

# **Synthese von polycyclischen, polyprenylierten Acylphloroglucinen mit unterschiedlich oxygenierten Seitenketten**

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

**Katharina Minke**  
(geb. Lindermayr)  
aus Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. Bernd Plietker

Mitberichter: Prof. Dr. Sabine Laschat

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 2014

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Bernd Plietker in der Zeit von Februar 2010 bis Oktober 2013 an der Universität Stuttgart.

Teile der vorliegenden Dissertation wurden in folgender Publikation vorab veröffentlicht:

- „Die bidirektionale Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I“  
Dipl.-Chem. Katharina Lindermayr, Prof. Dr. Bernd Plietker\*, *Angew. Chemie* **2013**, DOI: 10.1002/ange.201306256; „The Bidirectional Total Synthesis of Sampsonione P and Hyperibone I“, *Angew. Int. Ed.* **2013**, DOI: 10.1002/anie.201306256.

## **Danksagung**

Mein Dank gilt zu allererst meinem Professor und Betreuer dieser Arbeit, Prof. Dr. Bernd Plietker. Durch die interessante und herausfordernde Themenstellung konnte ich während dieser Zeit meine fachliche Kompetenz erweitern und vieles von ihm dazulernen. Außerdem danke ich ihm für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die tolle Arbeitsatmosphäre und eine immer offene Tür.

Ein Dank geht auch an Prof. Dr. Sabine Laschat für die Übernahme des Mitberichters und gleichzeitig die Unterstützung durch diverse Gutachten.

Ich möchte außerdem allen meinen Kollegen danken, die mir die Zeit unvergesslich gemacht haben, immer ein offenes Ohr für Sorgen und Frust hatten, sowie viele Stunden des fröhlichen Zusammenseins ermöglicht haben. Ich bin sehr dankbar, dass ich Teil eines so tollen Team sein durfte!

Meiner Laborpartnerin Susanne danke ich besonders, für die schöne Zeit im gemeinsamen Abzug und für ihre moralische Unterstützung in allen Lebenslagen. Meinem Laborpartner Johannes danke ich dafür, dass ich immer wieder aufgebaut wurde und er durch seine Ideen und seinen Überblick mich in meiner Arbeit wertvoll unterstützt hat.

Johannes, Fiene und Susanne auch noch ein großes Dankeschön für die Durchsicht meiner Dissertation.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Simon und Hatice für ihre engagierte Arbeit.

Außerdem danke ich allen Mitarbeitern der analytischen Abteilungen, den Werkstätten, sowie der Chemikalienausgabe für die Unterstützung und die Bereitschaft, wenn es mal schnell gehen musste.

Mein größter Dank gilt meiner Eltern und meiner Schwester, die mich mein Leben lang begleitet und mich immer unterstützt haben und mir auch in schweren Zeiten Mut und Kraft geben.

Ich danke Bernhard, für seine Liebe und Unterstützung, die mich durch diese Promotion geleitet haben und mir immer wieder neue Motivation gaben.

Ein letzter Dank gilt all meinen Freunden, die mein Leben so toll, aufregend und schön machen wie das Leben eben ist.

**Für meinen Vater**

Everything will be all right in the end. If it is not all right then it's not  
yet the end.

(indisches Sprichwort)



## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	16
1.1. Geschichte der Naturstoffsynthese <sup>[3]</sup> .....	16
1.2. PPAPs allgemein <sup>[17]</sup> .....	17
1.3. Strukturaufklärung .....	20
1.4. Biosynthese .....	20
1.5. Synthesen von PPAPs .....	22
1.6. Synthesestrategie und Vorarbeiten .....	23
2. Problemstellung .....	27
Teil I: Studien zur Darstellung von Typ A und Typ C PPAPs .....	28
Teil II: Studien zur Synthese von Garcinol.....	28
Teil III: Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I .....	29
3. Studien zur Darstellung von Typ A und Typ C PPAPs .....	32
3.1. <i>trans</i> -Typ A PPAP .....	32
3.1.1. Stand der Forschung .....	32
3.1.2. Ergebnisse Typ A.....	33
3.1.3. Direkte Acylierung von 45 und 67.....	34
3.1.4. Tandem-Reaktion aus Cuprat-Addition und Acylierung.....	37
3.1.5. Umlagerung der Benzoylgruppe .....	39
3.1.6. Einführung eines Platzhalters an C-2.....	40
3.1.7. Darstellung des Bicyclus ohne Substituenten an C-2 .....	42
3.1.8. Einführung der Acylfunktion via Aldoladdition.....	43
3.1.9. Zusammenfassung.....	44
3.2. Typ C PPAPs .....	46
3.2.1. Stand der Forschung .....	47
3.2.2. Ergebnisse Typ C PPAP .....	47

3.2.3. Dieckmann-Kondensation von 106 und 117 zum Bicyclus.....	51
3.2.4. Untersuchungen zur Darstellung von <i>cis</i> -Typ C PPAPs.....	52
3.2.5. Zusammenfassung.....	53
4. Studien zu Synthese von Garcinol .....	55
4.1. Garcinol.....	55
4.1.1. Stand der Forschung .....	57
4.1.2. Direkte Einführung der Lavandulyl-Seitenkette .....	58
4.1.3. Stufenweiser Aufbau der Lavandulyleinheit .....	59
4.1.4. Ergebnisse zum stufenweisen Aufbau des Lavandulylrests .....	60
4.1.5. Allylische Substitution mit Acetat als Abgangsgruppe .....	62
4.1.6. Allylische Substitution mit Chlorid als Abgangsgruppe .....	64
4.1.7. Weitere Abgangsgruppen in der allylischen Substitution.....	65
4.1.8. Zusammenfassung.....	67
5. Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I.....	69
5.1. Sampsonion P.....	70
5.1.1. Stand der Forschung .....	70
5.1.2. Darstellung des annelierten THF Rings .....	72
5.1.3. Totalsynthese von Sampsonion P .....	74
5.1.4. Alternative Ringschlussreaktion .....	77
5.2. Hyperibon I.....	81
5.2.1. Stand der Forschung .....	81
5.2.2. Totalsynthese von Hyperibon I.....	82
5.2.3. Strukturrevision für Hyperibon I .....	83
5.2.4. Zusammenfassung.....	86
6. Zusammenfassung.....	88
6.1. Teil I: Studien zu Typ A und Typ C PPAPs .....	88
6.2. Teil II: Studien zur Totalsynthese von Garcinol.....	91



6.3. Teil III: Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I .....	93
6.1. Summary .....	98
II. Experimenteller Teil.....	106
7. Allgemeine Angaben .....	107
7.1 Analytik.....	107
7.2 Chromatographie.....	107
7.3 Reagenzien und Lösungsmittel .....	108
8. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV-X) .....	109
8.1. Studien zu Typ A und Typ C PPAPs.....	111
8.1.1. Darstellung von 6-Methyl-3-methylen-hept-5-en-2-on <sup>[58,117]</sup> (33) .....	111
8.1.2. Darstellung von 4-Methyl-5-(3-methylbut-2-enyl)-2-oxocyclohex-3-en-1,3-dicarbonsäuredimethylester <sup>[58]</sup> (36) .....	112
8.1.3. Darstellung von Methyl-3-acetyl-4-methyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat <sup>[58]</sup> (42).....	113
8.1.4. Darstellung von Methyl-3-acetyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[58]</sup> (45) .....	114
8.1.5. Darstellung von 4-Methyl-1,5-bis(3-methylbut-2-enyl)-2-oxo-cyclohex-3-en-1,3-dicarbonsäure-dimethylester <sup>[29,57,58]</sup> (66) .....	115
8.1.6. Darstellung von Dimethyl 4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-enyl)-2-oxocyclohexan-1,3-dicarboxylat <sup>[57]</sup> (67).....	116
8.1.7. Darstellung von (4R*,6S*)-2-acetyl-6-(methoxycarbonyl)-3,3-dimethyl-4,6-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-1-en-1-ylbenzoat <sup>[60]</sup> (72).....	117
8.1.8. Darstellung von (Z)-1-((3R*,5S*)-5-(Methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-6-oxocyclohexylidene)ethylbenzoat <sup>[64]</sup> (70).....	118
8.1.9. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxo-3-(1-((trimethylsilyl)oxy)vinyl)cyclohexancarboxylat (84).....	119
8.1.10. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3-bromo-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (80) .....	120

8.1.11. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-2-methoxy-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat <sup>[58]</sup> (86).....	120
8.1.12. Darstellung von (1S*,5R*,Z)-Methyl-3-(1-((diethylboryl)oxy)ethyliden)-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[74]</sup> (87).....	121
8.1.13. Darstellung von rac-BINAP-dichloro-palladium(II) <sup>[77,78]</sup> (96).....	122
8.2. ROUTE Typ C .....	123
8.2.1. Darstellung von (1R*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (104) .....	123
8.2.2. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (105) .....	124
8.2.3. Darstellung von (1R*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (106) <sup>[82]</sup> .....	124
8.2.4. Darstellung von (1R*,3R*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (106a) .....	125
8.2.5. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-((3-methylbut-2-en-1-yl)oxy)cyclohex-2-encarboxylat (106b) .....	126
8.2.6. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-2-(allyloxy)-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (115) .....	127
8.2.7. Darstellung von (1R*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[20]</sup> (116 und 117).....	128
8.2.8. Darstellung von (R*)-6-Acetyl-2-benzoyl-5-methyl-4-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohexa-1,5-dien-1-yl-methyl-carbonat (124) .....	129
8.3. Studien zur Synthese von Garcinol.....	131
8.3.1. Darstellung von N,3-Dimethyl-N-phenylbut-2-enamid <sup>[95]</sup> (135).....	131
8.3.2. Darstellung von N,5-Dimethyl-N-phenyl-2-(prop-1-en-2-yl)hex-4-enamid <sup>[95]</sup> (136) .....	131
8.3.3. Darstellung von 5-Methyl-2-(prop-1-en-2-yl)hex-4-en-1-ol <sup>[95]</sup> (137).....	132
8.3.4. Darstellung von 3-(Iodmethyl)-2,6-dimethylhepta-1,5-dien <sup>[48,96]</sup> (138).....	133

8.3.5. Darstellung von 4-Chlor-3-methylbut-2-en-1-yl-acetat <sup>[101]</sup> (155) .....	133
8.3.6. Darstellung von 4-Chlor-3-methylbut-2-en-1-ylacetat <sup>[101]</sup> (156).....	134
8.3.7. Darstellung von 4-Brom-2-methylbut-2-en-1-ylacetat <sup>[101]</sup> (158).....	134
8.3.8. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (159).....	135
8.3.9. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (160) .....	136
8.3.10. Darstellung von (1S*,5R*,Z)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-(1-(((allyloxy)carbonyl)oxy)ethyliden)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (163) und (1S*,5R*)-Methyl 1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-2-(((allyloxy)carbonyl)oxy)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (162).....	137
8.3.11. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (164) .....	138
8.3.12. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-methyl-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-1-(3-methyl-5-phenylpent-2-en-1-yl)-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[100]</sup> (169).....	139
8.3.13. Darstellung von (3R*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-2-hydroxy-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-1-encarboxylat <sup>[100]</sup> (170).....	140
8.3.14. Darstellung von (1R*,5S*,7R*)-5-Allyl-1-(4-hydroxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-4-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (172) .....	141
8.3.15. Darstellung von ((1R*,5S*,7R*)-5-Allyl-2-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,9-dioxobicyclo[3.3.1]non-2-en-1-yl)-2-methylbut-2-en-1-ylacetat (171) .....	142
8.3.16. Darstellung von 4-Brom-1-chlor-2-methylbut-2-en (173).....	142
8.3.17. Darstellung von (1S*, 5R*)-Methyl 3-acetyl-1-(4-chlor-3-methylbut-2-en-1-yl)-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (174).....	143

8.3.18. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl 3-acetyl-1-((Z)-4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (175).....	144
8.3.19. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl 3-acetyl-2-(((allyloxy)carbonyl)oxy)-1-(4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (177) und (1S*,5R*,Z)-methyl 3-(1-(((allyloxy)carbonyl)oxy)ethyliden)-1-(4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (178).....	145
8.3.20. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-1-(4-hydroxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (182).....	146
8.3.21. Darstellung von 4-((1S*,3S*,5R*)-3-Acetyl-3-allyl-1-(methoxycarbonyl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexyl)-2-methylbut-2-en-1-yl-2-(diphenylphosphino)benzoat (183) .....	147
8.3.22. Darstellung von 4-((1S*,3S*,5R*)-3-Acetyl-3-allyl-1-(methoxycarbonyl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexyl)-2-methylbut-2-en-1-ylpicolinat (186).....	148
8.3.23. Darstellung von 4-((1R*,5S*,7R*)-5-Allyl-2-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,9-dioxobicyclo[3.3.1]non-2-en-1-yl)-2-methylbut-2-en-1-yl-2-(diphenylphosphino)benzoat (187) .....	149
8.4. Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I.....	150
8.4.1. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3,4,4-trimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[58]</sup> (49).....	150
8.4.2. Darstellung von Hyperibon L <sup>[58]</sup> (52) .....	151
8.4.3. Darstellung von (2S*,3aS*,5R*,7R*)-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6,7-trimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion <sup>[113]</sup> (210).....	152
8.4.4. Darstellung von (2S*,3aS*,5R*,7R*)-9-benzoyl-2-(2-hydroxypropan-2-yl)-6,6,7-trimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion <sup>[115]</sup> (214).....	153
8.4.5. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[102]</sup> (217).....	154

8.4.6. Darstellung von (1S,5S,7R)-5-Allyl-3-benzoyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-1,7-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (218) .....	155
8.4.7. Darstellung von (2S*,3aS*,5R*,7R*)-7-Allyl-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion <sup>[113]</sup> (219).....	156
8.4.8. Darstellung von (3aS*,5R*,7R*)-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6-dimethyl-5,7-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion <sup>[21]</sup> (221) .....	157
8.4.9. Darstellung von Sampsonion P <sup>[115]</sup> (60) .....	158
8.4.10. Darstellung von 3-Methylenhex-5-en-2-on <sup>[117,118]</sup> (228) .....	161
8.4.11. Darstellung von (1R*,5R*)-Dimethyl-5-allyl-4-methyl-2-oxocyclohex-3-en-1,3-dicarboxylat (229).....	161
8.4.12. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl 3-acetyl-5-allyl-4-methyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (231).....	162
8.4.13. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl 3-acetyl-5-allyl-4,4-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (232) .....	163
8.4.14. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-3,5-diallyl-4,4-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat <sup>[102]</sup> (235).....	164
8.4.15. Darstellung von (1R*,5R*,7R*)-1,7-Diallyl-3-benzoyl-4-hydroxy-8,8-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (236) .....	165
8.4.16. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl 3-acetyl-1,5-diallyl-4-methyl-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (240).....	166
8.4.17. Darstellung von (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-2-oxocyclohexancarboxylat (241).....	166
8.4.18. Darstellung von (1S*,3S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (242), (1S*,3R*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (243) und (1S*,5R*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-2-((3-methylbut-2-en-1-yl)oxy)cyclohex-2-encarboxylat (244) .....	168

8.4.19. Darstellung von (1R*,5R*,7R*)-5,7-Diallyl-3-benzoyl-4-hydroxy-8,8-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (245) .....	169
8.4.20. Darstellung von Hyperibon I <sup>[70]</sup> (61) .....	170
9. Abkürzungsverzeichnis.....	173
10. Röntgenstrukturanalysen.....	177
10.1. Röntgenstruktur von 45a.....	177
10.2. Röntgenstruktur von 70.....	183
10.3. Röntgenstruktur von 104.....	191
10.4. Röntgenstruktur von 116a.....	198
10.5. Röntgenstruktur von 210 .....	206
11. Literaturverzeichnis .....	220

## **I. Theoretischer Teil**

## 1. Einleitung

Naturstoffsynthese ist ein Teilgebiet der Organischen Chemie. Sie befasst sich mit der Darstellung von Verbindungen, die in der Natur vorkommen. Per Definition sind dabei alle Stoffe gemeint, die von Organismen dargestellt werden und zumeist biologische Funktionen erfüllen.<sup>[1]</sup> Dabei können die natürlichen Quellen sehr unterschiedlich sein: Pflanzen, marine Organismen sowie Mikroorganismen sind die Hauptquellen von Naturstoffen. Die Verbindungen werden durch Extraktion aus dem jeweiligen Material gewonnen und nach intensiver Analyse wird ihre Struktur entschlüsselt. Im „Dictionary of natural products“<sup>[2]</sup> sind alle bislang publizierten Naturstoffvertreter zusammengefasst. Die Idee, Naturstoffe im Labor dazustellen, entwickelte sich erst allmählich und fand ihren Ursprung in der Organischen Synthese.

### 1.1. Geschichte der Naturstoffsynthese<sup>[3]</sup>

Organische Synthese als chemische Disziplin fand ihre Anfänge in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts. Die erste Naturstoffsynthese gelang Friedrich Wöhler. Er synthetisierte 1828 Harnstoff<sup>[4]</sup>, ausgehend von Ammoniumisocyanat. Die Erkenntnis, dass Moleküle natürlichen Ursprungs im Labor herstellbar sind, brachte einen Wendepunkt für die Chemie weg von der ausschließlich analytischen Wissenschaft. Organische Synthese erlangte immer größere Bedeutung<sup>[5]</sup>.

Das Verständnis für strukturelle Charakteristika wurde immer präziser und in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts entstand ein neuer Wirtschaftszweig basierend auf der Errungenschaft der Organischen Synthese: die Farbstoffherstellung. Auch wenn viele dieser Produkte noch auf Zufallsentdeckungen beruhten, folgte bald darauf ein weiterer Industriezweig – die Pharmaindustrie. Im Jahre 1899 brachte Bayer Aspirin auf den Markt, ein Wirkstoff der seinen strukturellen Ursprung in der Natur fand.

Mit den Entdeckungen neuer Reagenzien und Reaktivitäten eröffneten sich immer weitere Möglichkeiten das Gebiet der Organischen Synthese zu erweitern.

1848 stellte Kolbe Essigsäure<sup>[6]</sup> her und lieferte damit das erste Beispiel für eine C-C Bindungsbildung. Anfang des 20. Jahrhunderts wuchs das Interesse an Strukturaufklärung bekannter Naturstoffe. Ein prominentes Beispiel hierfür ist Strychnin, welches durch seine strukturelle Komplexität viele Generationen von Chemikern faszinierte und herausforderte. Obwohl Strychnin bereits 1818<sup>[7]</sup> isoliert wurde, konnten erst Robinson 1946<sup>[8]</sup> und Woodward 1947<sup>[9]</sup> die endgültige Struktur ermitteln. Im Anschluss daran begann der



Wettlauf um die erste Totalsynthese, die Woodward schließlich 1954<sup>[10]</sup> veröffentlichte und damit den letzten Zweifel an der ermittelten Struktur auslöschte.

Zum Ende des 20. Jahrhunderts kamen mit der Entdeckung der asymmetrische Katalyse<sup>[11,12]</sup>, der Kreuzkupplungsreaktionen<sup>[13]</sup> sowie der Metathese<sup>[14]</sup> bahnbrechende Methoden hinzu. Gleichzeitig veränderte sich auch der Anspruch an die Synthese.<sup>[15]</sup> Die Motivation zum synthetischen Aufbau von Naturstoffen wurde durch das Interesse an Funktionalitäten dieser Stoffe ergänzt.

So spielen heute biologische Aktivitäten eine wichtige Rolle bei der Synthese von Naturstoffen. Auf synthetischen Routen können Modifikationen eingeführt werden, welche Erkenntnisse zu Struktur – Wirkungsbeziehungen liefern. Anhand dieser Ergebnisse entstehen neue Leitstrukturen, die für die Wirkstoffentwicklung von enormem Nutzen sind.

Zusätzlich stellt die Naturstoffsynthese bis heute eine wichtige Methode zur Strukturaufklärung<sup>[16]</sup> dar. Trotz immer exakter werdender analytischer Untersuchungen sind die Strukturen von Naturstoffen teilweise unvollständig oder fehlerhaft aufgeklärt und benötigen das Instrument der Totalsynthese zur eindeutigen Strukturaufklärung.

## **1.2. PPAPs allgemein<sup>[17]</sup>**

Naturstoffe werden in mehrere Unterklassen unterteilt. Beispiele hierfür sind: Terpenoide, Polyphenole, Kohlenhydrate, Alkaloide, Steroide etc.

Innerhalb dieser Unterklassen finden sich Naturstofffamilien, deren Mitglieder sich strukturell sehr ähnlich sind und häufig derselben Pflanzengattung entstammen. Die Naturstofffamilie der polycyclischen, polyprenylierten Acylphloroglucine (PPAPs) entstammt der Gattung der Johanniskrautgewächse / Hypericeae.

PPAPs besitzen ein charakteristisches [3.3.1] oder [3.2.1] bicyclisches Grundgerüst, das ein 1,3,5-Cyclohexatrien Motiv enthält. Bis zum heutigen Tage sind weit mehr als 120 Vertreter dieser Naturstoffklasse isoliert und charakterisiert. Um eine bessere Zuordnung zu ermöglichen, werden PPAPs in drei Typen (A, B und C) unterteilt. Die Typisierung erfolgt anhand der Position der Acyl-Funktion am bicyclischen Grundgerüst (Abb. 1). Typ A besitzt die Acylgruppe an C-1, bei Typ B befindet sie sich an C-3 und bei Typ C an C-5.

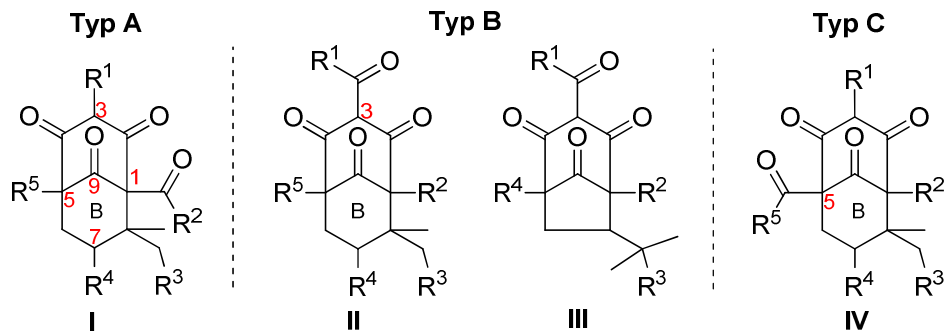


Abb. 1: Typ A, B und C der Naturstofffamilie der PPAPs<sup>[17]</sup>

Ein weiteres Strukturmerkmal stellt die Stereochemie an C-7 dar. Befindet sich der zweite Cyclohexanon-Ring (B, Abb. 1) in einer Sessel-Konformation und steht der Rest an C-7 äquatorial, so wird diese Konformation als *cis/exo*-PPAP bezeichnet. Liegt dagegen dieser 6-Ring in der Boot-Konformation vor und steht der Rest an C-7 äquatorial, so spricht man von *trans/endo*-PPAPs (Abb. 2). Von den Typen A und B existieren sowohl *cis*- als auch *trans*-PPAPs.

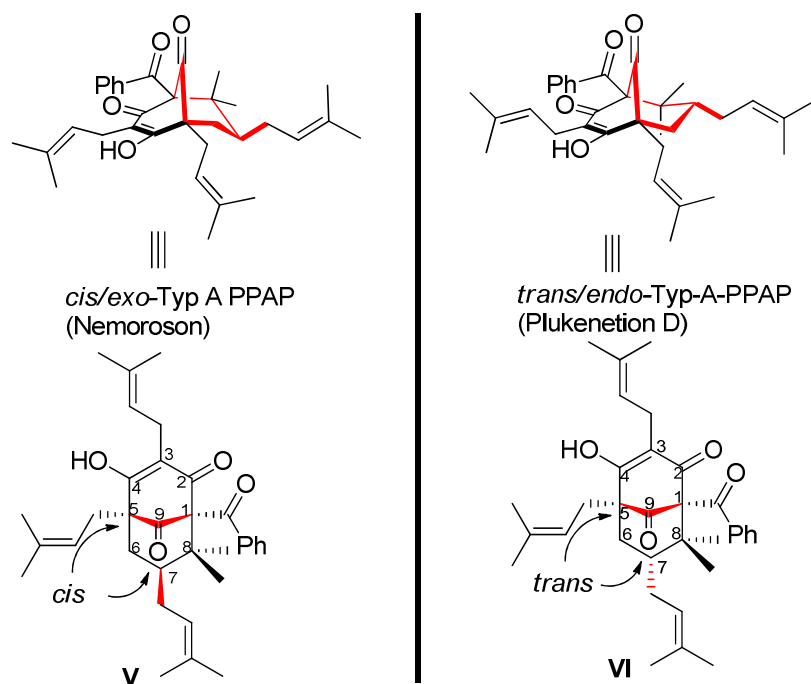
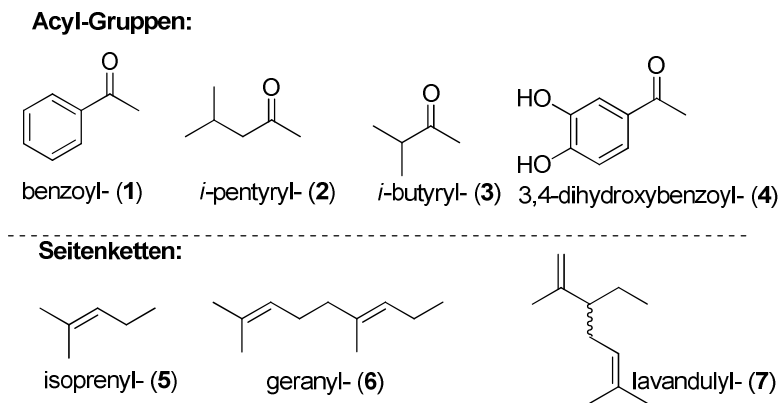


Abb. 2: *cis/exo*- und *trans/endo*-PPAPs<sup>[18,19]</sup>

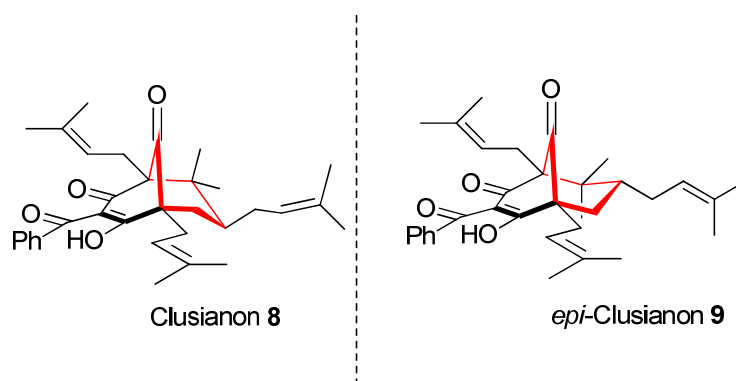
Auch die Dekoration des bicyclischen Grundgerüsts variiert unter den einzelnen PPAPs, jedoch tauchen bestimmte Seitenketten auffallend häufig auf: Isoprenyl-, Lavandulyl- und Geranyl-Ketten. Diese Substituenten, sowie unterschiedlich oxygenierte Isomere dieser Seitenketten bestimmen das Substitutionsmuster am Bicyclus (Abb. 3).

