.27 – 7.17 (m, 6H), 4.98 – 4.85 (m, 2H), 3.11 – 2.97 (m, 2H), 1.52 (t, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.04 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.85 – 0.67 (m, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.0, 145.0, 131.5, 128.2, 127.7, 127.5, 126.8, 126.4, 124.3, 104.4, 87.4, 83.5, 79.6, 77.0, 35.1, 15.4, 7.4, 6.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3058, 3025, 2954, 2911, 2875, 1956, 1599, 1490, 1458, 1446, 1415, 1369, 1310, 1240, 1175, 1103, 1072, 1048, 1002, 977, 942, 913, 871, 848, 794, 754, 740, 724, 699, 691, 639, 609, 585, 570, 527. **LRMS** (EI): m/z (%) 388 (91) [M⁺], 373 (71), 285 (47), 241 (52), 215 (18), 165 (15), 115 (54), 87 (100), 59 (65). **HRMS** (APCI): m/z 388.2217 [388.2217 berechnet für C₂₆H₃₂OSi⁺ (M⁺)].

Triethyl(3-methyl-4-phenylocta-1,2-dien-6-in-4-yloxy)silan (3-71f)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin **3-71d** (33.4 mg, 0.107 mmol, 1 Äq.) in 0.35 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 45 μ L einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 0.112 mmol, 1.05 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 16.7 mg Iodmethan (0.118 mmol, 1.1 Äq.) hinzu. Es wurde für weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur auftauen ließ. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 \times 10 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte 4-Silyloxy-1,5-allenin **3-71f** (23.7 mg, 72.6 μ mol, 68%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.74$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 1H), 4.91 – 4.79 (m, 2H), 2.82 – 2.71 (m, 2H), 1.63 (t, $J = 2.5$ Hz, 3H), 1.46 (t, $J = 3.0$ Hz, 3H), 1.04 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.79 – 0.69 (m, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.9, 145.4, 127.6, 126.6, 126.3, 104.6, 79.4, 78.6, 76.8, 75.9, 34.2, 15.3, 7.4, 6.5, 3.6. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3058, 3026, 2954, 2917, 2876, 1957, 1493, 1458, 1446, 1423, 1369, 1255, 1239, 1175, 1116, 1105, 1072, 1045, 1029, 1003, 944, 915, 884, 845, 795, 738, 724, 699, 672, 639, 605. **LRMS** (EI): m/z (%) 326 (35) [M⁺], 311 (97), 297 (16), 249 (62), 195 (100), 179 (34), 165 (53), 103 (48), 75 (42), 59 (18). **HRMS** (ESI): m/z 349.1958 [349.1958 berechnet für C₂₁H₃₀NaOSi⁺ (M+Na⁺)].

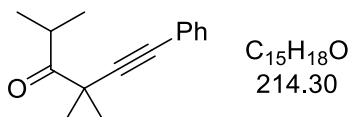
(Chlorethynyl)benzol (3-79)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Phenylacetylen (2.50 g, 24.8 mmol, 1 Äq.) in 50 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 10.8 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 26.9 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 3.60 g *N*-Chlorsuccinimid (26.9 mmol, 1.1 Äq.) gelöst in 25 mL trockenem THF hinzu. Es wurde für weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur auftauen ließ. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc extrahiert (3 × 60 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) wurden 1.82 g (Chlorethynyl)benzol (3-79) (13.4 mmol, 55%) als gelbe Flüssigkeit erhalten.

DC: $R_f = 0.63$ (PE/EtOAc 98:2) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.49 – 7.46 (m, 2H), 7.37 – 7.31 (m, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 132.0, 128.6, 128.3, 122.2, 69.4, 68.0.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[78]

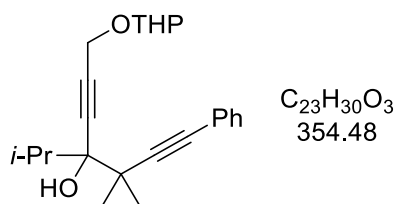
2,4,4-Trimethyl-6-phenylhex-5-in-3-on (3-81)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden über einen Zeitraum von 30 min 3.80 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 9.50 mmol, 1.6 Äq.) bei -78 °C tropfenweise zu Diisopropylamin (1.34 mL, 9.50 mmol, 1.6 Äq.) gelöst in 19 mL trockenem THF gegeben. Man erlaubte dem Reaktionsgemisch für 15 min bei 0 °C zu rühren, bevor man es erneut auf -78 °C heruntergekühlte. Die so hergestellte LDA-Lösung wurde innerhalb von 30 min zu einer Lösung aus 2,4-Dimethylpentan-3-on (1.08 g, 9.50 mmol, 1.6 Äq.) in 12 mL trockenem THF bei -78 °C gegeben, bevor das Reaktionsgemisch auch mit (Chlorethynyl)benzol (3-79) (0.811 g, 5.94 mmol, 1 Äq.) versetzt und für 14 h bei Raumtemperatur gerührt wurde. Man brach die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc (3 × 40 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 98:2) lieferte Keton 3-81 (0.776 g, 3.62 mmol, 61%) als farblose Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.62 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 – 7.40 (m, 2H), 7.35 – 7.31 (m, 3H), 3.54 (hept, *J* = 6.8 Hz, 1H), 1.47 (s, 6H), 1.21 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 214.2, 131.5, 128.3, 128.1, 123.2, 92.4, 83.1, 44.2, 36.5, 26.1, 20.1, 18.5. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3082, 3059, 2975, 2934, 2872, 1716, 1599, 1490, 1381, 1035, 998, 754, 690. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 214 (5) [M⁺], 199 (20) [M⁺-CH₃], 144 (12), 143 (100), 128 (38), 71 (13). **HRMS** (ESI): *m/z* 237.1247 [237.1250 berechnet für C₁₅H₁₈⁺NaO⁺ (M+Na⁺)].

Allgemeine Arbeitsvorschrift K zur Darstellung von Diinen durch Alkynyllithium-Addition:

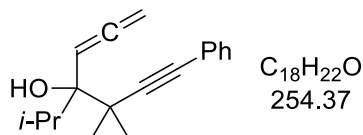
4-Isopropyl-3,3-dimethyl-1-phenyl-7-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)hepta-1,5-diin-4-ol
(3-69g)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus THP-Ether 3-39h (1.34 g, 9.58 mmol, 1.2 Äq.) in 45 mL trockenem THF bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit 3.83 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 9.58 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und das Reaktionsgemisch für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Daraufhin wurde eine Lösung aus Keton 3-81 (1.71 g, 7.98 mmol, 1 Äq.) in 15 mL trockenem THF langsam hinzugegeben und Rühren bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 6 h fortgesetzt. Man brach die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung ab und extrahierte die angetrennte wässrige Phase mit EtOAc ($3 \times 40\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10) wurde Diin 3-69g (2.52 g, 7.11 mmol, 89%, zwei Diastereomere) als gelbliches Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.49$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 7.41 – 7.33 (m, 4H), 7.29 – 7.23 (m, 6H), 4.88 (brs, 2H), 4.42 – 4.29 (m, 4H), 3.88 – 3.75 (m, 2H), 3.55 – 3.42 (m, 2H), 2.27 (s, 2H), 2.16 (hept, $J = 6.6\text{ Hz}$, 2H), 1.85 – 1.72 (m, 2H), 1.71 – 1.60 (m, 2H), 1.60 – 1.47 (m, 8H), 1.47 (s, 6H), 1.46 (s, 6H), 1.20 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$, 6H), 1.16 (d, $J = 6.6\text{ Hz}$, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 131.5, 128.3, 127.9, 123.8, 96.6, 96.6, 95.5, 85.8, 83.6, 82.5, 82.5, 78.8, 62.3, 54.2, 41.2, 35.6, 30.4, 26.3, 25.5, 25.5, 20.3, 20.3, 19.3, 19.2, 19.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3447, 2941, 2873, 1598, 1442, 1359, 1118, 1072, 1020, 755, 691. **LRMS** (EI): m/z (%) 341 (10), 311 (8) [$\text{M}^+ - (\text{C}_3\text{H}_7)$], 281 (10), 235 (10), 207 (30), 144 (100), 143 (88), 129 (79), 85 (97). **HRMS** (ESI): m/z 377.2074 [377.2087 berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{NaO}_3^+$ ($\text{M} + \text{Na}^+$)].

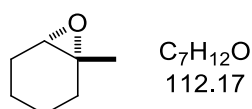
4-Isopropyl-5,5-dimethyl-7-phenylhepta-1,2-dien-6-in-4-ol (3-70g)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift F** wurde, ausgehend von Diin 3-69g, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70g als farbloses Öl erhalten (79%).

DC: R_f = 0.62 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 5.67 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.21 (hept, *J* = 6.8 Hz, 1H), 2.03 (s, 1H), 1.40 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.18 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.02 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.2, 131.4, 128.3, 127.8, 124.1, 96.8, 94.0, 83.4, 79.4, 78.1, 40.0, 35.3, 26.4, 24.4, 19.8, 18.8. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3577, 3057, 2962, 2939, 2874, 1956, 1598, 1489, 1467, 1443, 1379, 1350, 1274, 1174, 1140, 1119, 1093, 1069, 1049, 1020, 988, 954, 919, 850, 754, 690, 600, 547, 524, 491, 427. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 254 (66) [M⁺], 239 (28), 211 (100), 196 (12), 181 (10), 169 (14), 133 (28), 115 (18), 103 (18), 91 (14), 77 (16), 53 (7). **HRMS** (ESI): *m/z* 277.1563 [277.1563 berechnet für C₁₈H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

1-Methylcyclohexenoxid (3-84)

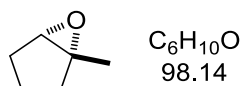


1-Methylcyclohexen (6.00 mL, 4.87 g, 50.6 mmol, 1 Äq.) wurde in 250 mL wässriger 0.3 N NaHCO₃-Lösung emulgiert und auf 0 °C gekühlt. Unter kräftigem Rühren wurden verteilt über 15 min 13.7 g *m*CPBA (55.7 mmol, 1.1 Äq.) portionsweise hinzugefügt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur ließ man das Reaktionsgemisch für 2 h rühren, bevor man es mit Et₂O extrahierte (2 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit eisgekühlter, 10%ig wässriger NaOH-Lösung (1 × 100 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Das so als gelbliche Flüssigkeit erhaltene 1-Methylcyclohexenoxid (3-84) (4.89 g, 43.6 mmol, 86%) war für die Weiterreaktion von ausreichender Reinheit.

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.92 (d, $J = 3.3$ Hz, 1H), 1.92 – 1.79 (m, 3H), 1.68 – 1.59 (m, 1H), 1.44 – 1.33 (m, 2H), 1.27 (s, 3H), 1.25 – 1.10 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 59.6, 57.6, 30.0, 24.9, 24.1, 20.1, 19.8.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[159]

1-Methylcyclopentenoxid (3-85)



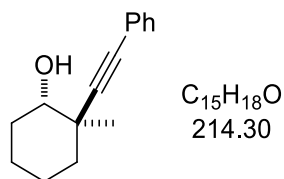
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 1-Methylcyclopenten (6.17 mL, 5.00 g, 60.9 mmol, 1 Äq.) in 200 mL trockenem CH₂Cl₂ bei 0 °C portionsweise mit 20.5 g *m*CPBA (91.3 mmol, 1.5 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, bevor man die Suspension über Celite® filtrierte. Das Filtrat wurde mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung (2 × 120 mL), verdünnter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung (1 × 25 mL) sowie gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Durch Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck wurde 1-Methylcyclopentenoxid (3-85) (4.04 g, 41.2 mmol, 68%) mit genügender Reinheit als gelbliche Flüssigkeit isoliert.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.22 (s, 1H), 1.95 (dd, $J = 13.8, 8.1$ Hz, 1H), 1.88 – 1.83 (m, 1H), 1.64 – 1.50 (m, 3H), 1.45 (s, 3H), 1.43 – 1.37 (m, 1H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 64.9, 64.0, 31.7, 28.0, 20.0, 17.8.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[79]

Allgemeine Arbeitsvorschrift L für die Epoxid-Öffnung nach *Pagenkopf*:

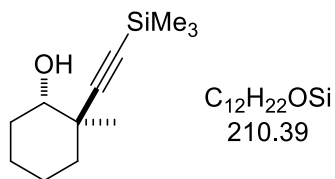
***trans*-2-Methyl-2-(phenylethinyl)cyclohexanol (3-86)**



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde ein Lösung aus 5.7 mL Phenylacetylen (5.30 g, 51.9 mmol, 1.2 Äq.) in 215 mL trockenem Et₂O bei 0 °C tropfenweise mit 20.0 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.6 M in Hexan, 51.9 mmol, 1.2 Äq.) versetzt und daraufhin für 10 min bei dieser Temperatur gerührt, bevor man 23.8 mL einer Trimethylaluminium-Lösung (2 M in Toluol, 47.6 mmol, 1.1 Äq.) hinzutropfte. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und fügte schließlich 1-Methylcyclohexenoxid (3-84) (4.85 g, 43.2 mmol, 1 Äq.) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde auf -78 °C gekühlt und langsam mit 10.7 mL BF₃·OEt₂ (12.3 g, 86.5 mmol, 2 Äq.) versetzt. Nach Rühren bei -78 °C für 2 h wurde die Reaktion durch Zugabe von Methanol abgebrochen und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur aufgetaut. Man fügte wässrige, 20%ige Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung und 9.5 mL Glycerin (0.2 mL/mmol AlMe₃) hinzu und extrahiert die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 80 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstands (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) ergab 7.34 g an Alkohol 3-86 (34.3 mmol, 79%) als gelbes Öl.

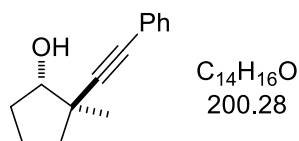
DC: R_f = 0.40 (PE/EtOAc 80:20, [UV] [CAM]). **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.42 – 7.38 (m, 2H), 7.31 – 7.26 (m, 3H), 3.79 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.01 – 1.94 (m, 1H), 1.94 – 1.88 (m, 1H), 1.79 – 1.73 (m, 1H), 1.68 – 1.61 (m, 3H), 1.61 – 1.53 (m, 1H), 1.53 – 1.46 (m, 1H), 1.45 – 1.38 (m, 1H), 1.30 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.7, 128.3, 127.8, 123.8, 96.1, 82.3, 74.4, 37.8, 35.1, 29.4, 21.8.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[80]

***trans*-2-Methyl-2-(trimethylsilylethinyl)cyclohexanol (3-87)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift L** wurde, ausgehend von 1-Methylcyclohexenoxid (3-84), nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 95:5 → 90:10) Alkohol 3-87 als gelbes Öl isoliert (46%).

DC: R_f = 0.43 (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.68 – 3.64 (m, 1H), 1.89 (ddd, *J* = 16.9, 7.9, 3.9 Hz, 1H), 1.80 (brs, 1H), 1.67 – 1.47 (m, 5H), 1.44 – 1.34 (m, 2H), 1.18 (s, 3H), 0.14 (s, 9H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 113.5, 85.8, 74.4, 38.0, 35.1, 29.0, 22.0, 21.6, 0.4.

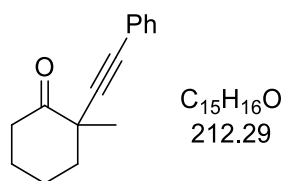
***trans*-2-Methyl-2-(phenylethinyl)cyclopentanol (3-88)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift L** wurde, ausgehend von 1-Methylcyclopentenoxid (3-85), nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 80:20) Alkohol 3-88 als gelbes Öl isoliert (58%).

DC: R_f = 0.53 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 3H), 4.19 (t, *J* = 5.4 Hz, 1H), 2.29 – 2.16 (m, 1H), 2.02 – 1.93 (m, 1H), 1.86 – 1.75 (m, 4H), 1.69 – 1.59 (m, 1H), 1.34 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.7, 128.3, 127.7, 123.9, 96.2, 81.3, 80.5, 42.9, 37.7, 32.4, 20.6, 20.5.

Allgemeine Arbeitsvorschrift M für die *Swern*-Oxidation von sekundären Alkoholen:

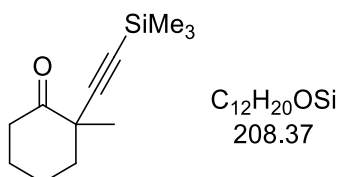
2-Methyl-2-(phenylethynyl)cyclohexanon (3-89)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde DMSO (1.00 g, 12.8 mmol, 2.2 Äq.) gelöst in 9 mL trockenem CH₂Cl₂ tropfenweise zur einer in einem ausgeheizten Rundkolben vorgelegten Lösung aus 1.32 mL Oxalylchlorid (1.95 g, 15.4 mmol, 1.1 Äq.) in 45 mL trockenem CH₂Cl₂ bei -78 °C gegeben. Man ließ das so erhaltene Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur rühren, bevor man Alkohol 3-86 (3.00 g, 14.0 mmol, 1 Äq.) gelöst in 5 mL trockenem CH₂Cl₂ langsam hinzufügte und Rühren bei -78 °C für 1 h fortsetzte. Anschließend wurden 9.7 mL Triethylamin (7.08 g, 70.0 mmol, 5 Äq.) hinzugegeben und es wurde dem Reaktionsgemisch erlaubt, über die Dauer von 1 h auf Raumtemperatur aufzutauen. Dann brach man die Reaktion durch Zugabe von Wasser ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 90:10) lieferte Keton 3-89 (2.72 g, 12.8 mmol, 92%) als gelbe Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.58 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 – 7.38 (m, 2H), 7.32 – 7.28 (m, 3H), 3.04 (td, *f* = 13.5, 6.1 Hz, 1H), 2.36 – 2.30 (m, 1H), 2.24 – 2.08 (m, 3H), 1.79 – 1.74 (m, 1H), 1.70 – 1.59 (m, 2H), 1.38 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 209.0, 131.7, 128.4, 128.3, 123.2, 91.7, 84.9, 46.5, 42.3, 38.9, 28.3, 23.4, 22.8.

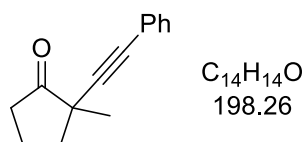
2-Methyl-2-(trimethylsilylethynyl)cyclohexanon (3-90)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift M** wurde, ausgehend von Alkohol 3-87, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5) Alkohol 3-90 als gelbe Flüssigkeit erhalten (91%).

DC: $R_f = 0.68$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.98 (td, $J = 13.6, 6.0$ Hz, 1H), 2.29 – 2.21 (m, 1H), 2.14 – 2.03 (m, 3H), 1.74 – 1.66 (m, 1H), 1.64 – 1.55 (m, 1H), 1.52 – 1.44 (m, 1H), 1.26 (s, 3H), 0.15 (s, 9H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 209.0, 108.5, 89.2, 46.9, 42.3, 38.7, 28.3, 23.3, 22.6, 0.1.

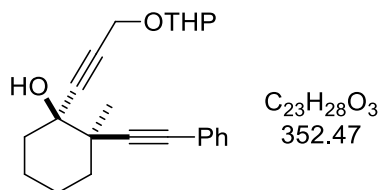
2-Methyl-2-(phenylethynyl)cyclopentanon (3-91)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift M** wurde, ausgehend von Alkohol 3-88, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10) Alkohol 3-91 als gelbe Flüssigkeit erhalten (95%).

DC: $R_f = 0.52$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.42 – 7.35 (m, 2H), 7.29 – 7.24 (m, 3H), 2.56 – 2.46 (m, 1H), 2.42 – 2.34 (m, 1H), 2.32 – 2.21 (m, 1H), 2.20 – 2.08 (m, 1H), 2.02 – 1.92 (m, 1H), 1.92 – 1.84 (m, 1H), 1.41 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 215.3, 131.9, 128.3, 128.2, 123.2, 90.3, 83.0, 45.0, 39.1, 36.4, 22.5, 19.3.

trans-2-Methyl-2-(phenylethynyl)-1-(3-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)prop-1-yn-1-yl)-cyclohexanol (3-69h)

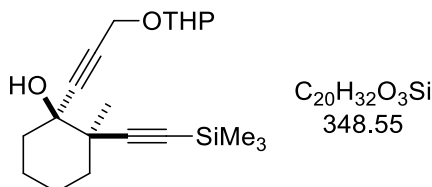


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift K** wurde, ausgehend von Keton 3-89, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 80:20) Diin 3-69h als gelbes Öl isoliert (96%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 7.45 – 7.39 (m, 4H), 7.32 – 7.26 (m, 6H), 4.86 (t, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.35 (s, 4H), 3.90 – 3.80 (m, 2H), 3.58 – 3.49 (m, 2H), 2.33 (brs, 2H), 2.05 – 1.91 (m, 4H), 1.87 – 1.50 (m, 24H), 1.49 (s, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 131.8,

128.4, 128.1, 123.4, 96.8, 96.8, 92.3, 85.9, 85.5, 83.0, 74.0, 62.2, 54.3, 54.3, 43.7, 38.0, 37.2, 30.5, 25.5, 24.5, 23.8, 22.4, 19.3, 19.3.

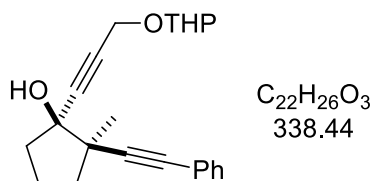
***trans*-2-Methyl-1-(3-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)prop-1-in-1-yl)-2-(trimethylsilyl-ethynyl)cyclohexanol (3-92)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift K** wurde, ausgehend von Keton 3-90, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10) Diin 3-92 als gelbliches Öl isoliert (88%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.48$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 4.82 (t, $J = 3.3$ Hz, 2H), 4.32 (s, 2H), 4.32 (s, 2H), 3.87 – 3.79 (m, 2H), 3.55 – 3.47 (m, 2H), 2.23 (brs, 2H), 1.91 – 1.46 (m, 28H), 1.36 (s, 6H), 0.15 (s, 9H), 0.15 (s, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 109.5, 100.2, 96.7, 96.7, 89.9, 85.6, 82.9, 73.6, 62.2, 54.3, 54.3, 43.9, 37.9, 37.0, 30.4, 25.5, 24.3, 23.8, 22.2, 19.3, 0.3.

***trans*-2-methyl-2-(phenylethynyl)-1-(3-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)prop-1-in-1-yl)-cyclopentanol (3-69p)**

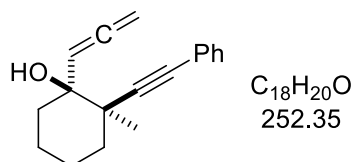


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift K** wurde, ausgehend von Keton 3-91, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 90:10 → 80:20) Diin 3-69p als gelbliches Öl isoliert (56%, zwei Diastereomere).

DC: $R_f = 0.41$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, *beide Diastereomere*): δ [ppm] = 7.45 – 7.40 (m, 4H), 7.32 – 7.27 (m, 6H), 4.86 (t, $J = 3.5$ Hz, 2H), 4.34 (s, 2H), 4.34 (s, 2H), 3.85 (ddt, $J = 11.7, 9.0, 2.9$ Hz, 2H), 3.56 – 3.49 (m, 2H), 2.67 (brs, 2H), 2.31 – 2.24 (m, 2H), 2.19 – 2.08 (m, 4H), 1.95 – 1.69 (m, 10H), 1.64 – 1.48 (m, 8H), 1.41 (s, 3H),

1.41 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 132.0, 128.4, 128.3, 123.2, 96.7, 92.0, 86.4, 86.4, 84.3, 81.4, 81.4, 79.5, 62.2, 62.2, 54.4, 54.4, 49.3, 49.3, 37.9, 37.9, 37.7, 30.5, 25.5, 24.6, 20.3, 19.3.

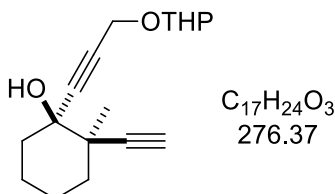
***trans*-2-Methyl-2-(phenylethynyl)-1-(propa-1,2-dien-1-yl)cyclohexanol (3-70h)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift F** wurde, ausgehend von Diin 3-69h, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70h als gelbes Öl erhalten (45%).

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.31 – 7.28 (m, 3H), 5.49 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.95 – 4.88 (m, 2H), 2.34 (s, 1H), 2.04 – 1.98 (m, 1H), 1.92 – 1.86 (m, 1H), 1.80 – 1.67 (m, 3H), 1.60 – 1.50 (m, 3H), 1.36 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.6, 131.8, 128.4, 128.1, 123.5, 94.7, 94.2, 84.4, 78.0, 73.7, 43.1, 36.1, 34.6, 23.1, 22.4, 21.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3555, 3473, 3057, 2974, 2934, 2862, 1955, 1598, 1490, 1443, 1375, 1327, 1294, 1181, 1157, 1119, 1057, 1016, 994, 976, 916, 887, 844, 756, 691, 603, 529. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (8) [M^+], 237 (11), 209 (14), 181 (14), 167 (16), 155 (37), 144 (49), 129 (100), 115 (38), 91 (38), 77 (26), 55 (14). **HRMS** (ESI): m/z 275.1395 [275.1406 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

***trans*-2-Ethynyl-2-methyl-1-(3-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)prop-1-in-1-yl)cyclohexanol (3-69i)**

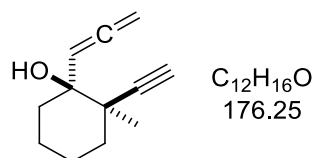


In einem ausgeheizten Kolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Diin 3-92 (4.79 g, 13.7 mmol, 1 Äq.) in 90 mL trockenem Methanol mit 2.09 g K_2CO_3 (15.1 mmol, 1.1 Äq.) versetzt, woraufhin man das Reaktionsgemisch für 14 h bei Raumtemperatur rühren ließ. 130 mL Wasser wurden hinzugefügt, die Phasen getrennt, und die wässrige Phase wurde

mit CH_2Cl_2 extrahiert ($3 \times 50 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 80:20 \rightarrow 70:30) lieferte Diin 3-**69i** (3.48 g, 12.6 mmol, 92%, zwei Diastereomere) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.27$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 4.82 (t, $J = 3.4 \text{ Hz}$, 2H), 4.32 (s, 4H), 3.88 – 3.79 (m, 2H), 3.55 – 3.48 (m, 2H), 2.28 (brs, 2H), 2.28 (s, 2H), 1.96 – 1.49 (m, 28H), 1.40 (s, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 96.8, 96.7, 87.3, 85.8, 85.7, 83.0, 73.6, 72.9, 62.2, 54.3, 54.3, 42.9, 37.7, 36.9, 30.4, 25.5, 24.4, 23.7, 22.1, 19.2, 19.2.

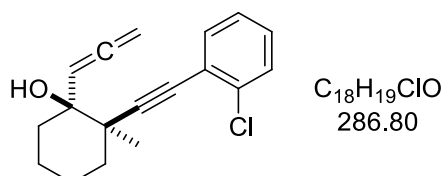
***trans*-2-Ethynyl-2-methyl-1-(propa-1,2-dien-1-yl)cyclohexanol (3-70i)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift F** wurde, ausgehend von Diin 3-**69i**, nach säulenchromatographischer Reinigung ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 90:10) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70i** als gelbliches Öl erhalten (62%).

DC: $R_f = 0.55$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.44 (t, $J = 6.7 \text{ Hz}$, 1H), 4.90 (dd, $J = 6.7, 2.0 \text{ Hz}$, 2H), 2.26 (s, 1H), 2.23 (s, 1H), 1.94 – 1.88 (m, 1H), 1.88 – 1.81 (m, 1H), 1.76 – 1.60 (m, 3H), 1.52 – 1.45 (m, 3H), 1.28 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.5, 94.5, 89.1, 78.2, 73.3, 71.8, 42.3, 35.9, 34.5, 23.1, 22.3, 21.5.

***trans*-2-(2-Chlorophenylethynyl)-2-methyl-1-(propa-1,2-dien-1-yl)cyclohexanol (3-70j)**

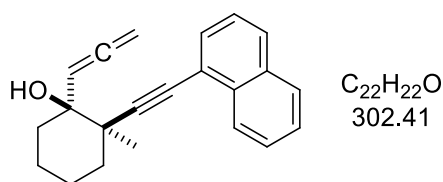


In einem ausgeheizten Rundkolben wurden $96.0 \mu\text{L}$ 1-Chlor-2-iodbenzol (188 mg, 0.790 mmol, 1.2 Äq.) und 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70i** (116 mg, 0.658 mmol, 1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 6.5 mL Triethylamin gelöst. Durch die Lösung wurde anschließend für 30 min Stickstoff geleitet, bevor man $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (9.2 mg, 13.2 μmol , 2 mol%) und CuI (5.0 mg,

26.3 μmol , 4 mol%) hinzugab und die resultierende Suspension auf 50 °C erwärmte. Nach 16 h Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt, und die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 \times 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 95:5 \rightarrow 93:7) erhielt man 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70j** (133 mg, 0.464 mmol, 70%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.39$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.47 – 7.43 (m, 1H), 7.40 – 7.37 (m, 1H), 7.24 – 7.17 (m, 2H), 5.51 (t, $J = 6.7$ Hz, 1H), 4.95 – 4.86 (m, 2H), 2.50 (s, 1H), 2.07 – 1.99 (m, 1H), 1.95 (ddd, $J = 12.5, 8.6, 3.6$ Hz, 1H), 1.83 – 1.77 (m, 1H), 1.77 – 1.69 (m, 2H), 1.62 – 1.50 (m, 3H), 1.38 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.7, 136.2, 133.2, 129.3, 129.0, 126.5, 123.3, 100.0, 94.4, 81.4, 77.9, 73.9, 43.5, 36.0, 34.9, 23.0, 22.5, 21.8. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3547, 3062, 2933, 2861, 2232, 1955, 1590, 1473, 1438, 1375, 1347, 1326, 1294, 1258, 1244, 1216, 1158, 1127, 1080, 1057, 1032, 1016, 994, 976, 943, 887, 843, 798, 752, 714, 670, 605, 547, 525, 510, 453. **LRMS** (EI): m/z (%) 286 (12) [M^+], 271 (21), 251 (37), 231 (14), 218 (14), 195 (34), 178 (33), 165 (60), 143 (100), 125 (67), 91 (19), 77 (28), 67 (31), 55 (28). **HRMS** (ESI): m/z 309.1016 [309.1017 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClNaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

***trans*-2-Methyl-2-(naphthalen-1-ylethynyl)-1-(propa-1,2-dien-1-yl)cyclohexanol (3-70k)**

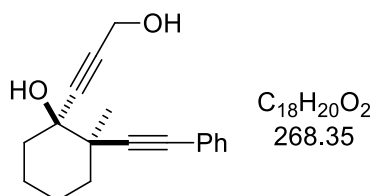


In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 114 μL 1-Iodnaphthalen (199 mg, 0.783 mmol, 1.2 Äq.) und 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70i** (115 mg, 0.652 mmol, 1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 6.5 mL Triethylamin gelöst. Durch die Lösung wurde anschließend für 30 min Stickstoff geleitet, bevor man $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (9.2 mg, 13.0 μmol , 2 mol%) und CuI (5.0 mg, 26.1 μmol , 4 mol%) hinzugab und die resultierende Suspension auf 50 °C erwärmte. Nach 16 h Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung versetzt, und die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 \times 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter,

wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 93:7) erhielt man 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70k** (114 mg, 0.377 mmol, 58%) als gelbliches Öl.

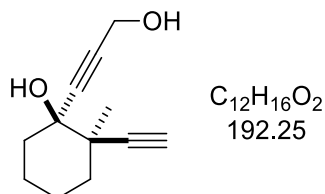
DC: R_f = 0.39 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.86 – 7.82 (m, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.66 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.57 (ddd, *J* = 8.3, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.51 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.41 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 1H), 5.57 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 4.99 – 4.89 (m, 2H), 2.41 (s, 1H), 2.19 – 2.10 (m, 1H), 2.02 – 1.93 (m, 1H), 1.88 – 1.74 (m, 3H), 1.72 – 1.65 (m, 1H), 1.65 – 1.55 (m, 2H), 1.48 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.5, 133.6, 133.4, 130.5, 128.5, 128.4, 126.9, 126.5, 126.3, 125.3, 121.2, 99.3, 94.9, 82.3, 78.2, 73.8, 43.5, 36.3, 34.9, 23.4, 22.4, 21.9. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3553, 3462, 3056, 2932, 2860, 1954, 1586, 1507, 1445, 1395, 1374, 1326, 1288, 1215, 1154, 1118, 1084, 1057, 1014, 992, 972, 921, 887, 844, 798, 773, 736, 605, 567. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 302 (100) [M⁺], 287 (77), 259 (35), 231 (19), 215 (36), 193 (16), 178 (17), 153 (38), 128 (15), 77 (11), 53 (6). **HRMS** (ESI): *m/z* 325.1555 [325.1563 berechnet für C₂₂H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

***trans*-1-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclohexanol (3-74l)**



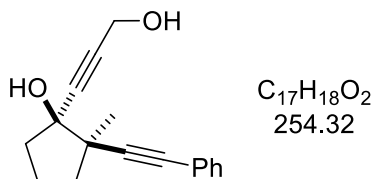
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift H** wurde, ausgehend von Diin 3-**69h**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 70:30 → 50:50) Diol 3-**74l** als gelbes Öl erhalten (98%).

DC: R_f = 0.13 (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 3H), 4.35 (s, 2H), 2.42 (brs, 1H), 2.03 – 1.93 (m, 2H), 1.86 – 1.82 (m, 1H), 1.76 – 1.54 (m, 6H), 1.49 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.8, 128.4, 128.2, 123.3, 92.1, 85.7, 85.7, 85.3, 74.1, 51.3, 43.7, 38.1, 37.2, 24.5, 23.9, 22.4.

***trans*-2-Ethynyl-1-(3-hydroxyprop-1-in-1-yl)-2-methylcyclohexanol (3-74m)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift H** wurde, ausgehend von Diin 3-69i, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 50:50 → 40:60) Diol 3-74m als weißer Feststoff erhalten (93%).

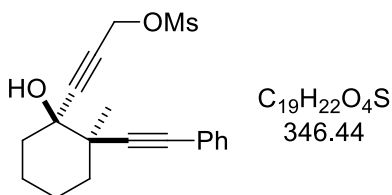
DC: $R_f = 0.10$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.33 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.30 (s, 1H), 2.28 (brs, 1H), 1.99 – 1.87 (m, 2H), 1.79 – 1.51 (m, 7H), 1.42 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 87.1, 85.7, 85.2, 73.7, 73.1, 51.3, 42.9, 37.7, 36.9, 24.4, 23.7, 22.1.

***trans*-1-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclopentanol (3-74p)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift H** wurde, ausgehend von Diin 3-69p, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 60:40 → 50:50) Diol 3-74p als weißer Feststoff erhalten (86%).

DC: $R_f = 0.26$ (PE/EtOAc 60:40) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.39 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 4.34 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 2.70 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 2.33 – 2.23 (m, 1H), 2.20 – 2.10 (m, 2H), 1.98 – 1.73 (m, 3H), 1.66 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H), 1.41 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 132.0, 128.4, 128.3, 123.1, 91.7, 86.2, 84.5, 83.7, 79.4, 51.4, 49.2, 38.0, 37.8, 24.6, 20.3.

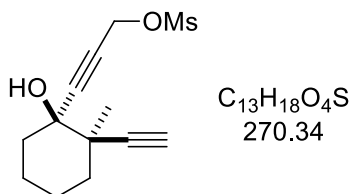
3-(*trans*-1-Hydroxy-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclohexyl)prop-2-yn-1-ylmethansulfonat (3-75l)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift I** wurde, ausgehend von Diol 3-74l, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 70:30) Mesylat 3-75l als gelbliches Öl erhalten (93%).

DC: $R_f = 0.34$ (PE/EtOAc 60:40) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.45 – 7.38 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 4.93 (s, 2H), 3.12 (s, 3H), 2.40 (brs, 1H), 2.02 – 1.83 (m, 3H), 1.80 – 1.54 (m, 5H), 1.49 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.8, 128.4, 128.4, 123.0, 91.6, 90.2, 85.9, 78.8, 74.0, 57.8, 43.6, 39.1, 37.7, 37.0, 24.3, 23.6, 22.2.

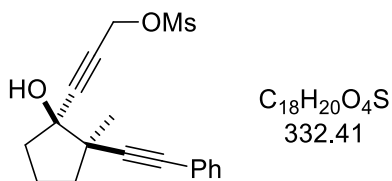
3-(*trans*-2-Ethinyl-1-hydroxy-2-methylcyclohexyl)prop-2-yn-1-ylmethansulfonat (3-75m)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift I** wurde, ausgehend von Diol 3-74m, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 60:40) Mesylat 3-75m als gelbliches Öl erhalten (98%).

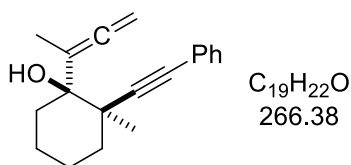
DC: $R_f = 0.27$ (PE/EtOAc 60:40) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.91 (s, 2H), 3.11 (s, 3H), 2.32 (brs, 1H), 2.31 (s, 1H), 2.00 – 1.85 (m, 2H), 1.82 – 1.49 (m, 6H), 1.41 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 90.0, 86.7, 78.8, 73.6, 73.4, 57.7, 42.8, 39.1, 37.4, 36.67, 24.3, 23.5, 21.9.