Auch die Acyl-Gruppen treten nur in begrenzter Anzahl auf: Benzoyl-, *iso*-Pentyryl, *iso*-Butyryl sowie 3,4-Dihydroxybenzoyl-Gruppen (Abb. 3).



**Abb. 3:** Typische Gerüstdekorationen des Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Grundgerüsts

Die ersten PPAPs wurden bereits in den 70er Jahren isoliert, jedoch rückten sie erst Anfang dieses Jahrhunderts in den synthetischen Fokus. 2005 und 2006 publizierten *Shibasaki*<sup>[20]</sup> und *Danishefsky*<sup>[21]</sup> die ersten beiden Totalsynthesen von Garsubellin A, einem *cis*-Typ A PPAP. Die hochsubstituierten Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Gerüste sind bis heute eine Herausforderung für Synthesechemiker. Neben ihrer hohen strukturellen Komplexität besitzen PPAPs eine Vielzahl von biologischen Aktivitäten, die sie für die Leitstrukturentwicklung interessant machen. Biologische Aktivitäten reichen von antibakterieller<sup>[22]</sup> und antioxidativer<sup>[23]</sup> hin zu anticancerogener<sup>[24,25]</sup>, antidepressiver<sup>[26,27]</sup> und anti-HIV<sup>[28]</sup> Wirkung. Wie wichtig bei der Bioaktivität die Konformation eines PPAPs ist, zeigt das Beispiel von Clusianon (**8**) und *epi*-Clusianon (**9**)<sup>[28]</sup> (Abb. 4). Während Clusianon, ein *cis*-Typ B PPAP, im Test gegen menschliche C8166 „lymphoblastoid“ Zellen eine sehr hohe Aktivität zeigt (EC<sub>50</sub> = 0.02 μM), zeigt es gleichzeitig eine hohe Cytotoxizität. Dagegen ist die Aktivität beim *epi*-Clusianon, ein *trans*-Typ B PPAP, gegenüber T-Zellen nicht ganz so hoch (EC<sub>50</sub> = 2.0 μM), aber es treten keine cytotoxischen Eigenschaften auf.



**Abb 4:** Strukturvergleich Clusioanon und *epi*-Clusianon<sup>[29]</sup>

### 1.3. Strukturaufklärung

Die Strukturaufklärung noch unbekannter PPAPs gestaltet sich weniger trivial als zunächst angenommen. Bei Betrachtung des Bicyclo[3.3.1.]nonatrien-Grundgerüsts fällt schnell auf, dass sehr viele quartäre Stereozentren vorhanden sind. Die Aufklärung der Position der einzelnen Seitenketten am Gerüst ist mittels Kernresonanzspektroskopie einfach zu ermitteln, jedoch ist die Bestimmung der Stereochemie der jeweiligen Seitenkette relativ zum Grundgerüst komplexer. Lediglich drei Protonen befinden sich am Bicyclus, was speziell die Ermittlung der genauen Konformation an C-7 kompliziert werden lässt. Mit Hilfe von 2D-NMR Spektroskopie lassen sich jedoch wichtige Aussagen treffen.

*Grossman* und *Ciochina* befassten sich in ihrem Review<sup>[17]</sup> ausführlich mit dem Thema *cis/exo-* oder *trans/endo-*Konformation. Bei der Betrachtung aller gesammelter NMR Daten fanden sie Trends in den Verschiebungen einzelner Protonen- bzw. Kohlenstoff-Signale (Abb. 2). Charakteristisch für ein *exo-*Konformer sind große Unterschiede in der chemischen Verschiebung der Protonen-Signale an C-6 (0.3 – 1.2 ppm), sowie eine chemische Verschiebung des Kohlenstoffs an C-7 zwischen 41 und 44 ppm. Für ein *endo-*Konformer liegen die Protonensignale H-6 sehr nah beieinander (0.0 – 0.2 ppm) und die Verschiebung an C-7 liegt bei 45 – 49 ppm. Orientiert man sich an diesen Tendenzen, so können anhand von 1D-NMR Daten bereits erste Hinweise zur Stereochemie an C-7 gefunden werden.

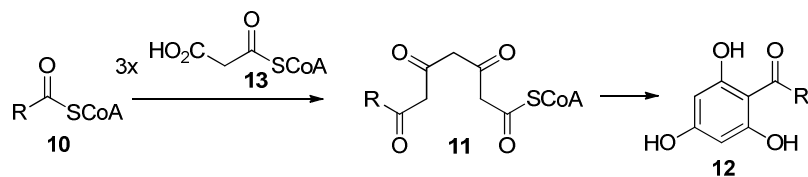
Eine Besonderheit bei *endo-*PPAPs ist die Ringkonformation des Cyclohexanons. *Cuesta-Rubio et. al.*<sup>[30]</sup> verglichen die Kopplungskonstanten von *exo-* und *endo-*PPAPs. Für *exo-*Konformere liegen die Kopplungskonstanten zwischen H-6<sub>ax</sub> und H-7 bei 10-12 Hz, was charakteristisch für eine Sesselkonformation des Cyclohexanon-Ringes ist und den Rest an C-7 äquatorial stehen lässt. Für *endo-*PPAPs hingegen liegen die Kopplungskonstanten von H-6<sub>ax</sub> und H-7 bei 7-7.5 Hz, was gegen eine Sessel- und für eine Twist/Boot Konformerenmischung spricht. Diese Theorie konnten sie durch semiempirische Konformationsberechnung stützen (Abb. 2).

### 1.4. Biosynthese

Wie der Name „Acylphloroglucin“ bereits vorwegnimmt, erfolgt die Biosynthese von PPAPs durch weitere Transformationen eines Acylphloroglucins.

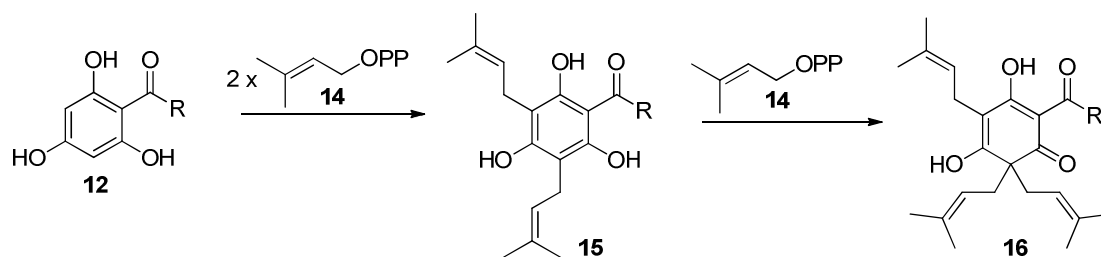
Acylphloroglucin (**12**) wird zunächst aus drei Einheiten Malonyl-Coenzym A (CoA) und einer Einheit Acetyl-CoA synthetisiert. Das Zwischenprodukt, ein Tetraketid **11**, wird in

einer Dieckmann-Kondensation direkt zum Acylphloroglucin (**12**) umgesetzt<sup>[31,32]</sup> (Schema 1).

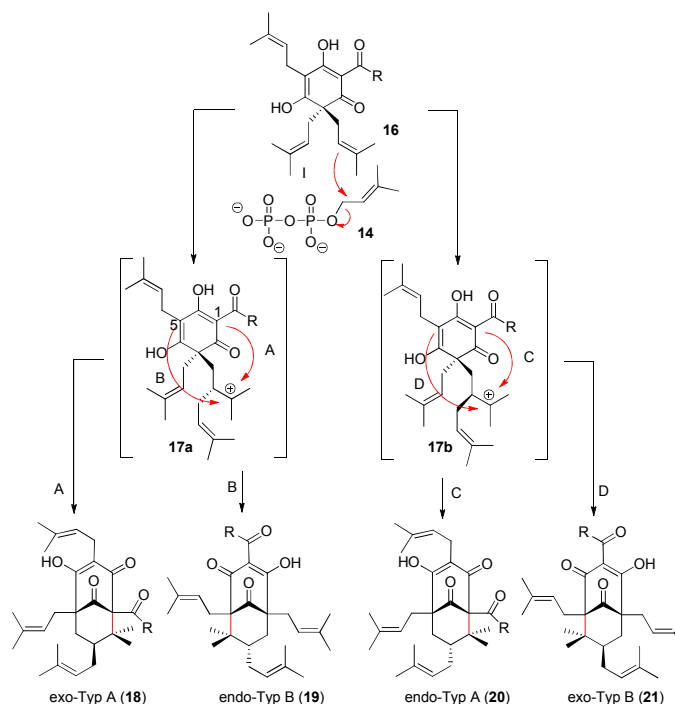


**Schema 1:** Biosynthese von Acylphloroglucinen

Im nächsten Schritt erfolgt die Polyprenylierung zu **16**, die enzymkatalysiert mit Prenyl- oder Geranylpyrophosphat<sup>[33]</sup> (OPP) stattfindet (Schema 2).



**Schema 2:** Polyprenylierung von Acylphloroglucinol



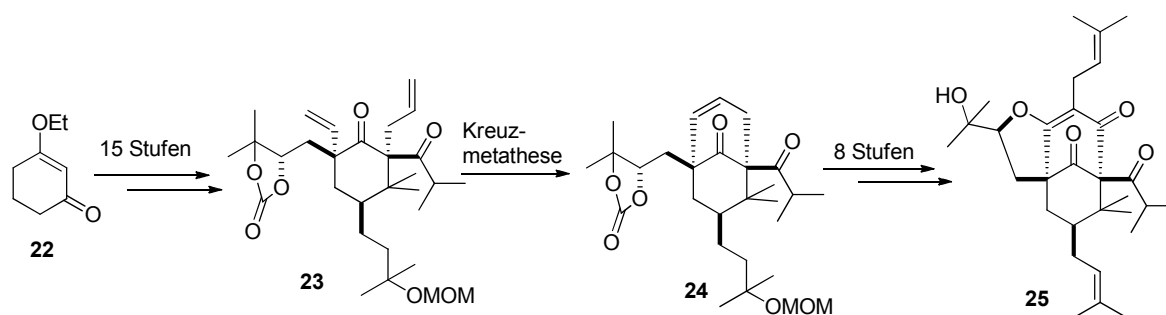
**Schema 3:** Biosynthese des Bicyclus<sup>[34]</sup>

Um nun den Bicyclus **18-21** aufzubauen, bedient sich die Natur einer kationischen Cyclisierung, die sowohl durch einen Angriff von C-1 als auch von C-5 an das Carbokation erfolgen kann<sup>[35]</sup>. Dadurch entstehen immer aus ein und demselben Vorläufer Naturstoffpaare aus *cis*-Typ A und *trans*-Typ B oder *trans*-Typ A und *cis*-Typ B (Schema 3).

## 1.5. Synthesen von PPAPs

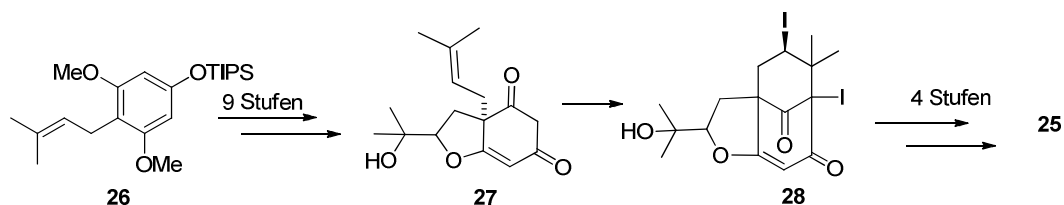
Das erste synthetisch hergestellte PPAP war Garsubellin A<sup>[20]</sup>. Bereits zuvor wurden einige Ansätze zur Darstellung des Bicyclo[3.3.1.]nonatrien-Grundgerüsts veröffentlicht<sup>[36-44]</sup>, jedoch gelang es dabei nie, vielen Substituenten am Grundgerüst zu implementieren. Die Gruppen um *Shibasaki*<sup>[20]</sup> und *Danishefsky*<sup>[21]</sup> beschäftigten sich 2005/2006 unabhängig voneinander mit der Totalsynthese von Garsubellin A und verfolgten dabei sehr unterschiedliche Strategien.

*Shibasakis* Ansatz basierte auf der Darstellung eines möglichst hoch substituierten Cyclohexanons **23**, welches dann mittels Ringschluss-Metathese zum Bicyclus **24** führte. Zum Schluss wurde durch Oxidation der Phloroglucinol-Ring aufgebaut und **25** erhalten (Schema 4).



**Schema 4:** *Shibasakis* Totalsynthese von Garsubellin A

*Danishefsky* hingegen entwickelte eine Synthese, die etwas näher an der Biosynthese lag. Ausgehend von Phloroglucinol-Derivat **26** erfolgte zuerst der Aufbau des annelierten THF Rings bevor der Bicyclus **28** durch Iodocyclisierung aufgebaut wurde. Die fehlenden Substituenten an **28** wurden zum Schluss eingeführt (Schema 5).



**Schema 5:** *Danishefskys* Totalsynthese von Garsubellin A

Es folgten weitere Totalsynthesen, die ihrerseits neue Strategien beinhalteten (Tabelle 1<sup>[45]</sup>).

**Tab. 1:** Bislang publizierte Totalsynthesen von PPAPs

Jahr	Gruppe	Naturstoff	Schlüsselschritt (Bicyclus)
2005	Shibasaki	Garsubellin A	Ringschluss Metathese

2006	Danishefsky	Garsubellin A	Iodocyclisierung
2006	Simpkins <sup>[46]</sup>	Clusianon	Effenberger Cyclisierung <sup>[47]</sup>
2006	Marazano <sup>[48]</sup>	Clusianon	Effenberger Cyclisierung
2007	Danishefsky <sup>[49]</sup>	Nemoroson + Clusianon	Iodocyclisierung
2007	Porco <sup>[50]</sup>	Clusianon	sequenzielle Michael-Addition
2007	Simpkins <sup>[51]</sup>	Garsubellin A	Effenberger Cyclisierung
2010	Simpkins <sup>[52]</sup>	Nemoroson	Effenberger cyclisierung
2010	Shibasaki <sup>[53]</sup>	<i>ent</i> -Hyperforin	Aldol Cyclisierung
2010	Porco <sup>[54,55]</sup>	Plukenetion A + Hyperibon K	sequenzielle Michael-Addition
2010	Coltart <sup>[56]</sup>	Clusianon	Effenberger cyclisierung

All diese Naturstoffe liegen in der *cis*-Konformation vor, mit Ausnahme von Hyperibon K, dabei handelt es sich jedoch um ein tricyclisches PPAP.

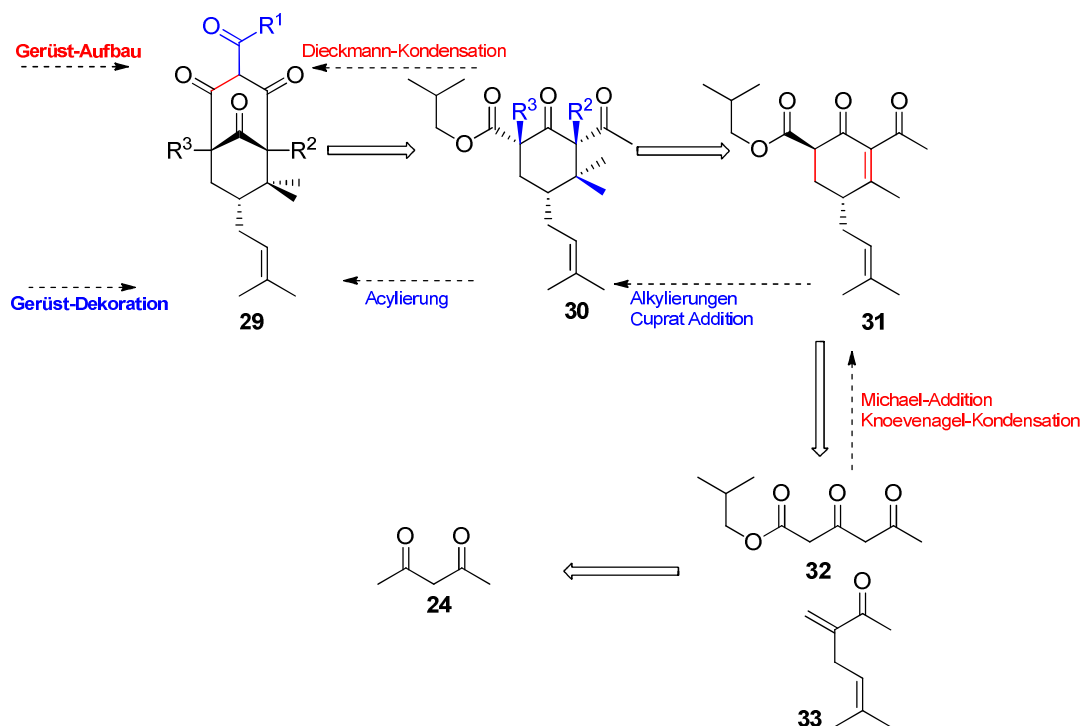
Die Vielzahl an Syntheserouten und die im Gegensatz dazu strukturellen Ähnlichkeiten veranlassten uns dazu eine neue Strategie zu entwickeln: Eine Synthese mit Baukastenprinzip, in dem Gerüst-aufbauende von Gerüst-diversifizierenden Reaktionsschritte separiert sind.

## 1.6. Synthesestrategie und Vorarbeiten

Die hohe Strukturübereinstimmung der PPAPs fällt sofort auf. Daher erscheint eine Synthesestrategie, die die Darstellung vieler PPAPs ermöglicht, ausgesprochen nützlich. Dieser neue Ansatz macht sich den modularen Aufbau der Zielstrukturen zu Nutze (Schema 6). Werden Gerüst-aufbauende Schritte (Michael-Addition Knoevenagel-Kondensation, und Dieckmann-Kondensation) von Gerüst-diversifizierenden (Alkylierungen, Cuprat-Additionen und Acylierung) getrennt, so kann durch Anpassung der einzelnen Dekorationsstufen der gewünschte Naturstoff dargestellt werden. Dieses Baukastenprinzip wurde zunächst von Möws<sup>[57]</sup> untersucht.

Die Strategie sah vor den Bicyclus **29** mit einer Dieckmann-Kondensation zu schließen. Bis dahin sollte der Cyclohexanon-Ring **30** möglichst alle Substituenten tragen. Dieses hochsubstituierte Cyclohexanon **30** wurde durch allylische Substitutionen sowie Cuprat-Addition dekoriert. Die Ausgangsverbindung war das Cyclohexanon-Derivat **31**, welches mittels Michael-Addition und Knoevenagel-Kondensation aufgebaut wurde. Acetylaceton **24**

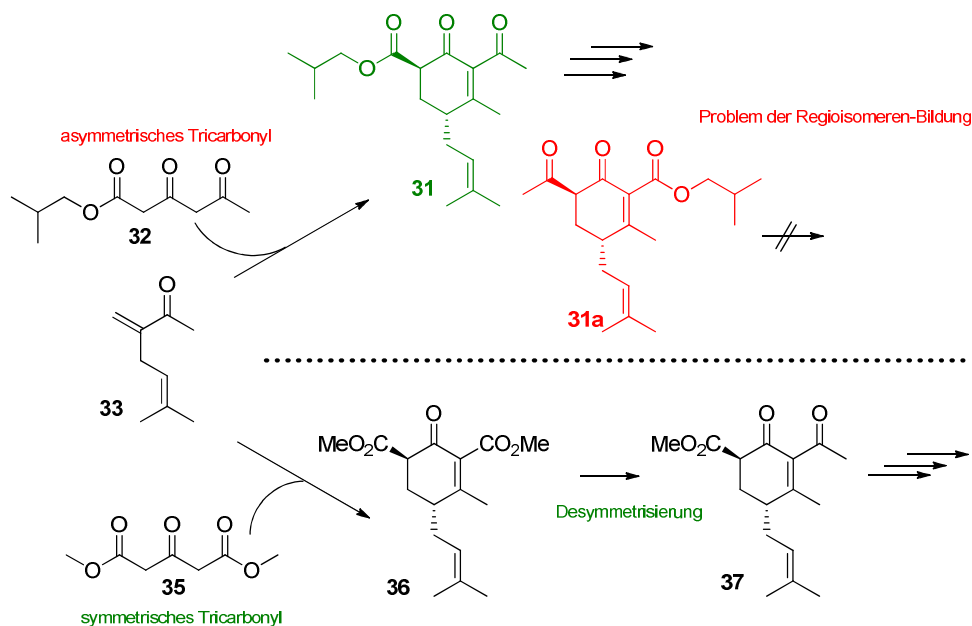
stellte die Ausgangsverbindung dar, aus der beide Vorläufer **32** und **33** synthetisiert werden konnten.



**Schema 6:** Retrosyntheseroute von Möws

Dieser Syntheseroute folgend, konnte Möws O-Methyl-Hyperibon L und O-Methyl-*epi*-Clusianon erfolgreich darstellen. Jedoch gab es Limitierungen. Bei der Tandem-Reaktion zum Cyclohexenon **31** bildeten sich Regioisomere, da die Michael-Addition an beiden CH-aciden Kohlenstoffen der 1,3,5-Tricarbonylverbindung stattfindet. Im weiteren Verlauf der Synthese zeigte sich, dass die Darstellung des Bicyclus in der Dieckmann-Kondensation ausschließlich ausgehend von **30** möglich ist, nicht jedoch von seinem Regioisomer. Die Hälfte der dargestellten Substanz konnte somit nicht mehr in der Synthese verwendet werden. Die Herausforderung lag nun in einer Abwandlung der Syntheseroute, sodass keine Regioisomerenmische mehr gebildet werden (Schema 7).

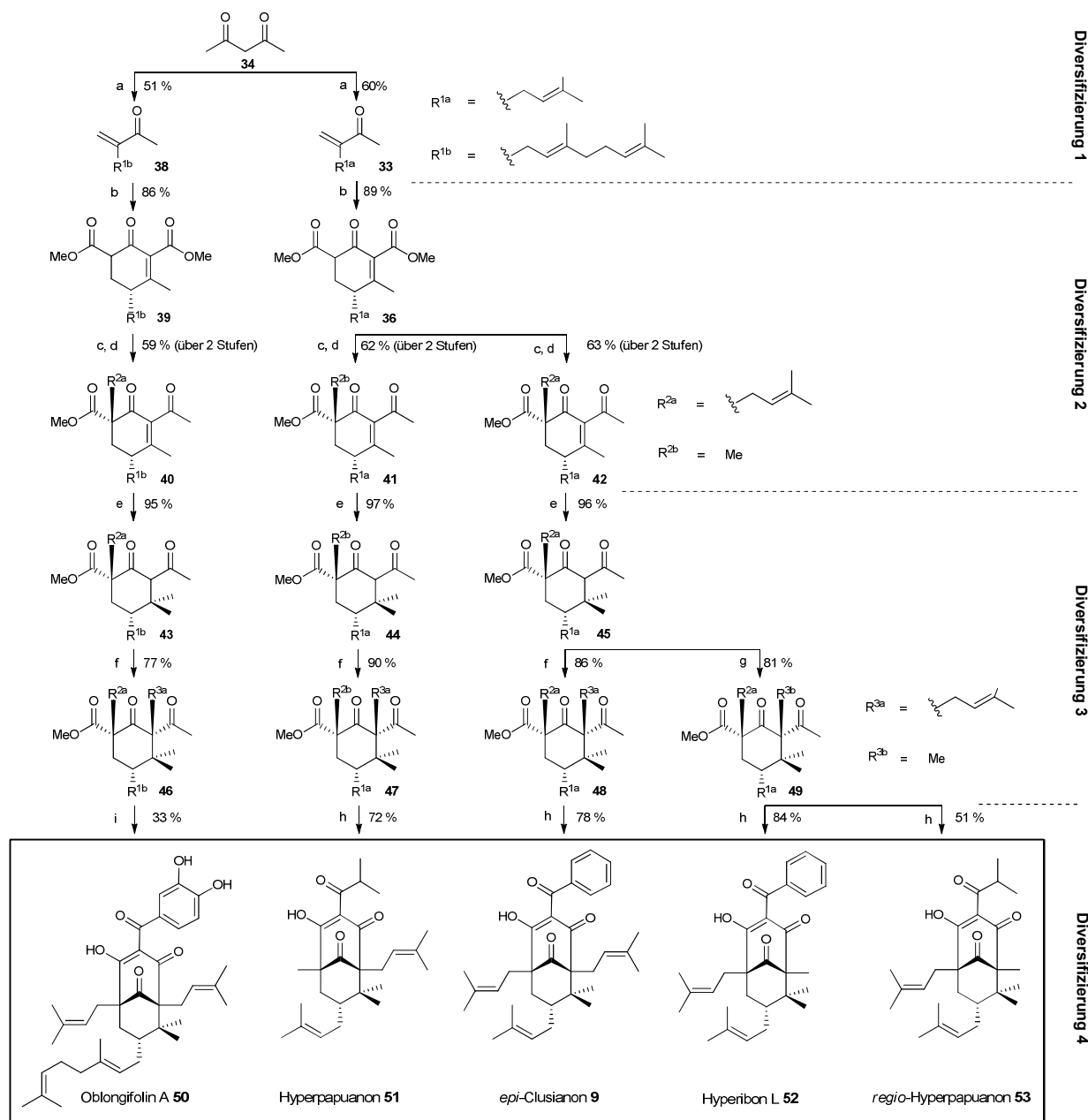




**Schema 7:** Lösung des Regioisomerenproblems

Möws konnte zeigen, dass die Darstellung des Cyclohexanons auch ausgehend von 1,3-Dimethylacetondicarboxylat (**35**) möglich war. Es mussten Reaktionsbedingungen gefunden werden, die eine spätere Desymmetrisierung der Diester-Einheit ermöglichten. Biber<sup>[58]</sup> konnte diese Transformation erfolgreich entwickeln und eröffnete die Möglichkeit, *trans*-Typ B PPAPs zu synthetisieren, ohne aufwendig Regioisomere abtrennen zu müssen. Sie vervollständigte die Syntheseroute ausgehend von **34** und konnte so die Problematik der Regioisomerenbildung lösen. Des Weiteren optimierte sie Reaktionsbedingungen und erhöhte so Ausbeuten und Selektivitäten (Schema 8).

Ausgehend von Acetylaceton ermöglicht die Synthese von verschieden substituierten Enonen **33** und **38** bereits eine erste Variation der Gerüstdekoration. Nach Aufbau der Cyclohexenone **36** und **39** und Desymmetrisierung erfolgt die zweite Diversifizierung durch Einführen eines Substituenten an C-6 zu **40**, **41** und **42**. Nach erfolgter Cuprat-Addition schließt sich durch Substitution an C-2 zu **46** – **49** eine erneute Erweiterung des Strukturmusters an. Der Aufbau des Bicyclus und die Einführung der Acylgruppe schließen mit der 4. Diversifizierung ab. Somit können auf derselben Route Oblongifolin A (**50**), Hyperpapuanon (**51**), *epi*-Clusianon (**9**) und Hyperibon L (**53**) dargestellt werden. Lediglich durch Variation der Gerüstdekorations-Reaktionen werden die unterschiedlichen Seitenketten eingeführt. Die Anzahl der Synthesestufen bleibt dabei für die einzelnen Naturstoffe gleich. Diese modulare Syntheseroute ist äußerst effizient, kurz und vielseitig anwendbar. Der ursprüngliche Gedanke einer modularen Synthesestrategie war also erfolgreich umgesetzt worden. Nun galt es diese zu erweitern, um eine größere Zahl an strukturellen Modifikationen zu erreichen.

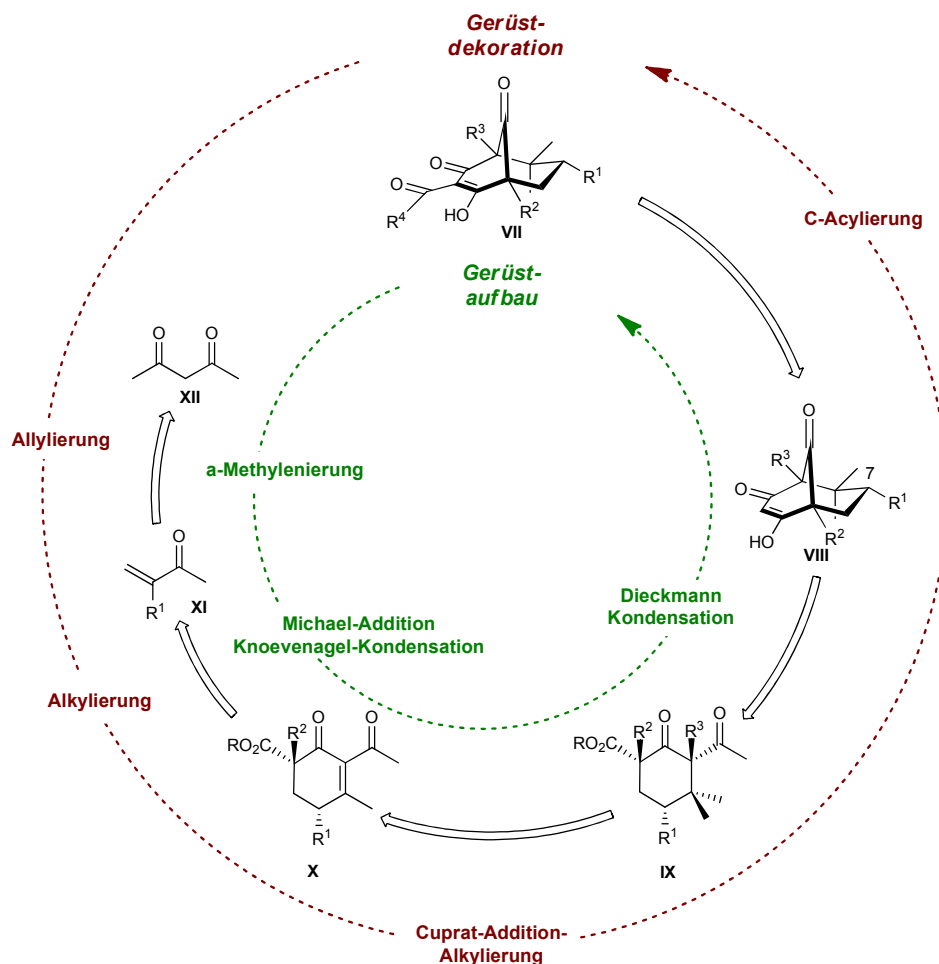


**Schema 8:** Synthesebaum für *trans*-Typ B PPAPs<sup>[58]</sup>

**i** NaH (1.1 eq.),  $R^1X$  (1.5 eq.), Ethanol, 0 °C - RT, 15 h, dann  $K_2CO_3$ , Formaldehyd, RT, 5 h; **ii** MeMgCl (2 eq.), Dimethyl 1,3-acetonedicarboxylat (1 eq.), MeOH, 0 - 60 °C, 15 h; **iii** NaH (1.1 eq.), MeLi (2.3 eq.), THF, 0 °C, 5 h; **iv** NaH (1.1 eq.), 18-Kr-6 (0.1 eq.),  $R^2X$  (1.5–2.5 eq.), THF, 0 °C - RT, 15 h; **v** LiCl (2.02 eq.), CuI (2 eq.), MeMgBr (2 eq.),  $Me_3SiCl$  (2 eq.), THF, -78 °C, 5 h; **vi** KOtAm (2 eq.), 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden hexafluorophosphat (0.1 eq.),  $Bu_4N[Fe(CO)_3(NO)]$  (0.1 eq.), 2-Methyl-3-buten-2-yl-methylcarbonat (2 eq.), THF/MTBE, 0 - 80 °C, 20 h; **vii** KH (1.1 eq.), 18-Kr-6 (0.1 eq.), MeI (2.0 eq.), DME, 0 °C - RT, 15 h; **viii** KOtBu (2.0 eq.),  $R^4C(=O)CN$  (3.3 eq.), THF, 0 - 35 °C, 24 h; **ix** wie **viii** aber 0 °C - RT, und basische Aufarbeitung mit  $K_2CO_3$ , MeOH.

## 2. Problemstellung

Die im Arbeitskreis entwickelte Methode zur Darstellung von *trans*-Typ B PPAPs stellt den Ausgangspunkt dieser Arbeit dar. Das zentrale Element dieser Route ist die Separierung von gerüstaufbauenden und gerüstdiversifizierenden Reaktionsschritten (Schema 9).



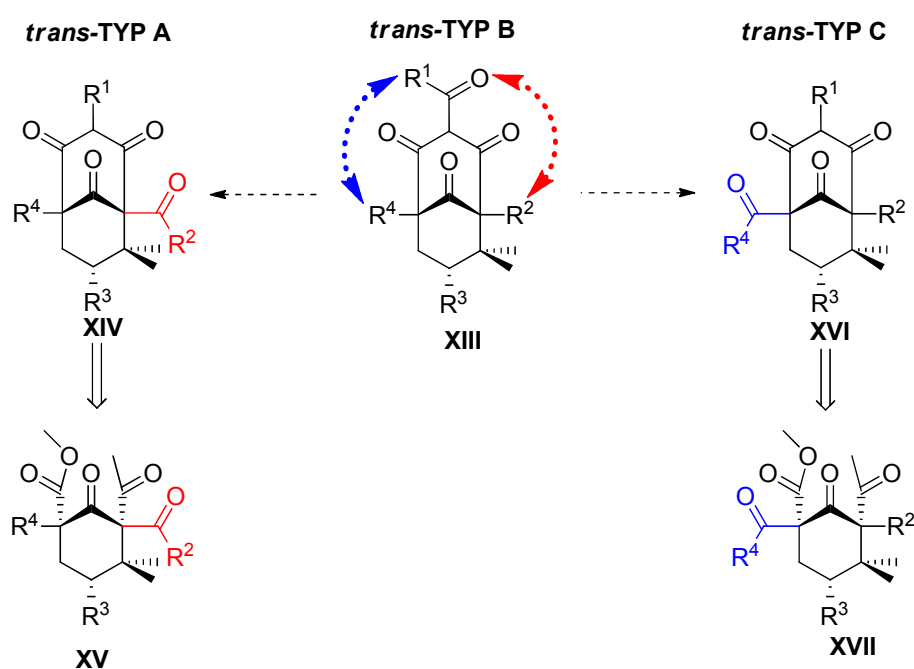
**Schema 9:** Synthesestrategie<sup>[58]</sup>

Diese Herangehensweise ermöglicht die Einführung von Variationen in der Gerüstdekoration ohne dabei jedes Mal einen neuen Syntheseweg entwickeln zu müssen. *Biber* konnte so bereits vier natürliche Vertreter der *trans*-Typ B PPAPs darstellen und weitere nicht-natürliche Vertreter synthetisieren. Die Naturstofffamilie der PPAPs enthält weitaus mehr Vertreter mit vielfältigen Variationen in der Dekoration des Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Grundgerüsts. Es sollte in der vorliegenden Arbeit nun die Zahl der Gerüstvariationen erhöht werden.

Dabei wurde der Fokus zum einen auf den Zugang zu anderen *trans*-Typ PPAPs der Klassen A und C und zum anderen auf die Einführung unterschiedlich oxygenierter Seitenketten an das bicyclische Grundgerüst gelegt.

## Teil I: Studien zur Darstellung von Typ A und Typ C PPAPs

Im ersten Teil der Arbeit sollte zunächst die Position der Acylgruppe variiert werden. Innerhalb der modularen Syntheseroute stellt die Einführung der Acylgruppe einen gerüstvariierenden Schritt dar. Damit konnte zur Darstellung von *trans*-Typ A und C PPAPs unter Variation des Acylierungsschritts dieselbe Route verfolgt werden. Für die Einführung der Acylgruppe war die Darstellung einer hochsubstituierten 1,1',3,5-Tetracarbonylverbindung (bzw. eines 1,3,5,5'-Tetracarbonylverbindung) erforderlich (Schema 10). Der Aufbau dieser komplexen und hochsubstituierten Cyclohexanone **XV** und **XVII** ist die zentrale Syntheseaufgabe.

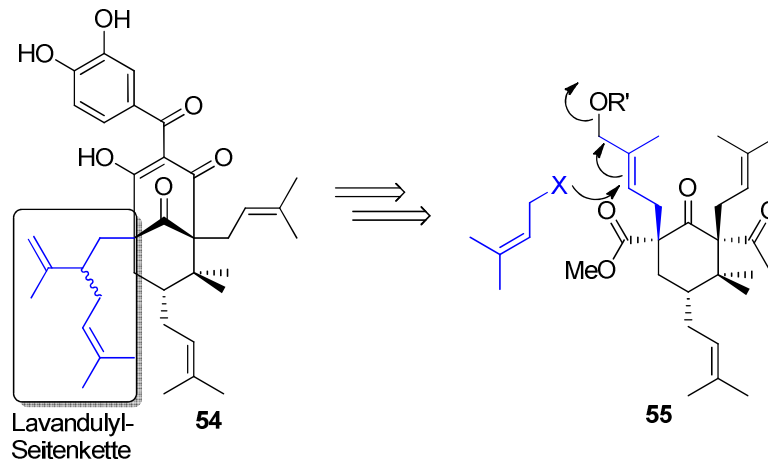


Schema 10: Zugang zu *trans*-Typ A und C

## Teil II: Studien zur Synthese von Garcinol

Im zweiten Teil der Arbeit rückte der Fokus auf die Einführung unterschiedlich oxygenierter Seitenketten. Bei der Betrachtung der Vertreter der PPAP-Familie fällt auf, dass ein Strukturmotiv besonders häufig auftritt: die Isoprenyleinheit. Biosynthetisch erfolgt ihr Einbau mittels Prenyltransferase<sup>[59]</sup>. Ausgehend von dieser Isoprenyleinheit gibt es weitere natürliche Transformationen. Synthetisch sollte durch gezielte Oxygenierung der Isoprenyleinheiten der Zugang zu weiteren Vertretern aus der Klasse der PPAPs erreicht werden. Oxidationen führen dann entweder direkt zu einem neuen Naturstoff oder ermöglichen weitere Reaktivitäten an der Isoprenylgruppe. Eine im Hinblick auf die Totalsynthese von PPAPs interessante Transformation ist die allylische Substitution an einer

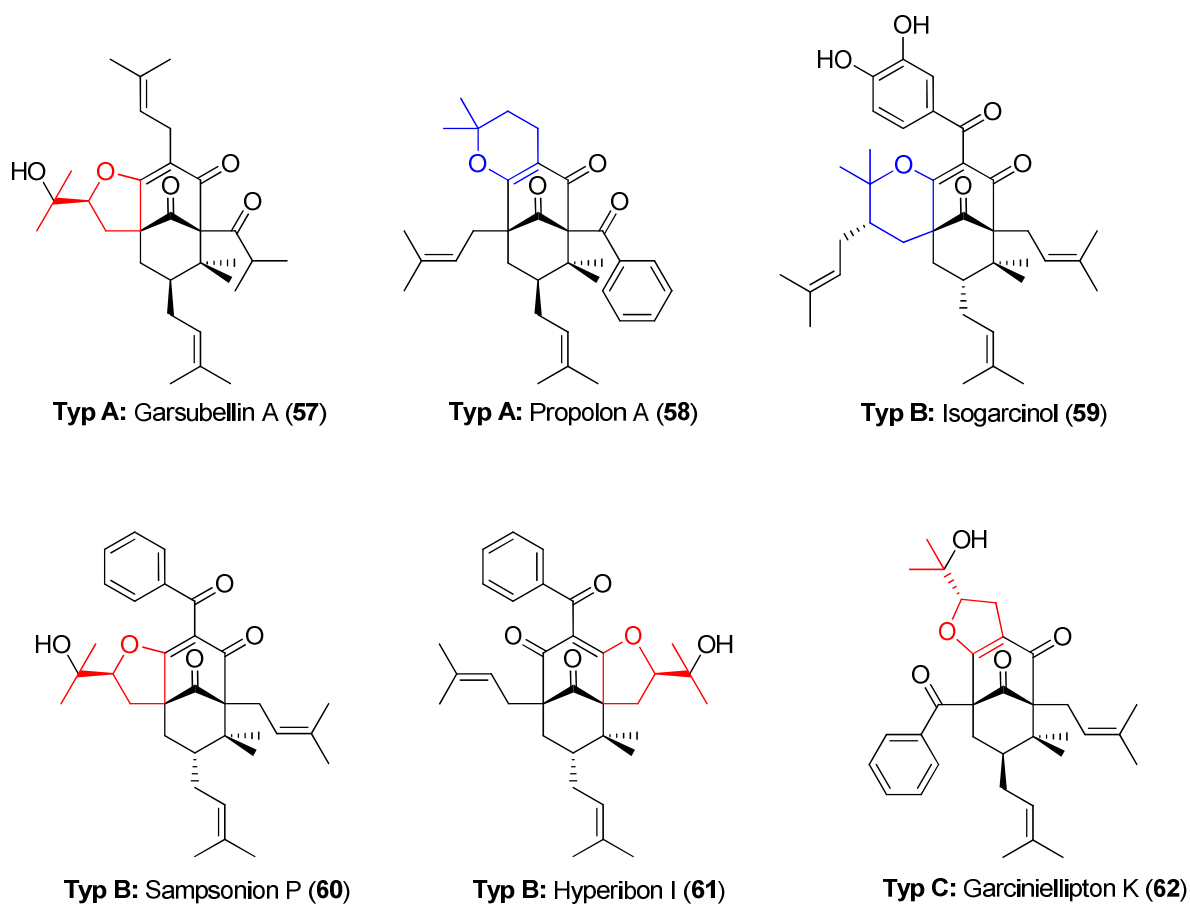
zuvor funktionalisierten Isoprenyleinheit. Es soll eine  $S_N2'$  Reaktion an einer Isoprenylgruppe durchgeführt werden, die zuvor mit einer Abgangsgruppe modifiziert wurde (Schema 11). Mittels dieser Reaktion wird der Aufbau einer Lavandulylseitenkette möglich, der für Garcinol und verwandte Verbindungen charakteristisch ist.



**Schema 11:** Aufbau einer Lavandulylseitenkette durch allylische Substitution

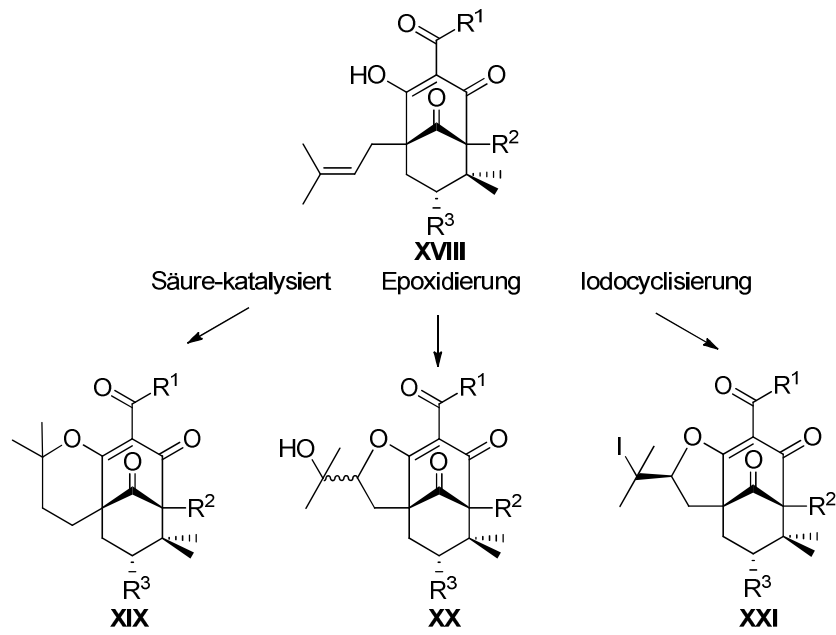
### Teil III: Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I

Ein weiteres interessantes Strukturmotiv aus der Familie der PPAPs sind Naturstoffe mit annelierten THF- oder THP-Ringen. Die THP- und THF-Motive treten an unterschiedlichen Positionen am PPAP-Bicyclus auf, beruhen aber ebenfalls alle auf Isoprenylgruppen, die durch Oxygenierung modifiziert wurden. Es existieren natürliche Vertreter aus allen drei PPAP Typen A, B und C (Abb. 5).



**Abb. 5:** Vertreter aus der PPAP-Familie mit anneliertem THF- und THP-Motiv

Um diese Struktur motive aufzubauen, bedient man sich unterschiedlicher Methoden, die meist dem biomimetischen Vorbild folgen. Hierbei wird die Doppelbindung der Prenylgruppe direkt adressiert und es können säurekatalysiert intramolekular THP-Ringe aufgebaut werden. Nutzt man die Methode der Epoxidierung oder der Iodocyclisierung werden substituierte THF-Einheiten erhalten (Schema 12). Speziell die beiden *trans*-Typ B PPAP-Vertreter Sampsonion P (**60**) und Hyperibon I (**61**) sollen synthetisch dargestellt werden. Besonders anspruchsvoll ist die Selektivitätssteuerung der Oxygenierung ausschließlich an einer von drei vorhandenen Prenylgruppen.

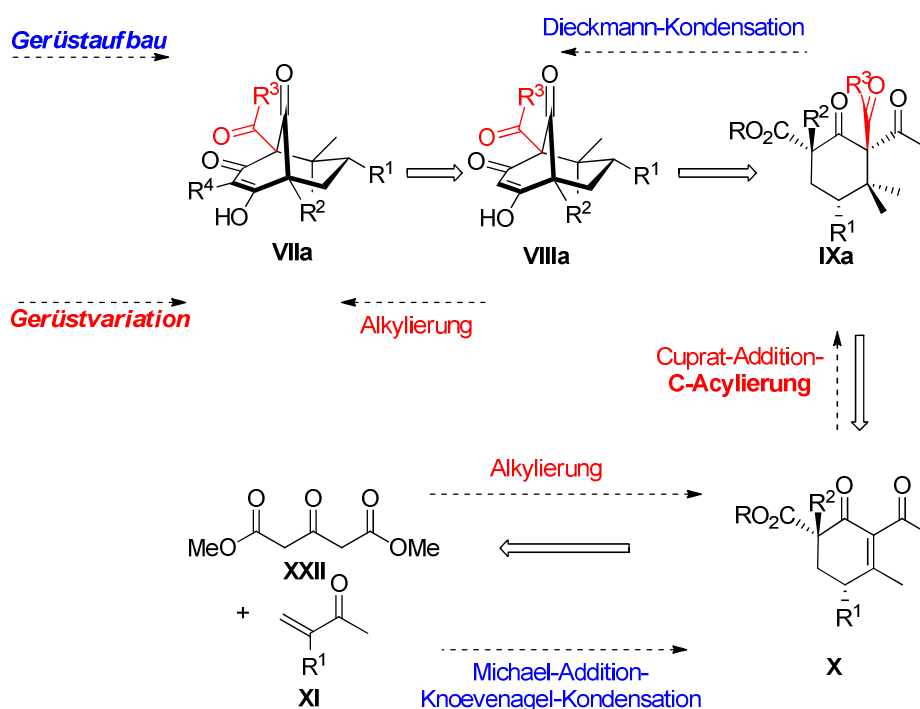


**Schema 12:** Aufbau annelierter THP- und THF-Ringe

### 3. Studien zur Darstellung von Typ A und Typ C PPAPs

#### 3.1. *trans*-Typ A PPAP

Bei Typ A PPAPs sitzt die Acylgruppe am Brückenkopfkohlenstoff C-1 (Abb. 1). Für die Synthese von *trans*-Typ A PPAPs muss die Einführung der Acyl-Gruppe in einem anderen Reaktionsschritt erfolgen als bei der Darstellung von Typ B PPAPs. Betrachtet man die modulare Syntheseroute so ergibt sich für die Darstellung von Typ A PPAPs die Einführung der charakteristischen Acyl-Funktion anschließend an die Cuprat-Addition (Schema 13).



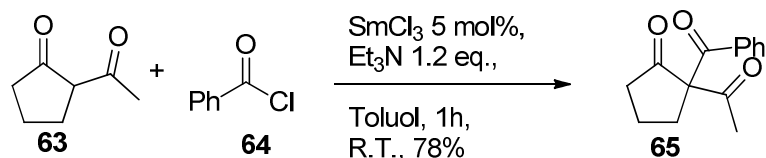
**Schema 13:** Retrosynthese zu Typ A PPAPs

Ausgehend von dieser Synthesestrategie konnten Studien zur Darstellung von Typ A PPAPs erfolgen.

##### 3.1.1. Stand der Forschung

Für die direkte Darstellung von Typ A PPAPs war somit **IXa** das Schlüssel-molekül. Auffällig an dieser Verbindung ist die 1,3,3'-Tricarbonyleinheit an C-2. Auf der Suche nach ähnlichen Strukturmotiven in der Literatur können nur wenige Beispiele von 1,3,3'-Tricarbonylverbindungen gefunden werden. *Shen et al.*<sup>[60]</sup> veröffentlichten 2007 eine Samarium(III)chlorid-katalysierte Methode zur Darstellung von 1,3,3'-Triketonen (Schema 14).



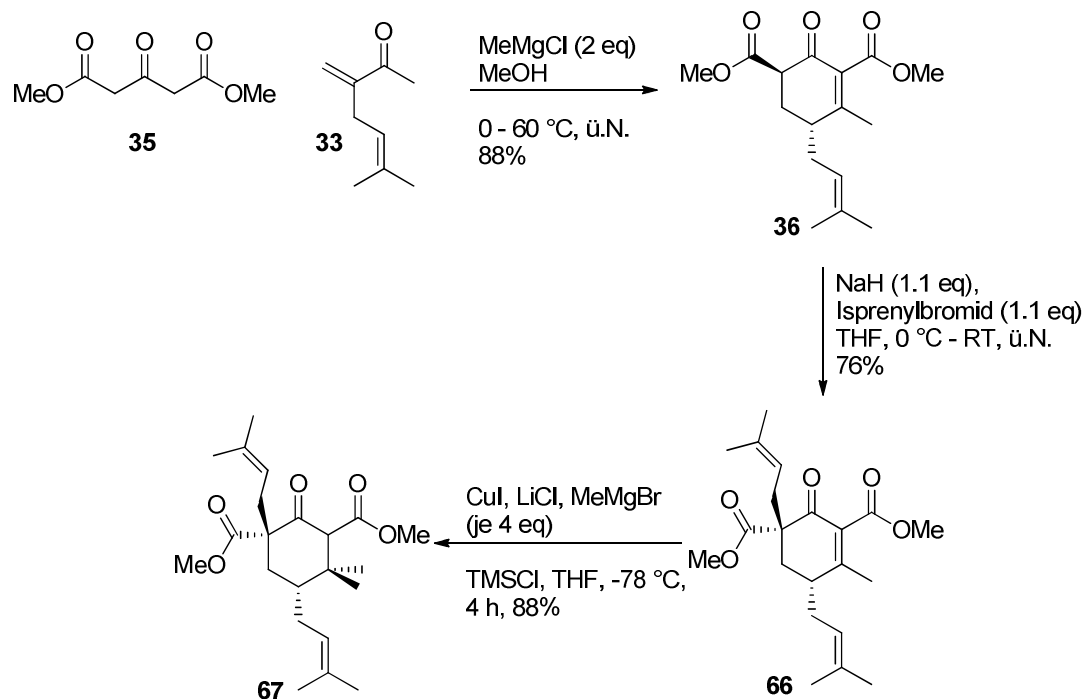


**Schema 14:** Darstellung von 1,3,3'-Triketonen nach *Shen et al.*

Andere Publikationen zur Darstellung von 1,3,3'-Tricarbonylverbindungen verwenden Acylphosphonate<sup>[61]</sup> als Acylsynthon.

### 3.1.2. Ergebnisse Typ A

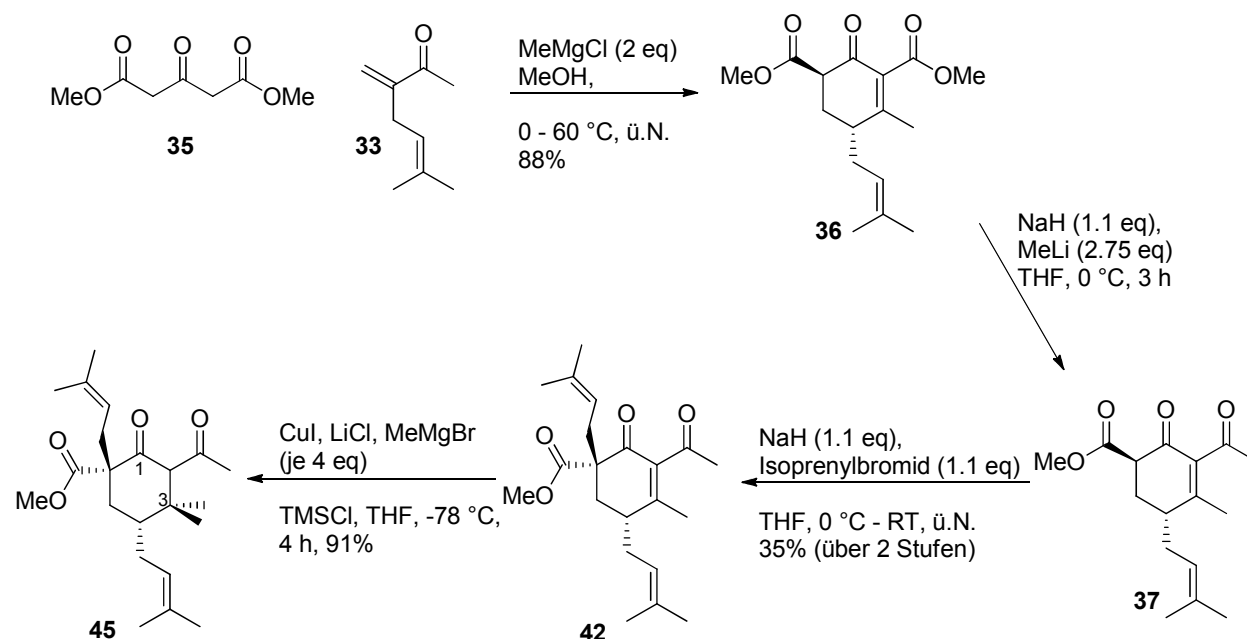
Um die Acylierung zu testen, mussten geeignete Substrate dargestellt werden. Zuerst wurde Cyclohexanon **67** synthetisiert<sup>[57,58]</sup>. Hierzu wurde, nach der Tandemreaktion aus Michael-Addition und Knoevenagel Kondensation, Cyclohexanon **36** direkt isoprenyliert und das erhaltene Substrat **66** in einer Cuprat-Addition zu **67** umgesetzt (Schema 15).