3-(*trans*-1-Hydroxy-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclopentyl)prop-2-yn-1-ylmethansulfonat (3-75p)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift I** wurde, ausgehend von Diol 3-74p, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 60:40) Mesylat 3-75p als gelbliches Öl erhalten (quant.). **DC:** $R_f = 0.38$ (PE/EtOAc 60:40) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 3H), 4.93 (s, 2H), 3.11 (s, 3H), 2.32 – 2.25 (m, 1H), 2.21 – 2.15 (m, 1H), 2.14 – 2.08 (m, 1H), 1.99 – 1.77 (m, 4H), 1.41 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 131.9, 128.6, 128.5, 122.7, 91.2, 90.6, 84.9, 79.3, 77.5, 58.0, 49.4, 39.3, 37.7, 37.6, 24.6, 20.4.

trans-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclohexanol (3-70l)

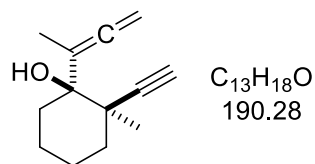


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift G** wurde, ausgehend von Mesylat 3-75l, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2 → 90:10) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70l als gelbliches Öl isoliert (68%).

DC: $R_f = 0.69$ (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.32 – 7.27 (m, 3H), 4.72 (q, $J = 3.1$ Hz, 2H), 2.51 (s, 1H), 2.11 (td, $J = 12.8, 3.8$ Hz, 1H), 1.94 (t, $J = 3.2$ Hz, 3H), 1.90 – 1.83 (m, 1H), 1.77 – 1.69 (m, 3H), 1.61 – 1.52 (m, 2H), 1.48 – 1.42 (m, 1H), 1.39 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.4, 131.6, 128.4, 128.0, 123.5, 104.0, 95.7, 84.1, 76.0, 74.4, 42.7, 36.8, 32.7, 23.0, 21.6, 21.1, 16.8. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3573, 3492, 3062, 2980, 2930, 2861, 2226, 1950, 1596, 1489, 1442, 1425, 1372, 1357, 1336, 1310, 1279, 1254, 1182, 1154, 1122, 1083, 1059, 1021, 1009, 983, 968, 926, 917, 882, 840, 802, 754, 725, 690, 648, 619, 607, 577, 554, 534, 519, 506, 492, 476, 443. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (100) [M⁺], 261 (74), 238 (12), 223 (60), 207 (16), 195 (23), 181 (35), 165 (32),

141 (12), 128 (19), 105 (52), 91 (28), 77 (20), 65 (10), 51 (8). **HRMS** (ESI): m/z 289.1562 [289.1563 berechnet für $C_{19}H_{22}NaO^+$ ($M+Na^+$)].

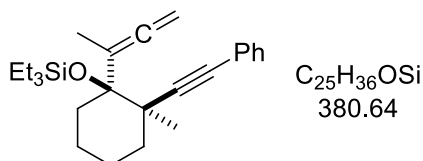
***trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-ethinyl-2-methylcyclohexanol (3-70m)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift G** wurde, ausgehend von Mesylat 3-75m, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70m als gelbliches Öl isoliert (69%).

DC: $R_f = 0.75$ (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [$KMnO_4$]. **¹H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.70 (qd, $J = 3.1, 0.9$ Hz, 2H), 2.36 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.25 (s, 1H), 2.07 – 1.97 (m, 1H), 1.88 (t, $J = 3.2$ Hz, 3H), 1.83 – 1.77 (m, 1H), 1.72 – 1.60 (m, 3H), 1.59 – 1.34 (m, 3H), 1.31 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 207.4, 103.8, 90.5, 76.1, 74.0, 71.9, 42.1, 36.8, 32.9, 22.9, 21.5, 21.0, 16.9.

***trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(phenylethinyl)cyclohexyloxy)triethylsilan (3-71I)**

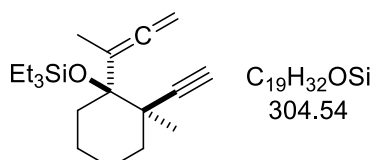


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift J** wurde, ausgehend 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70I, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71I als farbloses Öl isoliert (80%).

DC: $R_f = 0.76$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [$KMnO_4$]. **¹H-NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.39 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 4.69 – 4.59 (m, 2H), 2.16 (ddd, $J = 16.3, 9.5, 3.6$ Hz, 1H), 2.01 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 1.82 (ddd, $J = 14.4, 11.9, 4.4$ Hz, 1H), 1.73 – 1.51 (m, 5H), 1.45 – 1.34 (m, 1H), 1.26 (s, 3H), 1.00 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.67 (q, $J = 8.0$ Hz, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 208.1, 131.4, 128.2, 127.2, 125.0, 105.1, 98.9, 82.0, 77.8, 74.7, 41.9, 37.0, 34.2, 23.0, 22.0, 21.0, 17.3, 7.4, 6.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3054, 2949, 2875, 1951, 1599,

1489, 1458, 1442, 1415, 1375, 1344, 1282, 1238, 1183, 1154, 1108, 1069, 1046, 1001, 976, 929, 913, 893, 867, 839, 829, 796, 776, 753, 720, 689, 632, 611, 597, 579, 564, 551, 526, 434, 415. **LRMS** (EI): m/z (%) 380 (100) [M^+], 365 (84), 337 (15), 303 (16), 249 (11), 207 (18), 115 (21), 87 (66), 59 (63). **HRMS** (APCI): m/z 380.2521 [380.2530 berechnet für $C_{25}H_{36}OSi^+$ (M^+)].

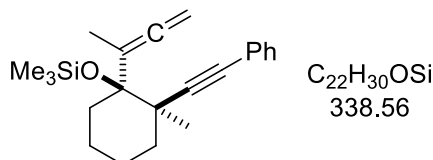
(*trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-ethinyl-2-methylcyclohexyloxy)triethylsilan (3-71m)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift J** wurde, ausgehend 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70m, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71m als gelbes Öl isoliert (91%).

DC: R_f = 0.79 (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.66 – 4.58 (m, 2H), 2.10 – 2.09 (m, 1H), 2.09 – 2.00 (m, 1H), 1.95 (t, J = 3.1 Hz, 3H), 1.81 – 1.72 (m, 1H), 1.67 (ddd, J = 14.3, 5.5, 4.1 Hz, 1H), 1.61 – 1.48 (m, 4H), 1.40 – 1.28 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.00 (t, J = 7.9 Hz, 9H), 0.66 (q, J = 7.9 Hz, 6H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 208.0, 105.1, 92.8, 77.4, 74.7, 70.0, 41.5, 37.2, 34.3, 23.1, 22.0, 21.0, 17.4, 7.4, 6.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3309, 2950, 2876, 1952, 1458, 1441, 1415, 1376, 1237, 1185, 1162, 1111, 1070, 1048, 1001, 977, 927, 907, 840, 830, 783, 757, 721, 686, 629, 617, 576, 543. **LRMS** (EI): m/z (%) 217 (92) [$M^+-(C_2H_5)_3$], 189 (100) [$M^+-(C_2H_5)_3Si$], 161 (63), 133 (21), 105 (25), 80 (9), 59 (12). **HRMS** (APCI): m/z 304.2216 [304.2222 berechnet für $C_{19}H_{32}OSi^+$ (M^+)].

(*trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(phenylethinyl)cyclohexyloxy)trimethylsilan (3-93)

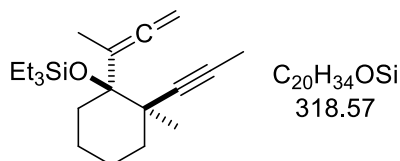


Nacheinander wurden 380 mg Imidazol (5.58 mmol, 3 Äq.) und 0.36 mL Chlortrimethylsilan (303 mg, 2.79 mmol, 1.5 Äq.) zu einer Lösung aus 5-Hydroxy-1,6-allenin 3-70l (495 mg, 1.86 mmol, 1 Äq.) in 1.9 mL trockenem DMF gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 3 h

bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et₂O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) konnten 605 mg an Silylether 3-**93** (1.79 mmol, 96%) als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

DC: R_f = 0.78 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40 – 7.34 (m, 2H), 7.31 – 7.21 (m, 3H), 4.64 (qd, *f* = 3.0, 1.0 Hz, 2H), 2.11 (td, *f* = 12.9, 3.6 Hz, 1H), 1.99 (t, *f* = 3.1 Hz, 3H), 1.83 (ddd, *f* = 14.3, 11.6, 4.4 Hz, 1H), 1.77 – 1.70 (m, 1H), 1.69 – 1.50 (m, 4H), 1.44 – 1.34 (m, 1H), 1.26 (s, 3H), 0.18 (s, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 208.1, 131.4, 128.3, 127.2, 125.0, 104.8, 98.8, 81.9, 78.3, 74.7, 41.9, 36.8, 34.1, 22.7, 22.0, 21.1, 17.4, 2.2.

(*trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(prop-1-in-1-yl)cyclohexyloxy)triethylsilan
(3-**71n**)

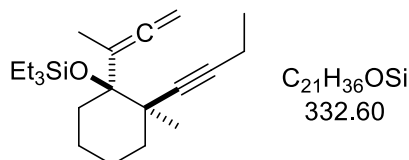


In einem ausgeheizten Rundkollben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-**71m** (300 mg, 0.985 mmol, 1 Äq.) in 2 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 0.39 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 0.985 mmol, 1 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 147 mg Iodmethan (1.03 mmol, 1.05 Äq.) hinzu. Es wurde für weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur auftauen ließ. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-**71n** (267 mg, 0.838 mmol, 85%) als gelbliches Öl.

DC R_f = 0.43 (PE) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.64 – 4.55 (m, 2H), 2.01 – 1.94 (m, 1H), 1.92 (t, *f* = 3.1 Hz, 3H), 1.79 – 1.72 (m, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.68 – 1.62

(m, 1H), 1.58 – 1.46 (m, 4H), 1.36 – 1.28 (m, 1H), 1.13 (s, 3H), 1.00 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.65 (q, $J = 7.8$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 208.1, 105.1, 87.7, 77.8, 76.6, 74.5, 41.4, 37.2, 34.5, 23.3, 22.1, 21.1, 17.4, 7.3, 6.8, 3.8. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2949, 2917, 2875, 1951, 1458, 1439, 1415, 1375, 1235, 1172, 1135, 1114, 1073, 1048, 1021, 1006, 972, 947, 925, 896, 839, 829, 806, 779, 720, 683, 632, 610. **LRMS** (EI): m/z (%) 318 (30) [M^+], 303 (100), 289 (24), 275 (6), 187 (90), 171 (13), 157 (17), 128 (23), 103 (31), 75 (37), 59 (20). **HRMS** (APCI): m/z 318.2372 [318.2373 berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{OSi}^+$ (M^+)].

(*trans*-2-(But-1-in-1-yl)-1-(buta-2,3-dien-2-yl)-2-methylcyclohexoxy)triethylsilan
(3-71o)

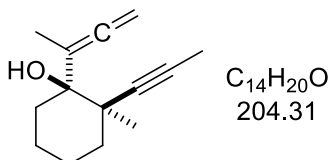


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71m (318 mg, 1.04 mmol, 1 Äq.) in 2 mL trockenem THF bei -78 °C tropfenweise mit 0.42 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 1.04 mmol, 1 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2 h bei dieser Temperatur rühren und fügte schließlich 171 mg Iodethan (1.10 mmol, 1.05 Äq.) hinzu. Es wurde für weitere 5 h bei -78 °C gerührt, bevor man das Reaktionsgemisch über Nacht auf Raumtemperatur auftauen ließ. Die Reaktion wurde durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et_2O extrahiert (3 \times 20 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung, trocknete über Na_2SO_4 und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71o (237 mg, 0.713 mmol, 68%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.63$ (PE/EtOAc 99:1) [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.64 – 4.55 (m, 2H), 2.15 (q, $J = 7.5$ Hz, 2H), 2.03 – 1.95 (m, 1H), 1.94 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 1.81 – 1.70 (m, 1H), 1.69 – 1.59 (m, 1H), 1.59 – 1.44 (m, 4H), 1.39 – 1.27 (m, 1H), 1.13 (s, 3H), 1.09 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.00 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.65 (q, $J = 8.0$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 208.1, 105.3, 88.0, 82.5, 77.7, 74.5, 41.2, 37.3, 34.4, 23.4, 22.1, 21.1, 17.5, 14.2, 12.8, 7.4, 6.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2937, 2875, 1951, 1458, 1439, 1416, 1374, 1319, 1237, 1172, 1135, 1114, 1068, 1047, 1022, 998, 975, 922, 894, 839, 830, 779, 721, 683, 632, 611, 574.

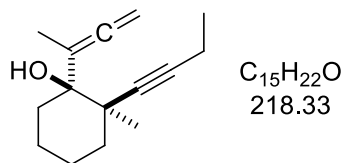
LRMS (EI): m/z (%) 332 (8) [M^+], 317 (100), 303 (10), 201 (56), 185 (6), 143 (11), 128 (11), 103 (13), 87 (16), 75 (16), 59 (12). **HRMS** (ESI): m/z 355.2417 [355.2428 berechnet für $C_{21}H_{36}NaOSi^+$ ($M+Na^+$)].

***trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(prop-1-yn-1-yl)cyclohexanol (3-70n)**



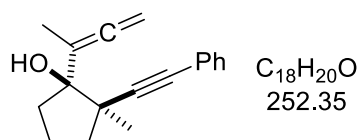
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-Allenin 3-71n (171 mg, 0.537 mmol, 1 Äq.) in 5.4 mL trockenem THF bei 0 °C langsam mit 0.64 mL einer TBAF-Lösung (1 M in THF, 0.644 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 7 h bei Raumtemperatur rühren und brach die Reaktion schließlich durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/ Et_2O 100:0 → 98:2 → 95:5) lieferte 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70n (97.1 mg, 0.475 mmol, 89%) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.50 (PE/ $EtOAc$ 90:10) [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 4.71 – 4.63 (m, 2H), 2.47 (s, 1H), 1.98 – 1.91 (m, 1H), 1.86 (t, J = 3.2 Hz, 3H), 1.81 (s, 3H), 1.80 – 1.76 (m, 1H), 1.68 – 1.57 (m, 3H), 1.53 – 1.46 (m, 2H), 1.40 – 1.33 (m, 1H), 1.25 (s, 3H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 207.5, 104.1, 85.2, 79.4, 75.6, 74.3, 42.1, 37.0, 32.7, 23.2, 21.6, 21.2, 16.8, 3.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3551, 2977, 2929, 2860, 1952, 1444, 1374, 1335, 1314, 1260, 1221, 1182, 1169, 1150, 1133, 1085, 1063, 1044, 1023, 1005, 983, 948, 938, 888, 840, 798, 738, 647, 617, 601, 572, 507. **LRMS** (EI): m/z (%) 204 (12) [M^+], 189 (93), 171 (34), 161 (71), 147 (34), 133 (53), 119 (44), 105 (65), 91 (100), 77 (76), 67 (68), 53 (66). **HRMS** (ESI): m/z 205.1582 [205.1587 berechnet für $C_{14}H_{21}O^+$ ($M+H^+$)].

***trans*-2-(But-1-in-1-yl)-1-(buta-2,3-dien-2-yl)-2-methylcyclohexanol (3-70o)**

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-Allenin 3-71o (140 mg, 0.421 mmol, 1 Äq.) in 4.2 mL trockenem THF bei 0 °C langsam mit 0.51 mL einer TBAF-Lösung (1 M in THF, 0.505 mmol, 1.2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 6 h bei Raumtemperatur rühren und brach die Reaktion schließlich durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 98:2 → 95:5) lieferte 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70o (76.0 mg, 0.348 mmol, 83%) als gelbliches Öl.

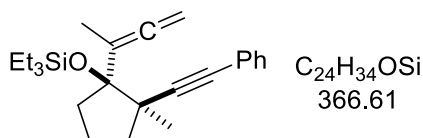
DC: R_f = 0.54 (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.71 – 4.62 (m, 2H), 2.51 (d, *f* = 2.0 Hz, 1H), 2.19 (q, *f* = 7.5 Hz, 2H), 1.98 – 1.89 (m, 1H), 1.87 (t, *f* = 3.1 Hz, 3H), 1.84 – 1.75 (m, 1H), 1.70 – 1.57 (m, 3H), 1.55 – 1.44 (m, 2H), 1.42 – 1.31 (m, 1H), 1.25 (s, 3H), 1.12 (t, *f* = 7.5 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.5, 104.1, 85.6, 85.3, 75.6, 74.2, 42.1, 37.2, 32.8, 23.2, 21.6, 21.2, 16.9, 14.3, 12.6. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3552, 2975, 2933, 2862, 1952, 1445, 1374, 1335, 1317, 1256, 1220, 1182, 1169, 1149, 1133, 1086, 1058, 1023, 1013, 984, 951, 887, 841, 617, 602. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 218 (43) [M⁺], 203 (9), 189 (7), 175 (69), 161 (81), 147 (38), 133 (47), 119 (100), 105 (33), 91 (38), 77 (16), 65 (7), 55 (16). **HRMS** (ESI): *m/z* 241.1558 [241.1563 berechnet für C₁₅H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

***trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclopentanol (3-70p)**

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift G** wurde, ausgehend von Mesylat 3-75p, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70p als farbloses Öl isolierte (73%).

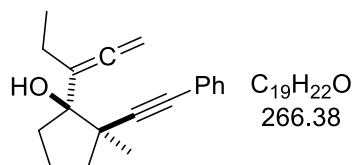
DC: $R_f = 0.69$ (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 – 7.37 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 4.75 – 4.66 (m, 2H), 2.65 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 2.44 – 2.34 (m, 1H), 2.23 – 2.15 (m, 1H), 1.94 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 1.93 – 1.84 (m, 3H), 1.77 – 1.66 (m, 1H), 1.24 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.7, 131.7, 128.4, 128.2, 123.4, 101.3, 93.8, 84.5, 84.4, 75.3, 47.5, 40.2, 35.2, 24.7, 20.0, 15.3. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3548, 3054, 2974, 2872, 1954, 1598, 1490, 1442, 1426, 1374, 1341, 1316, 1292, 1203, 1130, 1110, 1061, 1027, 995, 963, 913, 844, 755, 691, 616, 597, 550. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (28) [M⁺], 237 (38), 209 (42), 196 (38), 181 (100), 165 (68), 141 (37), 128 (55), 115 (40), 91 (42), 77 (33), 65 (14), 51 (22). **HRMS** (ESI): m/z 275.1406 [275.1406 berechnet für C₁₈H₂₀NaO⁺ (M+Na⁺)].

(*trans*-1-(Buta-2,3-dien-2-yl)-2-methyl-2-(phenylethynyl)cyclopentyloxy)triethylsilan
(3-71p)



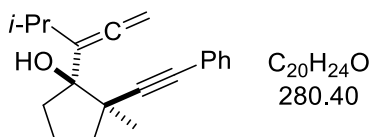
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift J** wurde, ausgehend 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70p, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE) 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71p als gelbliches Öl isoliert (69%).

DC: $R_f = 0.74$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40 – 7.33 (m, 2H), 7.30 – 7.21 (m, 3H), 4.63 (qd, $J = 3.1, 1.1$ Hz, 2H), 2.44 – 2.34 (m, 1H), 2.30 – 2.18 (m, 1H), 1.97 (t, $J = 3.1$ Hz, 3H), 1.86 – 1.73 (m, 3H), 1.73 – 1.61 (m, 1H), 1.14 (s, 3H), 0.99 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.65 (q, $J = 8.0$ Hz, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 207.0, 131.5, 128.2, 127.2, 125.0, 102.6, 96.6, 86.9, 81.7, 74.3, 47.5, 39.8, 36.3, 24.3, 19.6, 15.5, 7.3, 6.4. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3054, 2954, 2912, 2875, 1954, 1599, 1490, 1458, 1442, 1414, 1375, 1317, 1292, 1277, 1238, 1202, 1118, 1084, 1069, 1041, 1003, 987, 937, 911, 883, 842, 790, 754, 724, 690, 615, 565, 547, 528. **LRMS** (EI): m/z (%) 366 (11) [M⁺], 351 (38), 323 (9), 289 (11), 233 (25), 207 (20), 155 (33), 115 (64), 87 (100), 75 (38), 59 (67). **HRMS** (APCI): m/z 366.2370 [366.2373 berechnet für C₂₄H₃₄OSi⁺ (M⁺)].

***trans*-2-Methyl-1-(penta-1,2-dien-3-yl)-2-(phenylethynyl)cyclopentanol (3-70q)**

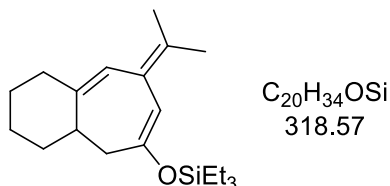
Zu einer Suspension aus 115 mg wasserfreiem Lithiumchlorid (2.71 mmol, 6 Äq.) und 121 mg Kupfer(I)cyanid (1.35 mmol, 3 Äq.) in 2.3 mL trockenem THF in einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C 1.50 mL einer Ethylmagnesiumbromid-Lösung (0.9 M in THF, 1.35 mmol, 3 Äq.) getropft, woraufhin man das erhaltene Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur rühren ließ. Nachdem es auf -78 °C heruntergekühlt wurde, fügte man dem Reaktionsgemisch das Mesylat 3-75p (150 mg, 0.451 mmol, 1 Äq.) gelöst in wenig trockenem THF hinzu. Nach Rühren bei -78 °C für 45 min wurde die Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung und 25%iger wässriger NH₃-Lösung (1:1) abgebrochen, das Gemisch mit Et₂O verdünnt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) wurde 4-Hydroxy-1,5-Allenin 3-70q (80.8 mg, 0.303 mmol, 67%) als farbloses Öl erhalten.

DC: R_f = 0.71 (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.33 – 7.27 (m, 3H), 4.89 – 4.80 (m, 2H), 2.66 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.42 – 2.36 (m, 1H), 2.36 – 2.28 (m, 1H), 2.28 – 2.18 (m, 2H), 1.95 – 1.85 (m, 3H), 1.75 – 1.66 (m, 1H), 1.22 (s, 3H), 1.06 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.1, 131.7, 128.4, 128.1, 123.5, 108.5, 93.9, 84.6, 84.4, 78.3, 47.7, 40.4, 35.6, 24.8, 20.0, 20.0, 12.5. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3549, 3055, 2967, 2933, 2873, 1951, 1599, 1490, 1458, 1443, 1375, 1339, 1316, 1292, 1216, 1177, 1110, 1071, 1037, 1016, 963, 913, 897, 844, 755, 691, 596, 545, 525. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 266 (44) [M⁺], 251 (36), 237 (36), 223 (25), 209 (46), 195 (58), 181 (100), 165 (73), 153 (25), 141 (50), 128 (65), 115 (58), 91 (66), 77 (32), 63 (13), 51 (18). **HRMS** (ESI): *m/z* 289.1553 [289.1563 berechnet für C₁₉H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

trans-2-Methyl-1-(4-methylpenta-1,2-dien-3-yl)-2-(phenylethynyl)cyclopentanol (3-70r)

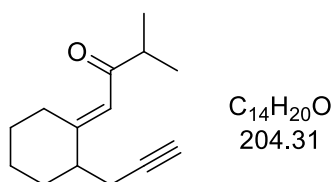
Zu einer Suspension aus 122 mg wasserfreiem Lithiumchlorid (2.89 mmol, 6 Äq.) und 129 mg Kupfer(I)cyanid (1.44 mmol, 3 Äq.) in 2.4 mL trockenem THF in einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C 0.72 mL einer Isopropylmagnesiumchlorid-Lösung (2 M in THF, 1.44 mmol, 3 Äq.) getropft, woraufhin man das erhaltene Reaktionsgemisch für 30 min bei dieser Temperatur rühren ließ. Nachdem es auf -78 °C heruntergekühlt wurde, fügte man dem Reaktionsgemisch das Mesylats 3-75p (160 mg, 0.481 mmol, 1 Äq.) gelöst in wenig trockenem THF hinzu. Nach Rühren bei -78 °C für 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe einer Mischung aus gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung und 25%iger wässriger NH₃-Lösung (1:1) abgebrochen, das Gemisch mit Et₂O verdünnt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rückstandes (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) wurde 4-Hydroxy-1,5-Allenin 3-70r (109 mg, 0.389 mmol, 81%) als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.66$ (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.36 (m, 2H), 7.34 – 7.27 (m, 3H), 4.85 (d, $J = 0.9$ Hz, 2H), 2.67 (hept, $J = 6.7$ Hz, 1H), 2.60 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 2.46 – 2.33 (m, 1H), 2.25 – 2.14 (m, 1H), 1.95 – 1.82 (m, 3H), 1.77 – 1.65 (m, 1H), 1.22 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H), 1.14 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H), 1.13 (d, $J = 6.7$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.7, 131.7, 128.4, 128.1, 123.5, 113.2, 93.8, 84.8, 84.0, 79.0, 48.1, 40.1, 35.7, 26.6, 25.0, 24.7, 23.4, 19.8. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3551, 3479, 3081, 3055, 2961, 2932, 2868, 1946, 1599, 1490, 1457, 1443, 1375, 1360, 1333, 1315, 1291, 1253, 1204, 1112, 1069, 1038, 1015, 963, 925, 913, 882, 842, 819, 754, 690, 668, 656, 596, 563, 544, 525, 476. **LRMS** (EI): m/z (%) 280 (45) [M⁺], 265 (83), 237 (59), 224 (21), 209 (65), 195 (38), 179 (85), 165 (83), 141 (59), 128 (74), 115 (58), 91 (100), 77 (44), 55 (39). **HRMS** (ESI): m/z 303.1718 [303.1719 berechnet für C₂₀H₂₄NaO⁺ (M+Na⁺)].

2.2.2. Kaskadenreaktion I: Heterocyclisierung/*Claisen*-Umlagerung**Triethyl(8-(propan-2-yliden)-2,3,4,4a,5,8-hexahydro-1*H*-benzo[7]annulen-6-yloxy)silan (3-95)**

Ag[SbF₆] (1.3 mg, 3.91 μmol, 5 mol%) wurde zu einer Lösung aus (Ph₃P)AuCl (3.9 mg, 7.82 μmol, 10 mol%) in 0.2 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben und diese daraufhin unter Ausschluss von Licht für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man die so erhaltene Katalysatorlösung über Celite[®] direkt zu 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-42 (24.9 mg, 78.2 μmol, 1 Äq.) gelöst in 0.2 mL trockenem CH₂Cl₂. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE, Kieselgel zuvor durch Behandlung mit Triethylamin deaktiviert). Man erhielt Produkt 3-95 (4.7 mg, 14.8 μmol, 19%) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.25 (CH) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.09 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 2.34 (dd, *J* = 13.4, 9.3 Hz, 1H), 2.29 – 2.18 (m, 3H), 2.06 (t, *J* = 11.9 Hz, 1H), 1.82 (s, 3H), 1.79 – 1.73 (m, 2H), 1.73 (s, 3H), 1.38 – 1.21 (m, 4H), 0.99 (t, *J* = 7.9 Hz, 9H), 0.70 (q, *J* = 8.0 Hz, 6H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151.9, 142.0, 131.1, 126.6, 120.9, 108.4, 39.9, 39.3, 39.2, 35.3, 28.5, 26.4, 21.8, 21.0, 6.9, 5.2.

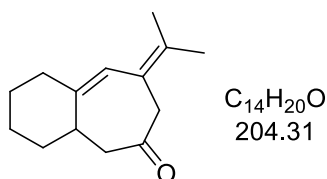
(*E*)-3-Methyl-1-(2-(prop-2-yn-1-yl)cyclohexyliden)butan-2-on (3-96)

Ag[SbF₆] (1.5 mg, 4.34 μmol, 5 mol%) wurde zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43a (24.0 mg, 86.8 μmol, 1 Äq.) in 0.43 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend für 3.5 h bei 0 °C unter Lichtausschluss gerührt. Man zog das Reaktionsgemisch auf Kieselgel auf und reinigte es mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 100:0 → 98:2). Keton 3-96 (11.3 mg, 55.3 μmol, 64%) wurde als farbloses Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.33$ (PE/EtOAc 90:10) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.05 (s, 1H), 3.15 – 3.05 (m, 1H), 2.61 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.46 – 2.29 (m, 4H), 2.01 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 1.99 – 1.92 (m, 1H), 1.75 – 1.63 (m, 2H), 1.62 – 1.46 (m, 3H), 1.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 205.9, 161.5, 119.3, 82.6, 70.1, 44.6, 42.1, 34.1, 28.9, 28.4, 24.3, 22.2, 18.5, 18.4.

Allgemeine Arbeitsvorschrift N zur Synthese der Carbocyclen 3-**94** (Kaskadenreaktion D):

8-Propan-2-yliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-**94a**)



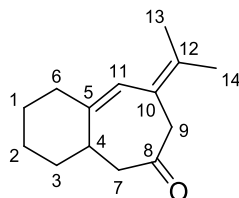
Methode A: $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (2.4 mg, 4.88 μmol , 5 mol%) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (2.9 mg, 4.88 μmol , 5 mol%) wurden nacheinander bei 0 °C zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43a** (27.0 mg, 97.7 μmol , 1 Äq.) in 0.49 mL CH_2Cl_2 gegeben, welche zuvor mit einem Tropfen Wasser versetzt worden war. Nach Rühren bei 0 °C für 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 98:2). Man erhielt Produkt 3-**94a** (16.4 mg, 80.3 μmol , 82%) als gelbliches Öl.

Methode B: $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (1.6 mg, 4.54 μmol , 5 mol%) wurde zu einer Lösung aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (4.5 mg, 9.08 μmol , 10 mol%) in 0.35 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben und diese daraufhin unter Ausschluss von Licht für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man die so erhaltene Katalysatorlösung über Celite[®] direkt zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43a** (25.1 mg, 90.8 μmol , 1 Äq.) und *i*-PrOH (6.0 mg, 99.9 μmol , 1.1 Äq.) in 0.1 mL trockenem CH_2Cl_2 . Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h bei 0 °C gerührt, dann auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (CH/EtOAc 98:2). Man erhielt Produkt 3-**94a** (13.6 mg, 66.6 μmol , 73%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.33$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.10 (s, 1H), 3.29 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 3.19 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 2.67 (dd, $J = 12.2, 9.2$ Hz, 1H), 2.57 (dd, $J = 12.3, 3.8$ Hz, 1H), 2.41 – 2.31 (m, 1H), 2.30 – 2.23 (m, 1H), 2.03 (td, $J = 13.1, 4.0$ Hz, 1H), 1.85 – 1.72 (m, 3H), 1.76 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.45 – 1.35 (m, 1H), 1.35 – 1.26 (m, 1H), 1.26 – 1.17 (m, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 211.8, 142.5, 131.6, 123.7, 123.6, 49.1, 48.0, 40.7, 38.3, 36.0, 28.7, 26.6, 21.5, 20.6. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2922, 2853, 1708, 1626,

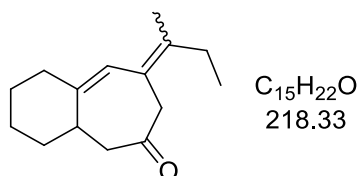
1444, 1372, 1341, 1312, 1273, 1251, 1232, 1188, 1156, 1118, 1065, 1026, 967, 944, 878, 848, 746, 638, 586, 538, 514, 492, 450, 410. **LRMS** (EI): m/z (%) 204 (100) [M^+], 189 (14) [$M^+ - CH_3$], 171 (10), 161 (59), 147 (36), 133 (49), 119 (57), 105 (52), 91 (75), 77 (28), 67 (13), 53 (12). **HRMS** (ESI): m/z 227.1404 [227.1406 berechnet für $C_{14}H_{20}ONa^+$ ($M+Na^+$)].

Tabelle 1 Zuordnung NMR-spektroskopischer Signale zu Struktur 3-94a.



Nr.	1H [ppm]	^{13}C [ppm]	Nr.	1H [ppm]	^{13}C [ppm]
1	1.85 – 1.72 (m, 1H) 1.45 – 1.35 (m, 1H)	26.6	8	-	211.8
2	1.85 – 1.72 (m, 1H) 1.35 – 1.26 (m, 1H)	28.7	9	3.29 (d, 1H) 3.19 (d, 1H)	49.1
3	1.85 – 1.72 (m, 1H) 1.26 – 1.17 (m, 1H)	36.0	10	-	131.6
4	2.41 – 2.31 (m, 1H)	40.7	11	6.10 (s, 1H)	123.7
5	-	142.5	12	-	123.6
6	2.30 – 2.23 (m, 1H) 2.03 (td, 1H)	38.3	13	1.76 (s, 3H)	21.5
7	2.67 (dd, 1H) 2.57 (dd, 1H)	48.0	14	1.70 (s, 3H)	20.6

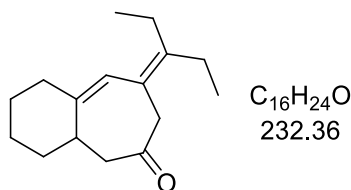
8-Butan-2-yliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94b)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) Produkt 3-94b als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 68%, **Methode B**: 72%, d.r. = 1.2:1).

DC: $R_f = 0.38$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 6.13 (s, 1H), 6.09 (s, 1H), 3.27 (dd, $J = 17.8, 4.3$ Hz, 2H), 3.19 (dd, $J = 17.8, 10.6$ Hz, 2H), 2.67 (dt, $J = 12.3, 8.7$ Hz, 2H), 2.57 (ddd, $J = 16.1, 12.4, 3.7$ Hz, 2H), 2.40 – 2.32 (m, 2H), 2.31 – 2.24 (m, 2H), 2.17 – 2.10 (m, 2H), 2.08 – 1.99 (m, 4H), 1.84 – 1.73 (m, 6H), 1.76 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.46 – 1.37 (m, 2H), 1.35 – 1.26 (m, 2H), 1.25 – 1.16 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.93 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 212.1, 212.0, 142.6, 142.6, 137.5, 137.3, 124.0, 123.1, 123.1, 49.2, 48.6, 48.0, 47.9, 40.8, 40.8, 38.3, 36.0, 36.0, 28.7, 28.2, 27.5, 26.6, 19.1, 18.0, 12.9, 12.1. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3290, 3162, 3099, 2103, 1666, 1603, 1553, 1492, 1446, 1329, 1283, 1252, 1163, 1117, 1098, 1070, 1001, 975, 893, 796, 756, 697, 661, 577, 540, 519, 453, 433. **LRMS** (EI): m/z (%) 218 (100) [M^+], 200 (4), 185 (20), 161 (51), 145 (12), 119 (42), 91 (45), 67 (10). **HRMS** (ESI): m/z 241.1556 [241.1563 berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

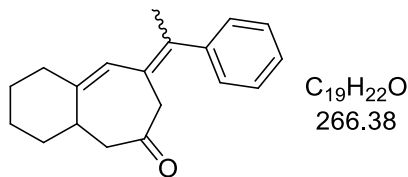
8-Pentan-3-yliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94c)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) Produkt **3-94c** als gelbliches Öl erhalten (**Methode A:** 85%, **Methode B:** 90%).

DC: $R_f = 0.40$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.12 (s, 1H), 3.26 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 3.17 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 2.68 (dd, $J = 12.2, 9.2$ Hz, 1H), 2.57 (dd, $J = 12.3, 3.7$ Hz, 1H), 2.39 – 2.33 (m, 1H), 2.30 – 2.24 (m, 1H), 2.19 – 2.09 (m, 2H), 2.07 – 2.00 (m, 3H), 1.85 – 1.72 (m, 3H), 1.45 – 1.38 (m, 1H), 1.35 – 1.27 (m, 1H), 1.25 – 1.17 (m, 1H), 1.00 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.93 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 212.2, 143.4, 142.7, 123.3, 123.1, 48.8, 47.9, 40.8, 38.3, 36.0, 28.7, 26.6, 25.9, 25.0, 13.4, 12.6. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2962, 2926, 2854, 1709, 1445, 1415, 1374, 1342, 1312, 1253, 1184, 1118, 1074, 1043, 1026, 988, 966, 947, 928, 848, 802. **LRMS** (EI): m/z (%) 232 (100) [M^+], 217 (10), 203 (26) [$\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$], 185 (29), 173 (8), 161 (34), 147 (25), 133 (29), 119 (24), 105 (26), 91 (45), 79 (20), 55 (10). **HRMS** (ESI): m/z 255.1717 [255.1719 berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

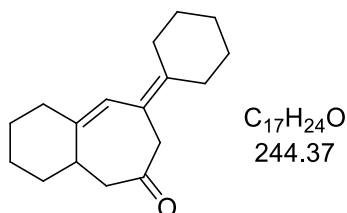
8-(1-Phenylethyliden)-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94d)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) Produkt 3-94d als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 85%, **Methode B**: 75%, d.r. = 1.4:1).