**Schema 15:** Darstellung des Diester-Testsubstrats **67**

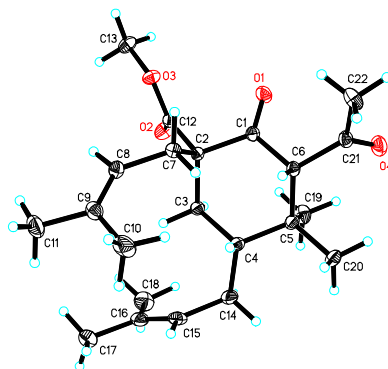
Außerdem wurde das Substrat **45** dargestellt, welches Teil der Syntheseroute zu Typ A PPAPs ist (Schema 16).<sup>[58]</sup> Hierfür wurde zunächst 1,3-Dimethylacetondicarboxylat (**35**) mit Enon **33** in einer Tandemreaktion aus Michael-Addition Knoevenagel-Kondensations mit Methylmagnesiumchlorid in Methanol umgesetzt. Cyclohexenon **36** wurde in 88% Ausbeute erhalten. **36** konnte anschließend mit Natriumhydrid und Methylithium zu **37** desymmetrisiert werden. Im Anschluss erfolgte die Substitution mit Isoprenylbromid zu **42**. Diese zweistufige Sequenz lieferte eine Gesamtausbeute von 35 % und das Diastereoisomer **42**

in guter Selektivität (>95:5). Im letzten Schritt erfolgte eine Cuprat-Addition, die mit 90 % Ausbeute die geminale Methylgruppe an C-3 einführte.



**Schema 16:** Darstellung von **45**

Ein Diastereoisomer von **45** konnte kristallin erhalten und per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 6).



**Abb. 6:** Röntgenstruktur von **45a**

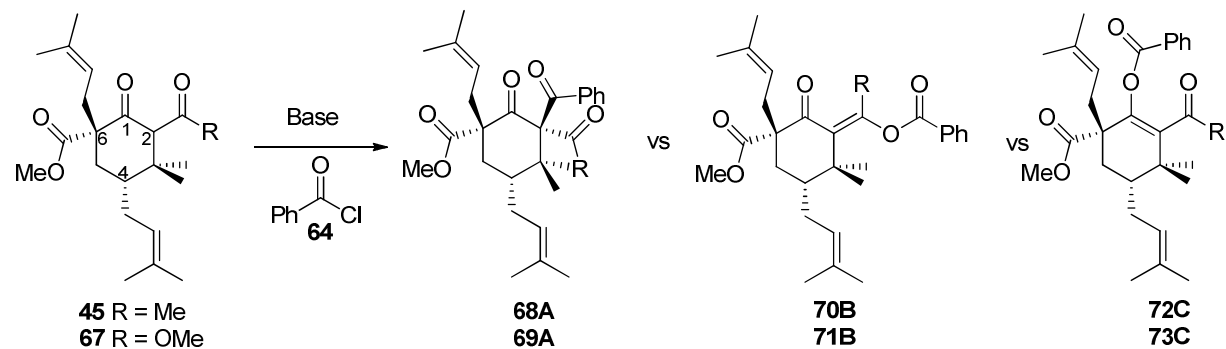
### 3.1.3. Direkte Acylierung von **45** und **67**

Mit den Substraten **45** und **67** wurden direkte Acylierungsreaktionen durchgeführt. Zunächst wurden unterschiedliche Basen zur Deprotonierung getestet (Tab. 2). Durch Zugabe von Benzoylchlorid soll jeweils die Acylfunktion an C-2 eingeführt werden. Die Hydridbasen Natrium- und Kaliumhydrid lieferten in THF ausschließlich O-Acyliertes Produkt **73C** (Eintrag 1 und 2). Die Aminbasen Triethylamin und Lithiumdiisopropylamin (LDA) führten

anstatt zum gewünschten Produkte A im Falle von Triethylamin zu O-acyliertem Produkt **70B** (Eintrag 3) oder zu keinem Umsatz wie im Falle von LDA (Eintrag 4).

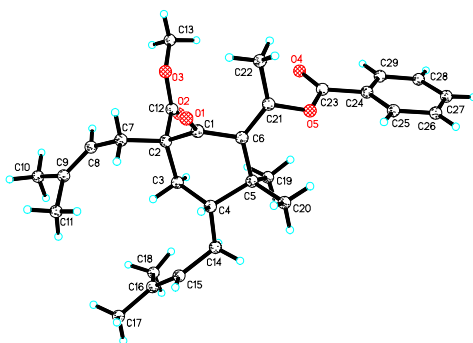
**Tab. 2:** Einsatz verschiedener Basen und Lösungsmittel in der Acylierungsreaktion von **45** und **67**

<sup>a</sup> isolierte Ausbeute, <sup>b</sup> Umsatz per GC/MS ermittelt



Eintrag	Base (eq.)	Reaktionsbedingungen	R =	Produkt	Ausbeute <sup>a,b</sup>
1	NaH (1.1)	THF, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	<b>73C</b>	67% <sup>a</sup>
2	KH (1.1)	THF, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	<b>73C</b>	70% <sup>a</sup>
3	Et <sub>3</sub> N (1.2)	THF, RT, ü.N.	Me	<b>70B</b>	43% <sup>a</sup>
4	LDA (1.0)	THF, -78 °C – RT, 4 h	OMe	Edukt	-
5	LiHMDS (1.0)	THF, -78 °C – 60 °C, ü.N.	OMe	Edukt	-
6 <sup>[62]</sup>	Mg(OEt <sub>2</sub> ) (1.0)	Benzol, 10 °C – RT, ü.N.	Me	Edukt	-
7 <sup>[63]</sup>	TBAF (1.0)	Toluol, 60 °C, ü.N:	Me	Edukt	-
8 <sup>[64]</sup>	DCC (1.1 eq.), DMAP (0.05 eq.)	DCM, RT, ü.N.	Me	<b>70B</b>	25% <sup>b</sup>
9	DMAP (1 eq.)	THF, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	<b>73C</b>	55% <sup>a</sup>
10 <sup>[65]</sup>	MgCl, Pyridin	DCM, RT, ü.N.	Me	Edukt	-

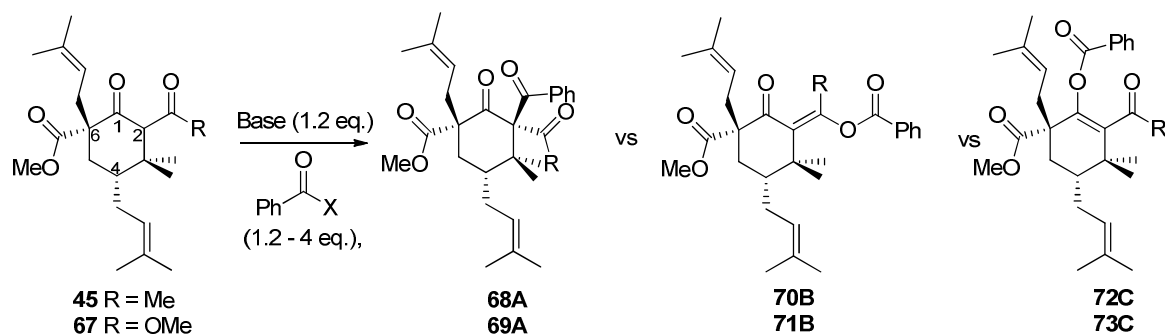
Weitere Basen wie LiHMDS, Magnesiummethoxid, Magnesiumchlorid/Pyridin und die Lewis-Base TBAF lieferten keinen Umsatz (Eintrag 5-7, 10). Bei der Reaktion mit DCC, DMAP erfolgte ebenfalls die Bildung des Produkts **70B** (Eintrag 8), während der alleinige Zusatz von DMAP zum Produkt **73C** führte (Eintrag 9). Aus der Reaktion mit DCC, DMAP (Eintrag 8) wurde eine Röntgenstruktur erhalten (Abb. 7).



**Abb. 7:** Röntgenstruktur von **70**

In einem weiteren Screening wurde das Elektrophil variiert (Tab. 3). Es wurden unterschiedliche Acylsynthone getestet, um eine selektive C-Acylierung zu erreichen.

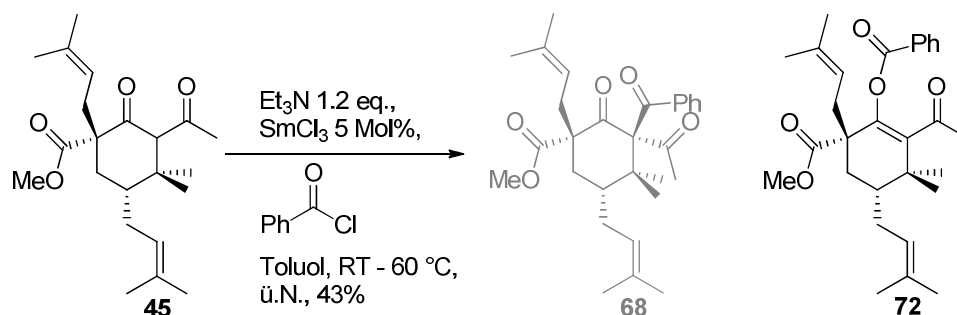
**Tab. 3:** Acylierungsreaktion unter Einsatz verschiedener Acylsynthone



Eintrag	Elektrophil	Reaktionsbedingungen	R =	Produkt (Ausbeute)
1		NaH, THF, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	<b>73C</b> (67%)
2		NaH, THF, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	<b>73C</b> (70%)
3 <sup>[64]</sup>		DCC, DMAP, DCM, RT, ü.N.	Me	<b>70B</b> (25%)
4 <sup>[66]</sup>		BF <sub>3</sub> *OEt <sub>2</sub> , DCM, 0 °C – RT, ü.N.	OMe	Edukt
5		LDA, THF, - 78 °C – RT, 4 h	OMe	Edukt
6 <sup>[67]</sup>		LDA, THF, - 78 °C – RT, ü.N.	Me	Edukt

Die Reaktion von **67** mit Benzoylcyamid anstatt mit Benzoylchlorid lieferte dasselbe O-Acylierungsprodukt **73C** (Eintrag 1, 2). Der Einsatz von Benzoesäure nach einer Vorschrift von *Ichihara* aus dem Jahre 2003 führte zum Produkt **73C** (Eintrag 3). Bei Verwendung von Benzoesäureanhydrid nach *Hauser*<sup>[66]</sup> aus dem Jahr 1950, N-Benzoylimidazol oder Benzoylbenzotriazol<sup>[67]</sup> erfolgte kein Umsatz (Eintrag 4-6). Der sterische Anspruch dieser drei Synthone ist relativ hoch, außerdem bietet das Substrat aufgrund seiner dichten Substitution wenig Raum für einen Angriff.

Nachdem eine direkte C-Acylierung an das Substrat **45** bzw. **67** unter den getesteten Bedingungen nicht möglich war, wurde die Methode nach *Shen et al.*<sup>[60]</sup> ausprobiert. Hierfür wurden 5 mol% Samarium(III)chlorid zur Reaktion in Toluol gegeben und Triethylamin als Base verwendet (Schema 17).

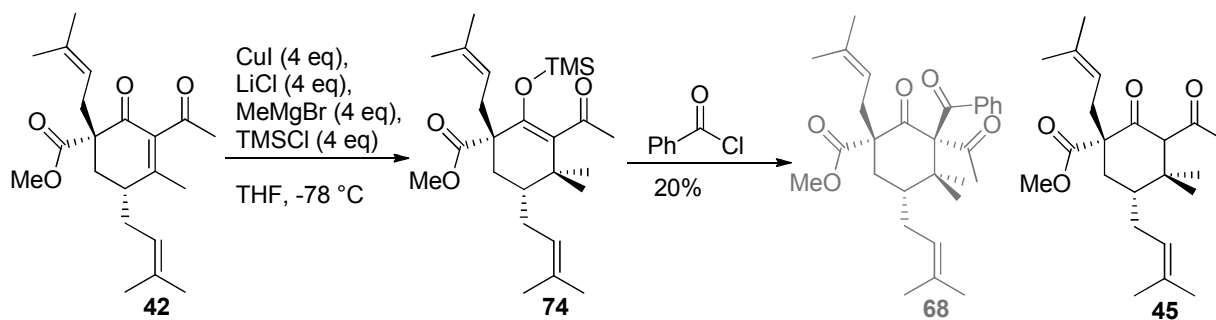


**Schema 17:** Samarium(III)chlorid katalysierte Acylierung von **45**

Die Reaktion wurde zunächst laut Literaturvorschrift bei Raumtemperatur durchgeführt. Nachdem ausschließlich O-Acylierungsprodukt erhalten wurde, erfolgte ein weiterer Ansatz bei erhöhter Temperatur (60 °C). Auch unter diesen Bedingungen konnte ausschließlich Produkt **72** in 43% Ausbeute isoliert werden.

### 3.1.4. Tandem-Reaktion aus Cuprat-Addition und Acylierung

Die direkte Einführung der Benzoylgruppe an **45** schien nicht möglich, daher wurde alternativ die Einführung der Acylfunktion innerhalb einer Tandem-Reaktion aus Cuprat-Addition und direkt anschließender Benzoylierung getestet<sup>[68]</sup> (Schema 18). Die Cuprat-Addition an **42** erfolgt unter TMS-Enolatbildung. Anstatt das entstandene TMS-Enolat durch Aufarbeitung zu hydrolysieren, sollte das entstandene TMS-Enolat durch Zugabe von Benzoylchlorid abgefangen werden. Der Schutz des Enolat-Sauerstoffs durch TMS sollte gleichzeitig eine O-Benzoylierung verhindern.

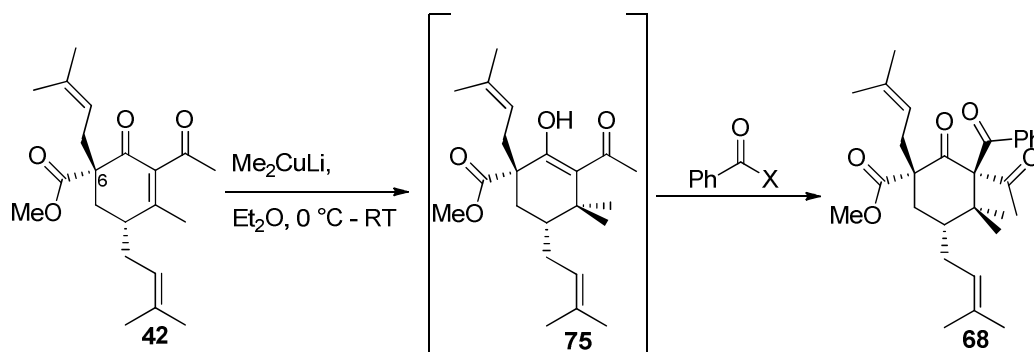


**Scheme 18:** Cuprat-Additions - Benzoylierungssequenz

Eine Tandem-Reaktion aus Cuprat-Addition und Benzoylierung war nicht möglich, was auch auf die enorme Menge an Reagenzien in der Reaktionsmischung zurückzuführen sein kann. Die Halbierung der Cuprat-Reagenzien von 4 auf 2 Äquivalente und die damit verbundene Verlängerung der Reaktionszeit ergab dennoch keinen Umsatz mit Benzoylchlorid.

Nun wurden die Reaktionsbedingungen der Cuprat-Addition variiert (Tab. 4). Durch Einsatz eines Gilman-Cuprats sollte die Menge an aktiven Reagenzien verringert werden.

**Tab. 4:** Studien zu Tandem Cuprat-Addition Benzoylierung



Eintrag	Cuprat	Additiv	Solvent	Acyl-Synthon	Produkt (%)
1	Me <sub>2</sub> CuLi (2 eq.)	-	Diethylether	Benzoylchlorid	<b>45 (54%)</b>
2	Me <sub>2</sub> CuLi (2 eq.)	-	Diethylether	Benzoylcyanid	Edukt
3	Me <sub>2</sub> CuLi (2 eq.)	DMPU	Diethylether	Benzoylcyanid	Edukt
<b>EDUKT: ohne Isoprenylgruppe an C-6</b>					
4	Me <sub>2</sub> CuLi (2 eq.)	DMPU	Diethylether	Benzoylcyanid	C-Benzoylierung C-6 (77%)

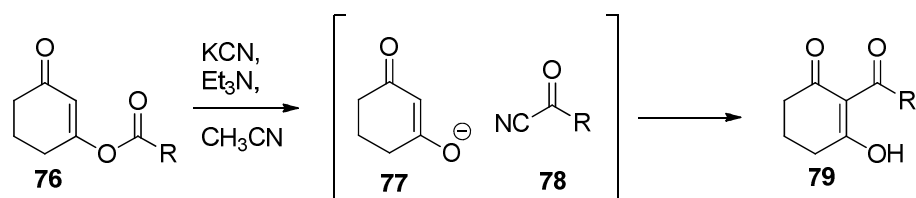
Zwar lieferte der Einsatz des klassischen Gilman-Cuprats in der Standard Cuprat-Addition keine vergleichbaren Ausbeuten zu den optimierten Reaktionsbedingungen, jedoch würde das Gleichgewicht der Reaktion durch Weiterreaktion mit Benzoylchlorid möglicherweise

verändert werden. Es zeigte sich, dass sowohl die Cuprat-Addition (Eintrag 1) als auch die anschließende Benzoylierung als Reaktionssequenz prinzipiell funktionierten (Eintrag 4), jedoch die gewünschte Position am Cyclohexanonderivat nicht zugänglich war. Unter Verwendung von Benzoylcyanid fand keine Reaktion statt (Eintrag 2,3).

### 3.1.5. Umlagerung der Benzoylgruppe

Die Einführung der Acylfunktion C-selektiv zu gestalten, war unter den getesteten Bedingungen nicht möglich. Jedoch sind Reaktionen beschrieben, die eine Umlagerung eines O-acylierten Substrats in ein C-acyliertes Substrat beschreiben.

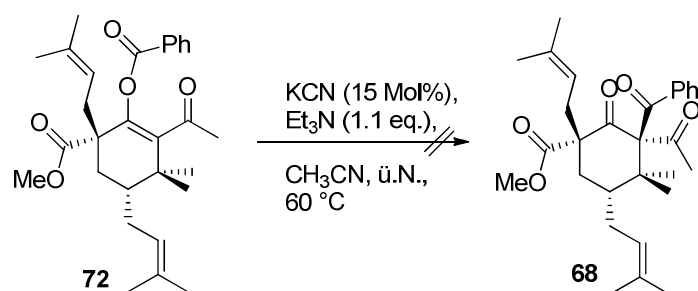
Ein Beispiel veröffentlichte die Gruppe um *Burger*<sup>[69]</sup> 1996 (Schema 19). Sie beschreiben eine Kaliumcyanid-katalysierte Umlagerung von Enolestern zu C-acylierten 1,3-Diketonen.



**Schema 19:** Umlagerung von Enolestern nach *Burger*

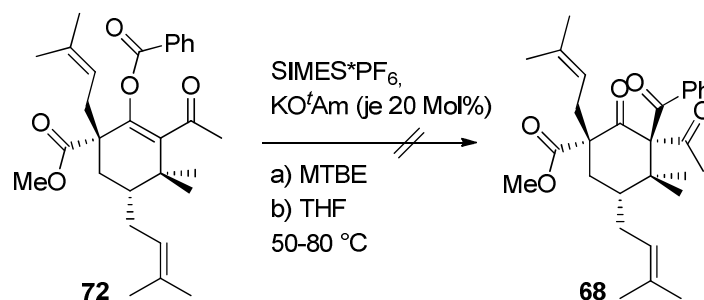
Hierbei wird der Enolester **76** *in situ* durch Bildung eines Acylcyanids **78** gespalten und das 1,3-Diketon wird wiederum C-selektiv am  $\alpha$ -Kohlenstoff angegriffen.

Diese Bedingungen wurden am Substrat **72** getestet, jedoch lieferte die Reaktion keinen Umsatz (Schema 20).



**Schema 20:** Kaliumcyanid-katalysierte Umlagerung

Weitere Untersuchungen zu möglichen Umlagerungen wurden durchgeführt. Zum einen durch Zugabe von Aluminiumchlorid zu einer Lösung aus **72** in Dichlormethan. Auch hier konnte kein Umsatz beobachtet werden. Eine weitere Untersuchung wurde durch Zugabe eines N-heterocyclischen Carbens gemacht (Schema 21).

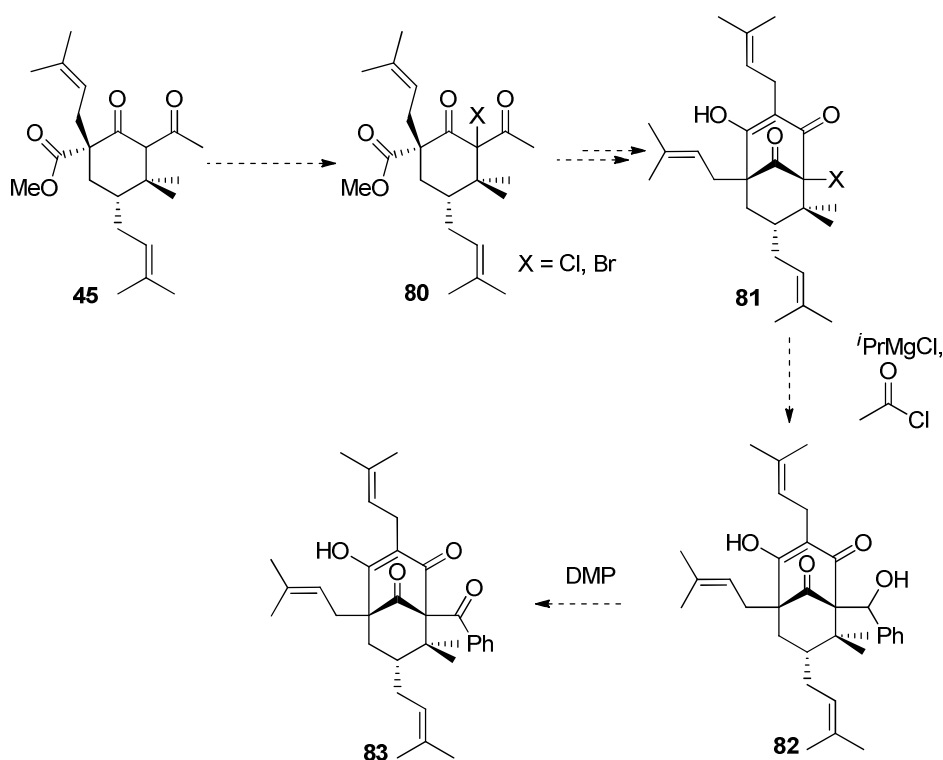


**Schema 21:** Carben-katalysierte Umlagerung

Hier konnte mittels Dünnschicht-Chromatographie Umsatz festgestellt, jedoch das entstandene Produkt nicht isoliert werden. An dieser Stelle wird vermutet, dass das C-acylierte Substrat **68**, falls es sich bildet, äußerst instabil und daher nicht isolierbar ist. Weitere Untersuchungen wurden daher unter Einführung eines Substituenten durchgeführt, der im letzten Schritt der Synthese in die gewünschte Acyl-Funktion umgewandelt werden kann. Die Strategie der Benzoyl-Einführung am bereits komplettierten Bicyclus verfolgten bislang auch Forschergruppen um *Danishefsky* und *Simpkins*<sup>[21,49,52,70]</sup>, denen die Darstellung von *cis*-Typ A PPAPs gelungen war.

### 3.1.6. Einführung eines Platzhalters an C-2

Für die Einführung eines Platzhalters an der Position C-2 im Substrat **45** wurden zunächst Halogenide ausgewählt (Schema 22).



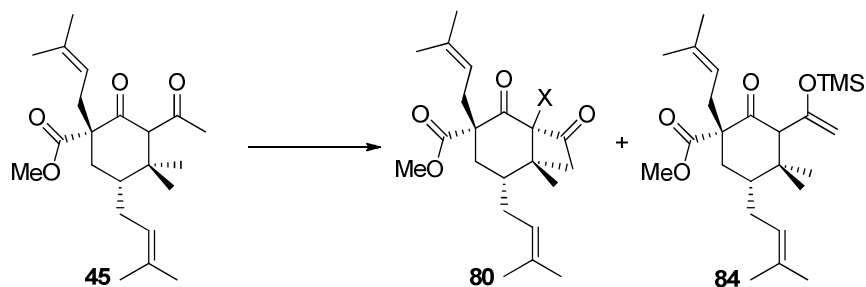
**Schema 22:** Synthesestrategie: Platzhalter an C-2



Sie können durch Grignard-Reaktion und anschließende Oxidation mit DMP nach dem Vorbild von *Danishefskys*<sup>[21]</sup> Syntheseroute in das gewünschte Acyl-Derivat überführt werden.

Zur Einführung des Halogensubstituenten wurden verschiedene Methoden getestet (Tab. 5).

**Tab. 5:** Bedingungen zur Einführung eines Substituenten an C-2



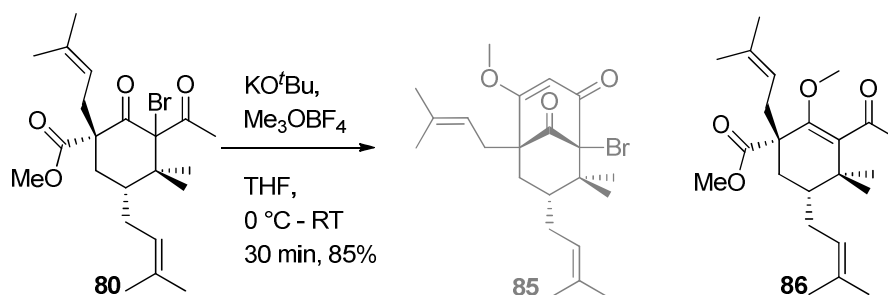
	X =	Reaktionsbedingungen	Produkt
1 <sup>[71]</sup>	I	LDA (1.3 eq.), TMSCl (1.1 eq.), NIS (2.5 eq.), Et <sub>3</sub> N (1.1 eq.), -78 °C – RT, ü.N.	<b>84</b> (25%)
2 <sup>[72]</sup>	Br	NBS (Mörser-Reaktion), RT, 3 h	k. U.
3 <sup>[73]</sup>	Br	Tribromisocyanursäure (0.34 eq.), H <sub>2</sub> O, RT, 5 h	k. U.
4	Br	KH (1.1 eq.), TBABr <sub>3</sub> (1.3 eq.), THF, 0°C, ü.N.	<b>80</b> (30%)

Zunächst wurde eine Vorschrift aus der Arbeit von *Jelonek*<sup>[71]</sup> durchgeführt. Er nutzte die Methode, um an einem Cyclohexanonderivat in  $\alpha$ -Position zur Carbonyl-Gruppe ein Iodid einzuführen. Bei der Reaktion mit Substrat **45** unter denselben Bedingungen wurde jedoch ausschließlich der TMS-Enolether **84** isoliert (Eintrag 1).

Weiterhin wurde eine lösungsmittelfreie Bromierung nach *Pravst et al.*<sup>[72]</sup> durchgeführt (Eintrag 2). Die Reaktion mit Tribromisocyanursäure, nach einer Vorschrift von *Mendonca et al.*<sup>[73]</sup> aus dem Jahre 2009 war nicht erfolgreich (Eintrag 3). Die Reaktion von **45** mit Tetrabutylammoniumtribromid, nach vorhergehender Deprotonierung mit Kaliumhydrid, lieferte das gewünschte Produkt **80** (Eintrag 4).

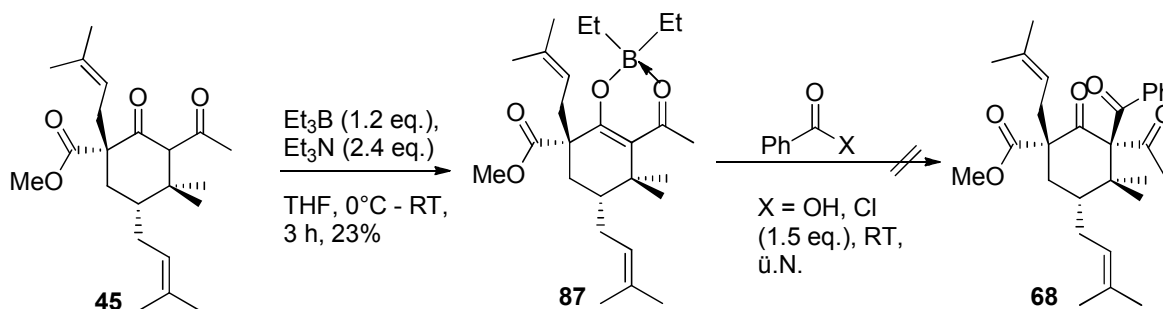
Nun wurde die weitere Umsetzung von **80** zum Bicyclus **85** untersucht (Schema 23). Unter Standardbedingungen und bei Abfangen des Enolats mit Meerweinsalz konnte das

gewünschte bicyclische Produkt nicht erhalten werden, stattdessen entstand der monocyclische Methylen-Enolether **86** in 85% Ausbeute.



**Schema 23:** Reaktion zur Darstellung des Bicyclus **85**

Eine weitere Möglichkeit war die Einführung der Acylfunktion durch vorhergehende Darstellung eines Boran-Komplexes<sup>[74]</sup> **87**, der *in situ* mit Benzoesäure bzw. mit Benzoylchlorid weiterreagieren sollte (Schema 24).



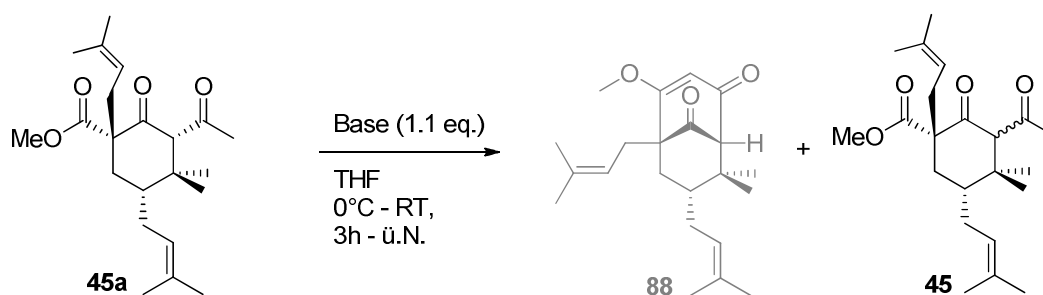
**Schema 24:** Einführung der Benzoylgruppe über Boran-Komplex

Der entstehende Boran-Komplex **87** war jedoch so stabil, dass er isoliert wurde und keine Weiterreaktion stattfand.

### 3.1.7. Darstellung des Bicyclus ohne Substituenten an C-2

Aus der Cuprat-Addition zu **45** konnten die Diastereoisomere getrennt werden und **45a** kristallin erhalten werden (s. Abb. 6). Die Stereochemie an C-2 besitzt die geeignete Ausgangskonformation um in einer Dieckmann-Kondensation direkt zum Bicyclus **88** umgesetzt zu werden. Durch den Einsatz sterisch anspruchsvoller Basen sollte selektiv an der Acylfunktion deprotoniert werden, um direkt zum Bicyclus **88** zu gelangen, ohne das Stereozentrum an C-2 zu isomerisieren. Verschiedene Basen wurden getestet (Tab. 6).

**Tab. 6:** Dieckmann-Kondensations-Bedingungen



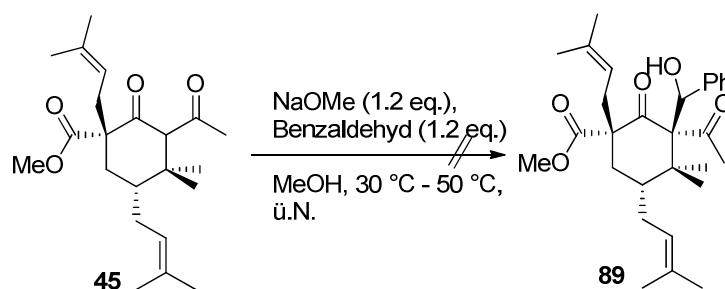
Eintrag	Base	Additiv	Produkt
1	LiHMDS	-	<b>45</b> (Isomerisierung)
2	LiTMP	Me <sub>3</sub> O * BF <sub>4</sub>	<b>45</b> (Isomerisierung)

Der räumliche Anspruch der Basen, LiHMDS und LiTMP, war nicht hoch genug um eine Deprotonierung an C-2 zu umgehen. Somit stellte sich wieder ein Isomerisierungsgleichgewicht von 1:1 für **45** ein.

### 3.1.8. Einführung der Acylfunktion via Aldoladdition

Eine weitere Option eine Acylfunktion an C-2 in **45** einzuführen, ist über eine Aldoladdition. Hierfür wird **45** deprotoniert und mit Benzaldehyd umgesetzt. Das Additionsprodukt **89** muss anschließend noch oxidiert werden.

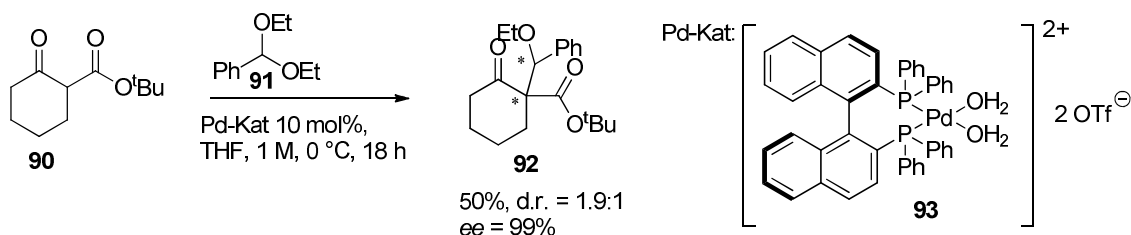
Es wurden unterschiedliche Reaktionsansätze herangezogen. Zum einen wurde die basenvermittelte Aldoladdition getestet (Schema 25).



**Schema 25:** Aldoladdition an **45**

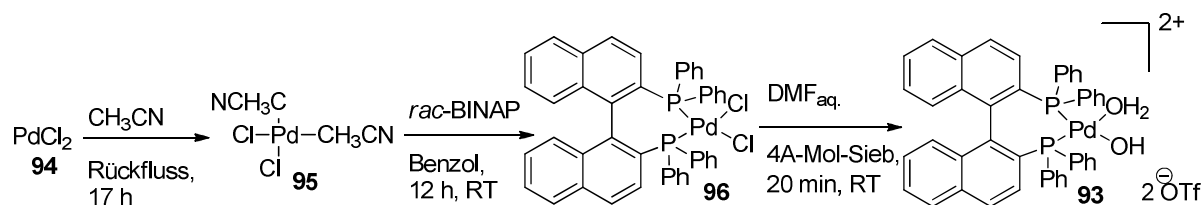
Die Reaktion lieferte keinen Umsatz, die Ausgangsverbindung **45** konnte komplett reisoliert werden.

Zum anderen wurde eine Methode von *Sodeoka*<sup>[75,76]</sup> getestet. *Sodeoka* beschreibt eine Pd-katalysierte Aldolreaktion von Cyclohexanon-*tert*-butylester (**90**) mit Benzaldehyd-diethylacetal (**91**) (Schema 26).



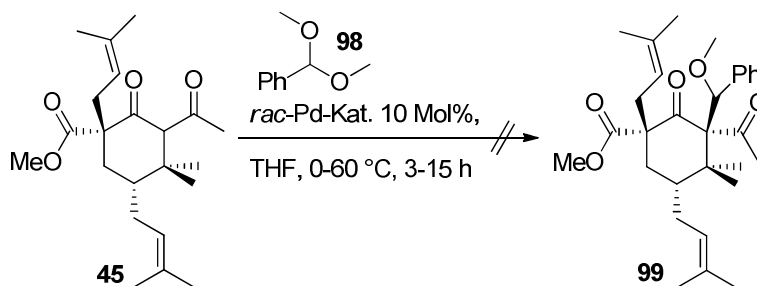
**Schema 26:** Pd-katalysierte Aldoladdition nach *Sodeoka*

Durch geeignete Ligandenwahl kann an dieser Stelle auch die Diastereoselektivität beeinflusst werden. Zunächst wurde der Katalysator **93** hergestellt (Schema 27). Dazu wurde aus Palladium(II)chlorid (**94**) in Acetonitril ein Bisacetonitril-PdCl<sub>2</sub>-Komplex (**95**) dargestellt, der mit *rac*-BINAP weiter zu **96** umgesetzt wurde und direkt vor der Katalyse mit wässrigem DMF und Molsieb zum aktiven Katalysator<sup>[77,78]</sup> **93** umgewandelt wurde.



**Schema 27:** Darstellung des Pd-Katalysators **93**

Bei der Umsetzung von **45** mit Pd-Katalysator **93** unter Standardbedingungen (0°C) fand jedoch keine Reaktion statt (Schema 28). Auch die Durchführung der Reaktion bei erhöhter Temperatur (RT oder 60 °C) lieferte keinen Umsatz.



**Schema 28:** Pd-vermittelte Aldoladdition an **45**

### 3.1.9. Zusammenfassung

Bei den Studien zur Darstellung von *trans*-Typ A PPAPs wurden verschiedene Reaktionswege getestet. Die zu Beginn beschriebene direkte Einführung der Benzoylgruppe an **45** führte zumeist nur zu regioisomeren O-Benzoylierungsprodukten. Der Versuch die Benzoylgruppe in einer Tandem-Reaktion aus Cuprat-Addition und Benzoylierung einzuführen gelang unter den gewählten Bedingungen nicht. Die Einführung eines Platzhalters an **45** und die spätere Einführung der Acyl-Funktion konnten nicht vollständig realisiert werden. Bromid konnte an C-2 eingeführt werden, jedoch gelang eine weitere

Umsetzung zum Bicyclus nicht. Die zuletzt durchgeführte Einführung der Benzoylgruppe über eine Aldoladdition führte unter den gewählten Bedingungen nicht zum gewünschten Produkt **89**.

### 3.2. Typ C PPAPs

Zu Typ C PPAPs gehören Bicyclo[3.3.1]nonatrione, die die charakteristische Acyl-Funktion an C-5 tragen. Bislang sind nur 3 Vertreter aus dieser Klasse bekannt. Lange ging man davon aus, dass Typ C PPAPs aus natürlichen Quellen gar nicht existierten, da sie auf der bekannten<sup>[35]</sup> Biosyntheseroute nicht zugänglich waren. Jedoch isolierten *Weng et al.*<sup>[79]</sup> 2004 drei Vertreter dieser Klasse aus Samen der Pflanze *Garcinia subelliptica* und benannten sie Garciniellipton K, L und M (Abb. 8).

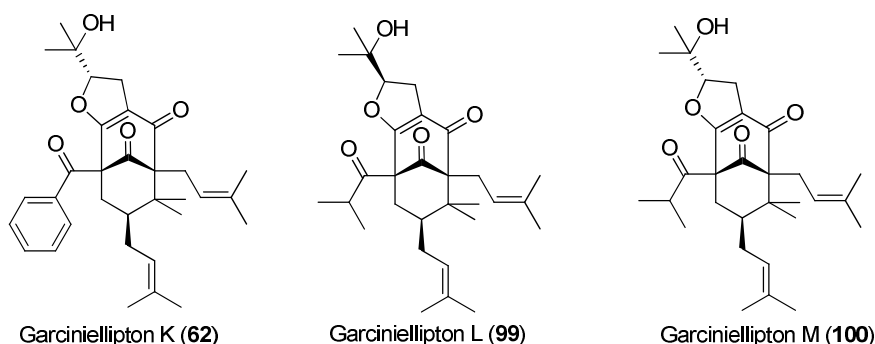
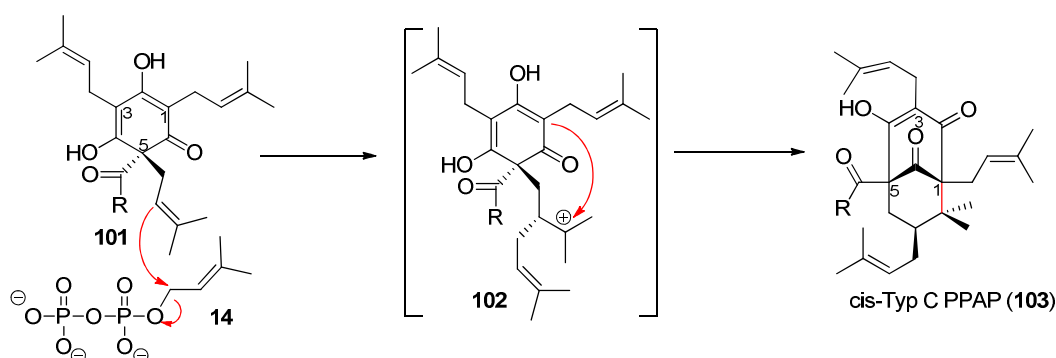


Abb. 8: Typ C PPAPs

Garciniellipton L und M wurden auf ihre biologische Aktivität untersucht und zeigten gute entzündungshemmende Effekte durch die Inhibition der Ausschüttung von  $\beta$ -Glucuronidase und Histamin (**99**:  $IC_{50} = 22.9$  und  $> 30 \mu\text{g/mL}$  und **100**:  $IC_{50} = 13.6$  und  $19.0 \mu\text{g/mL}$ ).<sup>[79]</sup> Alle drei Vertreter besitzen *cis*-Konformation. Ihre Biosynthese erfolgt leicht verändert zu der für Typ A und B<sup>[17]</sup> (Schema 29).



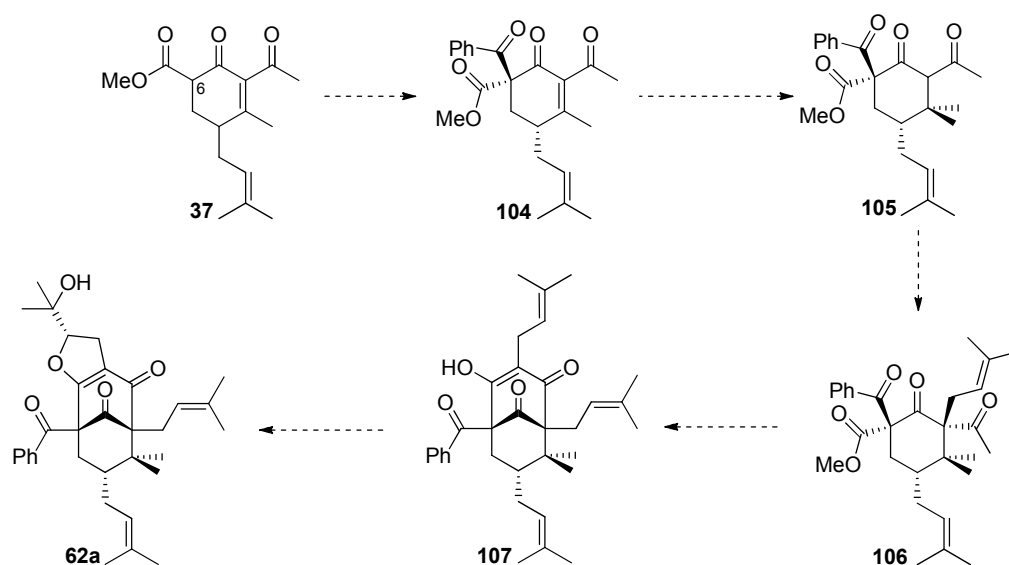
Schema 29: Vorschlag zur Biosynthese von *cis*-Typ C PPAPs

Das prenylierte Acylphloroglucin-Derivat **101** enthält die Acylfunktion am quartären Kohlenstoff C-5. Die kationische Cyclisierung erfolgt nach demselben Mechanismus, führt aber zu einer veränderten Position der Acyl-Gruppe am Bicyclus **103**.

### 3.2.1. Stand der Forschung

Bislang existieren noch keine Totalsynthesen von Typ C PPAPs. Es soll daher zunächst eine Machbarkeitsstudie durchgeführt werden, in der die Darstellung eines *trans*-Typ C Bicyclus erfolgen sollte. Anschließend soll untersucht werden, ob eine Konformationsänderung in der Syntheseroute möglich wäre, die den Zugang zu *cis*-Typ C PPAPs eröffnete.

Für die Darstellung von *epi*-Garcinielliptone K musste die entwickelte Syntheseroute aus unserem Arbeitskreis umgestellt werden. Begonnen wurde mit dem Vorläufer **37**, der auch schon in den Studien zu Typ A PPAPs verwendet wurde (Schema 30).

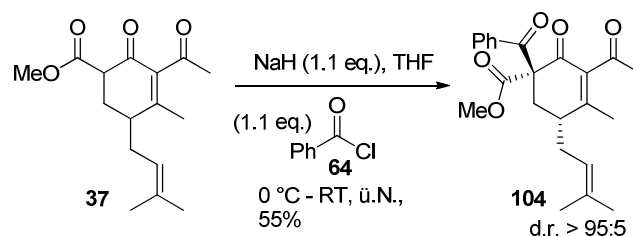


Schema 30: Syntheseplan zu Typ C PPAPs

Anstelle der üblichen Alkylierung an C-6 soll nun in dieser Position eine C-Acylierung mit Benzoylchlorid zu **104** erfolgen. Anschließend würde **104** in einer Cuprat-Addition und einer Eisen-katalysierten Isoprenylierung an C-2 zu **106** umgesetzt werden. Das hochsubstituierte Cyclohexenon **106** wird dann in einer Dieckmann-Kondensation zum Bicyclus **107** umgesetzt. Abschließend muss dann noch der annelierte THF-Ring in **62a** aufgebaut werden.

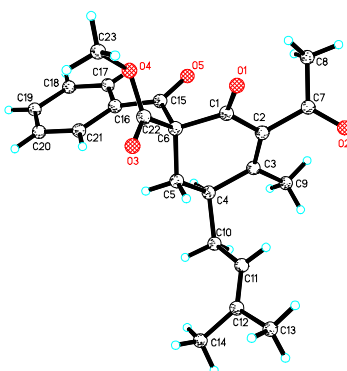
### 3.2.2. Ergebnisse Typ C PPAP

Beginnend mit **37** musste zunächst die Benzoylgruppe eingeführt werden. Die frühe Einführung der Acylfunktion hatte bei den Studien zu Typ A PPAPs bereits Probleme bereitet. Dennoch wurde auch hier zuerst die direkte Einführung der Benzoylgruppe mit Benzoylchlorid nach vorangehender Deprotonierung untersucht (Schema 31). Das gewünschte Produkt **104** konnte erfolgreich isoliert werden. Dabei war die Diastereoselektivität ebenso *trans*-selektiv wie bei der äquivalenten Isoprenylierungsreaktion.



**Schema 31:** Benzoylierung von **37**

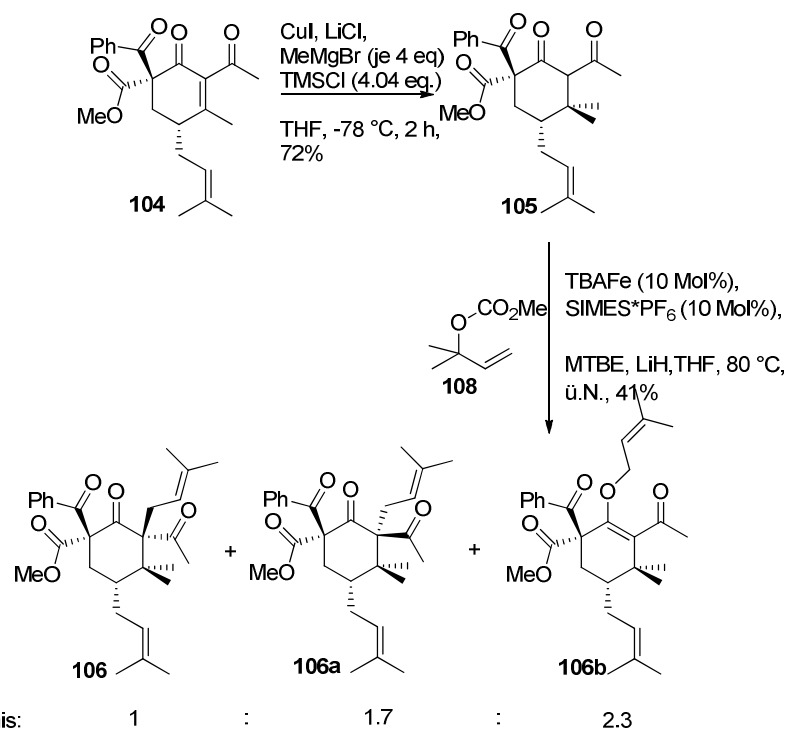
**104** wurde zudem kristallin erhalten und die Struktur konnte mit Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden (Abb. 9).



**Abb. 9:** Röntgenstruktur von **104**

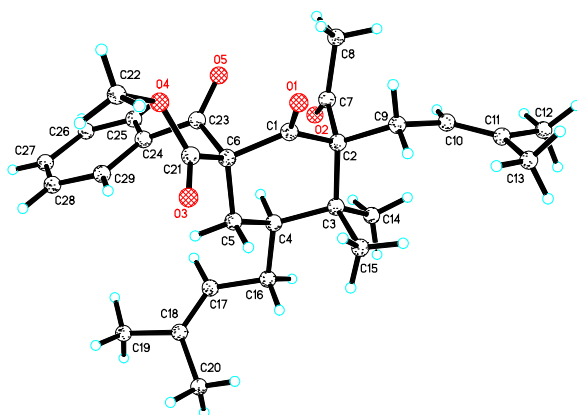
Als weitere Reaktionsschritte folgten Cuprat-Addition zu **105** und Eisen-katalysierte Isoprenylierung<sup>[80–82]</sup> zu **106** (Schema 32). Die Eisen-Katalyse ergab ein Isomerenverhältnis von **106:106a:106b** = 1:1.7:2.3, was das erwünschte Isomer **106** zum Nebenprodukt machte. Die Gesamtausbeute betrug bei dieser Umsetzung nur 41% und die Ausbeute an Diastereoisomer **106** zur Weiterreaktion lag nur bei 8%.





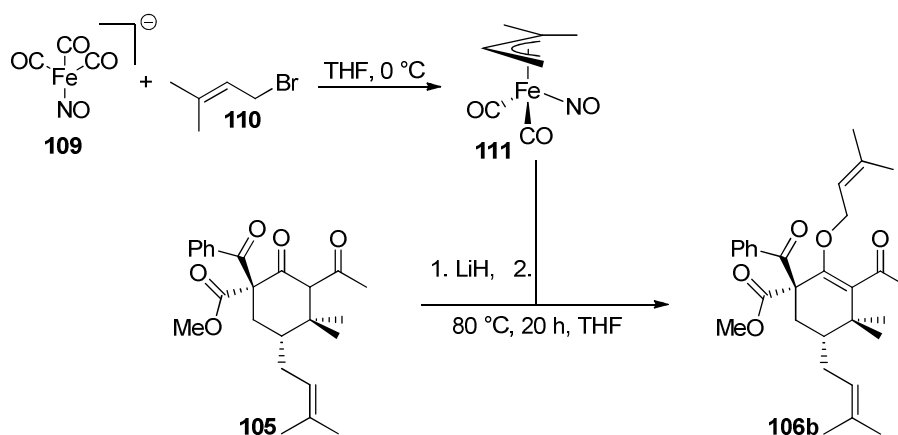
**Schema 32:** Syntheseroute mit Cuprat-Addition und Eisen-katalysierter Isoprenylierung

Für das Diastereoisomer **106a** wurde eine Röntgenstruktur erhalten (Abb. 10).



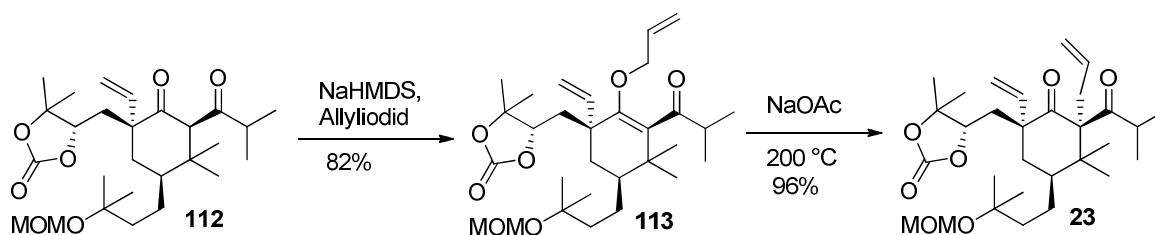
**Abb. 10:** Röntgenstruktur zu **106a**

Da das Isomerenverhältnis nicht zu Gunsten des gewünschten Produkts war, wurden die Reaktionsbedingungen leicht angepasst. Der Tricarbonylnitrosylferrat-Komplex **109** wurde stöchiometrisch eingesetzt und mit Isoprenylbromid zum Allylkomplex **111** präformiert, bevor er in der Substitutionsreaktion eingesetzt wurde. Die Reaktion zeigte jedoch schlechten Umsatz und ausschließlich O-prenyliertes Produkt **106b** (Schema 33).