DC: $R_f = 0.32$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 7.35 – 7.28 (m, 4H), 7.28 – 7.20 (m, 4H), 7.08 – 7.03 (m, 2H), 6.24 (s, 1H), 5.74 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 3.48 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 3.37 (d, $J = 17.7$ Hz, 1H), 3.17 (d, $J = 18.3$ Hz, 1H), 3.11 (d, $J = 18.3$ Hz, 1H), 2.84 (dd, $J = 12.3, 9.4$ Hz, 1H), 2.77 (dd, $J = 11.8, 9.1$ Hz, 1H), 2.68 (td, $J = 12.7, 3.7$ Hz, 2H), 2.47 – 2.39 (m, 2H), 2.38 – 2.33 (m, 1H), 2.12 – 2.05 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 1.94 (td, $J = 13.1, 4.1$ Hz, 1H), 1.89 – 1.72 (m, 6H), 1.46 – 1.36 (m, 2H), 1.31 – 1.23 (m, 4H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 211.6, 210.9, 144.6, 143.7, 143.4, 142.6, 136.9, 135.8, 128.9, 128.5, 128.0, 128.0, 126.9, 126.8, 126.5, 126.1, 125.2, 123.2, 50.4, 49.6, 48.3, 48.2, 41.1, 40.7, 38.4, 38.1, 36.1, 36.0, 28.8, 28.3, 26.5, 26.5, 21.8, 20.7. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3053, 3020, 2923, 2852, 1707, 1597, 1573, 1491, 1442, 1376, 1341, 1311, 1275, 1251, 1177, 1118, 1065, 1043, 1025, 966, 942, 912, 844, 803, 763, 699, 644, 624, 610, 564, 535, 509, 487. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (100) [M⁺], 209 (39), 207 (61), 181 (35), 167 (46), 135 (23), 105 (44), 91 (59), 73 (52). **HRMS** (APCI): m/z 267.1743 [267.1743 berechnet für C₁₉H₂₃O⁺ (M+H⁺)].

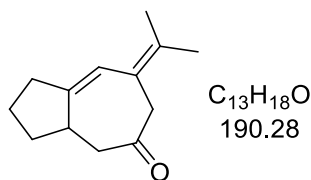
8-Cyclohexyliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94e)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) Produkt 3-94e als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 50%, **Methode B**: 41%).

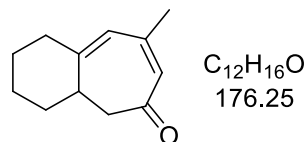
DC: $R_f = 0.42$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.15 (s, 1H), 3.30 (d, $J = 17.8$ Hz, 1H), 3.21 (d, $J = 17.8$ Hz, 1H), 2.67 (dt, $J = 20.8, 10.4$ Hz, 1H), 2.60 (dd, $J = 12.4, 3.8$ Hz, 1H), 2.38 – 2.32 (m, 1H), 2.30 – 2.22 (m, 3H), 2.19 – 2.11 (m, 2H), 2.05 – 1.98 (m, 1H), 1.84 – 1.72 (m, 3H), 1.58 – 1.47 (m, 6H), 1.46 – 1.37 (m, 1H), 1.35 – 1.26 (m, 1H), 1.20 (ddd, $J = 25.4, 12.6, 3.5$ Hz, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 212.2, 142.8, 139.9, 123.5, 120.3, 48.5, 47.7, 40.8, 38.3, 36.0, 31.5, 30.6, 28.7, 28.3, 27.9, 26.8, 26.6. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2920, 2850, 2360, 2340, 1708, 1620, 1445, 1343, 1312, 1261, 1230, 1183, 1118, 1066, 1026, 1006, 967, 945, 886, 851, 803, 740, 628, 566, 536, 491. **LRMS** (EI): m/z (%) 244 (100) [M^+], 201 (25), 187 (26), 159 (24), 145 (40), 117 (15), 91 (39), 67 (8). **HRMS** (ESI): m/z 267.1719 [267.1719 berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

7-Propan-2-yliden-2,3,3a,4,6,7-hexahydroazulen-5(1H)-on (3-94i)



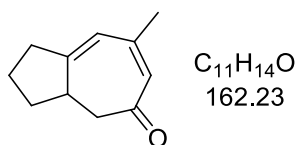
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) Produkt 3-94i als gelbliches Öl erhalten (**Methode A:** 73%, **Methode B:** 34%).

DC: $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.38 (s, 1H), 3.55 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 3.41 (d, $J = 13.2$ Hz, 1H), 3.08 – 2.98 (m, 1H), 2.58 (ddd, $J = 17.3, 3.2, 1.0$ Hz, 1H), 2.55 – 2.46 (m, 2H), 2.42 (dd, $J = 17.3, 12.3$ Hz, 1H), 2.03 – 1.96 (m, 1H), 1.79 – 1.73 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), , 1.60 – 1.54 (m, 1H), 1.33 – 1.27 (m, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 210.2, 146.4, 131.1, 123.3, 121.5, 47.7, 46.9, 39.7, 35.3, 34.9, 24.5, 21.2, 21.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2933, 2865, 1705, 1644, 1582, 1449, 1433, 1402, 1375, 1335, 1261, 1173, 1125, 1060, 963, 863, 606, 550, 432. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (100) [M^+], 175 (15), 162 (8), 147 (77), 133 (29), 119 (61), 105 (51), 91 (51), 79 (22), 65 (9). **HRMS** (APCI): m/z 191.1430 [191.1430 berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

8-Methyl-3,4,4a,5-tetrahydro-1*H*-benzo[7]annulen-6(2*H*)-on (3-94h)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5) Produkt 3-94h als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 84%, **Methode B**: 75%).

DC: $R_f = 0.25$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.94 (s, 1H), 5.70 (s, 1H), 2.63 (dd, $J = 14.3, 11.4$ Hz, 1H), 2.57 (ddd, $J = 14.3, 3.0, 1.3$ Hz, 1H), 2.52 – 2.45 (m, 1H), 2.43 – 2.37 (m, 1H), 2.27 – 2.20 (m, 1H), 1.97 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.81 – 1.72 (m, 3H), 1.54 – 1.39 (m, 2H), 1.39 – 1.30 (m, 1H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 200.0, 156.2, 148.9, 127.8, 123.7, 48.3, 37.3, 35.8, 31.9, 27.7, 25.2, 23.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2928, 2856, 1647, 1584, 1444, 1375, 1343, 1274, 1233, 1203, 1176, 1119, 1032, 1018, 946, 861, 832, 805, 648, 571. **LRMS** (EI): m/z (%) 176 (38) [M^+], 161 (12) [$M^+ - CH_3$], 146 (27), 133 (44), 131 (61), 118 (54), 105 (100), 91 (95), 77 (31), 65 (17), 51 (15). **HRMS** (ESI): m/z 177.1272 [177.1274 berechnet für $C_{12}H_{17}O^+$ ($M+H^+$)].

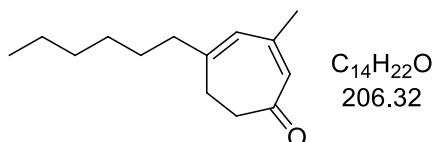
8-Methyl-3,4,4a,5-tetrahydro-1*H*-benzo[7]annulen-6(2*H*)-on (3-94j)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 95:5 → 90:10) Produkt 3-94j als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 54%, **Methode B**: 42%).

DC: $R_f = 0.19$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.97 (s, 1H), 5.88 (s, 1H), 2.74 – 2.66 (m, 1H), 2.57 – 2.48 (m, 4H), 2.14 – 2.08 (m, 1H), 1.98 (d, $J = 1.2$ Hz, 3H), 1.88 – 1.82 (m, 1H), 1.59 – 1.51 (m, 1H), 1.43 – 1.36 (m, 1H). **^{13}C -NMR** (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 199.8, 161.8, 150.3, 127.8, 121.2, 46.6, 38.1, 35.6, 34.6, 27.5, 25.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2952, 2868, 1716, 1638, 1584, 1444, 1376, 1330, 1301, 1273, 1191, 1169, 1118, 1060, 1032, 971, 857, 819, 684, 635, 567, 520. **LRMS** (EI): m/z (%) 162 (67) [M^+], 147

(10), 134 (23), 119 (83), 105 (56), 91 (100), 77 (18), 65 (12), 51 (10). **HRMS** (APCI): m/z 163.1128 [163.1117 berechnet für $C_{11}H_{15}O^+$ ($M+H^+$)].

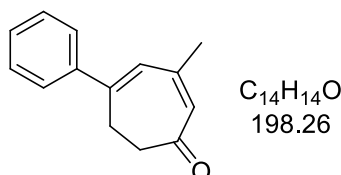
5-Hexyl-3-methylcyclohepta-2,4-dienon (3-94k)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 98:2 → 95:5) Produkt 3-94k als gelbes Öl erhalten (**Methode A**: 83%, **Methode B**: 66%).

DC: R_f = 0.26 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.00 (s, 1H), 5.73 (d, J = 1.1 Hz, 1H), 2.55 – 2.47 (m, 2H), 2.34 – 2.29 (m, 2H), 2.25 – 2.19 (m, 2H), 1.98 (d, J = 1.2 Hz, 3H), 1.52 – 1.43 (m, 2H), 1.34 – 1.26 (m, 6H), 0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 201.2, 154.4, 150.3, 128.0, 125.5, 41.2, 40.6, 31.8, 29.2, 28.0, 27.5, 26.8, 22.7, 14.2. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 2954, 2927, 2855, 1720, 1652, 1640, 1587, 1439, 1375, 1334, 1312, 1272, 1233, 1169, 1126, 1099, 1032, 935, 841, 808, 725, 684, 573, 529. **LRMS** (EI): m/z (%) 206 (22) [M^+], 191 (26), 149 (4), 136 (37), 121 (37), 108 (78), 107 (43), 93 (100), 91 (54), 79 (31), 65 (11). **HRMS** (ESI): m/z 207.1743 [207.1743 berechnet für $C_{14}H_{23}O^+$ ($M+H^+$)].

3-Methyl-5-phenylcyclohepta-2,4-dienon (3-94l)

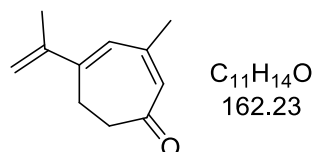


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2 → 95:5) Produkt 3-94l als gelbes Öl erhalten (**Methode A**: 61%, **Methode B**: 47%).

DC: R_f = 0.16 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.39 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.36 – 7.31 (m, 1H), 6.20 (s, 1H), 6.12 (s, 1H), 2.87 – 2.83 (m, 2H), 2.73 – 2.69 (m, 2H), 2.10 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] =

200.9, 150.9, 149.7, 142.2, 128.8, 128.7, 128.5, 127.5, 126.4, 41.6, 27.4, 26.7. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 3056, 3027, 2918, 2851, 1729, 1649, 1627, 1579, 1493, 1444, 1375, 1331, 1273, 1209, 1157, 1123, 1079, 1028, 941, 881, 847, 804, 761, 697, 622, 572, 542, 521, 466, 416. **LRMS** (EI): m/z (%) 198 (35) [M^+], 183 (11), 170 (54), 155 (100), 150 (17), 128 (31), 115 (22), 91 (15), 77 (20), 65 (12), 51 (16). **HRMS** (ESI): m/z 199.1116 [199.1117 berechnet für $C_{14}H_{15}O^+$ ($M+H^+$)].

3-Methyl-5-(prop-1-en-2-yl)cyclohepta-2,4-dienon (3-94m)

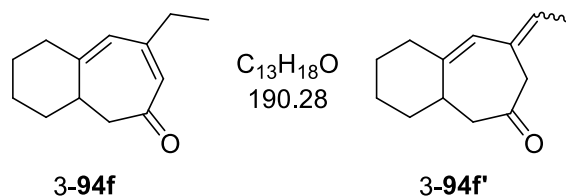


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 100:0 \rightarrow 98:2 \rightarrow 95:5) Produkt 3-**94m** als gelbliches Öl erhalten (**Methode A**: 0%, **Methode B**: 16%).

DC: R_f = 0.33 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 6.42 (s, 1H), 6.18 (s, 1H), 4.94 (d, J = 6.7 Hz, 2H), 3.06 – 3.01 (m, 2H), 2.42 – 2.36 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 1.93 (s, 3H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 199.4, 152.2, 142.8, 136.8, 134.6, 120.8, 113.3, 32.5, 29.4, 26.5, 20.0. **IR** (film): ν_{\max} [cm^{-1}] = 2958, 2925, 2855, 1716, 1678, 1610, 1572, 1438, 1398, 1355, 1260, 1182, 1089, 1017, 973, 954, 892, 873, 800, 704, 620, 582, 531, 490.

8-Ethyl-3,4,4a,5-tetrahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94f) und

8-Ethyliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94f')



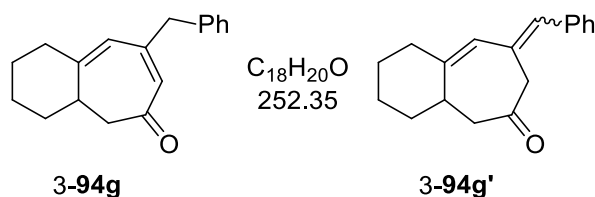
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2 \rightarrow 95:5) Produkte 3-**94f** und 3-**94f'** als gelbliche Öle erhalten (**Methode A**: 58% und 20%, d.r. = 2.9:1; **Methode B**: 30% und 27%, d.r. = 3.5:1).

3-94f – DC: $R_f = 0.21$ (PE/EtOAc 90:10) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.93 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 2.65 (dd, $J = 14.2, 11.5$ Hz, 1H), 2.58 (ddd, $J = 14.2, 3.0, 1.3$ Hz, 1H), 2.53 – 2.46 (m, 1H), 2.42 (dt, $J = 14.2, 4.8$ Hz, 1H), 2.29 – 2.18 (m, 3H), 1.82 – 1.72 (m, 3H), 1.54 – 1.40 (m, 2H), 1.39 – 1.31 (m, 1H), 1.10 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.5, 156.5, 154.4, 126.3, 123.1, 48.4, 37.3, 36.0, 34.2, 32.0, 25.3, 23.4, 13.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2931, 2859, 1712, 1650, 1584, 1460, 1447, 1425, 1348, 1276, 1203, 1175, 1121, 1043, 949, 936, 894, 863. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (30) [M^+], 177 (58), 149 (99), 135 (89), 133 (58), 109 (100), 91 (79), 67 (39). **HRMS** (APCI): m/z 189.1280 [189.1274 berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}^+$ (M-H^-)].

3-94f' – DC: $R_f = 0.35$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3 , *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 6.08 (s, 1H), 6.02 (s, 1H), 5.56 (q, $J = 6.9$ Hz, 1H), 5.39 (q, $J = 6.7$ Hz, 1H), 3.34 (d, $J = 17.9$ Hz, 1H), 3.18 (dd, $J = 41.3, 18.2$ Hz, 3H), 2.73 – 2.66 (m, 2H), 2.63 (dd, $J = 12.3, 3.6$ Hz, 1H), 2.58 (dd, $J = 12.2, 3.7$ Hz, 1H), 2.43 – 2.36 (m, $J = 10.5$ Hz, 2H), 2.32 (d, $J = 13.4$ Hz, 1H), 2.24 (d, $J = 13.5$ Hz, 1H), 2.10 – 2.00 (m, 2H), 1.87 – 1.75 (m, 6H), 1.69 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 1.66 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.45 – 1.20 (m, 8H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 211.8, 145.0, 130.8, 126.0, 120.7, 54.1, 48.2, 40.6, 38.3, 36.1, 28.6, 26.5, 14.2. **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3 , *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 210.7, 142.3, 130.7, 127.2, 125.9, 48.5, 46.6, 40.1, 38.2, 35.8, 28.1, 26.3, 13.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2923, 2853, 1709, 1656, 1445, 1397, 1382, 1338, 1313, 1275, 1254, 1180, 1119, 1072, 1029, 967, 941, 894, 859, 818, 756, 578, 561, 533, 472. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (97) [M^+], 175 (17) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 161 (30), 147 (59), 133 (94), 119 (63), 105 (79), 91 (100), 77 (33), 67 (18), 51 (9). **HRMS** (ESI): m/z 191.1424 [191.1430 berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

8-Benzyl-3,4,4a,5-tetrahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94g) und

8-Benzyliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94g')

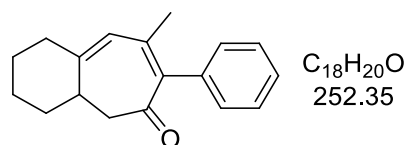


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift N** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 98:2 → 95:5 → 90:10) Produkte **3-94g** und **3-94g'** als gelbliche Öle erhalten (**Methode A**: 22% und 30%, d.r. = 15:1).

3-**94g** – **DC**: $R_f = 0.18$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.34 – 7.17 (m, 5H), 5.97 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 3.56 – 3.43 (m, 2H), 2.72 – 2.60 (m, 2H), 2.55 – 2.46 (m, 1H), 2.39 – 2.30 (m, 1H), 2.25 – 2.16 (m, 1H), 1.83 – 1.69 (m, 3H), 1.44 – 1.23 (m, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 200.3, 156.9, 151.0, 138.3, 129.3, 128.8, 128.6, 126.9, 122.8, 48.3, 47.1, 37.5, 36.2, 32.1, 25.4, 23.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3060, 3027, 2926, 2855, 2361, 2342, 1712, 1650, 1601, 1582, 1494, 1451, 1350, 1334, 1276, 1261, 1202, 1174, 1075, 1030, 981, 947, 865, 802, 743, 700, 669, 524, 467. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (68) [M⁺], 207 (47), 181 (16), 161 (22), 133 (56), 91 (100), 65 (12). **HRMS** (ESI): m/z 275.1406 [275.1406 berechnet für C₁₈H₂₀NaO⁺ (M+Na⁺)].

3-**94g'** – **DC**: $R_f = 0.30$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 7.44 – 7.22 (m, 5H), 6.33 (s, 1H), 6.17 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 3.41 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H), 3.34 (d, $J = 18.0$ Hz, 1H), 2.83 (dd, $J = 12.4, 9.0$ Hz, 1H), 2.73 (dd, $J = 12.4, 3.6$ Hz, 1H), 2.54 – 2.45 (m, 1H), 2.40 – 2.32 (m, 1H), 2.11 (td, $J = 13.1, 4.2$ Hz, 1H), 1.91 – 1.81 (m, 3H), 1.52 – 1.23 (m, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 210.9, 146.6, 137.4, 131.9, 129.9, 129.4, 128.3, 127.2, 122.9, 55.4, 48.5, 41.0, 38.2, 36.2, 28.6, 26.5. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3057, 3023, 2924, 2852, 2362, 1708, 1649, 1598, 1572, 1493, 1445, 1385, 1338, 1274, 1251, 1230, 1170, 1117, 1074, 1027, 967, 948, 923, 863, 820, 749, 697, 633, 588, 547, 531, 509, 488. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (100) [M⁺], 209 (14), 167 (31), 133 (29), 115 (27), 91 (58), 65 (7). **HRMS** (ESI): m/z 275.1407 [275.1406 berechnet für C₁₈H₂₀NaO⁺ (M+Na⁺)].

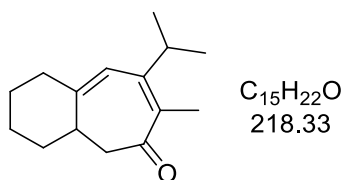
8-Propan-2-yliden-3,4,4a,5,7,8-hexahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-**94o**)



(Ph₃P)AuCl (1.7 mg, 3.42 μ mol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.1 mg, 3.42 μ mol, 5 mol%) wurden nacheinander bei 0 °C zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43o** (22.2 mg, 68.4 μ mol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (4.5 mg, 75.2 μ mol, 1.1 Äq.) in 0.34 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 d bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 100:0 → 98:2 → 95:5). Man erhielt Produkt 3-**94o** (7.9 mg, 31.3 μ mol, 46%) als gelbes Öl. Darüber hinaus wurden 7.2 mg Edukt 3-**43o** (22.2 μ mol, 32%) wiedergewonnen.

DC: $R_f = 0.28$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41 – 7.35 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 6.08 (s, 1H), 3.15 – 3.06 (m, 1H), 2.63 (dd, $J = 16.7, 6.7$ Hz, 1H), 2.57 – 2.47 (m, 2H), 2.46 – 2.38 (m, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.09 – 1.98 (m, 1H), 1.78 – 1.65 (m, 2H), 1.64 – 1.56 (m, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.7, 161.9, 131.7, 128.4, 127.9, 123.9, 120.8, 88.1, 82.6, 44.9, 34.0, 32.3, 28.7, 28.4, 24.2, 23.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3079, 3056, 3021, 2925, 2855, 1686, 1614, 1490, 1444, 1387, 1354, 1262, 1200, 1175, 1070, 1017, 967, 935, 912, 882, 839, 806, 755, 692, 667, 618, 570, 526. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (20) [M^+], 209 (31), 165 (16), 128 (11), 115 (100), 91 (35), 77 (24), 65 (11), 53 (10). **HRMS** (ESI): m/z 275.1403 [275.1406 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

8-Isopropyl-7-methyl-3,4,4a,5-tetrahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-94n)

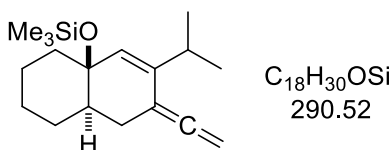


$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (1.1 mg, 3.34 μmol , 5 mol%) wurde zu einer Lösung aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (3.3 mg, 6.68 μmol , 10 mol%) in 0.3 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben und diese daraufhin unter Ausschluss von Licht für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man die so erhaltene Katalysatorlösung über Celite® direkt zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-43n (19.4 mg, 66.8 μmol , 1 Äq.) und *i*-PrOH (4.4 mg, 73.5 μmol , 1.1 Äq.) in 0.1 mL trockenem CH_2Cl_2 . Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei 0 °C und für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernte. Der Rückstand wurde in 6.6 mL Methanol aufgenommen, mit 7 mL einer Mischung aus Methanol und konz. HCl (9:1) versetzt und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde daraufhin durch vorsichtige Zugabe von gesättigter, wässriger NaHCO_3 -Lösung neutralisiert und die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 \rightarrow 98:2) lieferte Produkt 3-94n (3.7 mg, 16.9 μmol , 25%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.36$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.83 (t, $J = 2.2$ Hz, 1H), 3.37 (hept, $J = 7.0$ Hz, 1H), 2.51 (dd, $J = 15.3, 7.8$ Hz, 1H), 2.46 – 2.39 (m,

1H), 2.24 (s, 3H), 2.15 – 2.04 (m, 2H), 2.02 – 1.94 (m, 1H), 1.86 – 1.76 (m, 2H), 1.37 – 1.27 (m, 2H), 1.24 – 1.12 (m, 2H), 1.01 (d, $J = 6.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.5, 148.8, 147.8, 126.9, 118.2, 36.3, 35.0, 34.2, 33.5, 29.9, 28.7, 26.7, 25.8, 21.6, 21.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2925, 2855, 1715, 1667, 1558, 1461, 1447, 1427, 1379, 1356, 1333, 1277, 1259, 1226, 1183, 1149, 1087, 1020, 962, 945, 926, 908, 886, 865, 849, 803, 688, 621, 588, 515.

***trans*-4a-Trimethylsilyloxy-6-isopropyl-7-vinyliden-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydro-naphthalen (3-98)**

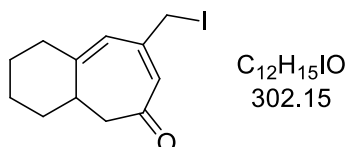


$(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (1.7 mg, 3.44 μmol , 5 mol%) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (2.1 mg, 3.44 μmol , 5 mol%) wurden nacheinander bei 0 °C zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43n** (20.0 mg, 68.8 μmol , 1 Äq.) in 0.34 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei 0 °C für 6 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE). Man erhielt Hydronaphthalen 3-**98** (12.4 mg, 42.7 μmol , 62%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.76$ (PE) [UV] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.44 (s, 1H), 4.93 – 4.84 (m, 2H), 2.50 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.43 (tt, $J = 12.9, 5.1$ Hz, 1H), 2.01 – 1.94 (m, 1H), 1.83 – 1.75 (m, 1H), 1.74 – 1.67 (m, 3H), 1.50 – 1.44 (m, 1H), 1.35 – 1.20 (m, 4H), 1.07 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.05 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 0.06 (s, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 207.0, 141.6, 128.1, 102.5, 76.7, 70.5, 43.7, 39.5, 30.7, 30.2, 27.5, 26.4, 22.6, 22.2, 21.7, 2.6.

Allgemeine Arbeitsvorschrift O zur Synthese allylischer Iodide (Kaskadenreaktion I):

8-(Iodomethyl)-3,4,4a,5-tetrahydro-1H-benzo[7]annulen-6(2H)-on (3-105)

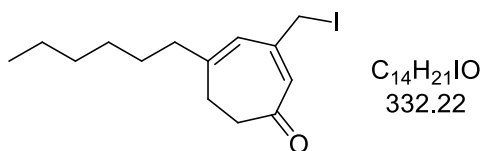


Unter Lichtausschluss wurden NIS (47.3 mg, 210 μmol , 2 Äq.), $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (2.6 mg, 5.25 μmol , 5 mol%) und $\text{Na}[\text{Me}_3\text{NB}_{12}\text{Cl}_{11}]$ (3.2 mg, 5.25 μmol , 5 mol%) nacheinander zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43h** (26.1 mg, 105 μmol , 1 Äq.) in 0.53 mL trockenem CH_2Cl_2 bei 0 °C gegeben. Nach Rühren bei dieser Temperatur für 30 h wurde das Reaktionsgemisch auf

Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 95:5 → 90:10), woraufhin man Iodid 3-**105** (16.5 mg, 54.6 μmol , 52%) als gelbes Öl isolierte.

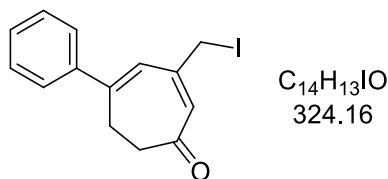
DC: $R_f = 0.17$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.12 (s, 1H), 5.76 – 5.72 (m, 1H), 3.97 (dd, $J = 8.9, 0.5$ Hz, 1H), 3.92 (dd, $J = 8.9, 0.4$ Hz, 1H), 2.71 – 2.60 (m, 2H), 2.60 – 2.51 (m, 1H), 2.51 – 2.43 (m, 1H), 2.36 – 2.25 (m, 1H), 1.86 – 1.73 (m, 3H), 1.55 – 1.32 (m, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 199.6, 158.4, 148.1, 127.3, 121.6, 48.0, 37.7, 36.4, 32.4, 25.7, 23.7, 12.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2927, 2855, 1647, 1579, 1445, 1348, 1276, 1233, 1203, 1158, 1119, 1032, 978, 947, 919, 860, 808, 694, 665, 542, 493. **LRMS** (ESI): m/z (%) 303 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$]. **HRMS** (APCI): m/z 301.0086 [301.0084 berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{IO}^+$ ($\text{M}-\text{H}^-$)].

5-Hexyl-3-(iodomethyl)cyclohepta-2,4-dienon (3-**106**)



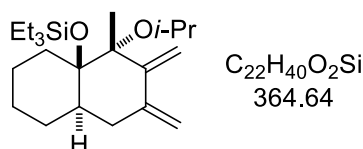
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift O** wurde, ausgehend von 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**43k**, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2 → 95:5) Iodid 3-**106** als dunkelgelbes Öl isoliert (73%).

DC: $R_f = 0.25$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.18 (s, 1H), 5.79 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 3.95 (s, 2H), 2.61 – 2.55 (m, 2H), 2.41 – 2.35 (m, 2H), 2.31 – 2.26 (m, 2H), 1.55 – 1.45 (m, 2H), 1.38 – 1.28 (m, 6H), 0.90 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.8, 156.7, 149.6, 127.5, 123.4, 41.0, 40.7, 31.8, 29.1, 27.9, 26.7, 22.7, 14.2, 11.3. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2953, 2925, 2854, 1652, 1638, 1579, 1458, 1432, 1396, 1377, 1338, 1272, 1234, 1157, 1125, 1091, 935, 861, 660, 522. **LRMS** (ESI): m/z (%) 333 (100) [$\text{M}+\text{H}^+$]. **HRMS** (APCI): m/z 333.0694 [333.0710 berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{IO}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

3-(Iodomethyl)-5-phenylcyclohepta-2,4-dienon (3-107)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift O** wurde, ausgehend von 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-431, nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 95:5 → 90:10) Iodid 3-107 als gelber Feststoff isoliert (74%).

DC: $R_f = 0.14$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.45 – 7.34 (m, 3H), 6.29 (s, 1H), 6.28 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H), 4.06 (s, 2H), 2.94 – 2.88 (m, 2H), 2.79 – 2.73 (m, 2H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 200.5, 153.0, 149.2, 141.8, 128.9, 128.9, 128.0, 126.6, 125.4, 41.4, 26.6, 11.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3079, 3054, 3027, 2959, 2925, 2852, 1645, 1623, 1596, 1568, 1493, 1446, 1433, 1379, 1331, 1274, 1209, 1157, 1124, 1101, 1079, 1024, 1000, 946, 913, 865, 805, 762, 696, 657, 539, 491, 460, 420. **LRMS** (ESI): m/z (%) 325 (100) [$M+H^+$]. **HRMS** (APCI): m/z 325.0075 [325.0084 berechnet für $C_{14}H_{14}IO^+$ ($M+H^+$)].

trans-cis-4a-Triethylsilyloxy-4-isopropoxy-4-methyl-2,3-dimethylendecahydro-naphthalen (3-109)

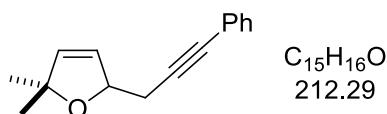
$PtCl_2$ (2.1 mg, 7.82 μ mol, 10 mol%) und 1,5-Cyclooctadien (6.8 mg, 62.6 μ mol, 0.8 Äq.) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-59 (23.8 mg, 78.2 μ mol, 1 Äq.) in 0.4 mL Toluol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 40 °C erwärmt und für 6 h bei dieser Temperatur gerührt, bevor man es auf Kieselgel aufzog und säulenchromatographisch reinigte (PE). Hydronaphthalen 3-109 (7.0 mg, 19.2 μ mol, 25%) wurde als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.48$ (CH) [UV] [CAM]. **1H -NMR** (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.25 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.88 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.83 (t, $J = 2.5$ Hz, 1H), 4.66 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H), 3.61 (hept, $J = 6.1$ Hz, 1H), 2.23 (tt, $J = 12.9, 2.3$ Hz, 1H), 2.17 – 2.09 (m, 1H), 1.92 (dd, $J = 13.0, 3.8$ Hz, 1H), 1.75 (td, $J = 14.0, 4.6$ Hz, 1H), 1.67 – 1.55 (m, 3H), 1.53 – 1.44 (m, 1H), 1.34 – 1.28 (m, 1H),

1.28 – 1.21 (m, 2H), 1.26 (s, 3H), 1.02 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 0.98 (d, $J = 6.2$ Hz, 3H), 0.94 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.64 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.8, 150.3, 112.9, 109.0, 81.5, 81.2, 64.4, 38.6, 37.5, 30.3, 29.0, 25.6, 25.5, 24.7, 22.5, 16.6, 7.7, 7.6.

2.2.3. Kaskadenreaktion II: Carbocyclisierung/Pinakol-Umlagerung

2,2-Dimethyl-5-(3-phenylprop-2-yn-1-yl)-2,5-dihydrofuran (3-110)

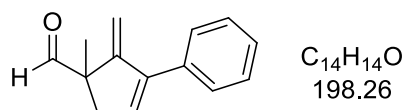


Ag[SbF₆] (1.6 mg, 4.69 μmol, 5 mol%) wurde zu einer Lösung aus (Ph₃P)AuCl (4.6 mg, 9.37 μmol, 10 mol%) in 0.3 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben und diese daraufhin unter Ausschluss von Licht für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man die so erhaltene Katalysatorlösung über Celite[®] direkt zu einer Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-70a (19.9 mg, 93.7 μmol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (11.3 mg, 187 μmol, 2 Äq.) in 0.17 mL trockenem CH₂Cl₂. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/EtOAc 99:1). Man erhielt Dihydrofuran 3-110 (13.1 mg, 61.7 μmol, 66%) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.38 (PE/EtOAc 95:5) [UV] [CAM]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.37 (m, 2H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 5.86 – 5.83 (m, 2H), 5.02 (ddd, *J* = 7.1, 4.6, 0.9 Hz, 1H), 2.78 (dd, *J* = 16.6, 4.6 Hz, 1H), 2.60 (dd, *J* = 16.6, 7.4 Hz, 1H), 1.40 (s, 3H), 1.32 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 136.6, 131.8, 128.3, 127.8, 127.3, 123.9, 88.5, 86.5, 83.6, 82.5, 29.3, 28.2, 28.0.

Allgemeine Arbeitsvorschrift P zur Synthese der Carbocyclen 3-111 (Kaskadenreaktion II):

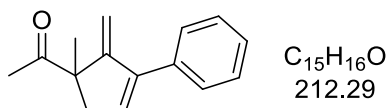
1-Methyl-2-methylene-3-phenylcyclopent-3-encarbaldehyd (3-111b)



(IPr)AuCl (2.1 mg, 3.41 μmol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.1 mg, 3.41 μmol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71b (21.3 mg, 68.2 μmol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (4.5 mg, 75.0 μmol, 1.1 Äq.) in 0.34 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 99:1 → 98:2). Man erhielt Produkt 3-111b (8.7 mg, 43.9 μmol, 64%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.43$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.42 (s, 1H), 7.41 – 7.29 (m, 5H), 6.15 (dd, $J = 4.2, 2.4$ Hz, 1H), 5.23 (s, 1H), 4.90 (d, $J = 0.7$ Hz, 1H), 3.09 (dd, $J = 18.3, 2.8$ Hz, 1H), 2.39 (dd, $J = 18.3, 2.7$ Hz, 1H), 1.41 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 199.7, 154.2, 144.9, 135.3, 134.7, 128.5, 128.3, 127.9, 106.8, 57.4, 39.6, 21.2. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3081, 3056, 3032, 2967, 2927, 2845, 2805, 2708, 1722, 1614, 1491, 1445, 1370, 1329, 1304, 1259, 1179, 1109, 1074, 1031, 1001, 973, 947, 917, 882, 810, 771, 741, 727, 700, 668. **LRMS** (EI): m/z (%) 198 (12) [M⁺], 183 (16), 170 (100), 155 (71), 141 (32), 128 (25), 115 (24), 91 (14), 77 (10), 51 (9). **HRMS** (APCI): m/z 199.1123 [199.1117 berechnet für C₁₄H₁₅O⁺ (M+H⁺)].

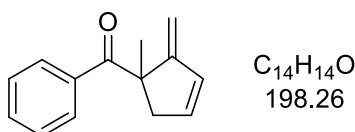
1-(1-Methyl-2-methylen-3-phenylcyclopent-3-en-1-yl)ethanon (3-111c)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt **3-111c** als gelbliches Öl erhalten (81%).

DC: $R_f = 0.37$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.29 (m, 5H), 6.17 (dd, $J = 4.2, 2.4$ Hz, 1H), 5.13 (s, 1H), 4.81 (s, 1H), 2.96 (dd, $J = 18.7, 2.8$ Hz, 1H), 2.45 (dd, $J = 18.7, 2.7$ Hz, 1H), 2.11 (s, 3H), 1.36 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 208.8, 157.4, 145.6, 135.5, 134.5, 128.5, 128.2, 127.9, 105.8, 58.6, 43.2, 24.5, 23.8. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3055, 2970, 2926, 2852, 1704, 1626, 1491, 1444, 1371, 1352, 1301, 1255, 1195, 1156, 1110, 1074, 1032, 1000, 971, 880, 812, 772, 736, 703, 678, 654, 604, 529, 505. **LRMS** (EI): m/z (%) 212 (57) [M⁺], 197 (10), 170 (100), 169 (70), 154 (73), 128 (32), 115 (21), 91 (12), 77 (9), 65 (9). **HRMS** (APCI): m/z 213.1280 [213.1274 berechnet für C₁₅H₁₇O⁺ (M+H⁺)].

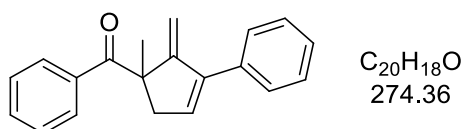
(1-Methyl-2-methylcyclopent-3-en-1-yl)phenylmethanon (3-111d)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt **3-111d** als gelbliches Öl erhalten (31%).

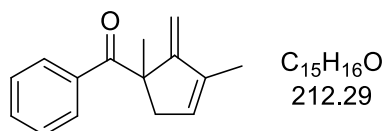
DC: $R_f = 0.50$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.77 – 7.72 (m, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 1H), 7.38 – 7.30 (m, 2H), 6.42 – 6.37 (m, 1H), 6.24 – 6.19 (m, 1H), 5.03 (s, 1H), 4.63 (s, 1H), 3.18 (d, $J = 18.5$ Hz, 1H), 2.53 – 2.43 (m, 1H), 1.38 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 202.3, 160.4, 136.2, 135.7, 133.6, 132.3, 128.8, 128.2, 106.2, 56.1, 47.3, 27.6. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3061, 2967, 2925, 2854, 1720, 1676, 1631, 1598, 1578, 1448, 1371, 1265, 1195, 1182, 1159, 1083, 1030, 1002, 981, 964, 874, 828, 797, 778, 767, 712, 692, 630. **LRMS** (EI): m/z (%) 198 (4) [M⁺], 105 (100), 91 (9), 77 (42), 51 (11). **HRMS** (ESI): m/z 199.1119 [199.1117 berechnet für C₁₄H₁₅O⁺ (M+H⁺)].

(1-Methyl-2-methylen-3-phenylcyclopent-3-en-1-yl)phenylmethanon (3-111e)



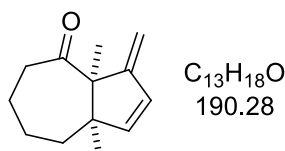
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt **3-111e** als gelbliches Öl erhalten (52%).

DC: $R_f = 0.38$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.40 – 7.36 (m, 4H), 7.36 – 7.30 (m, 5H), 7.29 – 7.24 (m, 1H), 5.64 (ddd, $J = 4.4, 3.8, 1.0$ Hz, 1H), 5.49 (s, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.21 (dd, $J = 21.8, 3.6$ Hz, 1H), 3.00 (dd, $J = 21.8, 4.3$ Hz, 1H), 1.59 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 208.3, 148.4, 143.8, 141.1, 140.9, 129.0, 128.9, 128.4, 127.7, 127.3, 126.4, 123.4, 117.9, 60.2, 39.6, 23.4. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3056, 3023, 2981, 2933, 1717, 1598, 1580, 1491, 1444, 1396, 1371, 1352, 1320, 1262, 1239, 1184, 1156, 1117, 1085, 1075, 1028, 1013, 962, 908, 877, 814, 760, 733, 698, 680, 542, 492. **LRMS** (EI): m/z (%) 274 (70) [M⁺], 259 (100), 246 (32), 231 (85), 215 (80), 202 (33), 189 (11), 167 (14), 155 (30), 142 (40), 128 (40), 115 (94), 91 (30), 77 (35), 63 (17), 51 (23). **HRMS** (ESI): m/z 297.1248 [297.1250 berechnet für C₂₀H₁₈NaO⁺ (M+Na⁺)].

(1,3-Dimethyl-2-methylencycloprop-3-en-1-yl)phenylmethanon (3-111f)

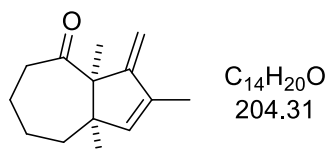
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt 3-**111f** als farbloses Öl erhalten (55%).

DC: $R_f = 0.45$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.30 – 7.25 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 1H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 5.49 – 5.45 (m, 2H), 5.32 (s, 1H), 2.95 (d, $J = 21.2$ Hz, 1H), 2.81 (d, $J = 21.1$ Hz, 1H), 1.99 (s, 3H), 1.53 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 208.6, 149.3, 143.9, 133.9, 128.8, 127.1, 126.5, 122.1, 113.5, 60.2, 39.2, 23.2, 20.7. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3058, 3025, 2981, 2936, 2874, 1719, 1676, 1600, 1491, 1445, 1399, 1371, 1319, 1266, 1201, 1074, 1057, 1028, 969, 897, 809, 785, 761, 700, 671, 634, 559, 538. **LRMS** (EI): m/z (%) 212 (20) [M⁺], 197 (88), 169 (100), 154 (39), 141 (38), 129 (53), 115 (30), 105 (31), 91 (30), 77 (26), 65 (9), 51 (14). **HRMS** (ESI): m/z 235.1089 [235.1093 berechnet für C₁₅H₁₆NaO⁺ (M+Na⁺)].

cis-3a,8a-Dimethyl-3-methylen-3,3a,6,7,8,8a-hexahydroazulen-4(5H)-on (3-111m)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt 3-**111m** als farbloses Öl erhalten (30%).

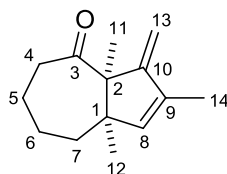
DC: $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.20 (d, $J = 5.6$ Hz, 1H), 5.98 (dd, $J = 5.6, 1.2$ Hz, 1H), 5.02 (s, 1H), 4.67 (dd, $J = 1.4, 0.8$ Hz, 1H), 2.69 (ddd, $J = 13.1, 11.0, 3.3$ Hz, 1H), 2.22 – 2.14 (m, 1H), 1.75 – 1.65 (m, 3H), 1.61 – 1.50 (m, 1H), 1.39 – 1.28 (m, 2H), 1.20 (s, 3H), 1.01 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 212.4, 159.3, 147.6, 131.5, 106.8, 63.0, 52.8, 39.7, 38.6, 28.0, 27.1, 25.8, 19.0. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3081, 3051, 2927, 2860, 1697, 1628, 1442, 1383, 1324, 1224, 1178, 1097, 1076, 1063, 989, 872, 819, 804, 597. **LRMS** (EI): m/z (%) 190 (4) [M⁺], 175 (5), 162 (14), 147 (100), 133 (42), 119 (69), 105 (91), 91 (93), 77 (29), 65 (16), 55 (14). **HRMS** (ESI): m/z 191.1429 [191.1430 berechnet für C₁₃H₁₉O⁺ (M+H⁺)].

cis-2,3a,8a-Trimethyl-3-methylen-3,3a,6,7,8,8a-hexahydroazulen-4(5H)-on (3-111n)

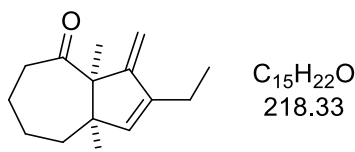
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt **3-111n** als gelbliches Öl erhalten (76%).

DC: $R_f = 0.50$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.72 (s, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.65 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.55 (ddd, $J = 13.1, 10.9, 3.3$ Hz, 1H), 2.19 – 2.11 (m, 1H), 1.82 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.69 – 1.48 (m, 4H), 1.37 – 1.26 (m, 2H), 1.19 (s, 3H), 0.97 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 212.6, 160.2, 144.0, 137.7, 104.2, 63.9, 50.2, 39.7, 38.5, 28.1, 27.1, 25.8, 19.1, 12.8. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3083, 2973, 2925, 2859, 1695, 1619, 1440, 1405, 1380, 1347, 1323, 1290, 1256, 1222, 1205, 1167, 1141, 1097, 1063, 1035, 990, 955, 911, 868, 836, 724, 661, 615, 593, 554, 539, 477, 451. **LRMS** (EI): m/z (%) 204 (33) [M⁺], 189 (4), 176 (7), 161 (100), 147 (28), 133 (47), 119 (72), 105 (76), 91 (34), 77 (22), 65 (10), 55 (16). **HRMS** (ESI): m/z 227.1403 [227.1406 berechnet für C₁₄H₂₀NaO⁺ (M+Na⁺)].

Tabelle 2 Zuordnung NMR-spektroskopischer Signale zu Struktur **3-111n**.

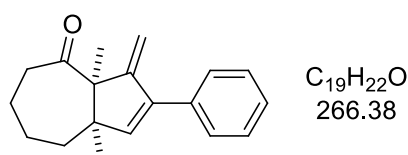


Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]	Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]
1	-	50.2	8	5.72 (s, 1H)	144.0
2	-	63.9	9	-	137.7
3	-	212.6	10	-	160.2
4	2.55 (ddd, 1H) 2.19 – 2.11 (m, 1H)	39.7	11	1.19 (s, 3H)	19.1
5	1.69 – 1.48 (m, 1H) 1.37 – 1.26 (m, 1H)	27.1	12	0.97 (s, 3H)	28.1
6	1.69 – 1.48 (m, 2H)	25.8	13	4.91 (s, 1H) 4.65 (d, 1H)	104.2
7	1.69 – 1.48 (m, 1H) 1.37 – 1.26 (m, 1H)	38.5	14	1.82 (d, 3H)	12.8

cis-2-Ethyl-3a,8a-dimethyl-3-methylen-3,3a,6,7,8,8a-hexahydroazulen-4(5H)-on (3-111o)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift P** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 99:1 → 98:2) Produkt **3-111o** als gelbliches Öl erhalten (89%).

DC: $R_f = 0.46$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.72 (d, $J = 1.3$ Hz, 1H), 4.94 (s, 1H), 4.63 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.58 (ddd, $J = 13.1, 11.0, 3.3$ Hz, 1H), 2.24 – 2.12 (m, 3H), 1.73 – 1.62 (m, 3H), 1.56 – 1.49 (m, 1H), 1.37 – 1.28 (m, 2H), 1.20 (s, 3H), 1.17 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 0.98 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 212.6, 159.4, 143.6, 142.0, 103.9, 64.1, 50.1, 39.7, 38.6, 28.3, 27.1, 25.8, 20.1, 19.1, 12.2. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3082, 2966, 2927, 2861, 1697, 1619, 1455, 1441, 1382, 1347, 1323, 1281, 1258, 1220, 1205, 1165, 1141, 1097, 1063, 989, 954, 911, 868, 834, 589. **LRMS** (EI): m/z (%) 218 (25) [M⁺], 203 (96), 189 (72), 175 (72), 161 (67), 147 (56), 135 (42), 119 (64), 105 (90), 93 (100), 91 (80), 81 (82), 67 (38), 55 (61). **HRMS** (ESI): m/z 241.1557 [241.1563 berechnet für C₁₅H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

cis-3a,8a-Dimethyl-3-methylen-2-phenyl-3,3a,6,7,8,8a-hexahydroazulen-4(5H)-on (3-111l)

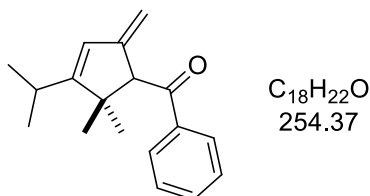
(IMes)AuCl (1.6 mg, 3.03 μ mol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (1.8 mg, 3.03 μ mol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer auf 60 °C erwärmten Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin **3-711** (23.1 mg, 60.7 μ mol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (4.0 mg, 66.8 μ mol, 1.1 Äq.) in 0.30 mL 1,2-Dichlorethan gegeben. Nach Rühren bei 60 °C für 22 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 99:1 → 98:2). Man erhielt Hydroazulen **3-111l** (8.1 mg, 30.4 μ mol, 50%) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.46$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.42 – 7.31 (m, 5H), 6.07 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 5.14 (s, 1H), 4.82 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.78 (ddd, $J = 13.1, 11.0, 3.3$ Hz, 1H), 2.30 – 2.23 (m, 1H), 1.82 – 1.58 (m, 4H), 1.47 – 1.34 (m, 2H), 1.30

(s, 3H), 1.10 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 212.0, 157.5, 145.7, 143.2, 135.6, 128.6, 128.2, 128.0, 107.3, 64.5, 50.6, 39.9, 38.5, 28.1, 27.2, 25.9, 18.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3080, 3055, 3029, 2925, 2860, 1695, 1623, 1575, 1492, 1443, 1381, 1367, 1347, 1322, 1291, 1259, 1216, 1195, 1172, 1156, 1131, 1112, 1096, 1063, 1031, 989, 953, 911, 879, 828, 773, 737, 721, 699, 671, 647, 607, 563, 537, 510, 473. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (70) [M^+], 251 (24), 238 (25), 223 (95), 209 (33), 195 (51), 181 (68), 167 (75), 165 (100), 152 (36), 128 (19), 115 (26), 91 (18), 77 (15), 55 (22). **HRMS** (APCI): m/z 267.1737 [267.1743 berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{O}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

2.2.4. Kaskadenreaktion III: Heterocyclisierung/Allen-En-Carbocyclisierung

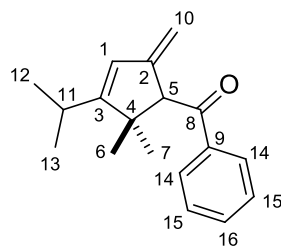
Allgemeine Arbeitsvorschrift Q zur Synthese der Carbocyclen 3-112 und 3-115 (Kaskadenreaktion III):

(3-Isopropyl-2,2-dimethyl-5-methylencyclopent-3-en-1-yl)phenylmethanon (3-112g)

(IPr)AuCl (2.4 mg, 3.89 μ mol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.3 mg, 3.89 μ mol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70g (19.8 mg, 77.8 μ mol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (9.4 mg, 156 μ mol, 2 Äq.) in 0.39 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei 45 °C für 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 99:1 → 98:2). Man erhielt Produkt 3-112g (14.6 mg, 57.4 μ mol, 74%) als gelbliches Öl.

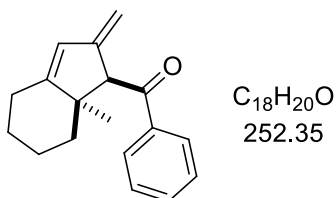
DC: R_f = 0.51 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.02 – 7.96 (m, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 1H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 6.01 (s, 1H), 4.95 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 4.56 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 4.51 (t, J = 2.0 Hz, 1H), 2.31 (hept, J = 6.7 Hz, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.14 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 1.13 (d, J = 6.8 Hz, 3H), 0.95 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 200.9, 166.6, 152.4, 139.1, 133.0, 128.8, 128.7, 125.3, 104.1, 61.1, 51.2, 29.0, 26.3, 24.5, 24.4, 23.0. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3055, 2960, 2929, 2868, 1679, 1630, 1596, 1579, 1464, 1446, 1382, 1364, 1331, 1305, 1264, 1208, 1180, 1160, 1090, 1041, 1020, 1001, 954, 929, 878, 859, 844, 781, 740, 694, 675, 572. **LRMS** (EI): m/z (%) 254 (6) [M⁺], 239 (4), 211 (10), 149 (11), 119 (4), 105 (100), 91 (7), 77 (28), 51 (4). **HRMS** (ESI): m/z 277.1560 [277.1563 berechnet für C₁₈H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

Tabelle 3 Zuordnung NMR-spektroskopischer Signale zu Struktur 3-112g.



Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]	Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]
1	6.01 (s, 1H)	125.3	9	-	139.1
2	-	152.4	10	4.95 (d, 1H) 4.56 (d, 1H)	104.1
3	-	166.6	11	2.31 (hept, 1H)	26.3
4	-	51.2	12	1.13 (d, 3H)	24.5
5	4.51 (t, 1H)	61.1	13	1.14 (d, 3H)	24.4
6	1.28 (s, 3H)	29.0	14	8.02 – 7.96 (m, 2H)	128.7
7	0.95 (s, 3H)	23.0	15	7.51 – 7.45 (m, 2H)	128.8
8	-	200.9	16	7.61 – 7.54 (m, 1H)	133.0

***trans*-(7a-Methyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)phenylmethanon
(3-112h)**

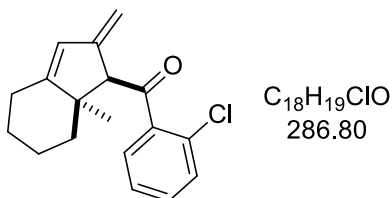


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-112h als gelbliches Öl erhalten (71%).

DC: $R_f = 0.48$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.02 – 7.94 (m, 2H), 7.60 – 7.54 (m, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 2H), 5.88 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 4.99 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 4.55 (s, 1H), 4.52 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 2.41 (ddd, $J = 13.8, 4.2, 2.0$ Hz, 1H), 2.18

(td, $\tilde{\nu} = 13.5, 4.7$ Hz, 1H), 1.82 – 1.74 (m, 1H), 1.55 – 1.42 (m, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.27 – 1.16 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 200.8, 157.5, 152.4, 139.1, 133.0, 128.7, 128.7, 125.3, 104.2, 61.9, 50.8, 35.2, 27.3, 26.9, 25.4, 22.0. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3055, 2929, 2856, 1678, 1633, 1596, 1579, 1543, 1445, 1354, 1330, 1305, 1283, 1262, 1246, 1206, 1180, 1165, 1113, 1085, 1017, 1001, 981, 957, 933, 900, 867, 834, 811, 789, 735, 691, 675, 616, 602, 577, 536. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (14) [M^+], 237 (7), 165 (4), 147 (24), 119 (5), 105 (100), 91 (9), 77 (31), 51 (6). **HRMS** (ESI): m/z 275.1406 [275.1406 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

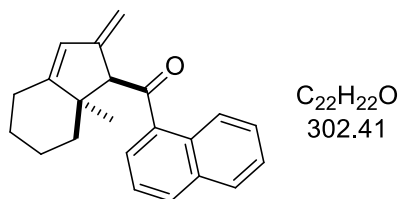
***trans*-2-Chlorophenyl-(7a-methyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)-methanon (3-112j)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 99:1 \rightarrow 98:2) Produkt 3-**112j** als weißer, kristalliner Feststoff erhalten (53%).

DC: $R_f = 0.42$ (PE/ EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.49 – 7.44 (m, 1H), 7.44 – 7.41 (m, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 1H), 7.35 – 7.30 (m, 1H), 5.81 (d, $\tilde{\nu} = 1.1$ Hz, 1H), 4.96 (d, $\tilde{\nu} = 1.9$ Hz, 1H), 4.68 (s, 1H), 4.53 (t, $\tilde{\nu} = 2.0$ Hz, 1H), 2.45 – 2.37 (m, 1H), 2.17 (td, $\tilde{\nu} = 13.5, 4.7$ Hz, 1H), 1.86 – 1.78 (m, 1H), 1.74 (td, $\tilde{\nu} = 12.6, 4.2$ Hz, 1H), 1.64 – 1.50 (m, 2H), 1.46 – 1.39 (m, 1H), 1.38 – 1.28 (m, 1H), 1.22 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 203.2, 158.0, 151.7, 140.9, 131.8, 131.6, 130.9, 129.8, 127.0, 124.7, 104.4, 65.6, 51.4, 35.2, 27.6, 26.9, 25.6, 22.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3054, 2930, 2855, 1795, 1689, 1616, 1567, 1534, 1455, 1433, 1366, 1360, 1341, 1330, 1310, 1289, 1259, 1246, 1206, 1172, 1159, 1114, 1086, 1053, 1032, 997, 978, 960, 934, 915, 903, 890, 850, 838, 809, 756, 740, 698, 667, 655, 616, 567, 526, 489, 465, 438, 421. **LRMS** (EI): m/z (%) 286 (8) [M^+], 271 (4), 251 (11), 147 (18), 141 (32), 139 (100), 111 (13), 91 (6), 51 (2). **HRMS** (ESI): m/z 309.1006 [309.1017 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ClNaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

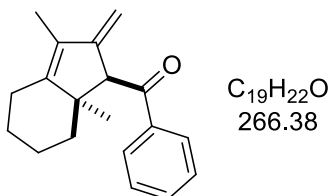
***trans*-(7a-Methyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)naphthalen-1-ylmethanon (3-112k)**



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-**112k** als gelbliches Öl erhalten (64%).

DC: $R_f = 0.44$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.64 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 8.00 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.90 – 7.86 (m, 1H), 7.63 – 7.49 (m, 3H), 5.90 (s, 1H), 5.05 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 4.64 (s, 1H), 4.61 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 2.43 (dd, $J = 13.6, 2.1$ Hz, 1H), 2.19 (td, $J = 13.4, 4.7$ Hz, 1H), 1.85 – 1.78 (m, 1H), 1.74 (td, $J = 12.5, 5.0$ Hz, 1H), 1.54 – 1.41 (m, 2H), 1.39 – 1.31 (m, 2H), 1.30 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 204.0, 157.9, 152.1, 137.9, 134.3, 132.9, 130.4, 128.6, 128.2, 128.1, 126.6, 126.2, 125.0, 124.3, 104.3, 64.9, 51.7, 35.4, 27.7, 26.9, 25.5, 22.1. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3081, 3045, 2928, 2856, 1680, 1633, 1593, 1574, 1507, 1459, 1441, 1372, 1310, 1284, 1260, 1228, 1213, 1172, 1143, 1093, 1025, 975, 955, 929, 899, 881, 869, 807, 781, 769, 750, 735, 681, 660, 602, 562, 506, 446. **LRMS** (EI): m/z (%) 302 (2) [M⁺], 274 (24), 259 (3), 155 (100), 147 (7), 127 (53), 77 (6). **HRMS** (ESI): m/z 325.1559 [325.1563 berechnet für C₂₂H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

***trans*-(3,7a-Dimethyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)phenylmethanon (3-112l)**

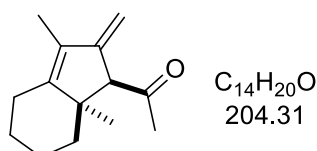


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-**112l** als gelbliches Öl erhalten (76%).

DC: $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.00 – 7.94 (m, 2H), 7.61 – 7.53 (m, 1H), 7.52 – 7.43 (m, 2H), 4.93 (dd, $J = 2.0, 0.8$ Hz, 1H), 4.59 (dd, $J = 1.5, 0.9$ Hz, 1H), 4.50 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 2.56 – 2.46 (m, 1H), 2.06 (td, $J = 13.5, 4.1$

Hz, 1H), 1.81 – 1.75 (m, 1H), 1.75 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.55 – 1.46 (m, 2H), 1.36 (s, 3H), 1.28 – 1.12 (m, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 201.3, 154.5, 150.8, 139.2, 132.9, 129.6, 128.7, 128.7, 102.0, 61.6, 49.8, 35.2, 26.9, 25.5, 24.6, 22.4, 9.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3083, 3061, 2928, 2856, 1681, 1623, 1596, 1579, 1446, 1372, 1326, 1295, 1252, 1206, 1178, 1156, 1122, 1101, 1075, 1012, 982, 947, 896, 847, 814, 764, 708, 692, 654, 633, 601, 557, 534. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (10) [M^+], 161 (100), 146 (9), 131 (5), 119 (11), 105 (81), 91 (9), 77 (37), 51 (6). **HRMS** (ESI): m/z 289.1559 [289.1563 berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

***trans*-1-(3,7a-Dimethyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)ethanon**
(3-112n)

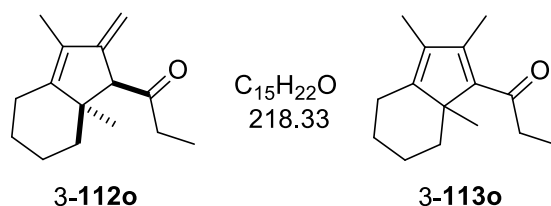


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 99:1 \rightarrow 98:2) Produkt 3-112n als farbloses Öl erhalten (82%, d.r. = 5.5:1).

DC: $R_f = 0.38$ (PE/ EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 4.89 (d, $J = 0.9$ Hz, 1H), 4.70 – 4.67 (m, 1H), 3.44 – 3.40 (m, 1H), 2.54 – 2.46 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.09 – 2.00 (m, 1H), 1.89 – 1.80 (m, 1H), 1.70 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.66 – 1.58 (m, 2H), 1.57 – 1.49 (m, 1H), 1.30 – 1.24 (m, 1H), 1.22 (s, 3H), 1.20 – 1.12 (m, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 209.9, 153.6, 151.3, 129.4, 102.7, 68.8, 49.0, 34.5, 30.0, 26.8, 26.3, 24.4, 22.4, 9.8. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3080, 2931, 2857, 1698, 1626, 1440, 1354, 1324, 1252, 1214, 1158, 1100, 1028, 860, 802. **LRMS** (EI): m/z (%) 204 (13) [M^+], 189 (5), 161 (100), 147 (31), 133 (11), 119 (30), 105 (23), 91 (19), 77 (8), 65 (4). **HRMS** (ESI): m/z 205.1587 [205.1587 berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

trans-1-(3,7a-Dimethyl-2-methylen-2,4,5,6,7,7a-hexahydro-1*H*-inden-1-yl)propan-1-on (3-112o) und

1-(1,2,3a-Trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3a*H*-inden-3-yl)propan-1-on (3-113o)



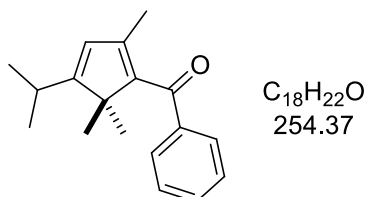
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-112o als farbloses Öl erhalten (92%, d.r. = 15:1). Eine Probe von Bicyclus 3-112o wurde in CDCl₃ gelöst und für 24 h bei 45 °C gerührt, was laut NMR-spektroskopischer Analyse eine quantitative Isomerisierung zu Cyclopentadien 3-113o bewirkte.

3-112o - **DC**: $R_f = 0.53$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 4.87 (dd, $J = 1.8, 0.9$ Hz, 1H), 4.65 – 4.62 (m, 1H), 3.47 (t, $J = 1.6$ Hz, 1H), 2.60 – 2.45 (m, 2H), 2.40 – 2.28 (m, 1H), 2.04 (td, $J = 13.5, 4.4$ Hz, 1H), 1.86 – 1.78 (m, 1H), 1.69 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.64 – 1.57 (m, 2H), 1.48 – 1.42 (m, 1H), 1.23 (s, 3H), 1.20 – 1.11 (m, 2H), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 212.3, 153.7, 151.2, 129.5, 102.3, 67.9, 49.2, 36.1, 34.8, 26.8, 26.3, 24.4, 22.5, 9.8, 7.8. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3081, 2969, 2933, 2858, 1716, 1699, 1624, 1547, 1457, 1444, 1412, 1373, 1343, 1249, 1167, 1155, 1140, 1107, 1064, 1031, 984, 948, 851, 809, 788, 763, 708, 670, 639. **LRMS** (ED): m/z (%) 218 (10) [M⁺], 161 (100), 147 (24), 131 (10), 119 (23), 105 (19), 91 (16), 77 (7), 57 (20). **HRMS** (ESI): m/z 241.1557 [241.1563 berechnet für C₁₅H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

3-113o - **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 2.66 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.65 – 2.60 (m, 1H), 2.42 (ddd, $J = 13.0, 4.8, 3.0$ Hz, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.07 (ddd, $J = 18.3, 9.4, 4.7$ Hz, 1H), 1.97 – 1.89 (m, 1H), 1.83 (d, $J = 1.4$ Hz, 3H), 1.58 – 1.49 (m, 2H), 1.13 (s, 3H), 1.12 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.09 – 0.99 (m, 1H), 0.88 – 0.79 (m, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 196.9, 158.9, 152.3, 148.5, 130.4, 53.9, 37.8, 36.1, 29.4, 24.4, 21.9, 19.2, 15.3, 10.6, 8.6.

Allgemeine Arbeitsvorschrift R zur Darstellung der Cyclopentadiene 3-113 (Kaskadenreaktion III):

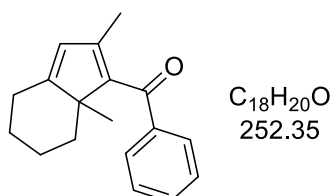
(4-Isopropyl-2,5,5-trimethylcyclopenta-1,3-dien-1-yl)phenylmethanon (3-113g)



[(2,4-*t*-Bu₂PhO)₃PAuCl (3.4 mg, 3.87 μmol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.3 mg, 3.87 μmol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-70g (19.7 mg, 77.4 μmol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (9.3 mg, 155 μmol, 2 Äq.) in 0.39 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei 45 °C für 24 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 99:1 → 98:2). Man erhielt Cyclopentadien 3-113g (16.5 mg, 65.9 μmol, 84%) als gelben, kristallinen Feststoff.

DC: R_f = 0.48 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.58 – 7.54 (m, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 5.98 (s, 1H), 2.58 (hept, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.65 (s, 3H), 1.36 (s, 6H), 1.18 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 194.4, 174.7, 151.4, 144.3, 142.7, 131.1, 128.4, 128.3, 126.4, 57.2, 26.0, 24.3, 21.9, 17.2. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3059, 2958, 2928, 2893, 2867, 1797, 1754, 1683, 1607, 1595, 1575, 1539, 1445, 1380, 1348, 1297, 1255, 1222, 1169, 1133, 1083, 1036, 1024, 1000, 973, 928, 888, 866, 800, 742, 702, 679, 617, 601, 509. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 254 (8) [M⁺], 239 (6), 211 (12), 149 (11), 119 (5), 105 (100), 77 (28), 51 (4). **HRMS** (ESI): *m/z* 277.1559 [277.1563 berechnet für C₁₈H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

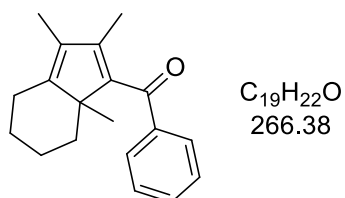
(2,3a-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3aH-inden-3-yl)phenylmethanon (3-113h)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift R** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Cyclopentadien 3-113h als gelbes Öl erhalten (35%).

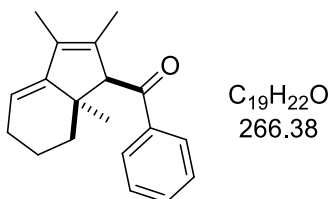
DC: $R_f = 0.47$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.54 (m, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 5.87 (d, $J = 1.7$ Hz, 1H), 2.67 – 2.53 (m, 2H), 2.26 (tdd, $J = 13.0, 5.2, 1.6$ Hz, 1H), 2.07 – 1.97 (m, 1H), 1.68 (s, 3H), 1.63 – 1.54 (m, 2H), 1.29 (s, 3H), 1.20 – 1.06 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 194.3, 166.3, 151.6, 147.7, 142.5, 131.1, 128.4, 128.4, 125.3, 56.3, 38.2, 29.8, 27.0, 21.5, 18.7, 17.1. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3055, 2931, 2856, 1796, 1683, 1622, 1597, 1577, 1543, 1508, 1491, 1445, 1379, 1355, 1335, 1308, 1281, 1245, 1207, 1184, 1167, 1085, 1026, 1001, 976, 955, 934, 901, 885, 847, 802, 751, 732, 700, 680, 663, 617, 585. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (12) [M⁺], 237 (5), 165 (4), 147 (24), 119 (5), 105 (100), 91 (6), 77 (29), 51 (5). **HRMS** (ESI): m/z 253.1586 [253.1587 berechnet für C₁₈H₂₁O⁺ (M+H⁺)].

Phenyl(1,2,3a-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3aH-inden-3-yl)methanon (3-113I)



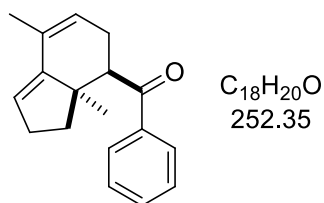
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift R** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Cyclopentadien 3-**113I** als gelbes Öl erhalten (95%).

DC: $R_f = 0.25$ (PE/EtOAc 95:5) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 7.43 – 7.37 (m, 2H), 2.68 (ddd, $J = 13.4, 4.1, 2.1$ Hz, 1H), 2.51 (ddd, $J = 13.0, 4.7, 3.0$ Hz, 1H), 2.18 – 2.06 (m, 1H), 2.02 – 1.93 (m, 1H), 1.82 (d, $J = 1.3$ Hz, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.61 – 1.54 (m, 2H), 1.25 (s, 3H), 1.14 – 1.00 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 194.5, 157.9, 152.5, 147.3, 142.6, 131.1, 130.2, 128.5, 128.4, 55.1, 37.9, 29.1, 24.4, 21.9, 18.9, 15.6, 10.4. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3058, 2929, 2855, 1790, 1685, 1614, 1596, 1576, 1550, 1490, 1444, 1377, 1345, 1326, 1305, 1291, 1252, 1239, 1207, 1176, 1164, 1113, 1074, 1043, 1019, 1000, 969, 949, 897, 881, 848, 815, 778, 744, 722, 696, 659, 642, 618, 605, 590, 545, 522, 504. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (20) [M⁺], 251 (15), 161 (21), 145 (7), 105 (100), 91 (7), 77 (28), 51 (4). **HRMS** (ESI): m/z 267.1738 [267.1743 berechnet für C₁₉H₂₃O⁺ (M+H⁺)].

trans-Phenyl(2,3,7a-trimethyl-5,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-inden-1-yl)methanon (3-114)

[(2,4-*t*-Bu₂PhO)₃PAuCl (3.0 mg, 3.44 μmol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.1 mg, 3.44 μmol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-701 (18.3 mg, 68.7 μmol, 1 Äq.) und *t*-BuOH (10.2 mg, 137 μmol, 2 Äq.) in 0.34 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei 45 °C für 2 h wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 99:1 → 98:2). Man erhielt Bicyclus 3-114 (15.3 mg, 57.4 μmol, 84%) als farbloses Öl.

DC: R_f = 0.33 (PE/EtOAc 95:5) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.01 – 7.96 (m, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 2H), 5.36 (t, *J* = 3.7 Hz, 1H), 4.18 (s, 1H), 2.16 (ddd, *J* = 18.8, 7.3, 3.7 Hz, 1H), 2.10 – 1.96 (m, 1H), 1.82 (s, 3H), 1.78 – 1.72 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.60 – 1.55 (m, 1H), 1.41 – 1.36 (m, 1H), 1.36 (s, 3H), 1.27 – 1.17 (m, 1H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 200.5, 152.1, 138.9, 135.2, 134.7, 132.9, 128.7, 128.6, 112.8, 67.5, 44.3, 31.2, 29.0, 23.6, 18.6, 14.2, 10.2. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3057, 2927, 2856, 2833, 1676, 1617, 1596, 1579, 1552, 1490, 1446, 1370, 1330, 1299, 1276, 1252, 1211, 1178, 1131, 1076, 1008, 984, 947, 932, 883, 857, 842, 799, 757, 735, 692, 665, 625, 581, 529, 501. **LRMS** (ED): *m/z* (%) 266 (8) [M⁺], 161 (100), 145 (5), 133 (13), 119 (19), 105 (21), 91 (8), 77 (18), 51 (6). **HRMS** (ESI): *m/z* 289.1556 [289.1563 berechnet für C₁₉H₂₂NaO⁺ (M+Na⁺)].

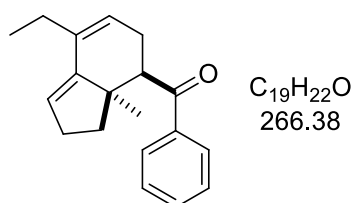
trans-(4,7a-Dimethyl-2,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-inden-7-yl)phenylmethanon (3-115p)

Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-115p als gelbes Öl erhalten (69%).

DC: R_f = 0.45 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.96 – 7.89 (m, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 5.60 (s, 1H), 5.41 (d, *J* = 4.3 Hz,

1H), 3.82 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 2.71 – 2.61 (m, 1H), 2.50 – 2.38 (m, 1H), 2.32 – 2.22 (m, 2H), 1.93 – 1.88 (m, 3H), 1.74 – 1.66 (m, 1H), 1.61 (ddd, $J = 12.0, 7.2, 0.8$ Hz, 1H), 1.17 (d, $J = 0.4$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.5, 146.6, 138.3, 132.7, 129.7, 128.7, 128.3, 121.4, 121.1, 47.2, 46.7, 36.2, 29.7, 27.3, 25.4, 19.4. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3051, 2931, 2841, 1681, 1612, 1595, 1579, 1446, 1363, 1323, 1293, 1231, 1207, 1178, 1158, 1075, 1021, 1000, 962, 945, 878, 835, 814, 784, 742, 709, 689, 659, 643, 615, 452. **LRMS** (EI): m/z (%) 252 (13) [M^+], 147 (100), 131 (12), 119 (22), 105 (61), 91 (14), 77 (38), 51 (9). **HRMS** (ESI): m/z 275.1404 [275.1406 berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

***trans*-(4-Ethyl-7a-methyl-2,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-inden-7-yl)phenylmethanon (3-115q)**

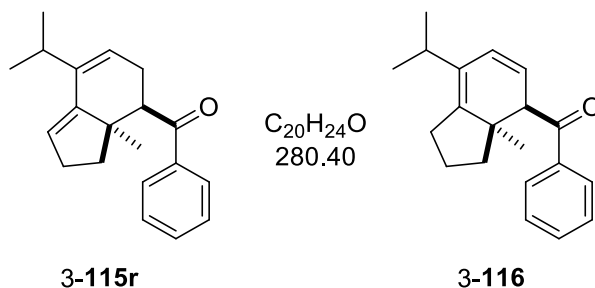


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 99:1 \rightarrow 98:2) Produkt 3-**115q** als gelbliches Öl erhalten (75%).

DC: $R_f = 0.46$ (PE/ EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.97 – 7.89 (m, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 1H), 7.47 – 7.41 (m, 2H), 5.61 (s, 1H), 5.45 – 5.36 (m, 1H), 3.81 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.67 (dd, $J = 19.1, 7.2$ Hz, 1H), 2.51 – 2.38 (m, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 4H), 1.76 – 1.65 (m, 1H), 1.60 (ddd, $J = 12.0, 7.3, 1.0$ Hz, 1H), 1.15 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H), 1.10 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 202.5, 145.4, 138.3, 135.6, 132.7, 128.7, 128.4, 120.7, 119.0, 47.3, 46.8, 36.1, 29.7, 27.3, 25.9, 25.5, 13.2. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3051, 2960, 2930, 2841, 1682, 1595, 1580, 1447, 1363, 1326, 1292, 1229, 1207, 1178, 1158, 1094, 1075, 1023, 1001, 954, 940, 887, 836, 817, 778, 741, 710, 689, 644. **LRMS** (EI): m/z (%) 266 (17) [M^+], 237 (4), 161 (100), 145 (6), 133 (71), 117 (18), 105 (69), 91 (18), 77 (45), 51 (8). **HRMS** (ESI): m/z 289.1555 [289.1563 berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{NaO}^+$ ($\text{M}+\text{Na}^+$)].

trans-(4-Isopropyl-7a-methyl-2,6,7,7a-tetrahydro-1*H*-inden-7-yl)phenylmethanon
(3-115r) und

trans-(7-Isopropyl-3a-methyl-2,3,3a,4-tetrahydro-1*H*-inden-4-yl)phenylmethanon
(3-115r)



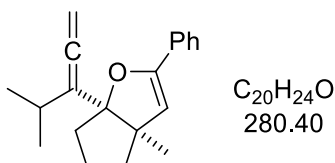
Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift Q** wurden nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 → 98:2) Produkt 3-115r als gelbliches Öl erhalten (64%). Als zusätzliches Nebenprodukt wurde Cyclohexadien 3-116 als gelbes Öl isoliert (27%).