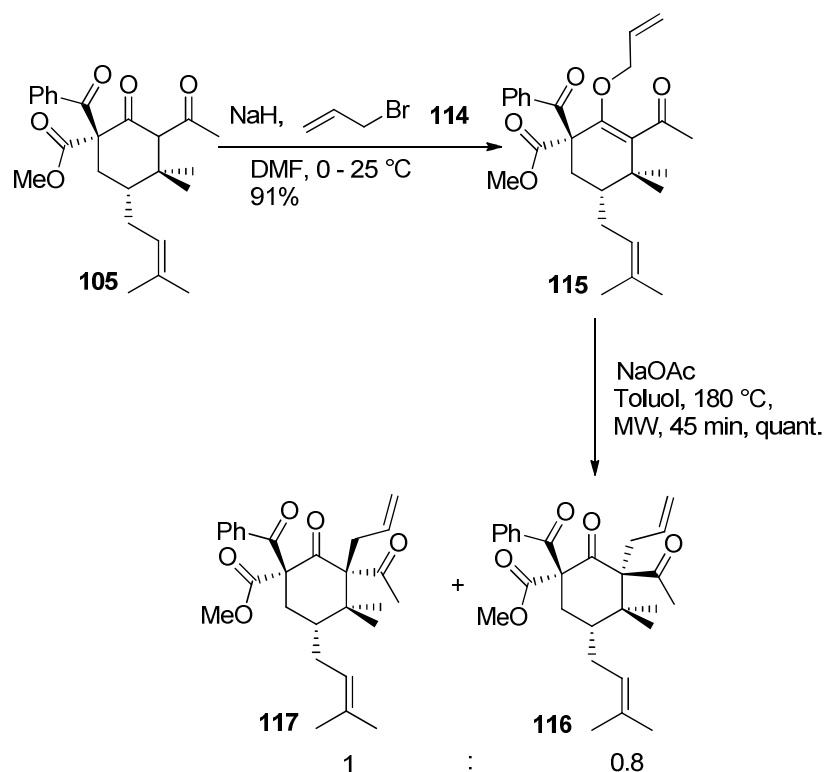
**Schema 33:** Isoprenylierung mit präformiertem Eisen-Prenyl-Komplex

An dieser Stelle wurde nach alternativen Reaktionswegen gesucht. Eine bereits veröffentlichte Methode innerhalb der Synthese zu Garsubellin A von *Shibasaki*<sup>[20]</sup> 2005 ist die O-Allylierung des Cyclohexanons **112** mit anschließender Claisen-Umlagerung zu **23** (Schema 34).



**Schema 34:** Shibasakis O-Allylierung – Claisen-Umlagerung

Die Reaktionsbedingungen wurden nun für das vorliegende System adaptiert (Schema 35), jedoch gelang die O-Allylierung mit NaHMDS in THF nicht. Eine Variation des Lösungsmittels zu DMF sowie die Verwendung von Natriumhydrid als Base führten zur erfolgreichen Durchführung dieser Reaktion. Die Claisen-Umlagerung von **115** zu den Regioisomeren **116** und **117** gelang unter den beschriebenen Bedingungen. Da das Arbeiten mit Toluol bei 200 °C in einem geschlossenen System ein gewisses Sicherheitsrisiko barg, wurde die Reaktion in der Mikrowelle durchgeführt. Dabei verringerte sich die Reaktionszeit von vier Stunden auf 45 Minuten.

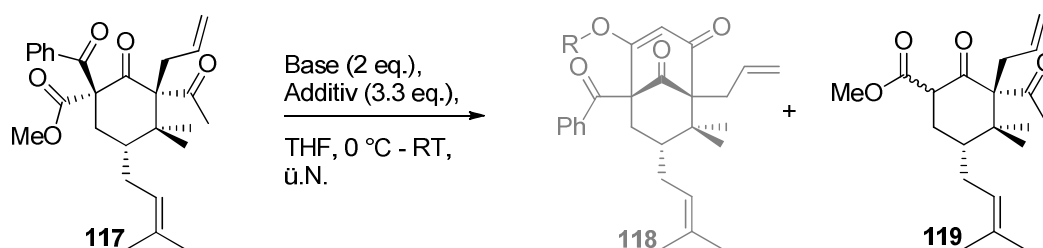


**Schema 35:** Darstellung von **117**

### 3.2.3. Dieckmann-Kondensation von **106** und **117** zum Bicyclus

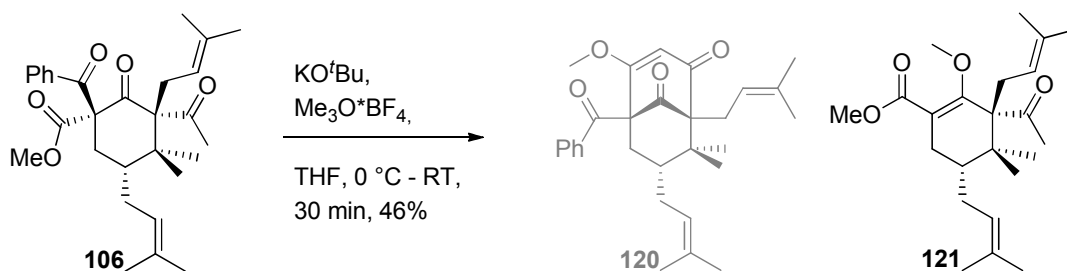
Nachdem die Darstellung des hochsubstituierten Cyclohexanon-Derivats **117** in optimierter Ausbeute erfolgreich durchgeführt worden war, erfolgte nun die Dieckmann-Kondensation zum Bicyclus **118** (Tab. 7). Hier zeigte sich erneut die Instabilität der 1,1',3-Tricarbonylverbindungen. Mit Standard-Reaktionsbedingungen unter Abfangen mit Allylbromid wurde die Benzoylgruppe abgespalten und **119** konnte mittels NMR und GC-MS Analyse nachgewiesen werden (Tab. 7, Eintrag 1). Auch die Verwendung anderer Reaktionsbedingungen lieferte entweder keinen Umsatz (Tab. 7, Eintrag 2) oder das debenzoylierte Produkt **119** (Tab. 7, Eintrag 3,4).

**Tab. 7:** Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Bicyclus **118**



Eintrag	Bedingungen	Additiv	Produkt
1	KOtBu	Allylbromid	<b>119</b> (61%)
2	KOtBu	--	k. U.
3	TBAF (80°C)	--	<b>119</b> (24%)
4	TBAF (40 °C)	--	<b>119</b> (26%)

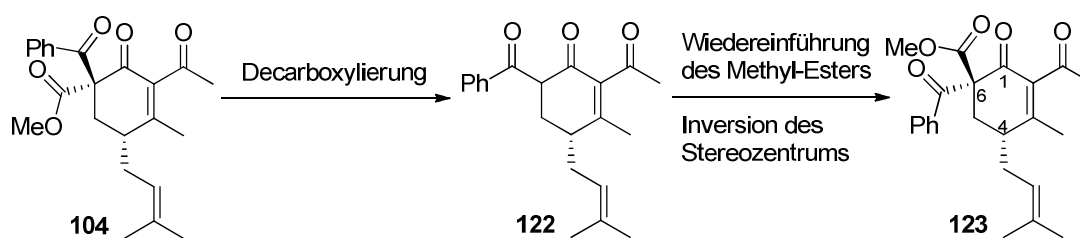
Auch das Substrat **106** wurde in der Dieckmann-Kondensation getestet. Der Versuch, den bicyclischen Methylenolether **120** darzustellen, gelang nicht. Stattdessen wurde das debenzoylierte Methyl-Cyclohexenol **121** erhalten (Schema 36).



Schema 36: Cyclisierungsversuch von **106**

### 3.2.4. Untersuchungen zur Darstellung von *cis*-Typ C PPAPs

Trotz der noch ungelösten Problematik bei der Darstellung des Bicyclus **120**, wurde die Darstellung von *cis*-Typ PPAPs versucht. Da unter den Typ C PPAPs bislang nur *cis*-Konformere isoliert wurden, wurden erste Versuche zur Darstellung von *cis*-PPAPs auf Typ C-Vorläufersubstraten durchgeführt (Schema 37). Hierzu wurde das Substrat **104** einer Decarboxylierungsreaktion unterzogen. Die Bedingungen konnten bereits in der Diplomarbeit 2009<sup>[29]</sup> nach dem Vorbild von *Krapcho*<sup>[83]</sup> implementiert werden. Das decarboxylierte Substrat **122** sollte erneut mit einer Methylsterineinheit substituiert werden.



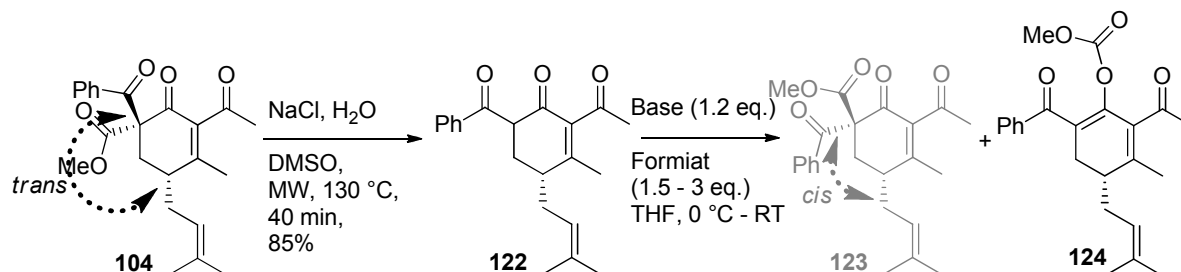
Schema 37: Synthese eines *cis*-Typ C-Vorläufers

Eine Substitutionsreaktion auf dieser Art von Substraten hatte sich in allen Fällen als hoch *trans*-selektiv an C-6 relativ zur Prenylgruppe an C-4 erwiesen.

Sollte also die Einführung *trans*-selektiv gelingen, wäre der Zugang zu *cis*-Typ PPAPs eröffnet.

Die Decarboxylierungsreaktion von **104** verlief in der Mikrowelle erfolgreich und konnte mit 85% Ausbeute isoliert werden. Für die Einführung der Methylesterfunktion wurden verschiedene Bedingungen getestet (Tab. 8).

**Tab. 8:** Bedingungen zur Darstellung von **123**



Eintrag	Base	Formiat	Produkt
1	NaH	Chlorameisensäuremethylester	<b>124</b> (7%)
2	KH	Chlorameisensäuremethylester	Edukt
3	NaH	Cyanoameisensäuremethylester	Edukt
4 <sup>[84]</sup>	LDA	Cyanoameisensäuremethylester	Edukt

Zunächst wurde zur Substitution Chlorameisensäuremethylester eingesetzt. Weder bei Einsatz von Natriumhydrid, noch bei Einsatz von Kaliumhydrid, als bewährte Basen für dieses Substrat, konnte das gewünschte Produkt isoliert werden (Eintrag 1,2). Manders-Reagenz<sup>[85]</sup> wurde hergestellt und ebenfalls mit Natriumhydrid als Base getestet (Eintrag 3). *Mander* selbst hat eine Substitutionsreaktion unter Einsatz von LDA in Diethylether publiziert. Auch unter diesen Bedingungen konnte kein Produkt **123** erhalten werden (Eintrag 4).

### 3.2.5. Zusammenfassung

Das hochsubstituierte Vorläufer-Substrat **106** wurde erfolgreich hergestellt. Nach Optimierung der Reaktionsbedingung konnte durch den Einsatz einer Claisen-Umlagerung die Ausbeute zum Vorläufer-Substrat **117** deutlich verbessert werden. Eine Transformation des Allyl-Substituenten in **106** zu einer Prenylgruppe mittels Kreuzmetathese ist literaturbeschrieben.

Erste Untersuchungen zu Inversion des Stereozentrums an C-6 und der damit verbundene Zugang zu *cis*-Typ PPAPs wurden durchgeführt. Die Decarboxylierung von **104** gelang unter Krapcho-Bedingungen. Die Einführung einer *cis*-ständigen Methylester-Funktion an **122** war bislang nicht erfolgreich. Da sich im finalen Reaktionsschritt das Bicyclo[3.3.1]nonatrien-

Gerüst nicht bildete, konnte die Totalsynthese von *epi*-Garciniellipton K nicht vollständig abgeschlossen werden.

## 4. Studien zu Synthese von Garcinol

Einige Vertreter der PPAPs besitzen interessante biologische Aktivitäten, auf die auch in der einschlägigen Fachliteratur immer wieder hingewiesen wird. Dazu zählt mit Sicherheit Hyperforin (**125**)<sup>[86]</sup>, ein *cis*-Typ A PPAP, welches als aktive Substanz im Johanniskraut Aufsehen erregt. Ein weiterer Vertreter ist ein *trans*-Typ B PPAP – Garcinol (**126**) (Abb. 11).

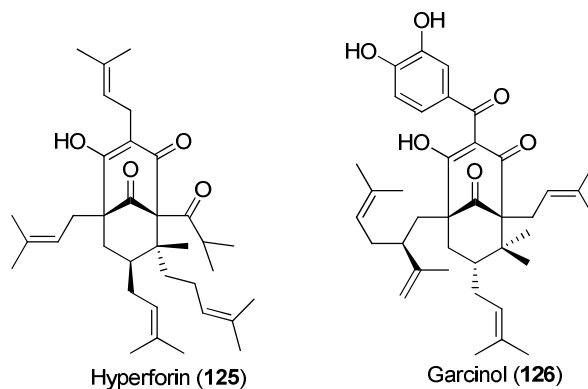


Abb. 11: PPAPs mit vielversprechenden biologischen Aktivitäten Hyperforin (**125**) und Garcinol (**126**)

### 4.1. Garcinol

Garcinol (**126**) ist ein aktiver Bestandteil der Mangostane und findet schon seit einiger Zeit Anwendung in der traditionellen indischen Medizin. Es wurde erstmals 1980 aus *Garcinia indica* isoliert.<sup>[87]</sup> Es besitzt antibakterielle Aktivität gegenüber Methicillin-resistenten Bakterienstämmen (MIC = 3-12  $\mu\text{g/mL}$ ).<sup>[88]</sup> MRSA (Methicillin-resistenter *Staphylococcus aureus*) ist resistent gegen die meisten Antibiotika auf dem Markt und stellt besonders für Patienten mit geschwächtem Immunsystem eine tödliche Bedrohung dar. Ein Hauptinfektionsort ist das Krankenhaus.<sup>[89]</sup> Problematisch sind diese multiresistenten Bakterienstämme deshalb, weil sie rasch Resistenzen gegenüber neuen Wirkstoffen aufbauen können. Ein bekannter Wirkstoff ist Vancomycin (**127**) (MIC = 6  $\mu\text{g/mL}$ ) (Abb 12).<sup>[88]</sup> Auch hier existieren bereits Bakterienstämme, die Resistenzen gegen Vancomycin, sowie seine Isomere entwickelt haben. Man nennt diese Resistenz VRSA (Vancomycin resistant *Staphylococcus aureus*).

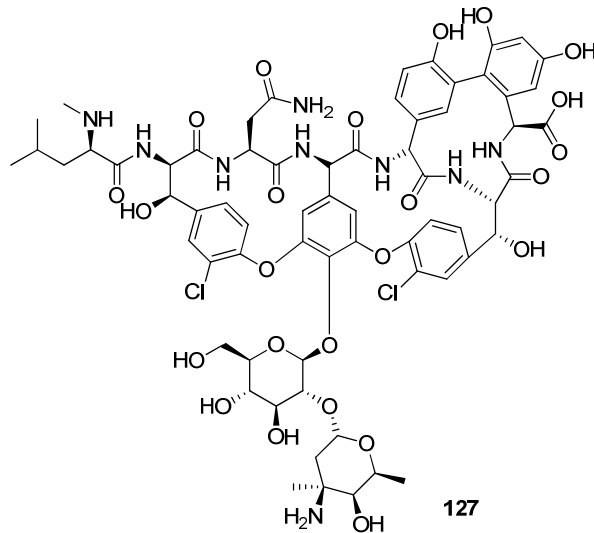
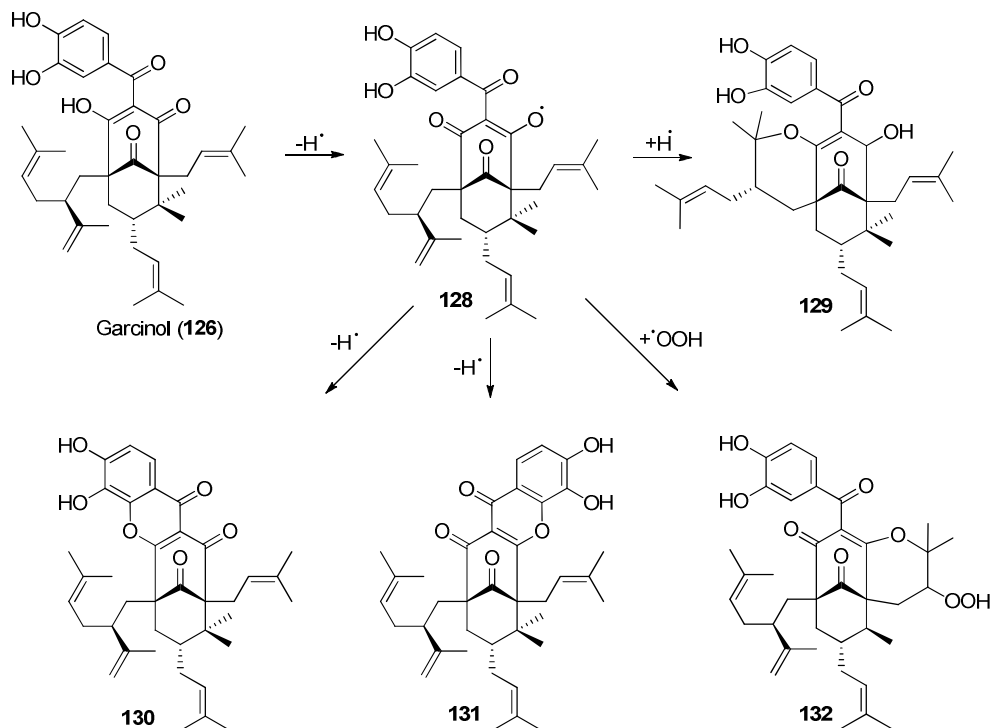


Abb 12: Vancomycin (**127**)

Weitere biologische Aktivitäten von Garcinol sind seine Antitumoraktivität gegen HL-60 Zellen (human leukemia), sowie als Radikalfänger für DPPH- (1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl-), Hydroxyl- und Methylradikale. Bei radikalischen Oxidationsexperimenten von *Sang et al.* zeigte sich, dass speziell die Lavandulyl- und Isoprenyl-Seitenkette (**129** und **132**), sowie auch die 3,4-Dihydroxybenzoyl-Gruppe (**130** und **131**) in Radikalfang-Prozesse involviert sind (Schema 38).<sup>[90,91]</sup>

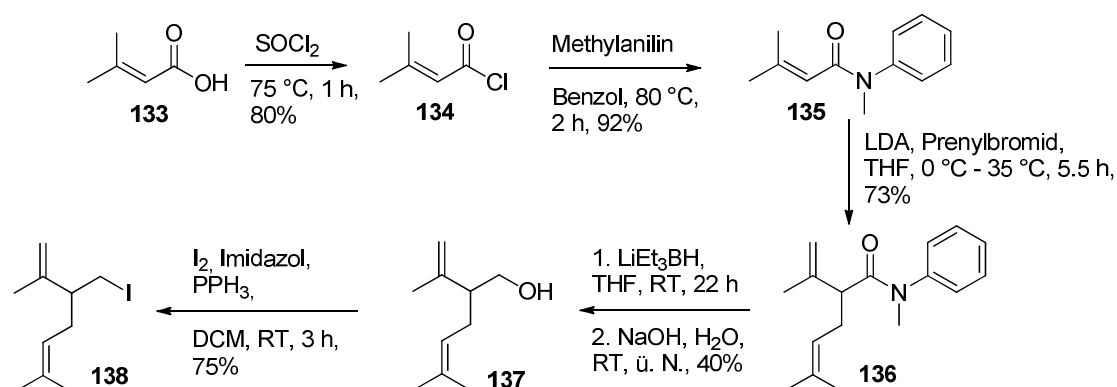


Schema 38: Oxidationspfade von Garcinol **126** nach *Sang et al.*



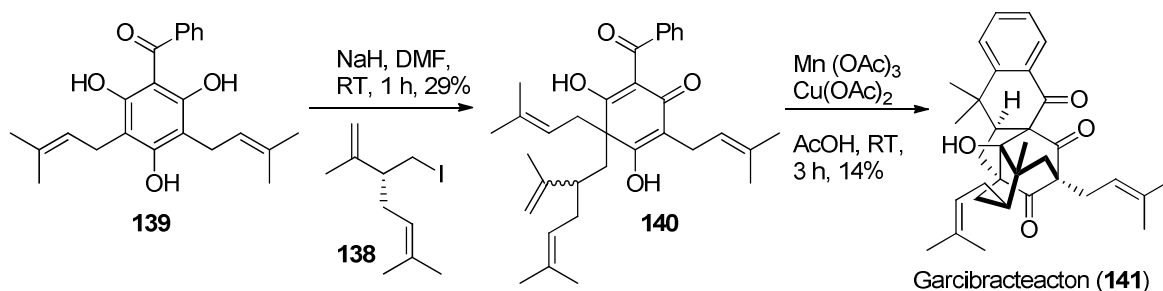
### 4.1.1. Stand der Forschung

Bislang existiert keine Totalsynthese zu Garcinol oder zu einem seiner strukturverwandten Isomere, wie Xanthochymol, Guttiferone E, Iso-Xanthochymol oder Cycloxanthochymol.<sup>[88,92–94]</sup> Eine Herausforderung stellt die Einführung der Lavandulylseitenkette dar. In der Literatur gibt es wenige Beispielreaktionen, in denen Lavandulol als Substituent eingeführt wird. Häufig sind die Ausbeuten sehr gering, was zumeist an sterischen Einflüssen liegt. Lavandulol (**137**) ist nicht isomerisationsstabil und kann daher schlecht gelagert werden. Für die Darstellung ist eine 5-stufige Synthese notwendig (Schema 39).<sup>[95]</sup>



Schema 39: Synthese von Lavandulyliodid

Um enantiomerenreines Lavandulol zu erhalten, bedient man sich der Racematspaltung, z.B. mit Phthalsäureanhydrid und (S)-Phenylethylamin. Eine Möglichkeit für eine Substitutionsreaktion mit Lavandulyliodid liefern *Pepper et al.* (Schema 40).<sup>[96]</sup>

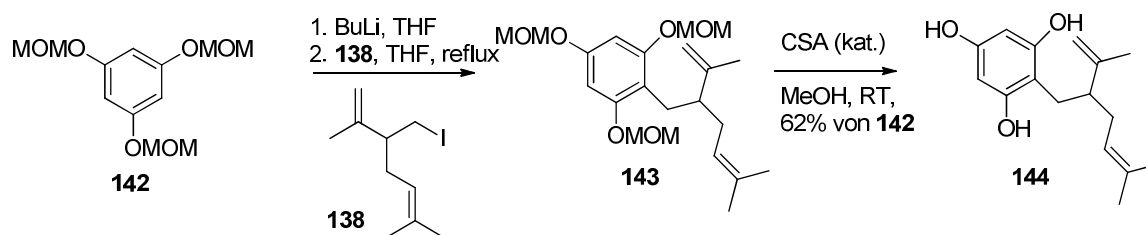


Schema 40: Substitution von X mit Lavandulyliodid

Sie nutzen diese Reaktion für die Totalsynthese von Garcibracteaton (**141**), ebenfalls ein Vertreter aus der Klasse der PPAP-Naturstoffe. **139** wird darin mit Lavandulyliodid (**138**) substituiert, die Ausbeute liegt hier nur bei 29%.

Die Gruppe um *Delpech*<sup>[48]</sup> berichtet 2008 eine Methode zur Prenylierung unterschiedlich substituerter Benzoylphloroglucinole. Eines der Substrate ist Lavandulyl-substituiert. Zur

Darstellung wird MOM-geschütztes Phloroglucinol **142** mit Lavandulyliodid unter Rückfluss substituiert (Schema 41).

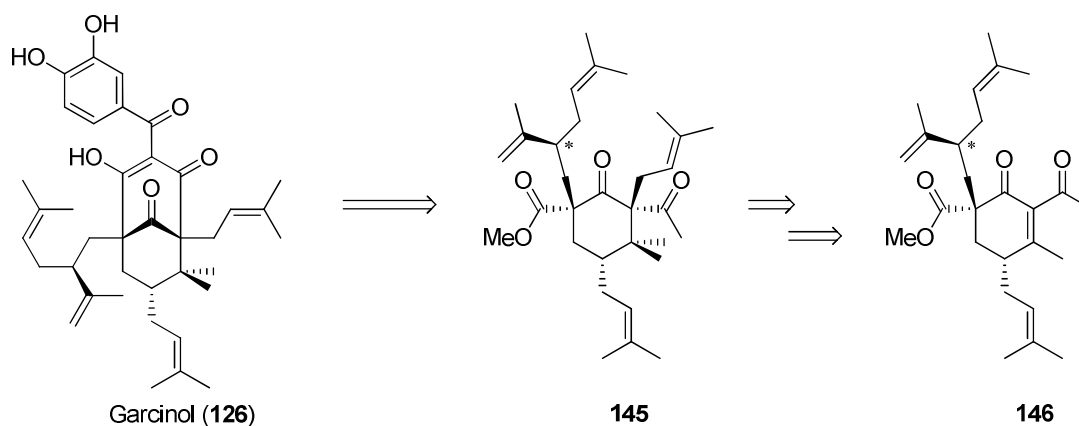


**Schema 41:** Darstellung von **144**

Die räumliche Umgebung lässt auf dieser Synthesestufe noch viel Platz für die Einführung des Lavandulylrests.

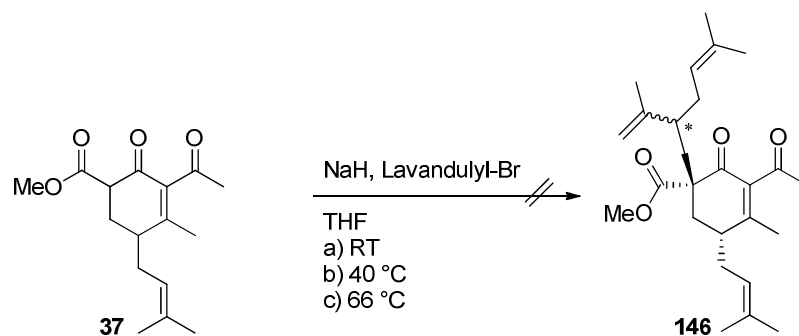
#### 4.1.2. Direkte Einführung der Lavandulyl-Seitenkette

Zur Synthese von Garcinol soll wie in den Projekten zuvor die modulare Syntheseroute verfolgt werden. Garcinol soll aus einem hochdekorierten Cyclohexanon-Vorläufer **145** in einer Tandem Dieckmann-Kondensation-Acylierungs-Reaktion aufgebaut werden. Um zu **145** zu gelangen erfolgt zunächst die Darstellung eines Lavandulyl-substituierten Cyclohexenons **146** (Schema 42).