3-115r - **DC**: $R_f = 0.45$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.95 – 7.89 (m, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 1H), 7.47 – 7.41 (m, 2H), 5.63 (s, 1H), 5.42 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 3.80 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 2.73 – 2.60 (m, 2H), 2.49 – 2.39 (m, 1H), 2.35 – 2.23 (m, 2H), 1.76 – 1.65 (m, 1H), 1.60 (ddd, $J = 12.0, 7.5, 1.1$ Hz, 1H), 1.16 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.14 (d, $J = 0.4$ Hz, 3H), 1.07 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 202.5, 144.9, 140.2, 138.4, 132.7, 128.7, 128.4, 120.6, 116.9, 47.4, 46.8, 36.0, 29.8, 29.8, 27.3, 25.4, 22.9, 21.9. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3050, 2956, 2928, 2869, 2841, 1683, 1596, 1579, 1463, 1447, 1361, 1326, 1294, 1228, 1208, 1179, 1108, 1075, 1025, 998, 965, 945, 890, 865, 835, 813, 778, 741, 709, 689, 643, 586, 529. **LRMS** (EI): m/z (%) 280 (10) [M⁺], 237 (7), 175 (22), 133 (100), 105 (53), 77 (30), 51 (5). **HRMS** (ESI): m/z 303.1710 [303.1719 berechnet für C₂₀H₂₄NaO⁺ (M+Na⁺)].

3-116 - **DC**: $R_f = 0.51$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.99 – 7.92 (m, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 1H), 7.48 – 7.41 (m, 2H), 6.11 (d, $J = 9.5$ Hz, 1H), 5.53 (dd, $J = 9.5, 6.2$ Hz, 1H), 3.99 (d, $J = 6.1$ Hz, 1H), 2.61 (hept, $J = 6.9$ Hz, 1H), 2.53 – 2.43 (m, 1H), 2.41 – 2.29 (m, 1H), 1.83 – 1.67 (m, 3H), 1.47 – 1.41 (m, 1H), 1.17 (s, 3H), 1.02 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H), 1.00 (d, $J = 6.9$ Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 197.4, 142.5, 138.1, 132.8, 129.4, 128.7, 128.4, 126.5, 120.7, 51.3, 43.9, 36.4, 29.7, 27.6, 24.6, 22.7, 21.1, 21.0. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3035, 2956, 2925, 2867, 1728, 1681, 1596, 1580, 1462, 1447, 1381, 1363, 1342, 1327, 1303, 1264, 1235, 1224, 1204, 1183, 1103, 1075, 1010, 964, 931, 903, 870, 848, 782,

736, 697, 668, 629, 594, 515. **LRMS** (EI): m/z (%) 280 (8) [M^+], 237 (4), 175 (11), 133 (100), 105 (52), 77 (24), 51 (6). **HRMS** (ESI): m/z 303.1726 [303.1719 berechnet für $C_{20}H_{24}NaO^+$ ($M+Na^+$)].

***cis*-3a-Methyl-6a-(4-methylpenta-1,2-dien-3-yl)-2-phenyl-4,5,6,6a-tetrahydro-3aH-cyclopenta[b]furan (3-123)**

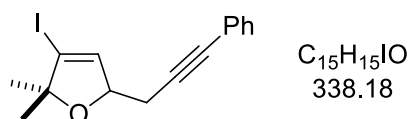


[$(2,4-t-Bu_2PhO)_3$ PAuCl (3.3 mg, 3.80 μ mol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (2.3 mg, 3.80 μ mol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70r** (21.3 mg, 76.0 μ mol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (9.1 mg, 152 μ mol, 2 Äq.) in 0.38 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei 45 °C für 30 min wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE). Man erhielt Dihydrofuran 3-**123** (16.7 mg, 59.6 μ mol, 78%) als farbloses Öl.

DC: R_f = 0.75 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.59 – 7.53 (m, 2H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.30 – 7.24 (m, 1H), 5.12 (s, 1H), 4.92 – 4.85 (m, 2H), 2.28 – 2.17 (m, 1H), 2.14 – 2.08 (m, 2H), 1.84 – 1.76 (m, 1H), 1.72 – 1.58 (m, 2H), 1.53 – 1.43 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.17 (d, J = 6.6 Hz, 3H), 1.03 (d, J = 6.8 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 205.1, 154.6, 131.2, 128.4, 128.2, 125.3, 114.0, 105.4, 98.4, 79.2, 58.3, 43.7, 41.4, 27.4, 25.3, 24.6, 23.3, 22.2. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3084, 3059, 2958, 2928, 2868, 1947, 1648, 1494, 1459, 1447, 1381, 1360, 1331, 1315, 1298, 1286, 1271, 1257, 1203, 1178, 1117, 1073, 1059, 1040, 1024, 1002, 950, 916, 895, 848, 824, 774, 738, 690, 658, 637, 572.

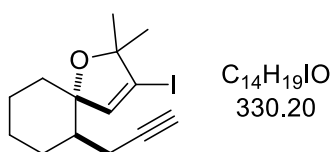
2.2.5. Iod-vermittelte Reaktionen

3-Iod-2,2-dimethyl-5-(3-phenylprop-2-in-1-yl)-2,5-dihydrofuran (3-128)



NIS (33.1 mg, 147 μmol , 4 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 4-Silyloxy-1,5-allenin 3-71a (12.0 mg, 36.7 μmol , 1 Äq.) in 0.37 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung abgebrochen. Man verdünnte mit CH_2Cl_2 , trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 98:2) lieferte Dihydrofuran 3-128 (9.6 mg, 28.4 μmol , 77%) als gelbes Öl.

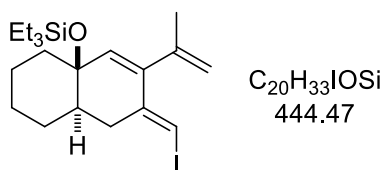
DC: $R_f = 0.32$ (PE/EtOAc 95:5) [UV] [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 3H), 6.21 (d, $J = 1.5$ Hz, 1H), 4.95 (ddd, $J = 7.5, 4.6, 1.5$ Hz, 1H), 2.76 (dd, $J = 16.6, 4.6$ Hz, 1H), 2.60 (dd, $J = 16.6, 7.5$ Hz, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.35 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.1, 131.8, 128.4, 128.0, 123.6, 101.4, 91.3, 85.6, 84.2, 83.1, 28.4, 27.6, 26.9.

trans-3-Iod-2,2-dimethyl-6-(prop-2-in-1-yl)-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en (3-129)

NIS (41.5 mg, 185 μmol , 3 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-42' (19.6 mg, 61.5 μmol , 1 Äq.) in 0.6 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 1 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung abgebrochen. Man verdünnte mit CH_2Cl_2 , trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3×10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 \rightarrow 98:2 \rightarrow 95:5) lieferte Dihydrofuran 3-129 (12.9 mg, 39.1 μmol , 64%) als gelbes Öl.

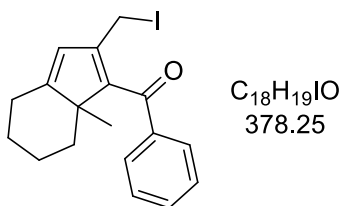
DC: $R_f = 0.14$ (CH/EtOAc 99:1) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.21 (s, 1H), 2.50 (ddd, $J = 16.6, 3.5, 2.9$ Hz, 1H), 2.19 – 2.11 (m, 1H), 1.94 (t, $J = 2.7$ Hz, 1H), 1.89 – 1.79 (m, 2H), 1.77 – 1.55 (m, 4H), 1.35 (s, 6H), 1.34 – 1.26 (m, 2H), 1.19 – 1.08 (m, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 136.4, 101.1, 93.9, 89.2, 83.7, 69.5, 45.4, 41.3, 29.7, 29.0, 27.8, 25.6, 24.6, 20.5.

***trans*-4a-Triethylsilyloxy-(*E*)-7-(iodmethylen)-6-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,4,4a,7,8,8a-octahydronaphthalen (3-131)**



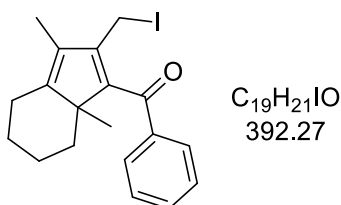
NIS (39.1 mg, 174 μmol , 2 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 5-Silyloxy-1,6-allenin 3-**42** (27.7 mg, 87.0 μmol , 1 Äq.) in 0.3 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben. Nach Rühren bei 40 °C für 3 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung abgebrochen. Man verdünnte mit CH_2Cl_2 , trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (3 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung (CH) lieferte Trien 3-**131** (8.6 mg, 19.3 μmol , 22%) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.64$ (CH) [UV] [CAM]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 6.36 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 5.04 (s, 1H), 4.84 (s, 1H), 2.31 (dd, $J = 15.9, 3.6$ Hz, 1H), 2.24 – 2.16 (m, 1H), 1.86 (s, 3H), 1.78 – 1.68 (m, 3H), 1.60 – 1.55 (m, 1H), 1.52 – 1.46 (m, 1H), 1.44 – 1.36 (m, 2H), 1.33 – 1.22 (m, 2H), 0.92 (t, $J = 7.9$ Hz, 9H), 0.54 (q, $J = 7.9$ Hz, 6H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.7, 144.3, 142.6, 132.6, 115.3, 82.3, 70.7, 44.2, 38.8, 36.4, 27.3, 26.2, 23.4, 21.6, 7.3, 6.9.

(2-(Iodmethyl)-3a-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-3aH-inden-3-yl)(phenyl)methanon (3-132)

NIS (41.5 mg, 184 μ mol, 3 Äq.) wurde zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70h** (15.5 mg, 61.4 μ mol, 1 Äq.) in 0.61 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei 0 °C für 24 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-Lösung abgebrochen. Man verdünnte mit CH₂Cl₂, trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (3 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 99:1 \rightarrow 98:2) wurde Cyclopentadien 3-**132** (13.7 mg, 36.2 μ mol, 59%) als grünliches Öl isoliert.

DC: R_f = 0.43 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.57 – 7.52 (m, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 6.03 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 3.81 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 3.72 (d, J = 9.9 Hz, 1H), 2.70 – 2.61 (m, 1H), 2.54 – 2.48 (m, 1H), 2.31 – 2.22 (m, 1H), 2.06 – 1.98 (m, 1H), 1.64 – 1.56 (m, 2H), 1.27 (s, 3H), 1.21 – 1.11 (m, 2H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 193.8, 165.7, 148.7, 147.6, 141.4, 132.1, 128.9, 128.2, 123.4, 56.9, 38.0, 29.5, 27.0, 21.2, 18.5, 0.8. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 2930, 2855, 1623, 1597, 1577, 1538, 1444, 1367, 1356, 1334, 1307, 1283, 1242, 1153, 941, 902, 886, 845, 756, 737, 699, 665. **LRMS** (ESI): m/z 379 [M+H⁺]. **HRMS** (ESI): m/z 379.0553 [379.0553 berechnet für C₁₈H₂₀IO⁺ (M+H⁺)].

(2-(Iodomethyl)-1,3a-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-3aH-inden-3-yl)(phenyl)methanon (3-133)

NIS (37.0 mg, 164 μ mol, 3 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 4-Hydroxy-1,5-allenin 3-**70l** (14.6 mg, 54.8 μ mol, 1 Äq.) in 0.27 mL trockenem CH₂Cl₂ gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur für 48 h wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger Na₂S₂O₃-

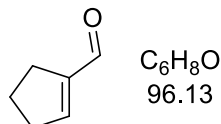
Lösung abgebrochen. Man verdünnte mit CH_2Cl_2 , trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 ($2 \times 10 \text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/EtOAc 98:2) wurde Cyclopentadien 3-**133** (9.7 mg, 24.7 μmol , 45%) als gelbes Öl isoliert.

DC: $R_f = 0.31$ (PE/EtOAc 95:5) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.69 – 7.63 (m, 2H), 7.56 – 7.51 (m, 1H), 7.49 – 7.43 (m, 2H), 3.86 (d, $J = 9.5 \text{ Hz}$, 1H), 3.77 (d, $J = 9.5 \text{ Hz}$, 1H), 2.74 – 2.66 (m, 1H), 2.48 – 2.39 (m, 1H), 2.16 – 2.04 (m, 1H), 2.02 – 1.97 (m, 1H), 1.97 (d, $J = 1.3 \text{ Hz}$, 3H), 1.64 – 1.57 (m, 2H), 1.22 (s, 3H), 1.12 – 1.03 (m, 2H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 194.3, 158.3, 149.1, 148.8, 141.4, 131.9, 128.9, 128.2, 128.2, 55.7, 37.5, 28.9, 24.4, 21.7, 18.2, 10.4, -1.6.

2.3. Studien zur Totalsynthese von Presilphiperfolan-1-ol

2.3.1. Synthese des Modellsystems

Cyclopent-1-en-carbaldehyd (4-65)

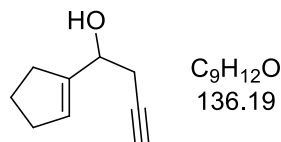


trans-1,2-Cyclohexandiol (10.0 g, 86.1 mmol, 1 Äq.) wurde über einen Zeitraum von 10 min portionsweise zu einer Lösung aus 20.3 g Natriumperiodat (94.7 mmol, 1.1 Äq.) in 150 mL Wasser bei 0 °C gegeben. Man ließ das so erhaltene Reaktionsgemisch für 10 min bei dieser Temperatur rühren, bevor man 80 mL Ethanol sowie 40 mL einer wässrigen 2 N NaOH-Lösung hinzufügte und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 80:20) lieferte Aldehyd 4-65 (3.85 g, 40.1 mmol, 47%) als gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.53$ (PE/EtOAc 70:30) [UV] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.77 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.62 – 2.55 (m, 2H), 2.55 – 2.47 (m, 2H), 2.03 – 1.94 (m, 2H). **¹³CNMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 189.9, 153.0, 148.1, 33.8, 28.4, 23.0.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[160]

1-(Cyclopent-1-en-1-yl)but-3-in-1-ol (4-66)

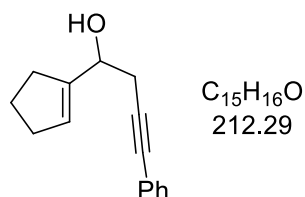


Ein Dreihalskolben mit Magnesiumspänen (1.92 g, 79.1 mmol, 2 Äq.) wurde ausgeheizt und unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Man fügte dem Magnesium katalytische Mengen Iod und HgCl₂ hinzu und überschichtete alles mit wenig trockenem Et₂O. Zum Starten der Reaktion wurde zunächst ein Tropfen Propargylbromid und schließlich der Rest von insgesamt 40 mL trockenem Et₂O hinzugegeben. Im Anschluss ließ man eine Lösung aus Aldehyd 4-65 (3.80 g, 39.5 mmol, 1 Äq.) und 4.62 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 6.17 g, 41.5 mmol, 1.05 Äq.)

in 40 mL trockenem Et₂O vorsichtig hinzutropfen. Die so erhaltene Suspension wurde für 2 h unter gelindem Rückfluss gerührt. Anschließend brach man die Reaktion durch Zugabe von wässriger 1 N HCl-Lösung ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) lieferte Enin 4-**66** (4.17 g, 30.6 mmol, 77%) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.54 (PE/EtOAc 70:30) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.68 (s, 1H), 4.44 – 4.36 (m, 1H), 2.57 – 2.43 (m, 2H), 2.38 – 2.29 (m, 4H), 2.16 (brs, 1H), 2.07 – 2.03 (m, 1H), 1.95 – 1.86 (m, 2H). **¹³CNMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.1, 126.6, 80.9, 70.8, 69.4, 32.4, 31.6, 26.5, 23.4.

1-(Cyclopent-1-en-1-yl)-4-phenylbut-3-in-1-ol (4-67)

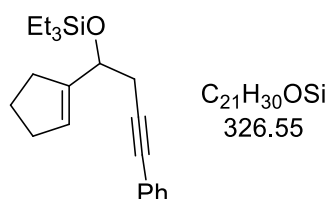


In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 427 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.608 mmol, 2 mol%), 232 mg CuI (1.22 mmol, 4 mol%) und 3.74 mL Iodbenzol (6.82 g, 33.4 mmol, 1.1 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 300 mL Triethylamin gelöst. Durch die erhaltene Lösung wurde anschließend für 40 min Stickstoff geleitet, bevor man 4.14 g an Enin 4-**66** (30.4 mmol, 1 Äq.) hinzugab und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmte. Nach 16 h Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit wässriger 1 N HCl-Lösung versetzt und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) erhielt man 6.07 g an Enin 4-**67** (28.6 mmol, 94%) als bräunlichen, kristallinen Feststoff.

DC: R_f = 0.48 (PE/EtOAc 70:30) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.43 – 7.35 (m, 2H), 7.32 – 7.26 (m, 3H), 5.76 – 5.71 (m, 1H), 4.49 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H), 2.73 (qd, *J* = 16.7, 6.1 Hz, 2H), 2.44 – 2.32 (m, 4H), 2.19 (brs, 1H), 1.93 (p, *J* = 7.7 Hz, 2H).

$^{13}\text{CNMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.4, 131.8, 128.4, 128.0, 126.5, 123.6, 86.3, 83.2, 69.7, 32.4, 31.7, 27.6, 23.5.

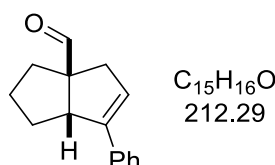
(1-(Cyclopent-1-en-1-yl)-4-phenylbut-3-in-1-yloxy)triethylsilan (4-46)



Eine Lösung aus 3-Hydroxy-1,5-enin 4-67 (6.02 g, 28.4 mmol, 1 Äq.) in 28 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 2.90 g Imidazol (42.5 mmol, 1.5 Äq.) und 6.20 mL Chlortriethylsilan (5.56 g, 36.9 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et_2O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von 100 mL Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 \times 70 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser (2 \times 100 mL) sowie mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 \rightarrow 99:1 \rightarrow 98:2) lieferte Silylether 4-46 (8.19 g, 25.1 mmol, 88%) als gelbe Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.71 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41 – 7.34 (m, 2H), 7.31 – 7.23 (m, 3H), 5.68 – 5.63 (m, 1H), 4.57 – 4.50 (m, 1H), 2.70 – 2.58 (m, 2H), 2.46 – 2.37 (m, 1H), 2.37 – 2.28 (m, 3H), 1.95 – 1.84 (m, 2H), 1.01 – 0.93 (m, 9H), 0.70 – 0.60 (m, 6H). $^{13}\text{CNMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 146.4, 131.7, 128.3, 127.7, 126.2, 124.2, 87.8, 82.0, 71.0, 32.3, 31.0, 28.4, 23.6, 7.0, 5.0.

cis-6-Phenyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-carbaldehyd (4-45)



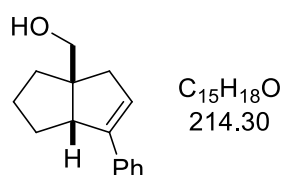
$\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (10.7 mg, 31.2 μmol , 1 mol%) wurde zu einer Lösung aus $(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}$ (17.0 mg, 34.4 μmol , 1.1 mol%) in 4 mL trockenem CH_2Cl_2 gegeben und diese daraufhin unter Ausschluss von Licht für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man die so erhaltene Katalysatorlösung über Celite[®] direkt zu einer Lösung aus 3-Silyloxy-1,5-enin 4-46 (1.02 g,

3.12 mmol, 1 Äq.) und *i*-PrOH (0.27 mL, 0.207 g, 3.44 μ mol, 1.1 Äq.) in 26 mL trockenem CH_2Cl_2 . Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt, dann auf Kieselgel aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (PE/Et₂O 95:5). Man erhielt Aldehyd 4-45 (0.580 g, 2.73 mmol, 87%) als gelbe Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.49$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.68 (s, 1H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.35 – 7.29 (m, 2H), 7.27 – 7.20 (m, 1H), 6.01 (dd, $J = 4.1, 2.5$ Hz, 1H), 3.77 – 3.71 (m, 1H), 3.18 (ddd, $J = 18.1, 2.6, 0.8$ Hz, 1H), 2.33 (dt, $J = 18.2, 2.7$ Hz, 1H), 2.21 – 2.11 (m, 1H), 2.02 – 1.90 (m, 1H), 1.79 – 1.59 (m, 4H). **¹³CNMR** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 203.0, 143.7, 135.5, 128.5, 127.4, 126.4, 124.0, 64.2, 53.6, 40.3, 36.1, 32.5, 26.3.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[19]

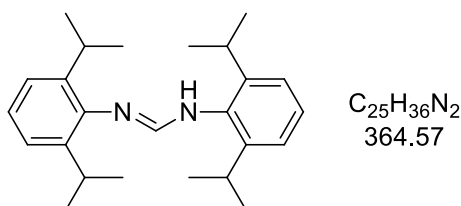
(*cis*-6-Phenyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-yl)methanol (4-68)



Eine Lösung aus Aldehyd 4-45 (1.24 g, 5.84 mmol, 1 Äq.) in 15 mL trockenem Methanol wurde auf 0 °C gekühlt und mit 166 mg Natriumborhydrid (4.38 mmol, 0.75 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1 h bei 0 °C rühren, bevor man die Reaktion durch Zugabe von wässriger 1 N HCl-Lösung abbrach und die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc extrahierte (3 \times 30 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung des Rückstandes (PE/Et₂O 90:10 \rightarrow 70:30) ergab 1.17 g an Alkohol 4-68 (5.46 mmol, 93%) als gelbes Öl.

DC: $R_f = 0.24$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 7.25 – 7.18 (m, 1H), 6.04 (dd, $J = 3.9, 2.5$ Hz, 1H), 3.61 (s, 2H), 3.28 – 3.21 (m, 1H), 2.64 (dd, $J = 18.1, 2.3$ Hz, 1H), 2.33 (dt, $J = 18.1, 2.7$ Hz, 1H), 1.96 – 1.83 (m, 1H), 1.75 – 1.54 (m, 6H). **¹³CNMR** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 144.6, 136.2, 128.4, 127.0, 126.3, 124.6, 70.2, 55.2, 53.1, 43.9, 38.0, 32.4, 25.8.

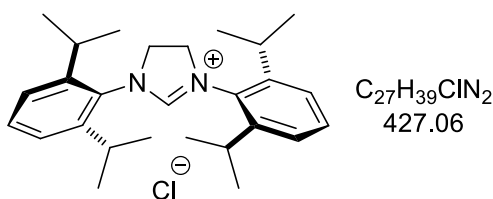
2.3.2. Synthese der Gold(I)- und Platin(II)-Komplexe

***N,N'*-Bis(2,6-diisopropylphenyl)formamidin (4-70)**

Eine Mischung aus 2,6-Diisopropylanilin (6.31 mL, 5.92 g, 30.1 mmol, 2 Äq.) und Triethylorthoformiat (2.50 mL, 2.23 g, 15.0 mmol, 1 Äq.) wurde mit 0.05 mL Eisessig (0.750 mmol, 5 mol%) versetzt und über Nacht bei 150 °C unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der resultierende Feststoff mit wenig kaltem Hexan verrieben, filtriert und mit kaltem Hexan gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man Formamidin 4-70 (2.00 g, 5.49 mmol, 37%) als weißen, kristallinen Feststoff.

DC: $R_f = 0.58$ ($CH_2Cl_2/MeOH$ 10:1) [UV, CAM]. **1H -NMR** (400 MHz, C_6D_6): δ [ppm] = 7.11 – 7.07 (m, 6H), 3.50 – 3.33 (m, 4H), 1.17 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[119]

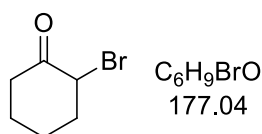
1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5-dihydroimidazoliumchlorid (4-71a)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurden 900 mg Formamidin 4-70 (2.47 mmol, 1 Äq.) in 2.00 mL 1,2-Dichlorethan (2.44 g, 24.7 mmol, 10 Äq.) gelöst und mit 0.47 mL Diisopropylethylamin (351 mg, 2.72 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. An das Reaktionsgefäß wurde Vakuum angelegt, bis das Reaktionsgemisch Blasen schlug, und schließlich auf 120 °C erhitzt. Nach 40 h wurde das 1,2-Dichlorethan im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Aceton verrieben, filtriert und mit wenig Aceton gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man 557 mg Dihydroimidazoliumchlorid **50** (1.30 mmol, 53%) als weißen Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.31 (s, 1H), 7.48 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 4.88 (s, 4H), 3.11 – 2.95 (m, 4H), 1.41 (d, J = 6.8 Hz, 12H), 1.26 (d, J = 6.9 Hz, 12H).
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 158.3, 146.3, 131.8, 129.4, 125.2, 55.7, 29.8, 29.4, 25.6, 23.9.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[119]

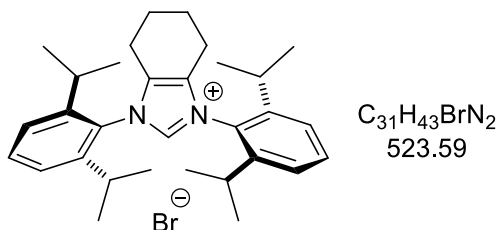
2-Bromcyclohexanon (4-73)



Zu einer Lösung aus 2.00 mL Cyclohexanon (1.89 g, 19.3 mmol, 1 Äq.) in 6.5 mL CH₂Cl₂ wurde *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (367 mg, 1.93 mmol, 10 mol%) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend auf 0 °C gekühlt. Man fügte 3.44 g NBS (19.3 mmol, 1 Äq.) portionsweise hinzu, bevor das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 h gerührt wurde. Nach Zugabe von 20 mL Hexan wurde die entstandene Suspension filtriert und der Filterkuchen mit Hexan gewaschen (3 × 5 mL). Das Filtrat wurde mit gesättigten, wässrigen Lösungen von Na₂S₂O₃ (1 × 20 mL), NaHCO₃ (1 × 20 mL) sowie NaCl gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄ und Entfernen der Lösungsmittel unter vermindertem Druck erhielt man 2.90 g 2-Bromcyclohexanon (4-73) (16.4 mmol, 85%) als braunes Öl, das ausreichend rein für den weiteren Umsatz war.

DC: R_f = 0.61 (CH/EtOAc 3:1) [CAM]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.43 (ddd, J = 6.1, 4.6, 1.4 Hz, 1H), 3.02 – 2.92 (m, 1H), 2.37 – 2.27 (m, 2H), 2.26 – 2.17 (m, 1H), 2.07 – 1.89 (m, 2H), 1.89 – 1.67 (m, 2H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 203.6, 53.5, 38.0, 36.9, 26.9, 22.2.

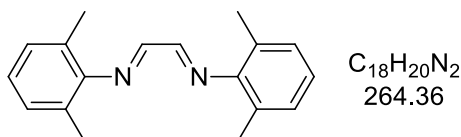
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[161]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydrobenzimidazoliumbromid (4-71b)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.09 g an Formamidin **4-70** (3.00 mmol, 1 Äq.) in 6 mL trockenem Acetonitril suspendiert und nacheinander mit Diisopropylethylamin (0.59 mL, 3.60 mmol, 1.2 Äq.) und 2-Bromcyclohexanon (**4-73**) (1.06 g, 6.00 mmol, 2 Äq.) versetzt. Nach Rühren für 6 d bei 110 °C zeigte DC-Analyse (CH₂Cl₂/MeOH 10:1) einen vollständigen Umsatz des Formamidins. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 6 mL Toluol aufgenommen. Man fügte der Suspension 0.85 mL Essigsäureanhydrid (919 mg, 9.00 mmol, 3 Äq.) und 0.51 mL einer HBr-Lösung (48% in H₂O, 758 mg, 4.50 mmol, 1.5 Äq.) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde auf 90 °C erhitzt und für 22 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter mit 100 mL CH₂Cl₂/H₂O (1:1) überführt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahiert (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Produkt wurde wiederholt aus CH₂Cl₂/Hexan-Gemischen gefällt, filtriert und mit Hexan und Et₂O gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man 1.01 g des Tetrahydrobenzimidazoliumbromids **4-71b** (1.93 mmol, 64%) als bräunliches Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.19 (s, 1H), 7.56 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.35 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 2.42 – 2.30 (m, 8H), 2.00 – 1.94 (m, 4H), 1.31 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H), 1.27 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 145.3, 138.6, 132.2, 131.3, 127.9, 125.0, 29.5, 25.4, 23.3, 21.8, 20.3.

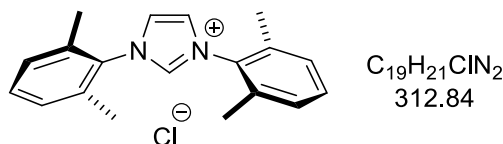
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[120]

1,4-Bis-(2,6-dimethylphenyl)-1,4-diazabutadien (4-75)

Eine Lösung aus 2,6-Dimethylanilin (5.00 mL, 4.90 g, 40.4 mmol, 2 Äq.) und Eisessig (0.05 mL, 52.4 mg, 0.873 mmol, 5 mol%) in 10 mL Methanol wurde auf 50 °C erwärmt und mit einer Lösung aus 2.32 mL Glyoxal (40% in H₂O, 2.93 g, 20.2 mmol, 1 Äq.) in 10 mL Methanol versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 15 min bei 50 °C rührte, wurde das Heizen eingestellt und für 20 h bei Raumtemperatur weitergerührt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum blieben 3.69 g des Diazabutadiens 4-75 (14.0 mmol, 69%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.12 (s, 2H), 7.12 – 7.07 (m, 4H), 7.03 – 6.99 (m, 2H), 2.19 (s, 12H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163.6, 150.0, 128.4, 126.6, 124.9, 18.4.

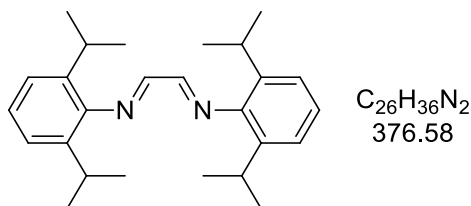
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[162]

1,3-Bis(2,6-dimethylphenyl)imidazoliumchlorid (4-71c)

70 mL EtOAc wurden auf 70 °C erwärmt und mit Diazabutadien 4-75 (2.00 g, 7.57 mmol, 1 Äq.) sowie Paraformaldehyd (227 mg, 7.57 mmol, 1 Äq.) versetzt. Chlortrimethylsilan (0.97 mL, 822 mg, 57.6 mmol, 1 Äq.) wurde in 1.1 mL EtOAc gelöst und über einen Zeitraum von 45 min zur Reaktionslösung getropft. Nach Rühren bei 70 °C für weitere 2 h wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad gekühlt, der entstehende Niederschlag filtriert und mit EtOAc und Methyl-*tert*-butylether gewaschen. Trocknung im Vakuum ergab 2.12 g des Imidazoliumchlorids 4-71c (6.78 mmol, 90%) als leicht gelbliches Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 9.79 (s, 1H), 8.37 – 8.34 (m, 2H), 7.52 – 7.46 (m, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 4H), 2.17 (s, 12H). ¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 138.4, 134.7, 133.4, 130.8, 128.9, 124.7, 16.9.

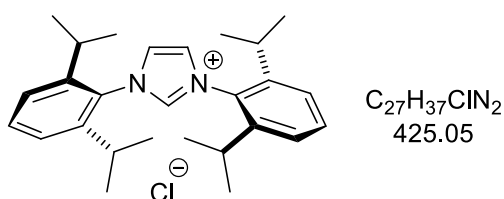
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[122]

1,4-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien (4-76)

Ein Tropfen Eisessig wurde zu einer Lösung aus 5.00 mL Glyoxal (40% in H_2O , 6.33 g, 43.6 mmol, 1 Äq.) und 18.3 mL 2,6-Diisopropylanilin (17.2 g, 87.2 mmol, 2 Äq.) in 80 mL Ethanol gegeben und das Reaktionsgemisch für 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend filtrierte man den ausgefallenen gelben Feststoff ab und wusch mit eisgekühltem Methanol. Nach Trocknung im Vakuum wurde Diazabutadien 4-76 (10.2 g, 27.1 mmol, 62%) als gelbes Pulver erhalten.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.11 (s, 2H), 7.22 – 7.12 (m, 6H), 2.95 (hept, J = 6.9 Hz, 4H), 1.22 (d, J = 6.9 Hz, 24H). ^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 163.3, 148.2, 136.9, 125.3, 123.3, 28.2, 23.5.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[121,123]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid (4-71d)

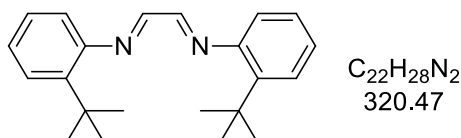
50 mL EtOAc wurden auf 70 °C erwärmt und mit Diazabutadien 4-76 (2.00 g, 5.31 mmol, 1 Äq.) sowie Paraformaldehyd (168 mg, 5.31 mmol, 1 Äq.) versetzt. Chlortrimethylsilan (0.68 mL, 577 mg, 5.31 mmol, 1 Äq.) wurde in 0.8 mL EtOAc gelöst und über einen Zeitraum von 1 h zur Reaktionslösung getropft. Nach Rühren bei 70 °C für weitere 2 h wurde das Reaktionsgemisch in einem Eisbad gekühlt, der entstehende Niederschlag filtriert und mit EtOAc und Methyl-*tert*-butylether gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum blieben 2.16 g Imidazoliumchlorid 4-71d (5.08 mmol, 96%) als gräuliches Pulver.

1H -NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): δ [ppm] = 10.20 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.56 (s, 1H), 7.71 – 7.65 (m, 2H), 7.52 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 2.35 (hept, J = 6.7 Hz, 4H), 1.25 (d, J = 6.8 Hz, 12H), 1.15 (d,

$J = 6.9$ Hz, 12H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, DMSO-d_6): δ [ppm] = 170.3, 144.8, 139.3, 131.8, 130.0, 126.2, 124.6, 59.7, 28.6, 24.1, 23.1, 20.7, 14.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[122]

1,4-Bis-(2-*tert*-butylphenyl)-1,4-diazabutadien (4-78)

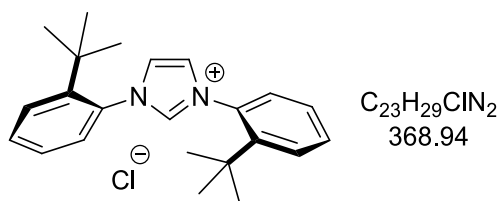


Glyoxal (40% in H_2O , 3.68 mL, 4.65 g, 32.1 mmol, 1 Äq.) wurde zu einer Lösung aus 2-*tert*-Butylanilin (10.0 mL, 9.57 g, 64.1 mmol, 2 Äq.) in 64 mL Methanol und 2.5 mL Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, der ausgefallene gelbe Feststoff abfiltriert und mit wenig Methanol gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man Diazabutadien 4-78 (6.42 g, 20.0 mmol, 62%) als gelbes Pulver.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.29 (s, 2H), 7.46 – 7.42 (m, 2H), 7.29 – 7.21 (m, 4H), 6.94 – 6.90 (m, 2H), 1.47 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 158.7, 150.4, 143.9, 127.3, 127.2, 126.5, 119.0, 35.9, 30.7.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[123]

1,3-Bis(2-*tert*-butylphenyl)-1*H*-imidazoliumchlorid (4-71e)



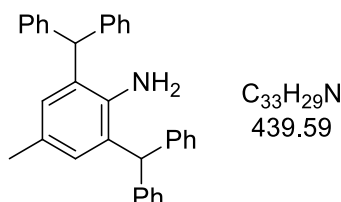
Zu einer Lösung aus Diazabutadien 4-78 (3.14 g, 9.80 mmol, 1 Äq.) in 20 mL THF wurden frisch destillierter Chlormethylethylether (1.00 mL, 1.02 g, 10.8 mmol, 1.1 Äq.) sowie 0.2 mL Wasser gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 18 h bei 40 °C rühren, bevor man das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernte und den Rückstand in 50 mL EtOAc und 50 mL Wasser aufnahm. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde mit Wasser extrahiert (2 × 30 mL). Man extrahierte anschließend die vereinigten wässrigen Phasen mit CH_2Cl_2 (4 × 30 mL), trocknete die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen über Na_2SO_4 und engte sie

unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 und EtOAc (1:5) verrieben, der Feststoff abfiltriert und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch zweimal gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum erhielt man Imidazoliumchlorid 4-**71e** (0.839 g, 2.27 mmol, 23%) als weißen Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 10.79 (brs, 1H), 7.78 – 7.67 (m, 4H), 7.62 – 7.55 (m, 2H), 7.40 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 2H), 1.33 (s, 18H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 146.5, 141.6, 132.2, 129.6, 128.1, 126.2, 36.6, 32.4.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[123]

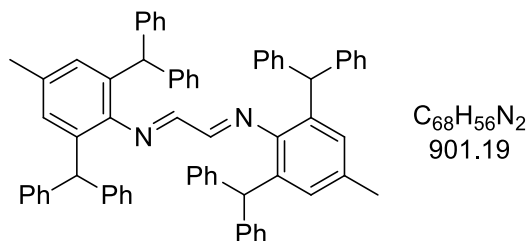
2,6-Dibenzhydryl-4-methylanilin (4-**80**)



p-Toluidin (3.12 g, 29.1 mmol, 1 Äq.) und Benzhydrol (10.7 g, 58.2 mmol, 2 Äq.) wurden bei 70 °C in einem Schlenkrohr verschmolzen, bevor man dem Gemisch tropfenweise eine Lösung aus Zink(II)chlorid (1.98 g, 14.6 mmol, 0.5 Äq.) in 2.8 mL konz. HCl zufügte. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 2.5 h bei 160 °C gerührt. Nachdem es auf Raumtemperatur abgekühlt war, nahm man das Reaktionsgemisch in 100 mL CH_2Cl_2 auf, wusch die erhaltene Lösung mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung sowie gesättigter, wässriger NaCl-Lösung und trocknete sie über K_2CO_3 . Nach Filtration wurden dem Filtrat 7.5 g Kieselgel zugesetzt, nach kurzem Schwenken wurde die Mischung erneut filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Der zurückbleibende Feststoff wurde mit wenig EtOAc gewaschen, wonach man 2,6-Dibenzhydryl-4-methylanilin (4-**80**) (8.08 g, 18.4 mmol, 63%) als weißen Feststoff erhielt.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.32 – 7.26 (m, 8H), 7.25 – 7.20 (m, 4H), 7.14 – 7.09 (m, 8H), 6.40 (s, 2H), 5.46 (s, 2H), 3.29 (s, 2H), 2.03 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.9, 139.8, 129.7, 129.4, 129.2, 128.6, 126.8, 126.7, 52.6, 21.1.