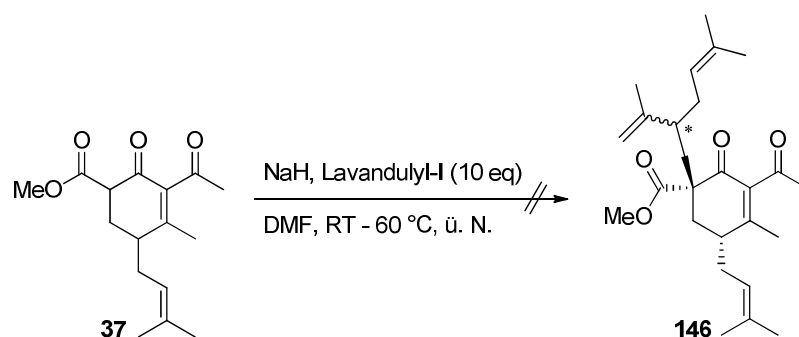
**Schema 42:** Schematische Retrosynthese mit Schlüssel-molekülen

Begonnen wurde damit, **146** zunächst racemisch in einer Substitutionsreaktion darzustellen (Schema 43). Die Reaktion wurde mit Natriumhydrid als Base durchgeführt und die Reaktionstemperatur wurde variiert. Bedauerlicherweise konnte weder bei Raumtemperatur noch bei 40 °C oder 60 °C Umsatz zum Produkt **146** erreicht werden.



**Schema 43:** Substitution mit Lavandulylbromid

*Pepper et al.*<sup>[96]</sup> hatten gezeigt, dass eine direkte Einführung einer Lavandulyl-Seitenkette unter Einsatz eines großen Überschusses an Lavandulyliodid möglich war. Diese Bedingungen wurden ebenfalls getestet (Schema 44). Auch hier wurde kein Produkt erhalten.

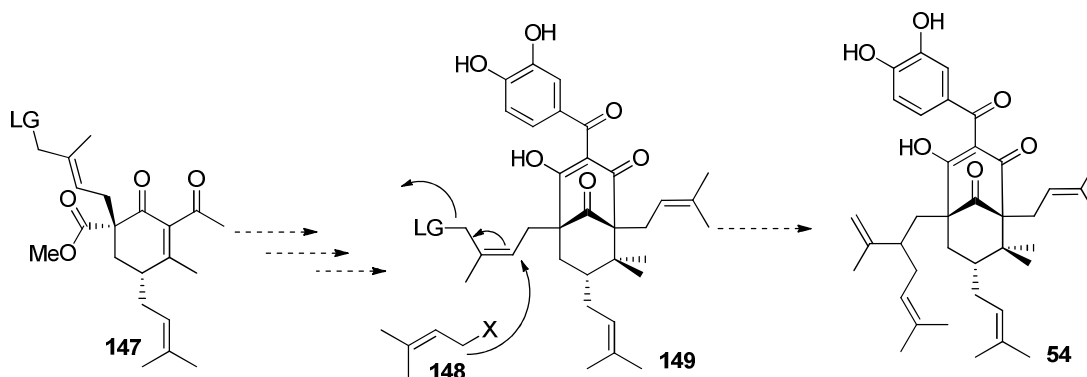


**Schema 44:** Substitution mit Lavandulyliodid

Ein möglicher Grund dafür, dass die direkte Einführung des Lavandulylrests nicht gelang, könnte die Größe des Substituenten sein. In einer weiteren Untersuchung im Rahmen der Bachelorarbeit von *Gaiser*<sup>[97]</sup> wurde zusätzlich die Tatsache untersucht, dass der Substituent nicht mehr allylisch, sondern homoallylisch ist. In ihrer Arbeit zeigte sich, dass auch kleinere homoallylische Substituenten nicht an das Substrat eingeführt werden können. Somit spielen auch elektronische Eigenschaften des Substituenten eine Rolle. Um diese Problematik zu umgehen wurde nach Alternativen gesucht.

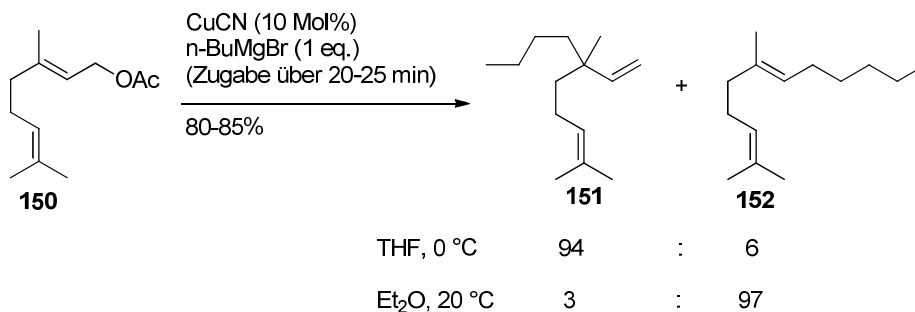
#### 4.1.3. Stufenweiser Aufbau der Lavandulyleinheit

Betrachtet man die Synthese von Lavandulyliodid (Schema 39) so fällt auf, dass die Prenyl-Einheit in einer allylischen Substitution unter Wanderung der Doppelbindung eingeführt wird. Diese Idee wurde auf das vorliegende System übertragen. Durch eine Präfunktionalisierung der betreffenden Prenylgruppe könnte im weiteren Verlauf der Synthese in einer  $S_N2'$ -Reaktion die zweite Prenyl-Einheit **148** eingeführt werden. Unter Doppelbindungswanderung und Abspaltung der Abgangsgruppe (LG) soll so die Lavandulyl-Einheit gebildet werden (Schema 45).



**Scheme 45:** Synthesestrategie zum stufenweisen Aufbau der Lavandulyl-Einheit

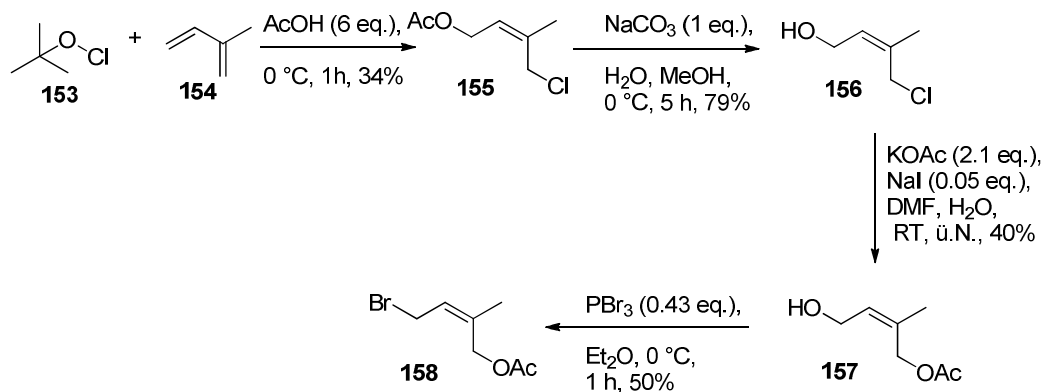
Diese Arten von  $S_N2'$  Substitutionen sind auf einfacheren Systemen literaturbekannt.<sup>[98,99]</sup> *Bäckvall*<sup>[100]</sup> untersuchte 1990 die Kupfer-katalysierte allylische Substitutionen unter Variation des Kupfersalze, der Temperatur und des Lösungsmittels. Als Abgangsgruppen (LG) wählte er Acetate, Chloride, Bromide oder Sulfone. Er sammelte wichtige Erkenntnisse über Regioselektivitätssteuerung durch Lösungsmittel oder Temperaturänderung, sowie die Zugabegeschwindigkeit des Reagenzes (Schema 46).



**Scheme 46:** Studien zur Regioselektivitätssteuerung von  $S_N2'$  Reaktionen

#### 4.1.4. Ergebnisse zum stufenweisen Aufbau des Lavandulylrests

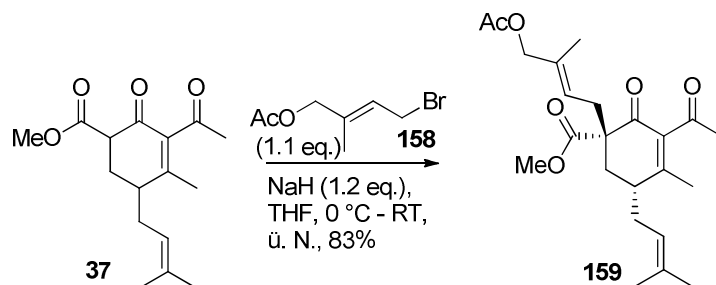
Für die Implementierung dieser Reaktion musste zunächst mit der Synthese von funktionalisierten Isoprenyl-Seitenketten begonnen werden.



**Scheme 47:** Synthese von 4-Bromo-2-methylbut-2-enylacetat **158**

Ausgehend von Isopren (**154**) erfolgte stufenweise der Aufbau von 4-Bromo-2-methylbut-2-enylacetat **158** (Schema 47).<sup>[101]</sup>

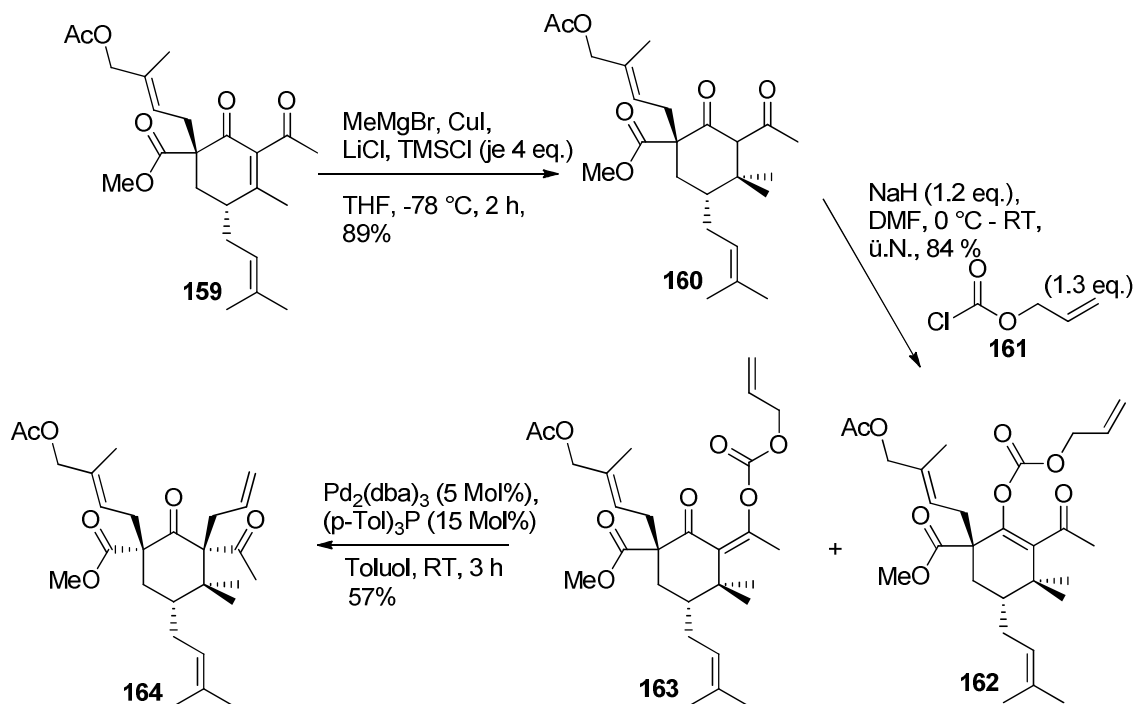
**158** wurde nun in die Substitutionsreaktion an **37** eingesetzt (Schema 48). Das Produkt **159** konnte erfolgreich isoliert werden und für die weitere Syntheseroute eingesetzt werden.



**Schema 48:** Darstellung des Schlüsselintermediats **159**

Wie bereits in den vorangegangenen Substitutionsreaktionen wurde an dieser Position wurde eine sehr gute Diastereoselektivität erreicht (>95:5).

Es folgte eine Cuprat-Addition und anschließend daran eine im Arbeitskreis implementierte decarboxylierende Allylierung<sup>[102]</sup>, die sehr gute Ausbeuten sowie Diastereoselektivitäten lieferte (Schema 49).



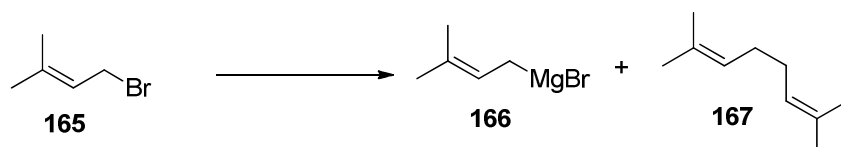
**Schema 49:** Syntheseroute zu **164**

Nun gab es zwei Möglichkeiten mit der Synthese fortzufahren. Entweder die allylische Substitution erfolgt auf dem Substrat **164** oder es erfolgt zunächst der Aufbau des Bicyclus und anschließend daran die allylische Substitution. Im Folgenden sind beide Varianten beschrieben.

#### 4.1.5. Allylische Substitution mit Acetat als Abgangsgruppe

Um die  $S_N2'$  Reaktion nach dem Vorbild von *Bäckvall* durchführen zu können, muss die geeignete Grignardverbindung dargestellt werden. Für den Aufbau einer Lavandulyl-Seitenkette ist dies eine Isoprenyl-Grignard-Verbindung. Die Darstellung von Isoprenylmagnesiumbromid (**166**) ist jedoch nicht so trivial, wie es auf den ersten Blick erscheint. Die im Hintergrund laufende Wurtz-Kupplung führt häufig zu kaum aktiver Grignard-Lösung (Tab. 9).

**Tab. 9:** Darstellung von Isoprenyl-Grignard

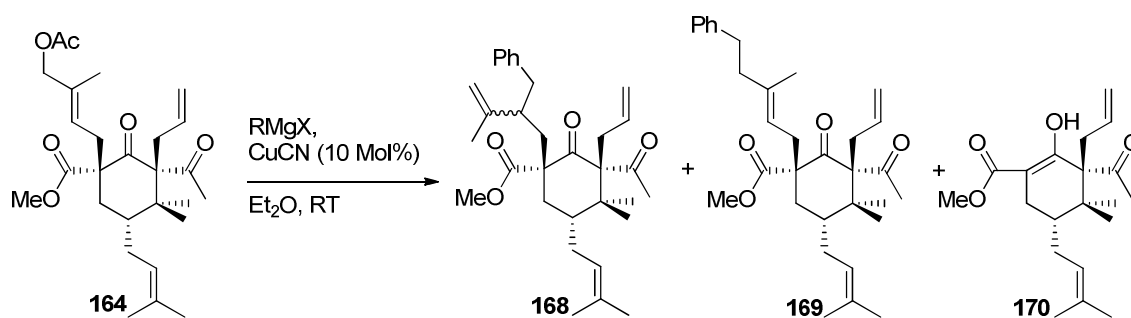


Eintrag	Bedingungen	Lösungsmittel	Produkt
1	Mg (1 eq), RT, 30 min	THF (1M)	<b>167</b>
2	Mg (1 eq), 35 °C, 30 min	Diethylether (1M)	<b>167</b>
3	Mg (1 eq), 35 °C, 1 h	Diethylether (0.4M)	<b>167</b>
4 <sup>[103]</sup>	Mg (Ultraschall, RT, 14 h, 1 eq), - 65 °C, 1.5 h	THF (0.3M)	n.d.
5 <sup>[104]</sup>	Mg (20 eq), - 13 – 0°C, 2 h	THF (0.185M nach Titration)	<b>166 + 167</b>

Um die Wurtz-Kupplung soweit zu unterbinden, dass aktives Grignard-Reagenz gebildet wird, musste unter großem Überschuss an Magnesiumspänen sowie einer erhöhten Verdünnung gearbeitet werden. Die Methode von *Lipschutz* führte zur erfolgreichen Darstellung einer Isoprenyl-Grignard Lösung (Eintrag 5).

Zur Ermittlung der geeigneten Reaktionsbedingungen in der allylischen Substitution wurde auch Benzyl-Grignard eingesetzt, da dieser leichter darzustellen war. Die  $S_N2'$  Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen getestet (Tab. 10). Wobei der Zugabezeitraum variiert wurde und Lewissäuren zugesetzt wurden, um die Regioselektivität hin zum verzweigten Produkt zu beeinflussen.

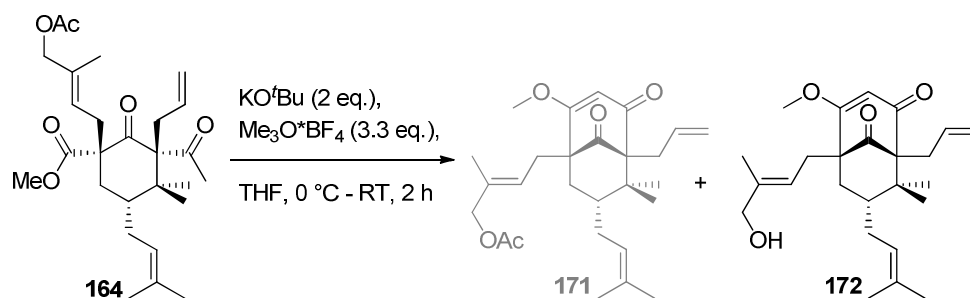
**Tab. 10:** Reaktionsbedingungen in der allylischen Substitution



Eintrag	RMgX	Zugabezeitraum/ Konzentration/ Additiv	Produkt
1	Isoprenyl-MgCl (0.4M)	2h/0.2M/-	n.d.
2	Isoprenyl-MgBr (0.23M)	30 min/0.2M/-	Edukt reisoliert
3	Benzyl-MgBr (0.25M)	30 min/0.25M/-	51% <b>169</b> +24% <b>170</b>
4	Benzyl-MgBr (0.25M)	2h/0.25M/-	<b>169</b> + <b>170</b>
5	Benzyl-MgBr (0.25M)	60 min/0.3M/BF <sub>3</sub> *OEt <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> -complex
6	Benzyl-MgBr (0.4M)	30 min/0.25M/TMSCl	<b>169</b> + <b>170</b>

Zunächst wurde Isoprenylmagnesiumchlorid bzw. -bromid als Grignard-Reagenz eingesetzt (Eintrag 1 und 2). Es fand kein Umsatz zum Produkt **168** statt. Für Benzylmagnesiumbromid wurde bei der Zugabe über 30 Minuten 51% des linearen Produkts **169** isoliert, als Nebenprodukt entstand das Cyclohexenol **170** (Eintrag 3). Um nun auch verzweigtes Produkt zu erhalten, wurde der Zugabezeitraum verlängert auf 2 Stunden (Eintrag 4). Es entstand aber wiederum nur lineares Produkt **169**, sowie **170** als Nebenprodukt. Nun wurde versucht das Regioisomerenverhältnis durch Zugabe von Lewisäuren zu beeinflussen. Weder die Zugabe von BF<sub>3</sub>\*OEt<sub>2</sub>- Komplex (Eintrag 5) noch der Zusatz von TMSCl (Eintrag 6) lieferten das gewünschte Produkt.

Nachdem die Substitution hin zum verzweigten Produkt auf **164** nicht erfolgreich war, wurde **164** zum Bicyclus umgesetzt und es sollte daran anschließend die S<sub>n</sub>2' Reaktion durchgeführt werden (Schema 50).

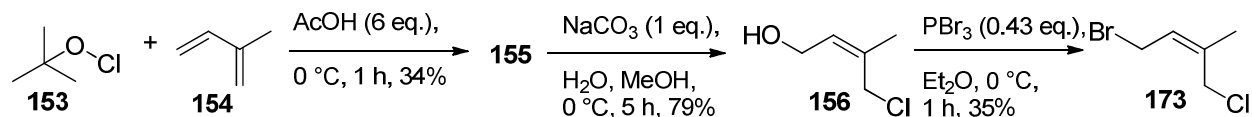


**Schema 50:** Darstellung des Bicyclus **171**

Bei der Dieckmann-Kondensation zum Bicyclus **171** wurde unter den basischen Bedingungen die Acylgruppe abgespalten und **172** mit der freien –OH Gruppe als Hauptprodukt isoliert. **171** wurde nur in Spuren erhalten und mittels Protonen NMR und Massenspektrometrie identifiziert. Eine allylische Substitution konnte hier nicht durchgeführt werden.

#### 4.1.6. Allylische Substitution mit Chlorid als Abgangsgruppe

*Bäckvall et al.* beschreiben neben Acetat auch Chlorid als Abgangsgruppe in der allylischen Substitution. Um Chlorid als Abgangsgruppe zu erhalten, musste zuerst die Chlorid-substituierte Isoprenylgruppe dargestellt werden. Wie bei der Darstellung von **158** stellte Isopren (**154**) das Ausgangssubstrat dar. In äquivalenter Reaktionsfolge wurde **156** synthetisiert. Zuletzt erfolgte die Substitutionsreaktion zum Produkt **173** (Schema 51).

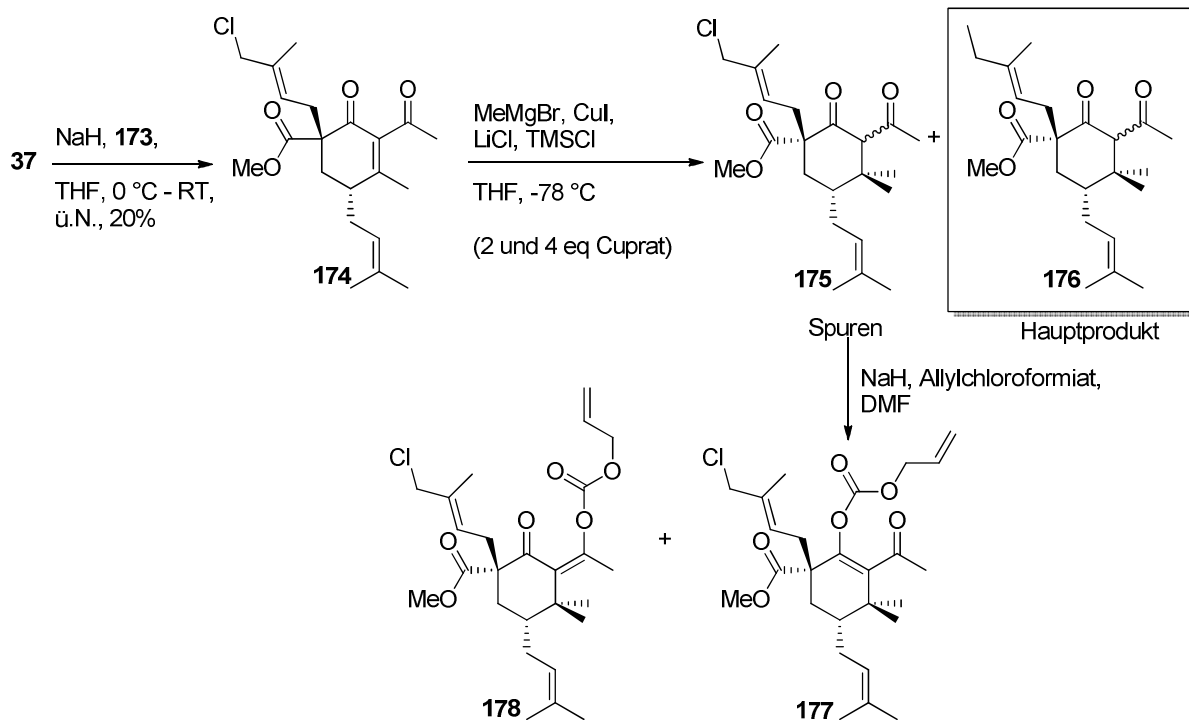


**Schema 51:** Darstellung von **173**

Mit **173** wurde ebenso die Substitution an **37** an C-6 vorgenommen und darauffolgend eine Cuprat-Addition, sowie die Darstellung der regioisomeren Carbonate **177** und **178** durchgeführt (Schema 52).

Bei der Cuprat-Addition konnte **175** nur in geringen Mengen isoliert werden. Nach GC/MS Analyse des Produktgemisches wurde das Hauptprodukt als **176** identifiziert. Unter den Cuprat-Additionsbedingungen erfolgte die Methyladdition an der Chlorid-substituierten Isoprenylgruppe. Die Cuprataddition an **174** wurde ebenso mit 2 Äquivalenten Cuprat-Reagenz durchgeführt (Schema 52), jedoch wurde hier ebenfalls **175** nur in Spuren erhalten. Chlorid als Abgangsgruppe lässt sich nicht mit der Reaktionsfolge der Syntheseroute kombinieren und ist somit nicht als Abgangsgruppe geeignet.

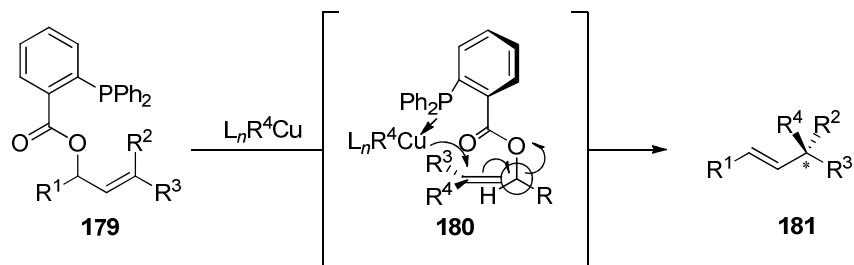




**Schema 52:** Synthese mit Chlorid als Abgangsgruppe

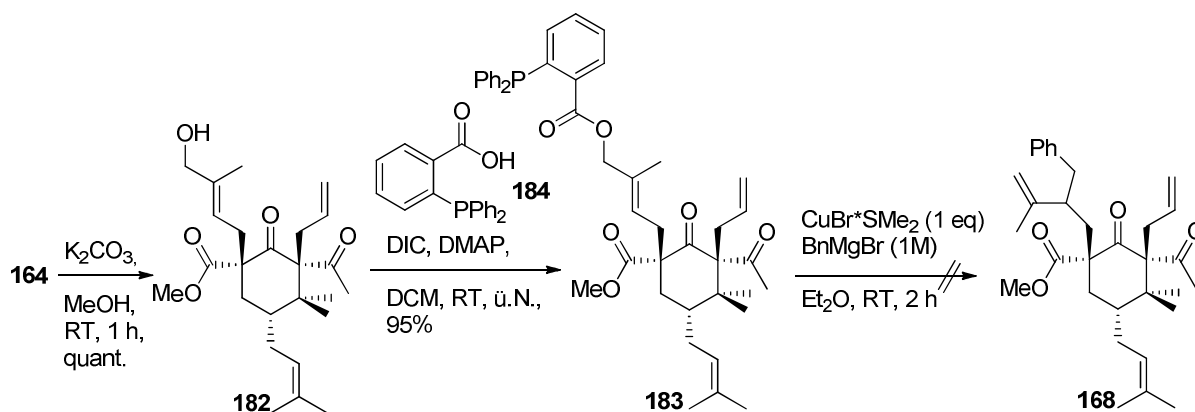
#### 4.1.7. Weitere Abgangsgruppen in der allylischen Substitution

Die Arbeitsgruppe um *Breit*<sup>[105,106]</sup> veröffentlichte 2004 eine Methode zur allylischen Substitution unter Verwendung von *o*-Diphenylphosphinbenzoesäure als dirigierende Abgangsgruppe (Schema 53).