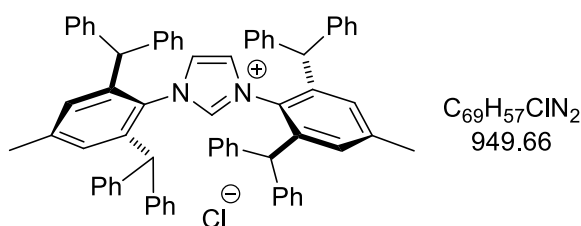
Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[124]

1,4-Bis-(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-1,4-diazabutadien (4-81)

Glyoxal (40% in H_2O , 1.05 mL, 1.33 g, 9.17 mmol, 1 Äq.), 4.60 g Magnesiumsulfat sowie einige Tropfen Ameisensäure wurden zu einer Lösung aus 2,6-Dibenzhydryl-4-methylanilin (4-80) (8.06 g, 18.3 mmol, 2 Äq.) in 180 mL CH_2Cl_2 gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch für 3 d bei Raumtemperatur rühren, filtrierte es anschließend und wusch den Filterkuchen mit CH_2Cl_2 . Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der so erhaltene Schaum mehrfach mit heißen EtOAc behandelt und filtriert. Der zurückgebliebene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und man erhielt Diazabutadien 4-81 (5.90 g, 6.55 mmol, 71%) als gelbes Pulver.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.31 – 7.19 (m, 26H), 6.99 (d, J = 7.1 Hz, 16H), 6.67 (s, 4H), 5.24 (s, 4H), 2.13 (s, 6H). ^{13}C -NMR (151 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 164.0, 147.0, 144.0, 133.7, 132.1, 129.7, 129.2, 128.4, 126.5, 51.2, 21.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[124]

1,3-Bis(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (4-71f)

Eine Suspension aus Diazabutadien 4-81 (3.00 g, 3.33 mmol, 1 Äq.) in 22 mL $CDCl_3$ wurde auf 60 °C erwärmt und unter kräftigem Rühren tropfenweise mit einer Lösung aus Zink(II)chlorid (0.544 g, 4.00 mmol, 1.2 Äq.) und Paraformaldehyd (1.20 g, 4.00 mmol, 1.2 Äq.) in 0.8 mL konz. HCl versetzt. Nach Erhalt einer klaren Lösung wurde Rühren bei 60 °C für 1 h fortgesetzt, bevor man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen ließ, mit 25 mL CH_2Cl_2 verdünnte und nacheinander mit wässriger 2 N HCl-Lösung (1 × 30 mL) und gesättigter, wässriger NaCl-Lösung wusch. Die organische Phase wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand in 3 mL CH_2Cl_2 und 30 mL Et_2O aufgenommen. Der so

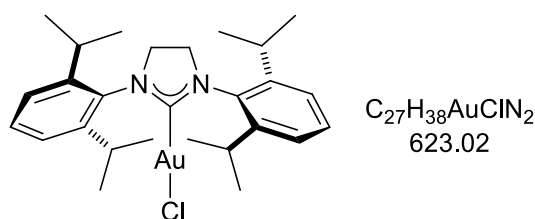
entstandene Niederschlag wurde filtriert, mit Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet, was Imidazoliumchlorid 4-71f (2.30 g, 2.42 mmol, 73%) als weißen Feststoff lieferte.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.77 (brs, 1H), 7.33 – 7.06 (m, 32H), 6.81 – 6.76 (m, 12H), 5.49 (s, 2H), 5.32 (s, 4H), 2.16 (s, 6H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 142.9, 142.8, 142.1, 140.8, 131.0, 130.3, 129.7, 129.2, 128.7, 128.6, 126.9, 126.7, 123.4, 51.5, 21.1.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[124]

Allgemeine Arbeitsvorschrift S für die Darstellung der Gold(I)-Komplexe 4-82:

Chlor(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden)gold(I) – (SIPr)AuCl (4-82a)

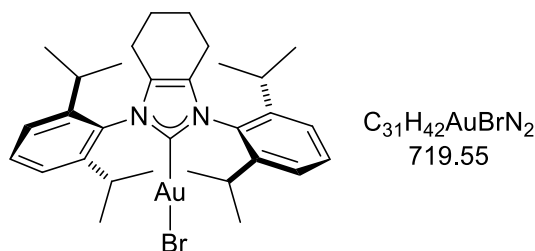


Chlor(dimethylsulfid)gold(I) (36.9 mg, 0.125 mmol, 1 Äq.), Imidazoliumsalz 4-71a (53.5 mg, 0.125 mmol, 1 Äq.) und fein gemahlene K₂CO₃ (17.3 mg, 0.125 mmol, 1 Äq.) wurden in 1 mL Aceton gelöst und für 24 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Kieselgel wurde mit CH₂Cl₂ gewaschen (3 × 1 mL), bevor man das Filtrat unter vermindertem Druck konzentrierte und anschließend mit 3 mL Pentan versetzte. Der dabei entstandene Niederschlag wurde filtriert und mit Pentan gewaschen (3 × 1 mL). Nach Trocknung im Vakuum blieben 45.0 mg an (SIPr)AuCl (4-82a) (72.2 μmol, 58%) als weißes Pulver.

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.29 (d, *J* = 7.8 Hz, 4H), 4.06 (s, 4H), 3.07 (hept, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.41 (d, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.35 (d, *J* = 6.9 Hz, 12H). ¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 196.4, 147.2, 134.6, 130.4, 125.0, 54.0, 29.4, 25.2, 24.3. HRMS (ESI): *m/z* 645.2281 [645.2281 berechnet für C₂₇H₃₈AuClN₂Na⁺ (M+Na⁺)].

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[125]

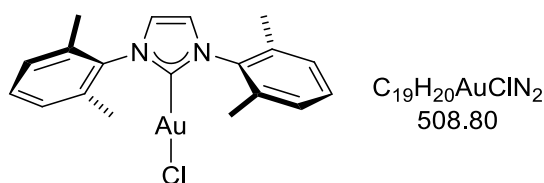
Brom(1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-4,5,6,7-tetrahydro-1*H*-benzo[d]imidazol-2(3*H*)-yliden)gold(I) (4-82b)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift S** wurde nach einer Reaktionszeit von 24 h Gold(I)-Komplex 4-82b als weißes Pulver isoliert (29%).

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.60 – 7.51 (m, 2H), 7.35 (d, J = 7.8 Hz, 4H), 2.57 – 2.45 (m, 4H), 2.25 – 2.18 (m, 4H), 1.88 – 1.79 (m, 4H), 1.33 (d, J = 6.9 Hz, 12H), 1.23 (d, J = 6.9 Hz, 12H). ^{13}C -NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 175.2, 146.4, 132.5, 130.9, 129.9, 124.7, 29.2, 25.1, 23.6, 22.4, 21.3. **HRMS** (ESI): m/z 741.2111 [741.2089 berechnet für $C_{31}H_{42}AuBrN_2Na^+$ ($M+Na^+$)].

Chlor(1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-yliden)gold(I) – (IXy)AuCl (4-82c)

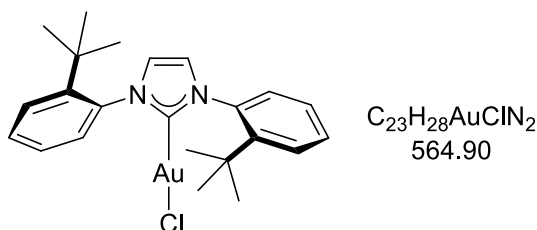


Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift S** wurde nach einer Reaktionszeit von 1.5 h (IXy)AuCl (4-82c) als weißes Pulver isoliert (49%).

1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 7.39 (dd, J = 7.9, 7.3 Hz, 2H), 7.29 – 7.25 (m, 4H), 7.20 (s, 2H), 2.18 (s, 12H). ^{13}C -NMR (151 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 173.5, 137.7, 135.8, 130.3, 129.2, 122.8, 18.1. **HRMS** (ESI): m/z 531.0873 [531.0873 berechnet für $C_{19}H_{20}AuClN_2Na^+$ ($M+Na^+$)].

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[125]

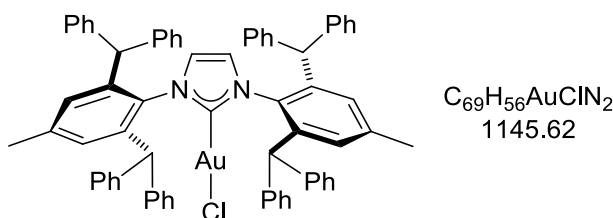
Chlor(1,3-bis(2-(*tert*-butyl)phenyl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-yliden)gold(I) – (ITBp)AuCl (4-82e)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift S** wurde nach einer Reaktionszeit von 5 h (ITBp)AuCl (4-82e) als weißes Pulver isoliert (53%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, zwei Konformationsisomere): δ [ppm] = 7.70 (dd, J = 8.2, 1.4 Hz, 2H), 7.69 (dd, J = 8.1, 1.4 Hz, 2H), 7.57 – 7.50 (m, 4H), 7.39 – 7.32 (m, 4H), 7.27 (s, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.17 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 7.13 (dd, J = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 1.40 (s, 18H), 1.36 (s, 18H).
¹³C-NMR (101 MHz, CD₂Cl₂, zwei Konformationsisomere): δ [ppm] = 176.7, 146.8, 146.6, 138.0, 137.2, 132.1, 131.4, 130.7, 130.7, 129.8, 129.3, 127.5, 127.4, 124.6, 124.0, 36.7, 36.6, 32.6, 32.5.
HRMS (ESI): m/z 587.1499 [587.1499 berechnet für C₂₃H₂₈AuClN₂Na⁺ (M+Na⁺)].

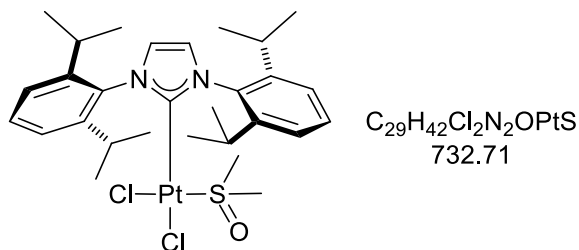
Chlor(1,3-bis(2,6-dibenzhydryl-4-methylphenyl)-1*H*-imidazol-2(3*H*)-yliden)gold(I) – (IPr*)AuCl (4-82f)



Nach **allgemeiner Arbeitsvorschrift S** wurde nach einer Reaktionszeit von 5 h (IPr*)AuCl (4-82f) als weißes Pulver isoliert (41%).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 7.23 – 7.14 (m, 24H), 7.14 – 7.09 (m, 8H), 6.93 (s, 4H), 6.91 – 6.84 (m, 8H), 5.85 (s, 2H), 5.27 (s, 4H), 2.25 (s, 6H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 175.8, 143.2, 142.9, 141.4, 140.9, 134.2, 130.6, 130.1, 129.7, 128.9, 128.9, 127.2, 127.1, 123.6, 51.7, 22.0. **HRMS** (ESI): m/z 1167.3678 [1167.3690 berechnet für C₆₉H₅₆AuClN₂Na⁺ (M+Na⁺)].

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[125]

(IPr)Pt(DMSO)Cl₂ (4-84)

K₂PtCl₄ (300 mg, 0.723 mmol) wurde in 2.4 mL H₂O gelöst und mit 0.16 mL DMSO versetzt, woraufhin man das Reaktionsgemisch für 3 d stehen ließ. In dieser Zeit kristallisierten gelbe Nadeln aus, die schließlich filtriert und nacheinander mit Wasser, Ethanol und Et₂O gewaschen wurden. Nach Trocknung im Vakuum blieben 259 mg Pt(dms_o)₂Cl₂ (615 μmol, 85%) zurück.

In einem ausgeheizten, mit einer Umkehrfritte ausgestatteten Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Imidazoliumchlorid 4-71d (1.00 g, 2.35 mmol, 1 Äq.) und KO^t-Bu (288 mg, 2.49 mmol, 1.06 Äq.) in 10 mL trockenem THF für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel aus der Schlenkapparatur unter vermindertem Druck, nahm den Rückstand in heißem Toluol auf (2 × 10 mL) und filtrierte durch die mit Celite[®] befüllte Umkehrfritte. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet, woraufhin man 642 mg an freiem Carben 4-83 (1.65 mmol, 70%) als bräunlichen Feststoff erhielt.

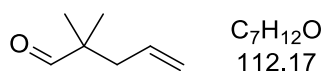
In einer Glovebox löste man Pt(dms_o)₂Cl₂ (147 mg, 0.347 mmol, 1 Äq.) in 11 mL entgastem, trockenem THF und fügte dann Carben 4-83 (162 mg, 0.416 mmol, 1.2 Äq.) gelöst in 3 mL entgastem, trockenem THF hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend ausgeschleust. Nach Einengen unter vermindertem Druck wurden dem Rückstand 2.2 mL Aceton zugefügt, woraufhin ein weißer Feststoff ausfiel. Filtration und Trocknung im Vakuum ergaben 145 mg an (IPr)Pt(DMSO)Cl₂ 4-84 (198 μmol, 57%).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.51 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.40 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 2H), 7.31 (dd, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 2H), 7.18 (s, 2H), 3.29 (hept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.04 (hept, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.82 (s, 6H), 1.49 (d, *J* = 6.6 Hz, 3H), 1.37 (d, *J* = 6.6 Hz, 6H), 1.10 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 1.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.0, 146.2, 135.0, 130.6, 125.1, 124.2, 123.9, 45.3, 29.3, 28.6, 26.7, 26.6, 23.3, 22.8. HRMS (ESI): *m/z* 754.1904 [754.1937 berechnet für C₂₉H₄₂Cl₂N₂NaOPtS⁺ (M+Na⁺)].

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[126]

2.3.3. Synthese des Schlüsselintermediates und Schlüsselschritt

2,2-Dimethylpent-4-enal (4-56)

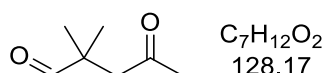


Ein Rundkolben mit Füllkörperkolonne und Wasserabscheider wurde mit 58.1 g Allylalkohol (1.00 mol, 1 Äq.), 108 g Isobutanal (1.50 mol, 1.5 Äq.), 0.380 g *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (2.00 mmol, 0.2 mol%) und 230 mL *p*-Cymol beladen. Das Gemisch wurde für 40 h bei 150 °C unter Rückfluss gerührt, bevor man auf unter 100 °C abkühlen ließ und den Wasserabscheider durch eine *Claisen*-Brücke ersetzte. So erfolgte schließlich die Isolation von 2,2-Dimethylpent-4-enal (4-56) als farblose Flüssigkeit (67.9 g, 0.605 mol, 61%) durch fraktionierte Destillation bei Normaldruck.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.47 (s, 1H), 5.76 – 5.62 (m, 1H), 5.09 – 5.06 (m, 1H), 5.06 – 5.01 (m, 1H), 2.20 (dt, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 2H), 1.04 (s, 6H). ¹³CNMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 206.0, 133.3, 118.6, 45.8, 41.6, 21.3. **Sdp**: 121–125 °C (Lit.:^[112a] 120–126 °C).

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[112a]

2,2-Dimethyl-4-oxopentanal (4-57)



Durch eine Lösung aus Kupfer(I)chlorid (10.9 g, 110 mmol, 20 mol%) und Palladium(II)chlorid (0.391 g, 2.21 mmol, 0.4 mol%) in 275 mL DMF und 110 mL Wasser wurde unter Rühren im Wasserbad für 2 h Sauerstoff durchgeleitet. Anschließend fügte man Aldehyd 4-56 (61.9 g, 0.553 mol, 1 Äq.) hinzu und ließ das Reaktionsgemisch für 7 d tagsüber unter weiterem Durchleiten von Sauerstoff und nachts unter einer stationären Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur rühren. Daraufhin wurde die Reaktionssuspension mit 10%ig wässriger HCl-Lösung versetzt, bis eine klare Lösung vorlag, welche schließlich mit Et₂O extrahiert wurde (4 × 100 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (3 × 100 mL) und trocknete sie über Na₂SO₄. Die ursprüngliche wässrige Phase wurde mit NaCl gesättigt und erneut wie zuvor mehrfach mit Et₂O extrahiert. Auch diese vereinigten organischen Phasen wurden mehrfach mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen und

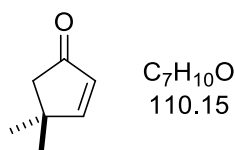
über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhielt man 2,2-Dimethyl-4-oxopentanal (4-57) (59.2 g, 0.462 mol, 84%) als gelbliche Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.54 (s, 1H), 2.71 (s, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.10 (s, 6H).

$^{13}\text{CNMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 206.5, 205.0, 51.6, 44.0, 30.6, 22.3.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[113b]

4,4-Dimethylcyclopent-2-enon (4-53)

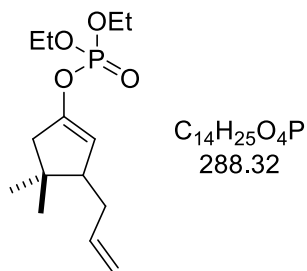


Durch eine Lösung aus 38.9 g KOH (0.693 mol, 1.5 Äq.) in 460 mL Wasser wurde bei 75 °C für 2 h Stickstoff geleitet. Anschließend fügte man Aldehyd 4-57 (59.2 g, 0.462 mol, 1 Äq.) gelöst in 76 mL THF hinzu und ließ das Reaktionsgemisch für 20 h bei 75 °C rühren. Nachdem sie auf Raumtemperatur abgekühlt war, sättigte man die Reaktionslösung mit NaCl, trennte die Phasen und extrahierte die wässrige Phase mit Et_2O (5 × 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit Wasser (1 × 100 mL) sowie gesättigter, wässriger NaCl-Lösung (2 × 100 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt, wodurch man 4,4-Dimethylcyclopent-2-enon (4-53) (43.9 g, 0.399 mol, 86%) als bräunliche Flüssigkeit erhielt.

DC: R_f = 0.35 (PE/EtOAc 80:20) [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.41 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 5.95 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 2.20 (s, 2H), 1.20 (s, 6H). $^{13}\text{CNMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 210.1, 174.0, 131.1, 49.9, 41.6, 28.0.

Die NMR-spektroskopischen Daten stimmen mit denen der Literatur überein.^[113b]

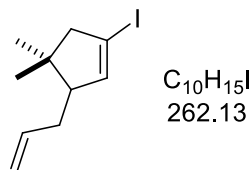
3-Allyl-4,4-dimethylcyclopent-1-en-1-yl-diethylphosphat (4-58)



Kupfer(I)bromid-Dimethylsulfid-Komplex (13.1 g, 63.9 mmol, 2 Äq.) und wasserfreies Lithiumchlorid (2.71 g, 63.9 mmol, 2 Äq.) wurden in einem Einhalskolben gut vermengt. Man heizte die Mischung im Vakuum gründlich aus (bis eine grün-gelbe Färbung zu beobachten war) und ließ auf Raumtemperatur abkühlen, bevor man den Kolben mit Stickstoff flutete. Dieser Vorgang wurde vier weitere Male wiederholt, bevor man das Gemisch in 130 mL trockenem THF löste und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kühlte. Die so erhaltene, goldfarbene Lösung wurde langsam mit 58.0 mL einer frisch bereiteten Allylmagnesiumbromid-Lösung (0.99 M in Et_2O , 57.5 mmol, 1.8 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 10 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ rühren und fügte schließlich tropfenweise Diethylchlorphosphat (9.24 mL, 11.0 g, 63.9 mmol, 2 Äq.) und parallel dazu 4,4-Dimethylcyclopent-2-enon (4-53) (3.52 g, 32.0 mmol, 1 Äq.) hinzu. Nach 20 min wurde die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc extrahiert ($4 \times 100\text{ mL}$). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ EtOAc 80:20 \rightarrow 70:30) konnte Phosphat 4-58 (8.90 g, 30.9 mmol, 97%) als gelbe Flüssigkeit isoliert werden.

DC: $R_f = 0.26$ (PE/ EtOAc 70:30) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.82 – 5.68 (m, 1H), 5.17 – 5.13 (m, 1H), 5.04 – 4.92 (m, 2H), 4.14 (p, $J = 7.3\text{ Hz}$, 4H), 2.36 – 2.11 (m, 4H), 1.94 – 1.83 (m, 1H), 1.33 (t, $J = 7.1\text{ Hz}$, 6H), 1.10 (s, 3H), 0.97 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 148.8 (d, $J = 8.5\text{ Hz}$), 137.9, 115.7, 112.0 (d, $J = 5.4\text{ Hz}$), 64.4 (dd, $J = 6.0, 2.1\text{ Hz}$), 51.3, 47.2 (d, $J = 4.5\text{ Hz}$), 39.8, 35.1, 29.7, 24.2, 16.2 (d, $J = 6.7\text{ Hz}$). **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3077, 2981, 1721, 1656, 1445, 1394, 1369, 1227, 1164, 1099, 1023, 970, 844, 818, 802, 753, 517. **LRMS** (EI): m/z (%) 288 (2) [M^+], 273 (36), 247 (50), 219 (14), 155 (88), 127 (77), 119 (67), 99 (100), 91 (90), 81 (52), 67 (27). **HRMS** (APCI): m/z 289.1566 [289.1563 berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)].

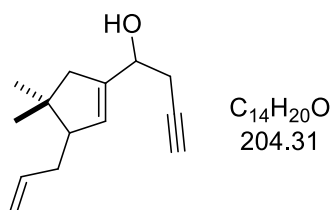
3-Allyl-1-iod-4,4-dimethylcyclopent-1-en (4-59)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Phosphat 4-58 (8.67 g, 30.1 mmol, 1 Äq.) in 60 mL trockenem CH₂Cl₂ bei 0 °C tropfenweise mit 12.8 mL Iodtrimethylsilan (18.1 g, 90.2 mmol, 3 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 20 min bei Raumtemperatur rühren, bevor man die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger Na₂SO₃-Lösung abbrach, die Phasen trennte und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ extrahierte (3 × 60 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte Iodid 4-59 (5.72 g, 21.8 mmol, 73%) als gelbliche Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.55 (PE) [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.94 (dd, *J* = 2.3, 1.2 Hz, 1H), 5.81 – 5.71 (m, 1H), 5.09 – 4.95 (m, 2H), 2.66 (ddd, *J* = 15.9, 7.7, 1.0 Hz, 1H), 2.36 (ddd, *J* = 16.0, 9.0, 2.4 Hz, 1H), 2.27 – 2.22 (m, 1H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.08 (s, 3H), 0.88 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151.2, 137.9, 115.7, 90.3, 49.8, 49.1, 48.5, 34.1, 27.7, 21.6. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3076, 2955, 2927, 2865, 2842, 1640, 1604, 1461, 1439, 1415, 1383, 1362, 1284, 1257, 1208, 1114, 1047, 1011, 991, 911, 885, 837, 783, 771, 754, 629. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 262 (4) [M⁺], 247 (18), 220 (8), 192 (30), 135 (40), 120 (100), 105 (87), 93 (87), 79 (89), 65 (24). **HRMS** (APCI): *m/z* 262.0213 [262.0213 berechnet für C₁₀H₁₅I⁺ (M⁺)].

1-(3-Allyl-4,4-dimethylcyclopent-1-en-1-yl)but-3-in-1-ol (4-60)



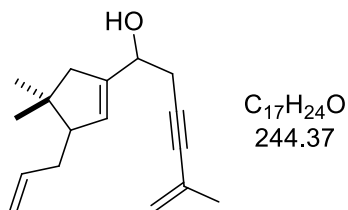
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde Iodid 4-59 (3.26 g, 12.4 mmol, 1 Äq.) in 125 mL trockenem Et₂O gelöst, auf -78 °C gekühlt und tropfenweise mit 5.5 mL einer *n*-BuLi-Lösung (2.5 M in Hexan, 13.7 mmol, 1.1 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 30 min bei -78 °C rühren, woraufhin man 4.8 mL trockenes DMF (4.55 g,

62.2 mmol, 5 Äq.) hinzugab. Dem Reaktionsgemisch wurde erlaubt, über Nacht auf 0 °C aufzutauen, bevor man die Reaktion mit gesättigter, wässriger NH₄Cl-Lösung abbrach. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et₂O extrahiert (3 × 50 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck (>300 mbar) eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10) wurde Aldehyd 4-52 als gelbe Flüssigkeit erhalten.

Ein Dreihalskolben mit Magnesiumspänen (0.603 g, 24.8 mmol, 2 Äq.) wurde ausgeheizt und unter eine Stickstoffatmosphäre gesetzt. Man fügte dem Magnesium katalytische Mengen Iod und HgCl₂ hinzu und überschichtete alles mit wenig trockenem Et₂O. Zum Starten der Reaktion wurde zunächst ein Tropfen Propargylbromid und schließlich der Rest von insgesamt 13 mL trockenem Et₂O hinzugegeben. Im Anschluss ließ man eine Lösung aus Aldehyd 4-52 und 1.45 mL Propargylbromid (80% in Toluol, 1.94 g, 13.0 mmol, 1.05 Äq.) in 13 mL trockenem Et₂O vorsichtig hinzutropfen. Die so erhaltene Suspension wurde für 1 h unter gelindem Rückfluss gerührt. Anschließend brach man die Reaktion durch Zugabe von wässriger 1 N HCl-Lösung ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Reinigung mittels Säulenchromatographie (PE/EtOAc 90:10 → 80:20) lieferte Enin 4-60 (1.89 g, 9.25 mmol, 75% über zwei Stufen, d.r. = 1:1) als gelbes Öl.

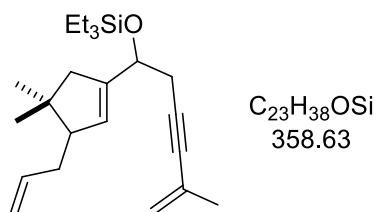
DC: $R_f = 0.19$ (PE/EtOAc 90:10) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.86 – 5.74 (m, 2H), 5.51 – 5.46 (m, 2H), 5.07 – 4.93 (m, 4H), 4.38 – 4.28 (m, 2H), 2.55 – 2.34 (m, 6H), 2.27 – 2.16 (m, 2H), 2.07 – 1.95 (m, 8H), 1.93 – 1.85 (m, 2H), 1.06 (s, 6H), 0.85 (s, 3H), 0.85 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 141.4, 141.3, 138.6, 138.3, 137.4, 115.2, 80.8, 80.6, 70.9, 70.8, 69.4, 69.2, 49.1, 48.9, 47.1, 45.9, 37.1, 36.3, 34.7, 28.0, 28.0, 26.5, 26.4, 22.0, 21.8. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3389, 3309, 3076, 2954, 2926, 2866, 2838, 1739, 1640, 1463, 1434, 1381, 1361, 1243, 1114, 1044, 994, 950, 910, 852, 629, 581, 550. **LRMS** (EI): m/z (%) 189 (1) [M⁺-CH₃], 165 (10) [M⁺-C₃H₃], 147 (18), 123 (100), 107 (26), 95 (61), 79 (45), 55 (39). **HRMS** (APCI): m/z 203.1433 [203.1430 berechnet für C₁₄H₁₉O⁺ (M-H)].

1-(3-Allyl-4,4-dimethylcyclopent-1-en-1-yl)-5-methylhex-5-en-3-in-1-ol (4-61)



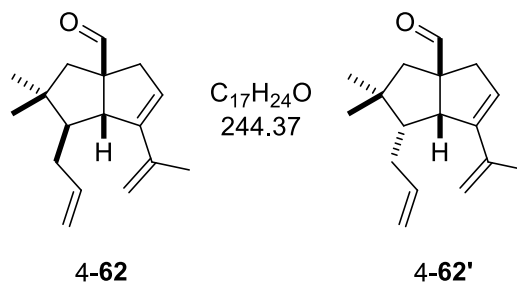
In einem ausgeheizten Rundkolben wurden 137 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (0.195 mmol, 2 mol%), 74.2 mg CuI (0.390 mmol, 4 mol%) und 1.13 mL 2-Brompropen (1.53 g, 12.7 mmol, 1.3 Äq.) unter Stickstoffatmosphäre in 90 mL Triethylamin gelöst. Durch die erhaltene Lösung wurde anschließend für 30 min Stickstoff geleitet, bevor man 1.99 g an Enin 4-60 (9.74 mmol, 1 Äq.) hinzugab und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erwärmte. Nach 16 h Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, mit wässriger 2 N HCl-Lösung versetzt und die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc extrahiert (4 × 70 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/Et₂O 90:10) erhielt man Enin 4-61 (2.10 g, 8.59 mmol, 88%, d.r. = 1:1) als goldgelbes Öl.

DC: $R_f = 0.44$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.86 – 5.74 (m, 2H), 5.51 – 5.47 (m, 2H), 5.22 (s, 2H), 5.16 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 5.07 – 4.93 (m, 4H), 4.38 – 4.28 (m, 2H), 2.68 – 2.50 (m, 4H), 2.50 – 2.29 (m, 2H), 2.28 – 1.87 (m, 10H), 1.86 (s, 6H), 1.07 (s, 6H), 0.86 (s, 3H), 0.85 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, beide Diastereomere): δ [ppm] = 141.7, 141.5, 138.7, 138.2, 137.3, 121.3, 121.3, 115.2, 85.1, 84.8, 84.6, 84.4, 69.6, 69.5, 49.1, 49.0, 45.8, 37.1, 36.3, 34.7, 28.0, 28.0, 27.3, 27.2, 23.8, 22.0, 21.9. **IR** (film): ν_{\max} [cm⁻¹] = 3341, 3076, 2953, 2923, 2865, 2838, 1640, 1615, 1434, 1372, 1361, 1290, 1208, 1114, 1029, 994, 909, 891, 852, 628, 580, 543, 523. **LRMS** (ED): m/z (%) 165 (22) [M⁺-C₆H₇], 147 (22), 123 (100), 109 (26), 95 (60), 77 (39), 67 (17), 55 (21). **HRMS** (APCI): m/z 243.1735 [243.1743 berechnet für C₁₇H₂₃O⁺ (M-H⁻)].

(1-(3-Allyl-4,4-dimethylcyclopent-1-en-1-yl)-5-methylhex-5-en-3-in-1-yloxy)triethylsilan (4-51)

Eine Lösung aus 3-Hydroxy-1,5-enin 4-**61** (2.10 g, 8.59 mmol, 1 Äq.) in 8.6 mL trockenem DMF wurde nacheinander mit 0.878 g Imidazol (12.9 mmol, 1.5 Äq.) und 1.88 mL Chlortriethylsilan (1.68 g, 11.2 mmol, 1.3 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 1.5 h bei Raumtemperatur rühren, bevor es mit Et_2O verdünnt und die Reaktion durch Zugabe von 60 mL Wasser abgebrochen wurde. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 50 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/EtOAc 100:0 → 99:1) lieferte 3-Silyloxy-1,5-enin 4-**51** (2.97 g, 8.28 mmol, 96%, d.r. = 1:1) als gelbe Flüssigkeit.

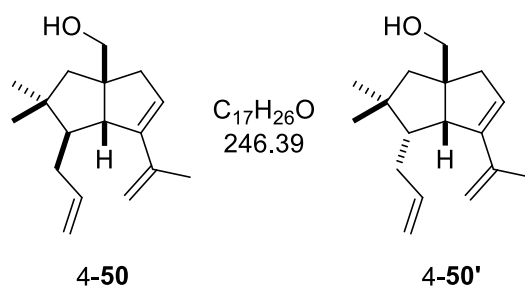
DC: $R_f = 0.21$ (PE/EtOAc 99:1) [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 5.89 – 5.73 (m, 2H), 5.44 – 5.35 (m, 2H), 5.19 – 5.15 (m, 2H), 5.14 – 5.10 (m, 2H), 5.08 – 4.92 (m, 4H), 4.39 – 4.30 (m, 2H), 2.55 – 2.31 (m, 6H), 2.28 – 1.81 (m, 14H), 1.05 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.99 – 0.91 (m, 18H), 0.85 (s, 3H), 0.84 (s, 3H), 0.65 – 0.55 (m, 12H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, CDCl_3 , beide Diastereomere): δ [ppm] = 142.4, 142.4, 138.9, 138.0, 137.4, 120.6, 120.5, 115.0, 86.7, 86.5, 83.4, 83.30, 70.9, 49.2, 48.9, 45.7, 45.6, 36.4, 35.3, 34.9, 34.8, 28.3, 28.2, 28.0, 27.9, 23.8, 21.9, 21.8, 7.0, 7.0, 5.0, 4.9. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 2953, 2912, 2876, 1641, 1615, 1459, 1414, 1373, 1361, 1296, 1238, 1133, 1066, 1005, 975, 910, 890, 866, 818, 725, 672, 523. **LRMS** (EI): m/z (%) 279 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_7$], 237 (92), 147 (16), 115 (39), 103 (26), 87 (91), 75 (45), 59 (54). **HRMS** (APCI): m/z 359.2770 [359.2765 berechnet für $\text{C}_{23}\text{H}_{39}\text{OSi}^+$ ($\text{M} + \text{H}^+$)].

1-Allyl-2,2-dimethyl-6-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-carbaldehyd (4-62/4-62')

(IPr)AuCl (175 mg, 0.283 mmol, 5 mol%) und Na[Me₃NB₁₂Cl₁₁] (170 mg, 0.283 mmol, 5 mol%) wurden nacheinander zu einer auf 80 °C vorgeheizten Lösung aus 3-Silyloxy-1,5-enin 4-51 (2.03 g, 5.66 mmol, 1 Äq.) und Wasser (112 mg, 6.23 mmol, 1.1 Äq.) in 28 mL 1,2-Dichlorethan gegeben. Nach Rühren bei 80 °C für 3 h ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und zog es auf Kieselgel auf. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 95:5) lieferte Aldehyd 4-62/4-62' (1.20 g, 4.91 mmol, 87%, d.r. = 3.6:1) als gelbliches Öl.

DC: R_f = 0.44 (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃, *Haupt- und Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 9.54 (s, 1H), 9.53 (s, 1H), 5.87 – 5.70 (m, 2H), 5.69 – 5.66 (m, 1H), 5.57 – 5.54 (m, 1H), 5.07 – 4.92 (m, 7H), 4.84 (s, 1H), 3.13 – 2.98 (m, 4H), 2.32 – 2.09 (m, 4H), 1.93 – 1.82 (m, 2H), 1.90 (s, 3H), 1.89 (s, 3H), 1.81 – 1.70 (m, 6H), 1.07 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.92 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *Hauptdiastereomer*): δ [ppm] = 202.8, 145.2, 140.3, 138.4, 127.6, 115.4, 113.9, 63.7, 63.2, 49.4, 45.3, 39.7, 37.1, 34.1, 25.0, 24.7, 21.2. **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃, *Nebendiastereomer*): δ [ppm] = 202.4, 140.4, 139.4, 138.5, 125.4, 116.3, 114.0, 63.1, 58.8, 53.5, 48.8, 44.7, 42.1, 36.5, 30.1, 24.9, 21.9. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3077, 2953, 2926, 2871, 2800, 2698, 1721, 1639, 1598, 1463, 1439, 1387, 1367, 1261, 1228, 1198, 1168, 1065, 1015, 994, 910, 887, 813, 724, 639, 605. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 244 (14) [M⁺], 292 (22), 201 (13), 173 (12), 147 (53), 134 (33), 119 (45), 105 (46), 91 (100), 77 (35), 55 (20). **HRMS** (APCI): *m/z* 245.1902 [245.1900 berechnet für C₁₇H₂₅O⁺ (M+H⁺)].

1-Allyl-2,2-dimethyl-6-(prop-1-en-2-yl)-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-ylmethanol
(4-50/4-50')

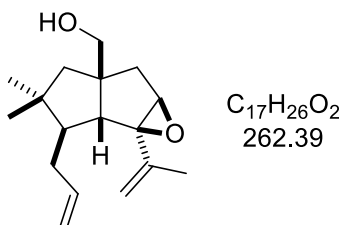


Eine Lösung aus Aldehyd 4-62/4-62' (0.815 g, 3.34 mmol, 1 Äq.) in 8.3 mL trockenem Methanol wurde auf 0 °C gekühlt und mit 94.6 mg Natriumborhydrid (2.50 mmol, 0.75 Äq.) versetzt. Nach Rühren für 1 h bei 0 °C brach man die Reaktion durch Zugabe von wässriger 1 N HCl-Lösung ab und extrahierte die abgetrennte wässrige Phase mit EtOAc (4 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 90:10 → 80:20) ergab 0.801 g an Alkohol 4-50/4-50' (3.25 mmol, 97%, d.r. = 3.7:1) als farbloses Öl. Trennung der Diastereomere erfolgte mittels präparativer HPLC (RP-C18-Säule, MeCN/H₂O 70:30, 20 mL/min, UV-Detektion bei 230 nm).

4-50 - DC: $R_f = 0.18$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.82 – 5.74 (m, 1H), 5.68 – 5.65 (m, 1H), 5.03 – 4.97 (m, 1H), 4.95 – 4.91 (m, 2H), 4.85 (s, 1H), 3.52 – 3.46 (m, 2H), 2.67 (d, $f = 2.3$ Hz, 1H), 2.36 (dd, $f = 18.2, 3.2$ Hz, 1H), 2.24 (d, $f = 18.2$ Hz, 1H), 2.18 – 2.12 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.86 – 1.79 (m, 1H), 1.74 – 1.61 (m, 2H), 1.57 (brs, 1H), 1.45 – 1.40 (m, 1H), 0.91 (s, 3H), 0.87 (s, 3H). ¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 146.4, 140.9, 139.2, 127.4, 114.8, 113.4, 70.8, 63.2, 54.7, 48.8, 44.7, 43.7, 38.9, 34.3, 25.2, 24.8, 21.2. **LRMS** (EI): m/z (%) 246 (5) [M⁺], 215 (100), 187 (19), 173 (22), 159 (42), 131 (58), 117 (71), 105 (41), 91 (88), 77 (40), 55 (31). **HRMS** (APCI): m/z 247.2056 [247.2056 berechnet für C₁₇H₂₇O⁺ (M+H⁺)].

4-50' - DC: $R_f = 0.18$ (PE/EtOAc 90:10) [UV] [CAM] [KMnO₄]. ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.89 – 5.80 (m, 1H), 5.58 (s, 1H), 5.04 – 4.94 (m, 3H), 4.91 (s, 1H), 3.45 (s, 2H), 2.87 (s, 1H), 2.57 (dd, $f = 18.3, 2.6$ Hz, 1H), 2.43 (d, $f = 18.4$ Hz, 1H), 2.28 – 2.21 (m, 1H), 2.18 – 2.10 (m, 1H), 1.90 (s, 3H), 1.78 – 1.67 (m, 2H), 1.56 – 1.45 (m, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.95 (s, 3H). ¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.7, 139.9, 139.3, 126.3, 115.5, 113.4, 71.4, 58.8, 54.4, 53.3, 51.3, 45.6, 44.1, 36.9, 30.4, 25.7, 21.7.

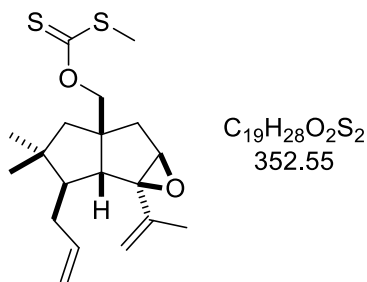
2.3.4. Einführung des tertiären Alkohols und Deoxygenierung

2-Allyl-3,3-dimethyl-1a-(prop-1-en-2-yl)octahydro-pentaleno[1,2-b]oxiren-4a-ylmethanol
(4-49)

Eine *tert*-Butylhydroperoxid-Lösung (5.5 M in Decan) wurde mit trockenem Benzol verdünnt (1.98 M) und 1.40 mL dieser Lösung (2.77 mmol, 1.05 Äq.) wurden mittels einer Spritzenpumpe über einen Zeitraum von 1.5 h zu einer 85 °C heißen Lösung aus Olefin 4-50 (0.650 g, 2.63 mmol, 1 Äq.) und 10.5 mg Vanadylacetylacetonat (39.6 µmol, 1.5 mol%) in 26 mL trockenem Benzol gegeben. Anschließend ließ man das Reaktionsgemisch für weitere 5 h unter Rückfluss rühren, bevor man es auf Raumtemperatur abkühlte und mit CH₂Cl₂ verdünnte. Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase mit NaCl gesättigt und mit CH₂Cl₂ extrahiert (4 × 40 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete sie über Na₂SO₄ und engte sie unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 80:20 → 70:30) lieferte Epoxid 4-49 (0.519 g, 1.98 mmol, 75%) als gelbes Öl.

DC: R_f = 0.26 (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.76 – 5.63 (m, 1H), 5.10 – 5.05 (m, 2H), 5.02 – 4.94 (m, 2H), 3.97 – 3.90 (m, 1H), 3.80 (s, 1H), 3.44 – 3.39 (m, 2H), 2.44 (s, 1H), 2.30 (d, *J* = 14.9 Hz, 1H), 2.24 – 2.15 (m, 1H), 1.87 – 1.85 (m, 3H), 1.85 – 1.76 (m, 2H), 1.71 – 1.63 (m, 2H), 1.38 – 1.30 (m, 1H), 1.07 (s, 3H), 0.94 (s, 3H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 141.2, 138.3, 116.3, 115.8, 73.3, 71.6, 66.2, 59.7, 53.7, 49.9, 43.8, 40.5, 40.1, 34.1, 25.7, 25.6, 20.7. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 262 (5) [M⁺], 247 (3), 231 (8), 219 (11), 175 (8), 152 (73), 135 (26), 109 (66), 96 (100), 91 (88), 79 (58), 55 (55). **HRMS** (ESI): *m/z* 285.1813 [285.1825 berechnet für C₁₇H₂₆NaO₂⁺ (M+Na⁺)].

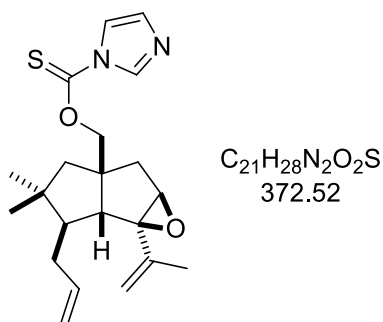
O-(2-Allyl-3,3-dimethyl-1a-(prop-1-en-2-yl)octahydropentaleno[1,2-b]oxiren-4a-ylmethyl)-S-methyl-carbonodithioat (4-85)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Alkohol **4-49** (21.7 mg, 82.7 μmol , 1 Äq.) in 0.8 mL trockenem DMF zunächst mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (35.9 mg, 289 μmol , 3.5 Äq.) und anschließend tropfenweise mit Kohlenstoffdisulfid (0.25 mL, 315 mg, 4.14 mmol, 50 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 30 min bei Raumtemperatur rühren und tropfte dann Iodmethan (0.52 mL, 1.17 g, 8.27 mmol, 100 Äq.) hinzu. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min gerührt, bevor es unter vermindertem Druck eingengt wurde. Man nahm den Rückstand in 10 mL CH_2Cl_2 auf, wusch ihn mit Wasser und extrahiert die wässrige Phase mit CH_2Cl_2 (2 \times 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 98:2 \rightarrow 95:5) wurde Thiocarbonat **4-85** (21.3 mg, 60.4 μmol , 73%) als gelbes Öl isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.80 – 5.67 (m, 1H), 5.10 – 5.05 (m, 2H), 5.04 – 4.93 (m, 2H), 4.57 (d, J = 10.2 Hz, 1H), 4.45 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.78 (s, 1H), 2.57 (s, 3H), 2.34 (s, 1H), 2.24 – 2.12 (m, 2H), 1.90 – 1.79 (m, 4H), 1.75 – 1.63 (m, 3H), 1.54 – 1.48 (m, 1H), 1.06 (s, 3H), 0.95 (s, 3H).

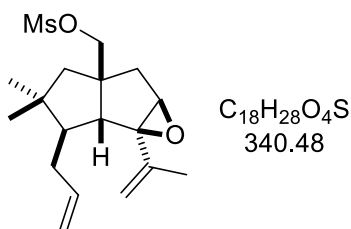
O-(2-Allyl-3,3-dimethyl-1a-(prop-1-en-2-yl)octahydropentaleno[1,2-b]oxiren-4a-yl)methyl)-1*H*-imidazol-1-carbothioat (4-86)



In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Alkohol 4-49 (21.8 mg, 83.1 μmol , 1 Äq.) in 1.7 mL trockenem CH_2Cl_2 mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (74.0 mg, 0.415 mmol, 5 Äq.) und DMAP (0.5 mg, 4.15 μmol , 5 mol%) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 4 h unter Rückfluss rühren, bevor man es auf Kieselgel aufzog und säulenchromatographisch reinigte (PE/EtOAc 70:30). Thiocarbamat 4-86 (30.2 mg, 81.1 μmol , 98%) wurde daraufhin als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.16$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.33 (s, 1H), 7.63 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.04 (dd, $J = 1.6, 0.8$ Hz, 1H), 5.76 – 5.66 (m, 1H), 5.09 (d, $J = 1.1$ Hz, 2H), 5.02 – 4.94 (m, 2H), 4.66 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 4.48 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 3.82 (s, 1H), 2.35 (s, 1H), 2.23 – 2.16 (m, 2H), 1.86 – 1.78 (m, 4H), 1.77 – 1.68 (m, 4H), 1.07 (s, 3H), 0.97 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 184.3, 141.3, 138.0, 136.7, 130.9, 118.0, 116.4, 115.9, 82.6, 71.8, 64.8, 58.5, 51.6, 49.7, 42.7, 39.4, 37.7, 34.2, 26.1, 25.9, 20.6.

2-Allyl-3,3-dimethyl-1a-(prop-1-en-2-yl)octahydropentaleno[1,2-b]oxiren-4a-ylmethylmethansulfonat (4-87)

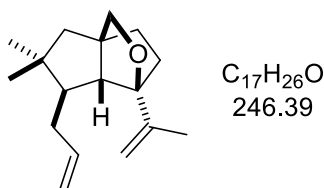


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung aus Alkohol 4-49 (204 mg, 0.777 mmol, 1 Äq.) in 3.1 mL trockenem CH_2Cl_2 bei 0 °C nacheinander Triethylamin (0.16 mL, 118 mg, 1.17 mmol, 1.5 Äq.), DMAP (2.8 mg, 23.3 μmol , 3 mol%) und Methansulfonylchlorid (116 mg, 1.01 mmol, 1.3 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für

1 h bei 0 °C und anschließend für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor man die Reaktion durch Zugabe von gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung abbrach. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert ($3 \times 30 \text{ mL}$), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Nach Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 80:20 \rightarrow 70:30) erhielt man Mesylat 4-**87** (238 mg, 0.699 mmol, 90%) als farbloses Öl.

DC: $R_f = 0.22$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.76 – 5.67 (m, 1H), 5.09 – 5.06 (m, 2H), 5.04 – 5.00 (m, 1H), 4.99 – 4.95 (m, 1H), 4.20 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 4.07 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1H), 3.79 (s, 1H), 2.99 (s, 3H), 2.25 (s, 1H), 2.19 – 2.13 (m, 1H), 2.10 (d, $J = 14.9 \text{ Hz}$, 1H), 1.85 – 1.80 (m, 4H), 1.73 – 1.63 (m, 3H), 1.55 (dd, $J = 12.6, 9.7 \text{ Hz}$, 1H), 1.04 (s, 3H), 0.93 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 141.2, 138.1, 116.3, 115.8, 78.7, 71.9, 64.9, 57.8, 51.7, 49.9, 42.8, 38.8, 37.4, 37.0, 34.1, 25.9, 25.8, 20.6.

6-Allyl-5,5-dimethyl-1-(prop-1-en-2-yl)hexahydro-1H-1,3a-(epoxymethano)pentalen (4-**88**)

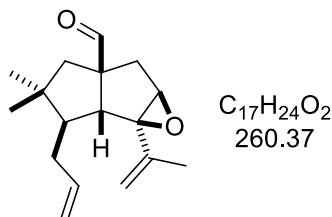


In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Mesylat 4-**87** (15.0 mg, 44.1 μmol , 1 Äq.) in 0.44 mL trockenem THF bei 0 °C tropfenweise mit 0.13 mL einer Triethylborhydrid-Lösung (1 M in THF, 0.132 mmol, 3 Äq.) versetzt. Nachdem DC-Analyse nach 22 h Rühren bei Raumtemperatur einen noch unvollständigen Umsatz anzeigte, wurden der Reaktionslösung weitere 0.07 mL Triethylborhydrid-Lösung (70.0 μmol , 1.5 Äq.) zugefügt. Nach weiteren 20 h Rühren verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Et_2O und brach die Reaktion durch Zugabe von Wasser ab. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert ($3 \times 10 \text{ mL}$), die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Säulenchromatographische Reinigung ($\text{PE}/\text{Et}_2\text{O}$ 98:2 \rightarrow 95:5) lieferte Tricyclus 4-**88** (3.5 mg, 14.2 μmol , 32%) als einziges Produkt.

DC: $R_f = 0.61$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.84 – 5.68 (m, 1H), 5.08 – 4.98 (m, 2H), 4.98 – 4.91 (m, 2H), 3.63 (d, $J = 5.7 \text{ Hz}$, 1H), 3.50 (dd,

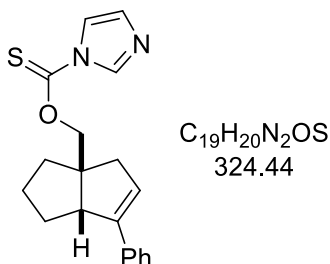
$\mathcal{J} = 5.7, 3.4$ Hz, 1H), 2.53 – 2.42 (m, 1H), 2.34 – 2.18 (m, 2H), 2.07 (t, $\mathcal{J} = 1.5$ Hz, 1H), 2.05 – 1.95 (m, 2H), 1.91 – 1.82 (m, 4H), 1.78 (dd, $\mathcal{J} = 12.3, 6.5$ Hz, 1H), 1.70 – 1.59 (m, 1H), 1.31 – 1.23 (m, 1H), 1.04 (s, 3H), 1.01 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143.8, 138.7, 115.2, 113.5, 88.9, 76.5, 71.7, 57.6, 56.0, 36.6, 36.3, 35.4, 34.2, 31.8, 28.8, 26.9, 20.1.

2-Allyl-3,3-dimethyl-1a-(prop-1-en-2-yl)octahydro-pentaleno[1,2-b]oxiren-4a-carbaldehyd (4-90)



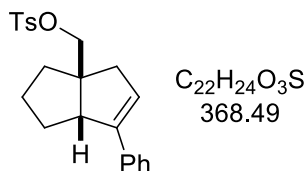
In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Alkohol 4-49 (11.0 mg, 41.9 μmol , 1 Äq.) in 0.21 mL trockenem CH_2Cl_2 tropfenweise mit 0.12 mL einer *Dess-Martin*-Periodinan-Lösung (15% in CH_2Cl_2 , 58.7 μmol , 1.4 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend direkt auf eine fertig gepackte Chromatographiesäule aufgetragen. Nach Elution (PE/ Et_2O 100:0 \rightarrow 90:10) erhielt man Aldehyd 4-90 (9.1 mg, 35.0 μmol , 83%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.51$ (PE/ EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO_4]. $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.42 (s, 1H), 5.73 – 5.64 (m, 1H), 5.14 – 5.10 (m, 2H), 5.03 – 4.95 (m, 2H), 3.75 (s, 1H), 2.84 (s, 1H), 2.72 (d, $\mathcal{J} = 14.2$ Hz, 1H), 2.23 – 2.17 (m, 1H), 1.90 – 1.78 (m, 6H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.06 (s, 3H), 1.01 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 204.2, 140.4, 137.8, 116.9, 116.2, 70.4, 63.8, 61.8, 59.8, 51.9, 42.7, 36.4, 35.6, 34.3, 25.8, 25.7, 20.5.

O-(*cis*-6-Phenyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-ylmethyl)-1*H*-imidazole-1-carbonylthioat (4-93)

In einem ausgeheizten Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Alkohol 4-68 (202 mg, 0.943 mmol, 1 Äq.) in 19 mL trockenem CH_2Cl_2 mit 1,1'-Thiocarbonyldiimidazol (840 mg, 4.71 mmol, 5 Äq.) und DMAP (5.76 mg, 47.1 μ mol, 5 mol%) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 4 h unter Rückfluss rühren, bevor man es auf Kieselgel aufzog und säulenchromatographisch reinigte (PE/EtOAc 70:30). Thiocarbamat 4-93 (297 mg, 0.915 mmol, 97%) wurde daraufhin als gelbliches Öl erhalten.

DC: $R_f = 0.22$ (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.29 (s, 1H), 7.58 (t, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.46 – 7.41 (m, 2H), 7.36 – 7.29 (m, 2H), 7.27 – 7.21 (m, 1H), 7.01 (dd, $J = 1.6, 0.8$ Hz, 1H), 6.05 (dd, $J = 3.8, 2.5$ Hz, 1H), 4.64 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 4.59 (d, $J = 10.5$ Hz, 1H), 3.39 (d, $J = 8.9$ Hz, 1H), 2.71 (dd, $J = 18.1, 2.5$ Hz, 1H), 2.49 (dt, $J = 18.1, 2.7$ Hz, 1H), 2.02 – 1.90 (m, 1H), 1.82 – 1.63 (m, 5H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 184.7, 144.6, 136.8, 135.7, 131.0, 128.6, 127.4, 126.3, 123.8, 117.9, 80.4, 54.1, 52.2, 44.5, 38.5, 32.4, 25.7.

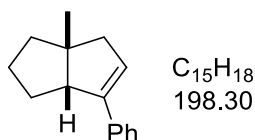
***cis*-6-Phenyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen-3a-ylmethyl-4-methylbenzolsulfonat (4-95)**

Zu einer Lösung aus Alkohol 4-68 (176 mg, 0.821 mmol, 1 Äq.) in 2.0 mL $CHCl_3$ wurde bei 0 °C zunächst tropfenweise trockenes Pyridin (0.13 mL, 130 mg, 1.64 mmol, 2 Äq.) und anschließend portionsweise *p*-Toluolsulfonylchlorid (149 mg, 0.780 mmol, 0.95 Äq.) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor man es mit Et_2O verdünnte und mit gesättigter, wässriger NH_4Cl -Lösung versetzte. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (2 \times 20 mL), die vereinigten organischen Phasen wurden mit

gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach Reinigung des Rückstandes mittels Säulenchromatographie (PE/Et₂O 70:30) erhielt man Tosylat 4-**95** (210 mg, 0.570 mmol, 69%) als farbloses Öl.

DC: R_f = 0.42 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.80 (d, *f* = 8.3 Hz, 2H), 7.38 – 7.31 (m, 4H), 7.29 (t, *f* = 7.7 Hz, 2H), 7.21 (t, *f* = 7.3 Hz, 1H), 5.92 (s, 1H), 4.02 – 3.94 (m, 2H), 3.15 (d, *f* = 8.9 Hz, 1H), 2.52 (dd, *f* = 18.1, 2.1 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.31 (dt, *f* = 18.2, 2.4 Hz, 1H), 1.89 – 1.79 (m, 1H), 1.73 – 1.51 (m, 5H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.8, 144.2, 135.8, 133.3, 130.0, 128.5, 128.1, 127.2, 126.3, 123.8, 76.5, 53.5, 52.9, 43.9, 38.1, 32.2, 25.7, 21.8.

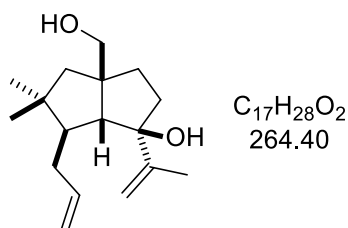
cis-3a-Methyl-6-phenyl-1,2,3,3a,4,6a-hexahydropentalen (4-**94**)



In einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Tosylat 4-**95** (40.5 mg, 0.110 mmol, 1 Äq.) in 0.55 mL trockenem THF tropfenweise mit 0.22 mL einer Triethylborhydrid-Lösung (1 M in THF, 0.220 mmol, 2 Äq.) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h bei 70 °C gerührt, bevor man weitere 0.06 mL Triethylborhydrid-Lösung (60.0 µmol, 0.5 Äq.) hinzugefügt und Rühren unter gelindem Sieden für 30 min fortsetzte. Schließlich wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 × 10 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete sie über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte Hydropentalen 4-**94** (18.9 mg, 95.3 µmol, 87%) als farblose Flüssigkeit.

DC: R_f = 0.77 (PE/EtOAc 80:20) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.21 (t, *f* = 7.3 Hz, 1H), 6.02 – 5.99 (m, 1H), 3.05 – 2.99 (m, 1H), 2.45 – 2.35 (m, 2H), 2.00 – 1.92 (m, 1H), 1.66 – 1.60 (m, 2H), 1.60 – 1.48 (m, 3H), 1.24 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.8, 136.7, 128.4, 126.8, 126.3, 124.4, 57.9, 49.3, 48.6, 42.8, 32.7, 29.1, 26.3.

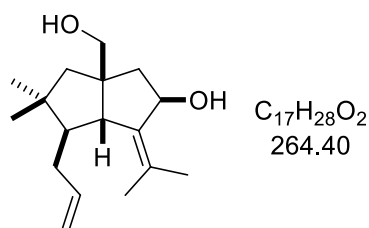
6-Allyl-3a-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-1-(prop-1-en-2-yl)octahydropentalen-1-ol
(4-96)



$LiAlH_4$ (63.3 mg, 1.67 mmol, 1.5 Äq.) wurde in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre in 5.0 mL trockenem THF suspendiert und vorsichtig mit einer Lösung aus Epoxid 4-49 (292 mg, 1.11 mmol, 1 Äq.) in 2.0 mL trockenem THF versetzt. Unter Rühren erhitze man das Reaktionsgemisch für 1 h auf 70 °C, bevor man es auf Raumtemperatur abkühlen ließ und die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 20%iger, wässriger Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung sowie 0.4 mL Glycerin abbrach. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3 × 20 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger $NaCl$ -Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 70:30 → 60:40) erhielt man Diol 4-96 (253 mg, 0.957 mmol, 86%) als gelbliches Öl.

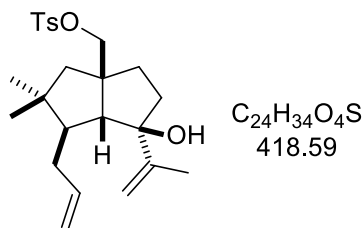
DC: R_f = 0.31 (PE/ $EtOAc$ 60:40) [CAM] [$KMnO_4$]. **1H -NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 5.81 – 5.68 (m, 1H), 5.02 – 4.90 (m, 3H), 4.87 – 4.82 (m, 1H), 3.54 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 3.47 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 2.34 – 2.20 (m, 1H), 2.15 – 2.07 (m, 1H), 2.06 – 1.90 (m, 2H), 1.89 – 1.87 (m, 3H), 1.83 – 1.53 (m, 4H), 1.38 (dd, J = 13.2, 9.2 Hz, 1H), 1.29 – 1.16 (m, 2H), 0.95 (s, 3H), 0.94 – 0.84 (m, 1H), 0.81 (s, 3H). **^{13}C -NMR** (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 148.4, 138.8, 115.1, 112.2, 86.7, 70.7, 66.4, 55.0, 48.6, 43.5, 43.0, 38.5, 34.3, 33.0, 26.7, 23.7, 20.7. **IR** (film): ν_{max} [cm^{-1}] = 3310, 3077, 2955, 2925, 2868, 1725, 1640, 1461, 1415, 1385, 1366, 1261, 1205, 1166, 1031, 994, 908, 805, 610. **LRMS** (EI): m/z (%) 246 (8) [$M^+ - H_2O$], 233 (12), 215 (20), 187 (13), 161 (19), 147 (34), 121 (96), 107 (98), 91 (100), 69 (81), 55 (50). **HRMS** (ESI): m/z 287.1981 [287.1982 berechnet für $C_{17}H_{28}NaO_2^+$ ($M+Na^+$)].

6-Allyl-3a-(hydroxymethyl)-5,5-dimethyl-1-(propan-2-yliden)octahydropentalen-2-ol
(4-97)



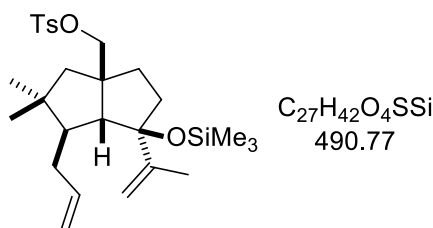
In einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Epoxid 4-49 (14.7 mg, 56.0 μmol , 1 Äq.) in 0.5 mL trockenem THF bei 0 °C tropfenweise mit 0.10 mL einer DIBAL-H-Lösung (1.2 M in Toluol, 123 μmol , 2.2 Äq.) versetzt. Man ließ das Reaktionsgemisch für 2 h bei 0 °C rühren, bevor man die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 20%iger, wässriger Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung abbrach. Die abgetrennte wässrige Phase wurde mit Et_2O extrahiert (3×10 mL) und die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (PE/ Et_2O 60:40 \rightarrow 40:60) erhielt man Diol 4-97 (11.6 mg, 43.9 μmol , 78%) als gelbliches Öl.

DC: $R_f = 0.23$ (PE/ EtOAc 60:40) [CAM] [KMnO_4]. **$^1\text{H-NMR}$** (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.81 – 5.70 (m, 1H), 4.99 (dd, $J = 17.0, 1.7$ Hz, 1H), 4.94 – 4.90 (m, 1H), 4.69 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 3.68 (d, $J = 10.4$ Hz, 1H), 3.52 (d, $J = 10.3$ Hz, 1H), 2.86 – 2.78 (m, 2H), 2.68 (s, 1H), 2.18 – 2.11 (m, 1H), 1.98 (dd, $J = 15.0, 7.3$ Hz, 1H), 1.88 – 1.81 (m, 1H), 1.85 (s, 3H), 1.75 – 1.69 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.69 – 1.63 (m, 1H), 1.58 (dd, $J = 12.4, 5.8$ Hz, 1H), 1.30 – 1.17 (m, 1H), 0.94 (s, 3H), 0.78 (s, 3H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 143.9, 138.9, 131.4, 115.0, 74.1, 72.5, 62.3, 55.0, 48.3, 45.6, 44.7, 39.1, 34.9, 26.3, 26.0, 24.3, 21.6.

(6-Allyl-1-hydroxy-5,5-dimethyl-1-(prop-1-en-2-yl)octahydropentalen-3a-yl)methyl-4-methylbenzolsulfonate (4-98)

Zu einer Lösung aus Diol 4-96 (229 mg, 0.866 mmol, 1 Äq.) in 4.3 mL CHCl₃ wurde bei 0 °C zunächst DMAP (265 mg, 2.17 mmol, 2.5 Äq.) und anschließend bei Raumtemperatur verteilt über einen Zeitraum von 3 h *p*-Toluolsulfonylchlorid (248 mg, 1.30 mmol, 1.5 Äq.) in drei Portionen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 19 h bei Raumtemperatur gerührt, bevor man es auf Kieselgel aufzog und säulenchromatographisch reinigte (PE/Et₂O 80:20 → 70:30). Tosylat 4-98 (283 mg, 0.676 mmol, 78%) wurde daraufhin als gelbliches Öl isoliert.

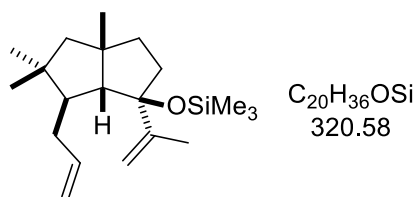
DC: R_f = 0.59 (PE/EtOAc 60:40) [UV] [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.80 (d, *f* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *f* = 8.0 Hz, 2H), 5.75 – 5.67 (m, 1H), 4.99 – 4.90 (m, 2H), 4.86 (s, 1H), 4.79 (s, 1H), 4.20 (d, *f* = 8.8 Hz, 1H), 4.16 (d, *f* = 8.8 Hz, 1H), 2.44 (s, 3H), 2.07 (dd, *f* = 13.2, 5.7 Hz, 1H), 1.95 – 1.89 (m, 1H), 1.87 – 1.81 (m, 1H), 1.78 (s, 3H), 1.76 – 1.63 (m, 4H), 1.49 – 1.39 (m, 3H), 0.95 – 0.88 (m, 1H), 0.87 (s, 3H), 0.77 (s, 3H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.4, 144.5, 138.6, 133.7, 129.8, 128.2, 115.2, 111.9, 87.7, 79.3, 53.01, 48.9, 42.3, 41.2, 37.4, 35.2, 34.1, 26.2, 24.0, 23.4, 21.8, 20.3. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3525, 3077, 2958, 2870, 1641, 1599, 1495, 1459, 1354, 1307, 1293, 1261, 1210, 1188, 1173, 1120, 1097, 1020, 995, 977, 939, 912, 887, 837, 812, 749, 732, 705, 672, 656, 604, 554, 525. **LRMS** (EI): *m/z* (%) 246 (14) [M⁺-TsOH], 213 (24), 185 (16), 159 (23), 137 (56), 117 (67), 107 (58), 91 (100), 69 (49), 55 (24). **HRMS** (ESI): *m/z* 441.2015 [441.2070 berechnet für C₂₄H₃₄NaO₄S (M+Na⁺)].

(6-Allyl-5,5-dimethyl-1-(prop-1-en-2-yl)-1-(trimethylsilyloxy)octahydropentalen-3a-yl)-methyl-4-methylbenzolsulfonat (4-100)

In einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus tertiärem Alkohol 4-**98** (144 mg, 0.344 mmol, 1 Äq.) in 1.7 mL Pyridin nacheinander mit Hexamethyldisilazan (0.17 mL, 133 mg, 0.826 mmol, 2.4 Äq.) und Chlortrimethylsilan (88 µL, 74.7 mg, 0.688 mmol, 2 Äq.) versetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dem Reaktionsgemisch wurden Et₂O und gesättigte, wässrige NH₄Cl-Lösung zugefügt, die wässrige Phase wurde abgetrennt und mit Et₂O extrahiert (3 × 20 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete sie über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE/Et₂O 100:0 → 98:2 → 95:5) lieferte Silylether 4-**100** (123 mg, 0.251 mmol, 73%) als farbloses Öl.

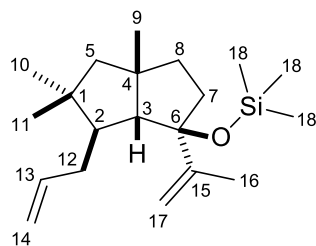
DC: R_f = 0.70 (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.80 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.33 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 5.76 – 5.67 (m, 1H), 4.99 – 4.91 (m, 2H), 4.89 (s, 1H), 4.82 (d, *J* = 1.1 Hz, 1H), 4.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.04 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 2.43 (s, 3H), 2.06 (dd, *J* = 12.8, 5.8 Hz, 1H), 1.98 – 1.89 (m, 1H), 1.86 – 1.78 (m, 2H), 1.75 (s, 3H), 1.74 – 1.62 (m, 3H), 1.50 – 1.39 (m, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.74 (s, 3H), -0.06 (s, 9H). **¹³C-NMR** (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 147.4, 144.4, 138.7, 133.8, 129.9, 128.1, 115.1, 112.9, 90.8, 80.3, 66.2, 52.6, 49.0, 42.4, 41.6, 36.5, 35.7, 34.1, 26.3, 23.2, 21.7, 21.2, 1.9. **IR** (film): *v*_{max} [cm⁻¹] = 3078, 2954, 2871, 1641, 1599, 1495, 1460, 1359, 1307, 1292, 1249, 1212, 1188, 1176, 1136, 1118, 1098, 1031, 991, 975, 943, 902, 866, 835, 812, 793, 754, 706, 671, 655, 618, 573, 553, 420. **HRMS** (ESI): *m/z* 513.2446 [513.2465 berechnet für C₂₇H₄₂NaO₄SSi (M+Na⁺)].

(6-Allyl-3a,5,5-trimethyl-1-(prop-1-en-2-yl)octahydropentalen-1-yloxy)trimethylsilan
(4-101)

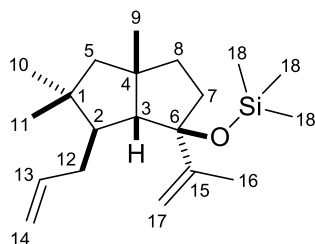


In einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung aus Tosylat 4-100 (30.0 mg, 61.1 μ mol, 1 Äq.) in 0.31 mL trockenem THF bei 70 °C über einen Zeitraum von 5 h mit insgesamt 0.61 mL einer Triethylborhydrid-Lösung (1 M in THF, 0.611 mmol, 10 Äq.) versetzt. Nach 1 h zusätzlichen Rührens bei 70 °C wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser abgebrochen und die abgetrennte wässrige Phase mit Et₂O extrahiert (3 \times 10 mL). Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter, wässriger NaCl-Lösung, trocknete sie über Na₂SO₄ und engte unter vermindertem Druck ein. Säulenchromatographische Reinigung (PE) lieferte das deoxygenierte Produkt 4-101 (7.4 mg, 23.1 μ mol, 38%) als gelbliche Flüssigkeit.

DC: $R_f = 0.85$ (PE/EtOAc 80:20) [CAM] [KMnO₄]. **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.83 – 5.70 (m, 1H), 5.01 – 4.94 (m, 1H), 4.94 – 4.90 (m, 1H), 4.89 (brs, 1H), 4.80 (brs, 1H), 2.12 – 2.03 (m, 1H), 2.00 – 1.90 (m, 1H), 1.88 – 1.79 (m, 2H), 1.85 – 1.84 (m, 3H), 1.73 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 1.71 (d, $J = 5.4$ Hz, 1H), 1.68 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 1.49 – 1.39 (m, 2H), 1.33 (s, 3H), 1.29 – 1.24 (m, 1H), 0.89 (s, 3H), 0.79 (s, 3H), 0.07 (s, 9H). **¹³C-NMR** (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 148.5, 139.5, 114.6, 111.9, 91.3, 70.4, 49.4, 49.0, 47.5, 42.9, 40.2, 37.4, 34.3, 32.6, 26.9, 23.6, 21.4, 2.2. **IR** (film): ν_{max} [cm⁻¹] = 3079, 2952, 2928, 2864, 1641, 1460, 1389, 1367, 1337, 1306, 1249, 1217, 1156, 1139, 1095, 1031, 995, 963, 943, 899, 863, 835, 797, 753, 677, 646, 624, 579. **LRMS** (EI): m/z (%) 320 (4) [M⁺], 169 (100), 155 (8), 141 (17), 121 (12), 105 (11), 75 (37), 73 (61). **HRMS** (APCI): m/z 320.2504 [320.2530 berechnet für C₂₀H₃₆OSi (M⁺)].

Tabelle 4 Zuordnung NMR-spektroskopischer Signale zu Struktur 4-101.

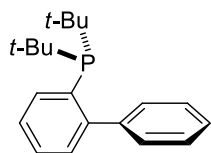
Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]	Nr.	¹ H [ppm]	¹³ C [ppm]
1	-	42.9	10	0.89 (s, 3H)	23.6
2	1.49 – 1.39 (m, 1H)	49.4	11	0.79 (s, 3H)	26.9
3	1.73 (d, 1H)	70.4	12	2.12 – 2.03 (m, 1H) 1.68 (d, 1H)	34.3
4	-	49.0	13	5.83 – 5.70 (m, 1H)	139.5
5	1.71 (d, 1H) 1.29 – 1.24 (m, 1H)	47.5	14	5.01 – 4.94 (m, 1H) 4.94 – 4.90 (m, 1H)	114.6
6	-	91.3	15	-	148.5
7	2.00 – 1.90 (m, 1H) 1.88 – 1.79 (m, 1H)	37.4	16	1.85 – 1.84 (m, 3H)	21.4
8	1.88 – 1.79 (m, 1H) 1.49 – 1.39 (m, 1H)	40.2	17	4.89 (brs, 1H) 4.80 (brs, 1H)	111.9
9	1.33 (s, 3H)	32.6	18	0.07 (s, 9H)	2.2

Tabelle 5 Korrelationen aus NMR-spektroskopischen HMBC- und NOESY-Experimenten von Struktur 4-**101**.

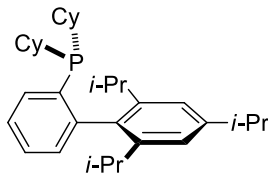
Nr.	^1H [ppm]	HMBC H \rightarrow C [ppm] (Nr.)	NOESY H \rightarrow H [ppm] (Nr.)
2	1.49 – 1.39 (m, 1H)	34.3 (12)	0.89 (10)
3	1.73 (d, 1H)	37.4 (7), 91.3 (6)	1.33 (9), 0.79 (11)
5	1.71 (d, 1H)	40.2 (8), 42.9 (1), 70.4 (3)	0.79 (11), 1.29 – 1.24 (5)
	1.29 – 1.24 (m, 1H)	40.2 (8), 32.6 (9)	0.79 (11)
7	2.00 – 1.90 (m, 1H)	-	-
	1.88 – 1.79 (m, 1H)	-	-
8	1.88 – 1.79 (m, 1H)	32.6 (9), 37.4 (7), 47.5 (5)	-
	1.49 – 1.39 (m, 1H)	32.6 (9)	-
9	1.33 (s, 3H)	40.2 (8), 47.5 (5), 70.4 (3)	-
10	0.89 (s, 3H)	26.9 (11), 42.9 (1), 49.4 (2)	1.49 – 1.39 (2)
11	0.79 (s, 3H)	23.6 (10), 42.9 (1), 49.4 (2)	1.73 (3), 1.71 (12), 1.68 (5)
12	2.12 – 2.03 (m, 1H)	-	1.68 (12)
	1.68 (d, 1H)	42.9 (1), 70.4 (3)	0.79 (11), 2.12 – 2.03 (12)
13	5.83 – 5.70 (m, 1H)	34.3 (12)	4.94 – 4.90 (14)
14	5.01 – 4.94 (m, 1H)	34.3 (12)	-
	4.94 – 4.90 (m, 1H)	34.3 (12)	5.83 – 5.70 (13)
16	1.85 – 1.84 (m, 3H)	91.3 (6), 111.9 (17)	4.89 (16), 4.80 (16)
17	4.89 (brs, 1H)	21.4 (16), 91.3 (6)	1.85 – 1.84 (16)
	4.80 (brs, 1H)	21.4 (16), 91.3 (6)	1.85 – 1.84 (16)
18	0.07 (s, 9H)	-	-

III Verzeichnisse

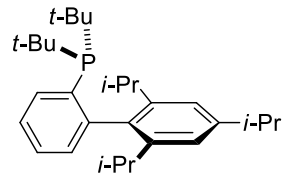
1. Ligandenverzeichnis



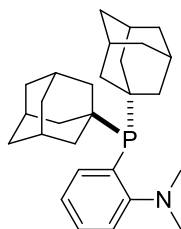
JohnPhos



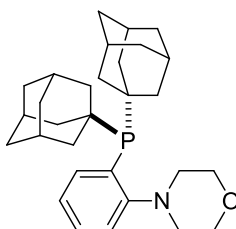
XPhos



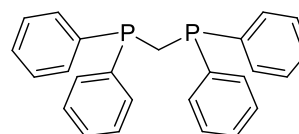
tBuXPhos



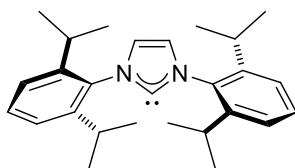
MeDalPhos



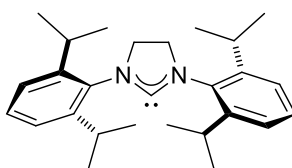
MorDalPhos



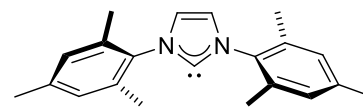
dppe



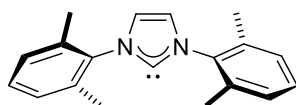
IPr



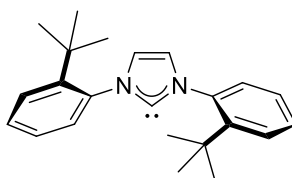
SIPr



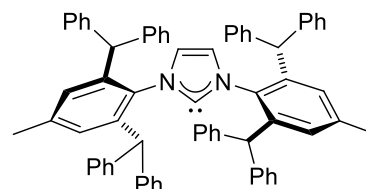
IMes



IXy



ITBp



IPr*

2. Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetylgruppe
acac	Acetylacetonat
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. <i>atmospheric pressure chemical ionization</i>)
aq.	wässrig (engl. <i>aqueous</i>)
Äq.	Äquivalente
Ar	Aromaten
atm	Physikalische Atmosphäre
$\text{BAr}_4^{\text{F}-}$	tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
brsm	basierend auf wiedergewonnenem Edukt (engl. <i>based on recovered starting material</i>)
Bu	Butyl
bzw.	beziehungsweise
CAAC	cyclische Alkylaminocarben-Komplexe
CAM	Cerammoniummolybdat-Lösung
CH	Cyclohexan
cod	1,5-Cyclooctadien
COSY	engl. <i>Correlated Spectroscopy</i>
Cp^*	Pentamethylcyclopentadienyl
d	Tage (engl. <i>days</i>)
d.r.	Diastereomerenverhältnis (engl. <i>diastereomeric ratio</i>)
Db	Dibenzylidenaceton
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DCE	1,2-Dichlorethan
DEPT	engl. <i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
DHP	Dihydropyran
DIBAL-H	Diisobutaluminiumhydrid
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin

DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMP	<i>Dess-Martin</i> -Periodinan
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
E	Elektrophil
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss (engl. <i>enantiomeric excess</i>)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
engl.	englisch
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere (lat. <i>et alia</i>)
h	Stunde (engl. <i>hour</i>)
HMBC	engl. <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMDS	Hexamethyldisilazan
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. <i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>High-Resolution Mass Spectrometry</i>)
HSQC	engl. <i>Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
Hz	Hertz
IBX	2-Iodoxybenzoesäure
Im	Imidazolyl
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-ylidene
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-ylidene
JohnPhos	(2-Biphenyl)di-tert-butylphosphan
K	Kelvin
kat.	katalytisch
L	Ligand
lat.	Latein
LDA	Lithiumdiisopropylamid
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
LRMS	Niedrigauflösende Massenspektrometrie (engl. <i>Low-Resolution Mass Spectrometry</i>)
LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital (engl. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
M	Metall

M	Molarität
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
MeDalPhos	Di(1-adamantyl)-2-dimethylaminophenylphosphan
Min	Minute
MorDalPhos	Di(1-adamantyl)-2-morpholinophenylphosphan
Ms	Mesyl, Methansulfonyl
MTO	Methyltrioxorhenium
n.b.	nicht bestimmt
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (engl. <i>Nuclear Overhauser Effect</i>)
NOESY	engl. <i>Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy</i>
Nu	Nucleophil
PE	Petrolether
PG	Schutzgruppe (engl. <i>Protecting Group</i>)
Ph	Phenyl
PHOX	Phosphinooxazolin
Pmdba	Bis(4-methoxybenzyliden)aceton
PP	Pyrophosphat, Diphosphat
Pr	Propyl
quant.	quantitativ
Red-Al	Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid
Rkt.	Reaktion
RT	Raumtemperatur
Sdp	Siedepunkt
T	Temperatur
t	Zeit (engl. <i>time</i>)
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
<i>t</i> -BuXPhos	2-Di- <i>tert</i> -butylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl
Tf	Triflat, Trifluormethansulfonat
THF	Tetrahydrofuran

THP	Tetrahydropyran
TON	katalytische Produktivität (engl. <i>Turnover Number</i>)
Ts	Tosylat, <i>p</i> -Toluolsulfonat
UHP	Wasserstoffperoxid-Harnstoff-Komplex (engl. <i>Urea Hydrogen Peroxid</i>)
ÜZ	Übergangszustand
vgl.	vergleiche
vs.	gegenüber (lat. <i>versus</i>)
XPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',4',6'-triisopropylbiphenyl

3. Literaturverzeichnis

- [1] Für Abdrucke der einzelnen Nobel-Vorträge, siehe: a) W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998. b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008. c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024. d) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740. e) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760. f) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748. g) A. Suzuki, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6854; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722. h) E.-i. Negishi, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6870; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738.
- [2] a) P. Pyykko, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276. b) D. J. Gorin, F. D. Toste, *Nature* **2007**, *446*, 395. c) A. Leyva-Pérez, A. Corma, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 614.
- [3] Für ausgewählte Übersichtsartikel zu π -Aktivierung durch Gold- und Platinkatalysatoren, siehe: a) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896. b) L. Zhang, J. Sun, S. A. Kozmin, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2271. c) A. Fürstner, P. W. Davies, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3410. d) E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 333. e) R. A. Widenhoefer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5382. f) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1766. g) S. F. Kirsch, *Synthesis* **2008**, 3183. h) D. J. Gorin, B. D. Sherry, F. D. Toste, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3351. i) P. Klahn, S. F. Kirsch, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 649. j) A. Corma, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1657. k) A. Gómez-Suárez, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8278; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8156. l) I. Braun, A. M. Asiri, A. S. K. Hashmi, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1902. m) C. Obradors, A. M. Echavarren, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 902. n) A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 925. o) L. Fensterbank, M. Malacria, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 953. p) A. S. K. Hashmi, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 864. q) Y.-M. Wang, A. D. Lackner, F. D. Toste, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 889.
- [4] M. Jia, M. Bandini, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1638.
- [5] Für einen umfassenden Übersichtsartikel über die Generierung von aktiven Gold(I)-Katalysatoren, siehe: H. Schmidbaur, A. Schier, *Z. Naturforsch.* **2011**, *66b*, 329.
- [6] D. Wang, R. Cai, S. Sharma, J. Jirak, S. K. Thummanapelli, N. G. Akhmedov, H. Zhang, X. Liu, J. L. Petersen, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9012.

- [7] A. Homs, I. Escofet, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5782.
- [8] a) J. H. Teles, Stefan Brode, Mathieu Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415. Für weitere Beispiele, siehe: b) E. Mizushima, K. Sato, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4563. c) E. Mizushima, T. Hayashi, M. Tanaka, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3349. d) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cárdenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402. e) C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, S. López, E. Jiménez-Núñez, C. Nevado, E. Herrero-Gómez, M. Raducan, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1677. f) Z.-Y. Han, H. Xiao, X.-H. Chen, L.-Z. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9182. g) D. Hueber, M. Hoffmann, B. Louis, P. Pale, A. Blanc, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3903.
- [9] Beispiele für Additionsreaktionen an Alkenen katalysiert durch Brønsted-Säuren: a) Z. Li, J. Zhang, C. Brouwer, C.-G. Yang, N. W. Reich, C. He, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4175. b) T. T. Dang, F. Boeck, L. Hintermann, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9353.
- [10] a) S. Gaillard, J. Bosson, R. S. Ramón, P. Nun, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13729. b) P. Nun, S. Dupuy, S. Gaillard, A. Poater, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 58. c) P. Nun, R. S. Ramón, S. Gaillard, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 7. d) Y. Oonishi, A. Gómez-Suárez, A. R. Martin, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 9949; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9767. e) A. Gómez-Suárez, Y. Oonishi, S. Meiries, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 1106.
- [11] Für ausgewählte Beispiele, siehe: a) N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133. b) A. Buzas, F. Gagosz, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12614. c) A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 515. d) F. M. Istrate, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3181. e) L. Ricard, F. Gagosz, *Organometallics* **2007**, *26*, 4704. f) D. Weber, M. A. Tarselli, M. R. Gagné, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5843; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5733. g) A. M. Jadhav, S. Bhunia, H.-Y. Liao, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1769. h) P. García-García, A. Martínez, A. M. Sanjuán, M. A. Fernández-Rodríguez, R. Sanz, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4970. i) G. Henrion, T. E. J. Chavas, X. Le Goff, F. Gagosz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6397; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6277. j) A. Prechter, G. Henrion, P. Faudot dit Bel, F. Gagosz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4959.
- [12] Für ausgewählte Beispiele, siehe: a) C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1105. b) P. de Frémont, E. D. Stevens, M. R. Fructos, M. Mar Díaz-Requejo, P. J. Pérez, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2006**, 2045. c) C. H. M.

- Amijs, C. Ferrer, A. M. Echavarren, *Chem. Commun.* **2007**, 698. d) V. López-Carrillo, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9292. e) C. R. Solorio-Alvarado, Y. Wang, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11952. f) C. Gronnier, Y. Odabachian, F. Gagosz, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 218. g) P. R. McGonigal, C. de León, Y. Wang, A. Homs, C. R. Solorio-Alvarado, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 13270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 13093. h) C. Obradors, D. Leboeuf, J. Aydin, A. M. Echavarren, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1576. i) N. Huguet, D. Lebœuf, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6581. j) Y. Wang, M. E. Muratore, Z. Rong, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 14246; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 14022.
- [13] a) M. T. Reetz, K. Sommer, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3485. b) P. Roembkea, H. Schmidbaur, S. Cronje, H. Raubenheimer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 35. c) S. K. Schneider, W. A. Herrmann, E. Herdtweck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2363.
- [14] a) A. Guérinot, W. Fang, M. Sircoglou, C. Bour, S. Bezzenine-Lafollée, V. Gandon, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5848. b) W. Fang, M. Pisset, A. Guérinot, C. Bour, S. Bezzenine-Lafollée, V. Gandon, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5439.
- [15] Für einen Übersichtsartikel über schwachkoordinierende Anionen, siehe: I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [16] a) V. Lavallo, G. D. Frey, S. Kousar, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2007**, *104*, 13569. b) V. Lavallo, G. D. Frey, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5224. c) X. Zeng, G. D. Frey, S. Kousar, G. Bertrand, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3056. d) X. Zeng, G. D. Frey, R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8690. e) X. Zeng, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3166. f) R. Kinjo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5560. Für Anwendung von $K[B(C_6F_5)_4]$ mit anderen NHC-Gold-Komplexen, siehe: g) X. Hu, D. Martin, M. Melaimi, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13594. h) D. R. Tolentino, L. Jin, M. Melaimi, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2015**, doi: 10.1002/asia.201403408.
- [17] a) Y. Luo, K. Ji, Y. Li, L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17412. b) K. Ji, Y. Zhao, L. Zhang, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6636; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6508. c) M. J. López-Gómez, D. Martin, G. Bertrand, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 4483. d) R. Manzano, T. Wurm, F. Rominger, A. S. K Hashmi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6844. e) D. Lebœuf, M. Gaydou, Y. Wang, A. M. Echavarren, *Org. Chem. Front.* **2014**, *1*, 759.

- [18] Für eine Übersicht zu halogenierten Boraten und Dodecaboraten als schwachko-ordinierende Anionen, siehe: C. Knapp, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* **2013**, *1*, 651.
- [19] a) S. F. Kirsch, J. T. Binder, B. Crone, A. Duschek, T. T. Haug, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2360; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 2310. b) H. Menz, J. T. Binder, B. Crone, A. Duschek, T. T. Haug, S. F. Kirsch, P. Klahn, C. Liébert, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 1880.
- [20] a) C. Bolli, J. Derendorf, C. Jenne, H. Scherer, C. P. Sindlinger, B. Wegener, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13783. Für die Synthese der Vorstufe K[B12H12], siehe: b) V. Geis, K. Guttsche, C. Knapp, H. Scherer, R. Uzun, *Dalton Trans.* **2009**, 2687.
- [21] E. Jiménez-Núñez, A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326.
- [22] a) D. Llerena, O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9373. b) T. Kobayashi, Y. Koga, K. Narasaka, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 73.
- [23] V. Mamane, T. Gress, H. Krause, A. Fürstner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8654.
- [24] a) J. Tummatorn, G. B. Dudley, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1572. b) T. Harschneck, S. F. Kirsch, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2145.
- [25] a) S. F. Kirsch, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10210. b) H. Menz, *Entwicklung katalytischer Synthesemethoden zum Aufbau komplexer Strukturelemente*, Dissertation, Technische Universität München, **2010**.
- [26] B. Baskar, H. J. Bae, S. E. An, J. Y. Cheong, Y. H. Rhee, A. Duschek, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2605.
- [27] M. H. Suhre, M. Reif, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3925.
- [28] a) S. F. Kirsch, J. T. Binder, C. Liébert, H. Menz, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6010; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5878. b) J. T. Binder, B. Crone, S. F. Kirsch, C. Liébert, H. Menz, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 1636.
- [29] A. Buzas, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 515.
- [30] N. W. Reich, C.-G. Yang, Z. Shi, C. He, *Synlett* **2006**, 1278.
- [31] H.-S. Yeom, E. So, S. Shin, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 1764.
- [32] A. S. K. Hashmi, M. C. B. Jaimes, A. M. Schuster, F. Rominger, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 6394.
- [33] D. J. Gorin, N. R. Davis, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11260.
- [34] X.-Y. Liu, Z. Guo, S. S. Dong, X.-H. Li, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12932.
- [35] N. Marion, R. S. Ramón, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 448.
- [36] Für aktuelle Studien zu entsprechenden Zersetzungen von kationischen Gold(I)-Katalysatoren, siehe: a) J. Oliver-Meseguer, J. R. Cabrero-Antonino, I. Domínguez, A. Leyva-Pérez, A. Cor-

- ma, *Science* **2012**, *338*, 1452. b) M. Kumar, J. Jasinski, G. B. Hammond, B. Xu, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3113.
- [37] a) R. Uson, A. Laguna, M. V. Castrillo, *Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem.* **1979**, *9*, 317. b) P. G. Jones, G. M. Sheldrick, R. Uson, A. Laguna, *Acta Crystallogr. B* **1980**, *36*, 1486. c) A. Bayler, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 115. d) H. Schmidbaur, A. Hamel, N. W. Mitzel, A. Schier, S. Nogai, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 4916.
- [38] Für den Einsatz von Halogenid-verbrückten, zweikernigen Goldkomplexen als Katalysatoren, siehe: a) A. S. K. Hashmi, M. Carmen Blanco, E. Kurpejović, W. Frey, J. W. Bats, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 709. b) A. S. K. Hashmi, M. Carmen Blanco, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4340; c) A. S. K. Hashmi, S. Schäfer, M. Wölflé, C. Diez Gil, P. Fischer, A. Laguna, M. Carmen Blanco, M. Concepción Gimeno, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 6297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6184; d) A. S. K. Hashmi, E. Kurpejović, W. Frey, J. W. Bats, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 5879.
- [39] Für eine Untersuchung von Anioneffekten in Gold(I)-katalysierten intermolekularen Cycloadditionsreaktionen, siehe: A. Homs, C. Obradors, D. Leboeuf, A. M. Echavarren, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 221.
- [40] Für einen Übersichtsartikel zu biomimetischer organischer Synthese, siehe: M. C. de la Torre, M. A. Sierra, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 162; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 160.
- [41] a) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 131. b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115. c) L. F. Tietze, G. Brasche, K. M. Gericke, *Domino Reactions in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [42] a) R. B. Ruggeri, K. F. McClure, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1530. b) C. H. Heathcock, R. B. Ruggeri, K. F. McClure, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2585. c) C. H. Heathcock, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 665.
- [43] Für einen Übersichtsartikel zu enantioselektiven, metallkatalysierten Kaskadenreaktionen, siehe: a) H. Clavier, H. Pellissier, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3347. Für einen aktuellen Übersichtsartikel zu goldkatalysierten Kaskadenreaktionen, siehe: b) V. Michelet, *Top. Curr. Chem.* **2015**, *357*, 95.
- [44] a) G. Zhou, J. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6593. b) G. Zhou, F. Liu, J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3101.
- [45] Für Übersichtsartikel zu Cycloadditionsreaktionen von Allenen mit Mehrfachbindungen, siehe: a) B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 783. b) F. Inagaki, S. Kitagaki, C. Mukai, *Synlett* **2011**, 594.

- [46] Ausgewählte Beispiele für [2+2]-Cycloadditionsreaktionen von Alleninen: a) B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, C. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3795. b) C. Mukai, Y. Hara, Y. Miyashita, F. Inagaki, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4454. c) N. Saito, Y. Tanaka, Y. Sato, *Organometallics* **2009**, *28*, 669. d) N. Saito, Y. Tanaka, Y. Sato, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4124. e) K. M. Brummond, J. M. Osbourn, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 601. Für eine [2+2+2]-Cycloaddition, siehe: f) Y. Oonishi, Y. Kitano, Y. Sato, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 7713.
- [47] Ausgewählte Beispiele für Pauson-Khand-artige Reaktionen von Alleninen: a) M. Ahmar, C. Locatelli, D. Colombier, B. Cazes, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5281. b) C. Mukai, I. Nomura, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1376. c) C. Mukai, F. Inagaki, T. Yoshida, K. Yoshitani, Y. Hara, S. Kitagaki, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7159. d) H. Cao, S. G. Van Ornum, J. Deschamps, J. Flippen-Anderson, F. Laib, J. M. Cook, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 933. e) Á. González-Gómez, L. Añorbe, A. Poblador, G. Domínguez, J. Pérez-Castells, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1370.
- [48] Für Übersichtsartikel zu Cyclisierungsreaktionen von Alleninen und Allenenen, siehe: a) C. Aubert, L. Fensterbank, P. Garcia, M. Malacria, A. Simonneau, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1954. b) T. Cañeque, F. M. Truscott, R. Rodriguez, G. Maestri, M. Malacria, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2916.
- [49] Beispiele für Cyclisierungsreaktionen von Alleninen, die nicht über π -Aktivierung ablaufen: a) D. Llerena, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7027. b) B. Alcaide, P. Almendros, C. Aragoncillo, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1719. c) N. Cadran, K. Cariou, G. Hervé, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, J. Marco-Contelles, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3408. d) T. Miura, K. Ueda, Y. Takahashi, M. Murakami, *Chem. Commun.* **2008**, 5366. e) V. Pardo-Rodríguez, J. Marco-Martínez, E. Buñuel, D. J. Cárdenas, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4548. f) Y. Oonishi, Y. Kitano, Y. Sato, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7417; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7305. g) Y. Amako, H. Hori, S. Arai, A. Nishida, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10763. h) T. Bartholomeyzik, J. Mazuela, R. Pendrill, Y. Deng, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8840; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8696. Für Ringschlussmetathese von Alleninen, siehe: i) M. Murakami, S. Kadowaki, T. Matsuda, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3953.
- [50] Beispiele für durch π -Säuren katalysierte Cyclisierungsreaktionen von Alleninen: a) G. Lemière, V. Gandon, N. Agenet, J.-P. Goddard, A. de Kozak, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7758; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7596. b) T. Matsuda, S. Kadowaki, T. Goya, M. Murakami, *Synlett* **2006**, 575. c) G.-Y. Lin, C.-Y. Yang, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6753. d) P. H.-Y. Cheong, P. Morganelli, M. R. Luzung, K. N.

- Houk, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4517. e) C.-Y. Yang, G.-Y. Lin, H.-Y. Liao, S. Datta, R.-S. Liu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 4907. f) R. Zriba, V. Gandon, C. Aubert, L. Fensterbank, M. Malacria, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1482. g) H. Wei, H. Zhai, P.-F. Xu, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2224. h) J. O'Donnell, H.-T. Kim, H.-S. Yoon, W.-Y. Jang, Y.-K. Kang, H.-Y. Jang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3748. i) W. Yuan, X. Tang, Y. Wei, M. Shi, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3198.
- [51] Für einen Übersichtsartikel zur Entwicklung von Pinakol-terminierten, durch π -Aktivierung initiierte Kaskadenreaktionen, siehe: K.-D. Umland, S. F. Kirsch, *Synlett* **2013**, *24*, 1471.
- [52] Für den Einsatz von 4-Hydroxy-1,5-alleninen, siehe: a) J. Ma, L. Peng, X. Zhang, Z. Zhang, M. Campbell, J. Wang, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2214. b) Y. He, X.-Y. Zhang, L.-Y. Cui, X.-S. Fan, *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 717.
- [53] A. Duschek, *Dissertation*, Technische Universität München, **2011**.
- [54] a) P. G. Baraldi, A. Barco S. Benetti, V. Ferretti, G. P. Pollini, E. Polo, V. Zanirato, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1517. b) P. A. Allegretti, E. M. Ferreira, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5924.
- [55] G.-C. Ge, D.-L. Mo, C.-H. Ding, L.-X. Dai, X.-L. Hou, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 5756.
- [56] P. Cordier, C. Aubert, M. Malacria, E. Lacôte, V. Gandon, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8757.
- [57] J. S. Cowie, P. D. Landor, S. R. Landor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 720.
- [58] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6190.
- [59] F. Fringuelli, R. Germani, F. Pizzo, G. Savelli, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1427.
- [60] a) V. Grignard, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1900**, 1322. b) V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, *7*, 433.
- [61] Beispiele für den Einsatz von Propargyl-Grignard-Reagenzien in Gegenwart von HgCl_2 : a) F. Sondheimer, R. Wolovsky, D. A. Ben-Efraim, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1686. b) J. A. Marshall, X.-j. Wang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 960. Für eine analoge Epoxidöffnung, siehe: c) J. Ramharter, J. Mulzer, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1151.
- [62] a) A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480. b) K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651.
- [63] G. R. Newkome, D. L. Fishel, *Org. Synth.* **1970**, *50*, 102.
- [64] S. Zaman, M. Kitamura, A. D. Abell, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 624.
- [65] B. Sow, G. Bellavance, F. Barabé, L. Barriault, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 1007.

- [66] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467. b) L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 253. c) H. A. Dieck, F. R. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *93*, 259.
- [67] L. Zhao, X. Lu, W. Xu, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4059.
- [68] P. Barbier, *C.R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1899**, 101.
- [69] D. Lebœuf, A. Simonneau, C. Aubert, M. Malacria, V. Gandon, L. Fensterbank, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7000; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6868.
- [70] A. Mukherjee, R.-S. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 660.
- [71] a) T. Mino, S. Masuda, M. Nishio, M. Yamashita, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2633. b) A. Klein, M. Miesch, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4483.
- [72] M. Journet, D. Cai, L. M. DiMichele, R. D. Larsen, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6427.
- [73] B. J. Albert, A. Sivaramakrishnan, T. Naka, N. L. Czaicki, K. Koide, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2648.
- [74] a) G. Giacomelli, C. Rosini, A. Maria Caporusso, F. Palla, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4887. b) D. B. Grotjahn, S. Van, D. Combs, D. A. Lev, C. Schneider, M. Rideout, C. Meyer, G. Hernandez, L. Mejorado, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9200.
- [75] J. S. Yadav, A. Raju, K. Ravindar, B. V. Subba Reddy, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3227.
- [76] H. Tsukamoto, T. Matsumoto, Y. Kondo, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 1047.
- [77] E. J. Corey, H. Cho, C. Rücker, D. H. Hua, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3455.
- [78] D. Sud, T. J. Wigglesworth, N. R. Branda, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8163; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8017.
- [79] P. K. Jadhav, A. Saeed, J. E. Green, V. Krishnan, D. P. Matthews, G. A. Stephenson, Patent WO 2013/055577 A1, **2013**.
- [80] H. Zhao, B. L. Pagenkopf, *Chem. Commun.* **2003**, 2592.
- [81] P. A. Allegretti, E. M. Ferreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17266.
- [82] J. Moran, A. Preetz, R. A. Mesch, M. J. Krische, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 287.
- [83] a) E. N. Marvell, D. Titterington, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2123. b) T. V. Ovaska, J. L. Roarka, C. M. Shoemakera, J. Bordner, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5705. c) T. V. Ovaska, J. B. Roses, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2361. d) C. E. McIntosh, I. Martínez, T. V. Ovaska, *Synlett* **2004**, 2579. e) X. Li, R. E. Kyne, T. V. Ovaska, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5153. f) T. V. Ovaska, J. A. Sullivan, S. I. Ovaska, J. B. Winegrad, J. D. Fair, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2715. g) H. J. Bae, B. Baskar, S. E. An, J. Y. Cheong, D. T. Thangadurai, I.-C. Hwang, Y. H. Rhee, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2295; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2263.

- [84] T. Matsuda, S. Kadowaki, M. Murakami, *Helv. Chim. Acta.* **2006**, *89*, 1672.
- [85] Für eine umfassende Gegenüberstellung von Übergangsmetallkatalysierten Transformationen und analogen Iod-vermittelten Reaktionen, siehe: a) S. Hummel, S. F. Kirsch, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 847. Für Iod-vermittelte Prozesse entwickelt von Kirsch *et al.*, siehe: b) B. Crone, S. F. Kirsch, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 5435. c) B. Crone, S. F. Kirsch, K.-D. Umland, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 4765; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4661. d) T. Harschneck, S. F. Kirsch, M. Wegener, *Synlett* **2011**, 1151. e) F. Huber, S. F. Kirsch, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2780.
- [86] M. I. Choudhary, I. Batool, M. Atif, S. Hussain, Atta-Ur-Rahman, *J. Nat. Prod.* **2007**, *70*, 849.
- [87] E. Hejchman, R. D. Haugwitz, M. Cushman, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3407.
- [88] K.-i. Nakashima, M. Oyama, T. Ito, J. R. Witono, D. Darnaedi, T. Tanaka, J. Murata, M. Iinuma, *Chemistry & Biodiversity* **2012**, *9*, 2195.
- [89] M. Stavri, K. T. Mathew, A. Gordon, S. D. Shnyder, R. A. Falconer, S. Gibbons, *Phytochemistry* **2008**, *69*, 1915.
- [90] Für einen Übersichtsartikel zu Presilphiperfolanol-Naturstoffen, siehe: A. Y. Hong, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5350; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5248.
- [91] F. Bohlmann, C. Zdero, J. Jakupovic, H. Robinson, R. M. King, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2239.
- [92] a) P. Weyerstahl in *Newer Trends in Essential Oils and Flavours* (Eds: K. L. Dhar, R. K. Thappa, S. G. Agarwal), Tata McGraw-Hill, New Delhi, **1993**, 24. b) J. A. Marco, J. F. Sanz-Cervera, M. D. Morante, V. García-Lliso, J. Vallès-Xirau, J. Jakupovic, *Phytochemistry* **1996**, *41*, 837.
- [93] S. Melching, W. A. König, *Phytochemistry* **1999**, *51*, 517.
- [94] a) S. C. Pinto, G. G. Leitão, H. R. Bizzo, N. Martinez, E. Dellacassa, F. M. dos Santos, F. L. P. Costa, M. B. de Amorim, S. G. Leitão, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4785. b) P. Joseph-Nathan, S. G. Leitão, S. C. Pinto, G. G. Leitão, H. R. Bizzo, F. L. P. Costa, M. B. de Amorim, N. Martinez, E. Dellacassa, A. Hernández-Barragán, N. Pérez-Hernández, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 1963.
- [95] a) P. Weyerstahl, H. Marschall, M. Schröder, H.-C. Wahlburg, V. K. Kaul, *Flavour Fragr. J.* **1997**, *12*, 315. b) C. Menut, G. Lamaty, P. Weyerstahl, H. Marschall, I. Seelmann, P. H. Amvam Zollo, *Flavour Fragr. J.* **1997**, *12*, 415.
- [96] A. González-Coloma, F. Valencia, N. Martín, J. J. Hoffmann, L. Hutter, J. A. Marco, M. Reina, *J. Chem. Ecol.* **2002**, *28*, 117.
- [97] S. C. Pinto, G. G. Leitão, D. R. de Oliveira, H. R. Bizzo, D. F. Ramos, T. S. Coelho, P. E. A. Silva, M. C. S. Lourenço, S. G. Leitão, *Nat. Prod. Commun.* **2009**, *4*, 1675.

- [98] a) F. Bohlmann, J. Jakupovic, *Phytochemistry* **1980**, *19*, 259. b) J. R. Hanson, *Pure Appl. Chem.* **1981**, *53*, 1155. c) A. P. W. Bradshaw, J. R. Hanson, R. Nyfeler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 1469. d) A. P. W. Bradshaw, J. R. Hanson, R. Nyfeler, I. H. Sadler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 649. e) A. P. W. Bradshaw, J. R. Hanson, R. Nyfeler, I. H. Sadler, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2187.
- [99] E. Osawa, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, Z. Majerski, P. von R. Schleyer, E. M. Engler, M. Farcasiu, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5361.
- [100] P. Weyerstahl, H. Marschall, I. Seelmann, J. Jakupovic, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1205.
- [101] a) T. M. Khomenko, I. Y. Bagryanskaya, Y. V. Gatilov, D. V. Korchagina, V. P. Gatilova, Z. V. Dubovenko, V. A. Barkhash, *Zh. Org. Khim.* **1985**, *21*, 677. b) T. M. Khomenko, D. V. Korchagina, Y. V. Gatilov, Y. I. Bagryanskaya, A. V. Tkachev, A. I. Vyalkov, O. B. Kun, V. L. Salenko, Z. V. Dubovenko, V. A. Barkash, *Zh. Org. Khim.* **1990**, *26*, 2129.
- [102] T. Kobayashi, H. Shiroi, H. Abe, H. Ito, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 975.
- [103] P. Weyerstahl, H. Marschall, M. Schulze, I. Schwope, *Liebigs Ann.* **1996**, 799.
- [104] A. Y. Hong, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9812; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9674. Berichtigung: A. Y. Hong, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2201; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2147.
- [105] a) A. Y. Hong, M. R. Krout, T. Jensen, N. B. Bennett, A. M. Harned, B. M. Stoltz, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2756. b) D. C. Behenna, B. M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15044.
- [106] R. J. Ely, J. P. Morken, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2534.
- [107] G. M. Rubottom, M. A. Vazquez, D. R. Pelegrina, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 4319.
- [108] a) S. M. Canham, D. J. France, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7876. b) S. M. Canham, D. J. France, L. E. Overman, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 9.
- [109] P. Klahn, A. Duschek, C. Liébert, S. F. Kirsch, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1250.
- [110] a) S. G. Sethofer, S. T. Staben, O. Y. Hung, F. Dean Toste, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4315. b) R. Lu, C. Paul, S. Basar, W. A. König, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 883.
- [111] K.-D. Umland, *Entwicklung edelmetallkatalysierter Reaktionskaskaden, ihr Nutzen in der Totalsynthese von Naturstoffen und potentielle Anwendungen in den Materialwissenschaften*, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, **2013**.
- [112] a) R. G. Salomon, S. Ghosh, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 125. b) R. G. Salomon, D. J. Coughlin, E. M. Easler, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3961.

- [113] a) P. D. Magnus, M. S. Nobbs, *Synth. Commun.* **2006**, *10*, 273. b) D. Pauley, F. Anderson, T. Hudlicky, *Org. Synth.* **1989**, *67*, 121.
- [114] S. H. K. Reddy, K. Chiba, Y. Sun, K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5183.
- [115] K. Lee, D. F. Wiemer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2433.
- [116] Für einen Übersichtartikel zu Formylierungsreaktionen an sp^2 -Zentren, siehe: A. Brennfürer, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4176; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114.
- [117] a) N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327. b) P. J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161. c) R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875. d) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858. Für ausgewählte Übersichtsartikel zu Olefinmetathese, siehe: e) S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 371. f) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18. g) A. H. Hoveyda, A. R. Zhugralin, *Nature* **2007**, *450*, 243. h) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
- [118] F. Huang, Z.-K. Yao, Y. Wang, Y. Wang, J. Zhang, Z.-X. Yu, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 1555.
- [119] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2075.
- [120] K. Hirano, S. Urban, C. Wang, F. Glorius, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1019.
- [121] L. Jafarpour, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 49.
- [122] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.* **2007**, *3*, 22.
- [123] E. A. B. Kantchev, J. Y. Ying, *Organometallics* **2009**, *28*, 289.
- [124] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Markó, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444.
- [125] A. Collado, A. Gómez-Suárez, A. R. Martin, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 5541.
- [126] S. Fantasia, J. L. Petersen, H. Jacobsen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2007**, *26*, 5880.
- [127] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523.
- [128] J. H. Price, A. N. Williamson, R. F. Schramm, B. B. Wayland, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1280.
- [129] Y. Tang, B. Yu, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 12686.
- [130] Für einen Übersichtsartikel zu übergangsmetallkatalysierten Oxidationen von Bishomoallylalkoholen, siehe: J. Hartung, M. Greb, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *661*, 67.
- [131] Für mechanistische Studien zur vanadiumkatalysierten Epoxidierung von Olefinen, siehe: a) A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1587. b) K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven,

- Aldrichim. Acta* **1979**, *12*, 63. c) T. Itoh, K. Jitsukawa, K. Kaneda, S. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 159.
- [132] K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6136.
- [133] K. Takai, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1657.
- [134] a) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möllner, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3699. b) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möllner, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 785.
- [135] a) D. H. R. Barton, S. W. McCombie, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1574. b) P. A. Zoretic, H. Fang, A. A. Ribeiro, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4779.
- [136] Für einen Übersichtsartikel zu Reaktionen von Raney-Nickel mit organischen Schwefelverbindungen, siehe: H. Hauptmann, W. F. Walter, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 347.
- [137] a) K. Ulbrich, P. Kreitmeier, T. Vilaivan, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4202. b) N. Arisetti, O. Reiser, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 94.
- [138] K. Michalak, J. Wicha, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 5073.
- [139] a) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 900. b) M. T. Reetz, J. Westermann, S.-H. Kyung, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1050.
- [140] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [141] a) S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165. b) M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, R. H. Shapiro, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 155.
- [142] a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512. b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176. c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.
- [143] M. Nishizawa, V. K. Yadav, M. Skwarczynski, H. Takao, H. Imagawa, T. Sugihara, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1609.
- [144] T. R. Hoye, J. A. Suriano, *Organometallics* **1992**, *11*, 2044.
- [145] M. Méndez, M. Paz Muñoz, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11549.
- [146] A. M. Johns, N. Sakai, A. Ridder, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9306.
- [147] a) S. Hünig, E. Benzing, E. Lücke, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2833. b) C. Roscini, K. L. Cabbage, M. Berry, A. J. Orr-Ewing, K. I. Booker-Milburn, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8716. c) G. Opitz, H. Mildenberger, H. Suhr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, *649*, 47.

- [148] a) G. Opitz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 650, 122. b) T. J. Harrison, J. A. Kozak, M. Corbella-Pané, G. R. Dake, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 4525.
- [149] T. E. Nielsen, S. Le Quement, D. Tanner, *Synthesis* **2004**, 2004, 1381.
- [150] C. Larock, C. L. Liu, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2151.
- [151] Z. Zhang, C. F. Bender, R. A. Widenhoefer, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2887.
- [152] A. Palisse, S. F. Kirsch, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 7095.
- [153] A. Murphy, A. Pace, T. D. P. Stack, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3119.
- [154] J. Haruta, K. Nishi, S. Matsuda, S. Akai, Y. Tamura, Y. Kita, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 4853.
- [155] K. Weitershaus, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2009**, 28, 3381.
- [156] B. Darses, I. N. Michaelides, F. Sladojevich, J. W. Ward, P. R. Rzepa, D. J. Dixon, *Org. Lett.* **2012**, 14, 1684.
- [157] R. R. Fraser, K. L. Dhawan, K. Taymaz, *Org. Magn. Reson.* **1978**, 11, 269.
- [158] H. Bosshardt, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **1980**, 63, 2393.
- [159] S. Bhor, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Döbler, W. Mägerlein, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 263.
- [160] V. P. Baillargeon, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 452.
- [161] T. Maji, A. Karmakar, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 736.
- [162] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 823.