**Schema 53:** Allylische Substitution nach *Breit*<sup>[105]</sup>

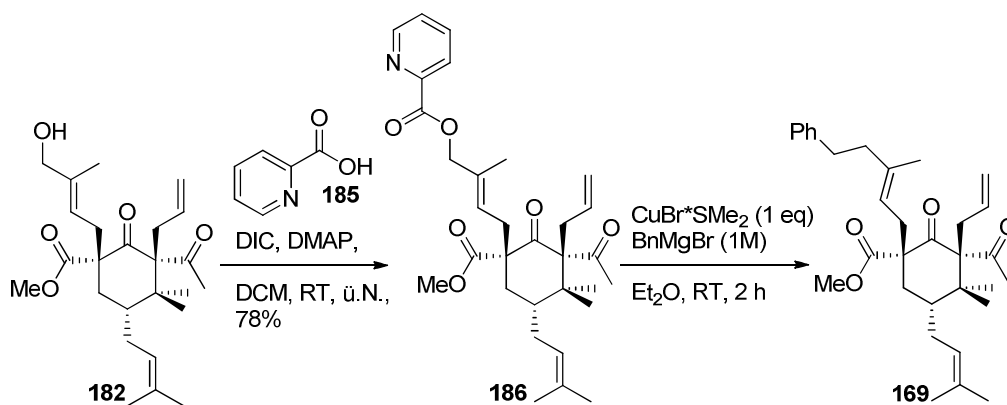
In unserem System soll die Koordination des Cuprats ebenfalls durch das Diphenylphosphin so an das Substrat dirigiert werden, dass das verzweigte Produkt gebildet wird. Um *o*-Diphenylphosphinbenzoesäure (*o*-DPPB) einzuführen, wurde die Acyl-Gruppe an Substrat **164** abgespalten und der freie Alkohol **182** in einer Steglich-Veresterung mit *o*-Diphenylphosphinbenzoesäure (**184**) umgesetzt (Schema 54). Die neue Abgangsgruppe konnte so schnell und in guten Ausbeuten eingeführt werden.



**Schema 54:** Einführung von *o*-DPPB als Abgangsgruppe und allylische Substitution nach *Breit*

An **183** wurden nun die Kupfer-katalysierte allylischen Substitution durchgeführt. **183** wurde unter den Bedingungen der Methode nach *Breit* nicht umgesetzt und konnte reisoliert werden. Nachdem die Abspaltung der *o*-Diphenylphosphinbenzoesäure nicht möglich war, wird vermutet, dass ein Angriff des Cuprats aufgrund der großen sterischen Hinderung nicht erfolgte. Daher wurde Picolinsäure (**185**) als weitere mögliche Abgangsgruppe ausgewählt. Sie besitzt durch den Stickstoff ebenfalls eine Koordinationsstelle durch die das Cuprat einen dirigierenden Effekt erhält.

Die Einführung der Picolinsäure an **182** erfolgte ebenso problemlos wie bereits für das Benzoesäurederivat beschrieben (Schema 55).

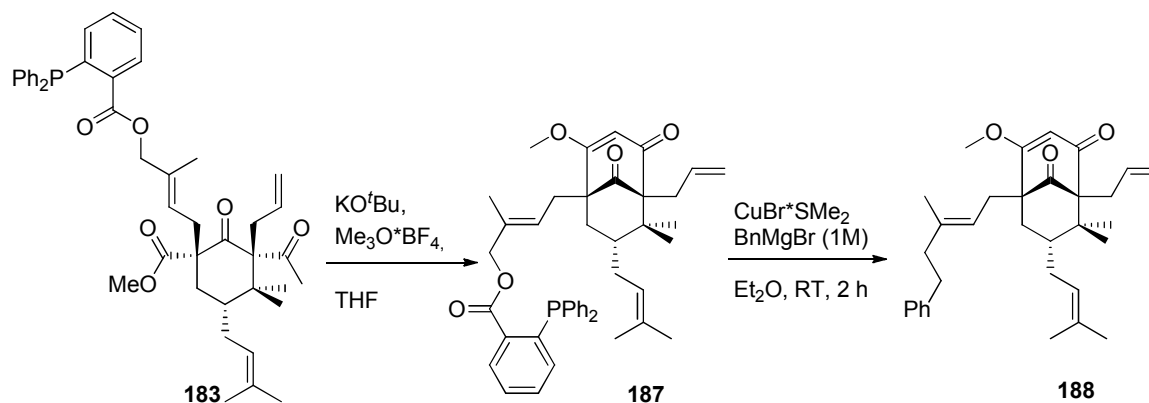


**Schema 55:** Einführung der Picolinsäure an **182** und allylische Substitution nach *Breit*

Es folgte die allylische Substitution nach den Bedingungen von *Breit*. Benzyl-substituiertes Produkt **169** konnte isoliert werden, es bildete sich wieder das lineare und nicht das verzweigte Substitutionsprodukt. Durch die Verringerung des sterischen Anspruchs fand ein Angriff des Cuprats an **186** statt, jedoch erfolgte keine dirigierende Funktion des Stickstoffs an die verzweigte Position.

Um die Untersuchungen zu komplettieren, wurde **183** zu **187** umgesetzt und weiter eine  $S_N2'$  Reaktion am bicyclischen Substrat durchgeführt (Schema 56). Die räumliche Umgebung der

Seitenkette ist hier deutlich exponierter, daher könnte die dirigierende Funktion des Phosphinrests an dieser Stelle wirken. Der Bicyclus **187** konnte erfolgreich dargestellt werden und wurde direkt weiter eingesetzt. Die allylischen Substitution an **187** lieferte kaum Produkt und konnte lediglich mittels Protonen NMR und Massenspektrometrie als lineares Produkt **188** identifiziert werden.



**Schema 56:** Allylische Substitution am Bicyclus **187**

#### 4.1.8. Zusammenfassung

In der Studie zur Totalsynthese von Garcinol wurden unterschiedliche Strategien verfolgt. Im Fokus stand die Einführung der Lavandulyl-Seitenkette. Zu Beginn sollte **37** direkt mit Lavandulyl-Halogenid substituiert werden. Jedoch erfolgte kein Umsatz zum gewünschten Produkt **146**. Untersuchungen ergaben, dass die fehlende allylische Funktion der Seitenkette dafür verantwortlich ist. In Folge dessen wurde ein zu Isoprenyl analoger Substituent dargestellt. Dieser trägt eine Abgangsgruppe an C-4. Die Einführung zu **159** gelang mit sehr guten Ausbeuten für das Acetat als Abgangsgruppe und die Synthese konnte fortgeführt werden. Nach der Darstellung von **164** sollte mittels Kupfer-katalysierter allylischer Substitution die Lavandulyl-Seitenkette aufgebaut werden. Unter Variation der Zugabezeiträume, des Lösungsmittels und des Kupfersalz konnte jedoch die Regioselektivität hin zum verzweigten Produkt **168** nicht erreicht werden und ausschließlich lineares Produkt **169** konnte isoliert werden.

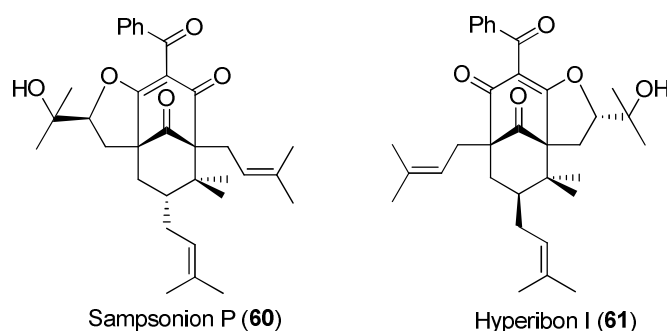
Auch auf der Stufe des Bicyclus **171** konnte kein verzweigtes Produkt aus der allylischen Substitution gewonnen werden.

Zusätzlich wurden die Abgangsgruppen variiert. Chlorid als Abgangsgruppe war mit den Bedingungen der Syntheseroute nicht kompatibel, *o*-Diphenylphosphinobenzoessäure war aufgrund seines hohen sterischen Anspruchs nicht reaktiv. Für Picolinsäure als

Abgangsgruppe fand allylische Substitution statt, es konnte jedoch kein verzweigtes Produkt erhalten werden.

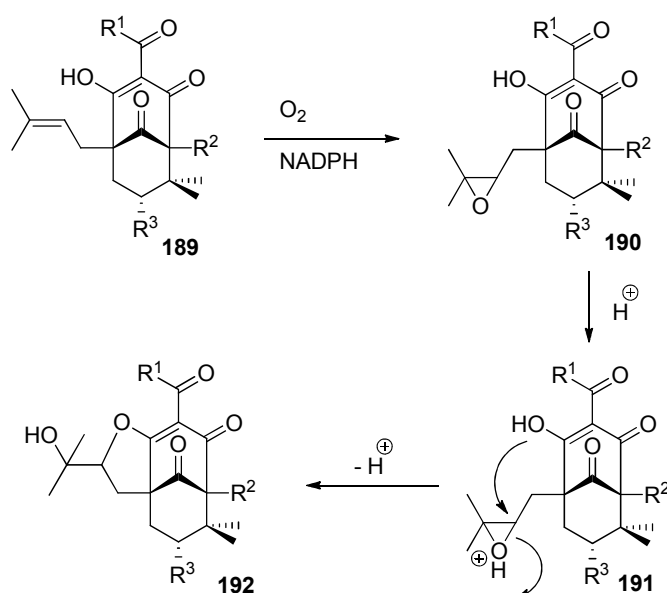
## 5. Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I

Sampsonion P und Hyperibon I sind zwei Vertreter aus der Klasse der Typ B PPAPs (Abb. 13). Sampsonion P<sup>[107]</sup> (**60**) wurde im Jahr 2007 aus *Hypericum sampsonii* isoliert und nach ausführlicher Strukturaufklärung wurde dem Naturstoff eine *trans*-Konformation zugeordnet. Hyperibon I<sup>[108]</sup> (**61**) wurde bereits 2002 aus *Hypericum scabrum* isoliert. Die Strukturaufklärung ergab eine *cis*-Konformation. Aus *Hypericum scabrum* wurden gleichzeitig acht weitere PPAPs isoliert.



**Abb. 13:** Sampsonion P und Hyperibon I - zugeordnete Strukturen aus Isolierungsveröffentlichung

Beide Naturstoffe sind Tetrahydrofuranyl(THF)-substituiert, die Position des THF-Rings ist jedoch einmal links und einmal rechts am Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Grundgerüst. Tetrahydrofuranyl-Motive in PPAPs sind auf Isoprenyleinheiten zurückzuführen. Sie werden biosynthetisch vermutlich durch Epoxidasen oxidiert und das entstandene Epoxid *in situ* protonenkatalysiert zum THF Ring transformiert<sup>[109]</sup> (Schema 57).

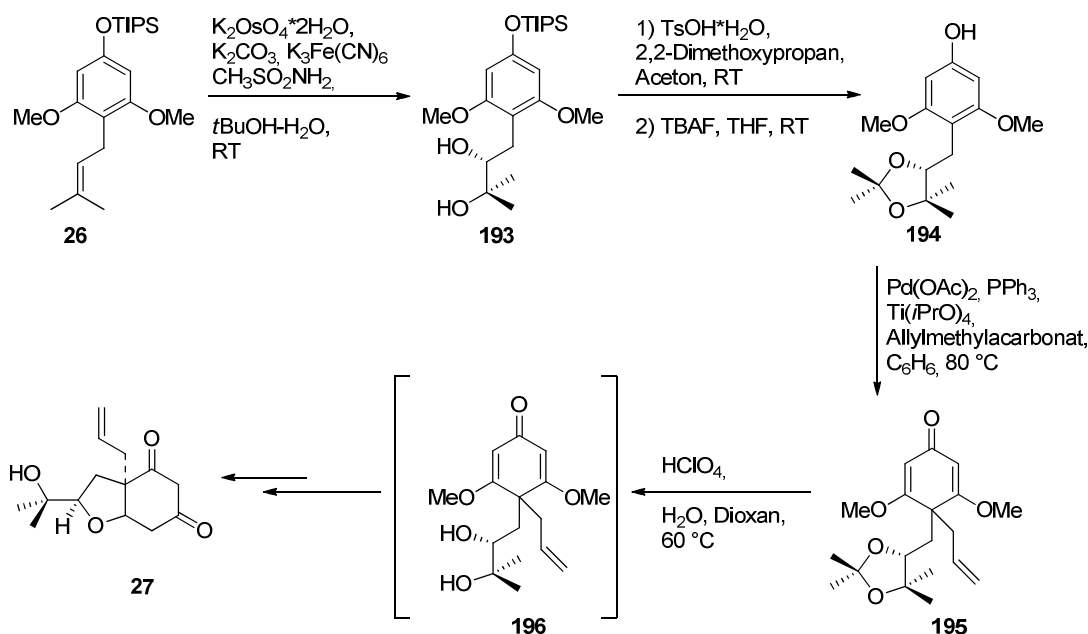


**Schema 57:** Nguyen's vorgeschlagener Biosyntheseweg zur Darstellung von THF-Motiven in PPAPs

## 5.1. Sampsonion P

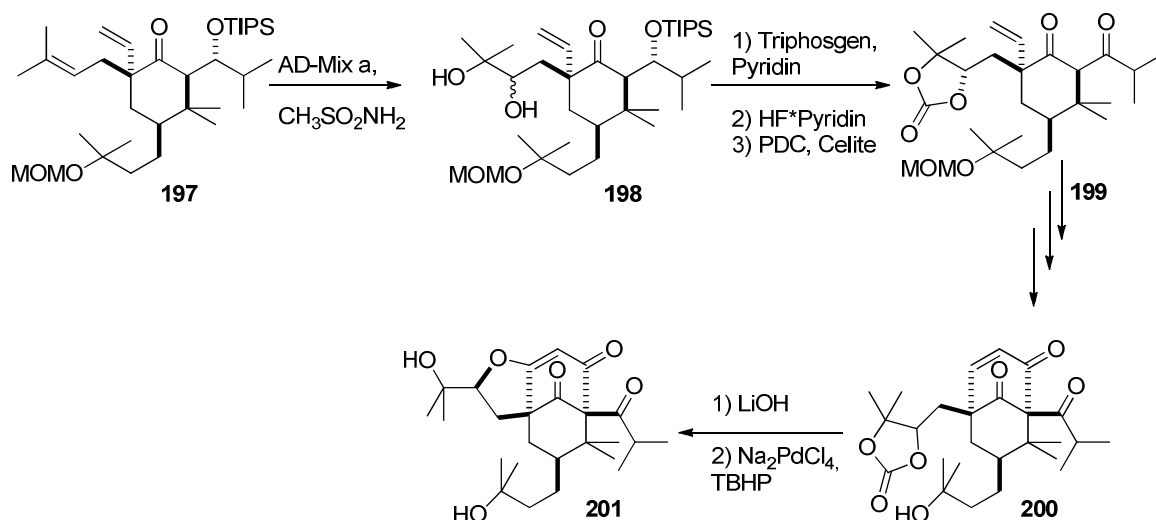
### 5.1.1. Stand der Forschung

Zunächst lag der Fokus auf der Synthese von Sampsonion P. Zu diesem Vertreter existierte bislang keine Totalsynthese. Es existieren jedoch Totalsynthesen zu verwandten PPAP-Vertretern, die ebenfalls einen annelierten THF-Ring tragen. Hierzu zählt Garsubellin A, welches von drei Forschergruppen synthetisiert wurde. Jede Gruppe verfolgte eine andere Strategie den THF-Ring aufzubauen. *Danishefsky*<sup>[21]</sup> beginnt mit der Dihydroxylierung einer Isoprenylgruppe zu **193**, die für den Verlauf der Reaktionssequenz als Ketal **194** geschützt wird (Schema 58). Nach Allylierung von **194** erfolgt die Freisetzung des Diols **196**. Dieses Intermediat konnte nicht isoliert werden, sondern reagiert direkt weiter zum annelierten THF-Ring **27** in einer Michael-artigen Cyclisierungsreaktion.



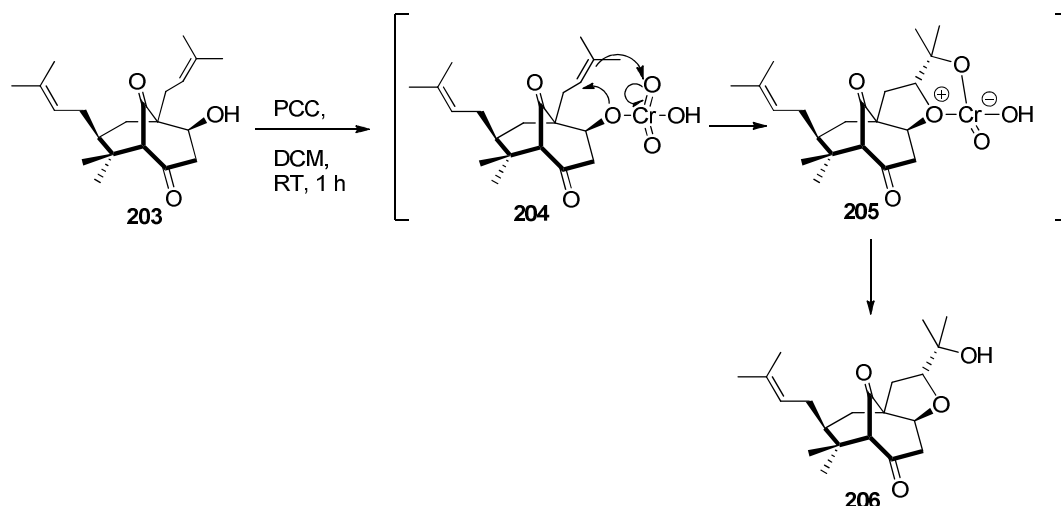
Schema 58: Teilsequenz aus der Garsubellin A Synthese nach *Danishefsky*

*Shibasaki*<sup>[20]</sup> begann in seiner Synthese zu Garsubellin A beim Aufbau des THF-Rings ebenfalls mit einer Dihydroxylierung der Isoprenylgruppe zu **198**, es folgte dann der Schutz der Diol-Einheit mit einer Carbonatspange **199** und nach erneuter Hydrolyse des Carbonats erfolgte eine Wacker-Oxidation mit direkt anschließender Cyclisierung zu **201** (Schema 59).



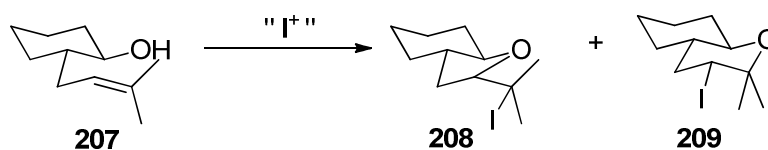
**Schema 59:** Sequenz zum THF-Aufbau nach *Shibasaki*

*Mehta*<sup>[110]</sup> publizierte 2013 eine Totalsynthese von Garsubellin A, worin er mit Hilfe einer PCC-Oxidation über die Bildung eines Chromat-Esters den THF-Ring stereoselektiv aufbaute (Schema 60).



**Schema 60:** Darstellung des THF-Rings nach *Mehta*

Weitere literaturbeschriebene Darstellungsmöglichkeiten für substituiertere THF Ringe sind Iod-vermittelte Cyclisierungen.<sup>[111,112]</sup> *Bartlett*<sup>[113]</sup> veröffentlichte 1986 Iodonium-vermittelte Darstellungen von annelierten polycyclischen Ethern (Schema 61).

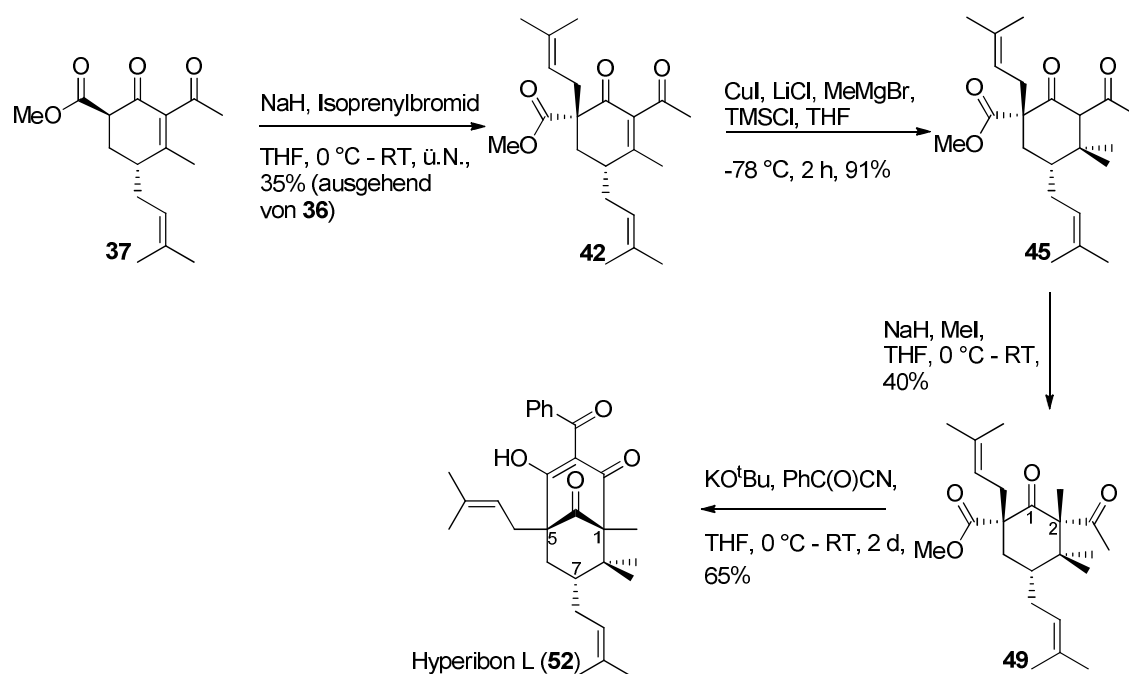


**Schema 61:** Iodonium-vermittelte Cyclisierung zu THF und THP-Einheiten

Im Folgenden soll eine Methode zur Darstellung des THF-Motivs gefunden werden, die es ermöglichte nach vollständigem Aufbau des bicyclischen Grundgerüsts eingeführt zu werden. Daher mussten die Reaktionsbedingungen mild sowie chemoselektiv sein, um mit vorhandenen Funktionalitäten kompatibel zu sein.

### 5.1.2. Darstellung des annelierten THF Rings

Für erste Untersuchungen zum Aufbau eines THP- bzw. THF-Rings wurde Hyperibon L nach der Syntheseroute von *Biber et al.*<sup>[58]</sup> dargestellt (Schema 62). Ausgehend von Cyclohexenon **37** erfolgte eine Substitution mit Isoprenylbromid zu **42**, gefolgt von einer Cuprat-Addition zu **25**. Die Methylierung an C-2 zu **49** und schließlich eine Dieckmann-Kondensation - Benzoylierung führen zu Hyperibon L (**52**).



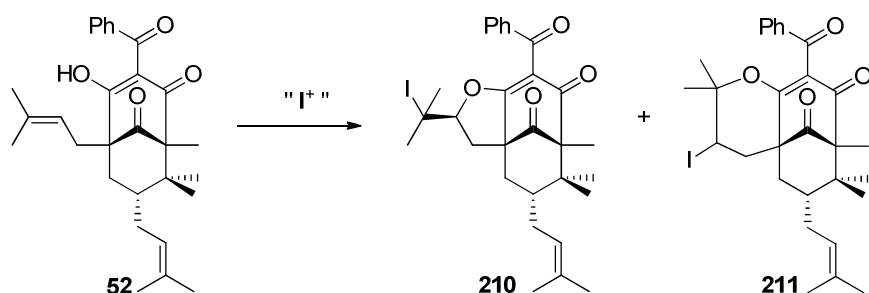
**Schema 62:** Synthese von Hyperibon L (**52**)

Hyperibon L trägt zwei Isoprenylgruppen am Bicyclus, eine an C-5, die andere an C-7. In der Iodonium-vermittelten Cyclisierungsreaktion soll aber nur die Isoprenylkette am Brückenkopf unter Bildung eines 5- oder 6-gliedrigen Rings cyclisieren. Diese Reaktion wurde unter Verwendung von verschiedenen Iodonium-Quellen untersucht (Tab. 11).

Die Isoprenylgruppe an C-7 blieb unter allen Reaktionsbedingungen erhalten. Bei der Reaktion mit NIS entstand ausschließlich der annelierte THF-Ring **210**, jedoch lag die Ausbeute nur bei 31% (Eintrag 1). Da bei alkalischer Aufarbeitung die Ausbeute verhältnismäßig gering war, wurde in einem weiteren Versuch die Aufarbeitung unter neutralen Bedingungen durchgeführt (Eintrag 2).



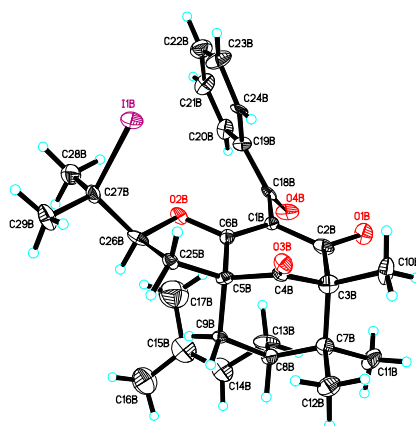
**Tab. 11:** Reaktionsbedingungen zur Iodocyclisierung



Eintrag	Reagenzien	Bedingungen	Produkt (isolierte Ausbeute)
1 <sup>[113]</sup>	NIS, DCM	0 °C, Lichtausschluss, 3.5 h, alkalische Aufarbeitung	<b>210</b> (31%)
2	NIS, DCM	0 °C, Lichtausschluss, 3.5 h, neutrale Aufarbeitung	<b>210</b> (72 %)
3 <sup>[114]</sup>	I <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CHCl <sub>3</sub>	0 °C, 45 min	<b>210</b> (67%)

Auf diese Weise sollte eine HI -Eliminierungsreaktion verhindert werden. Es konnte so eine Ausbeute von 72% erreicht werden. Bei Zugabe von Iod in Anwesenheit von Kaliumcarbonat erfolgte die Cyclisierung ebenfalls zum Produkt **210** mit 67% isolierter Ausbeute (Eintrag 3), was keine Verbesserung zur NIS-vermittelten Cyclisierung darstellte. Obwohl in der Literatur<sup>[113,114]</sup> ebenfalls beschrieben, bildete sich unter keiner der angewandten Bedingungen der 6-gliedrige THP-Ring am Bicyclus **211**.

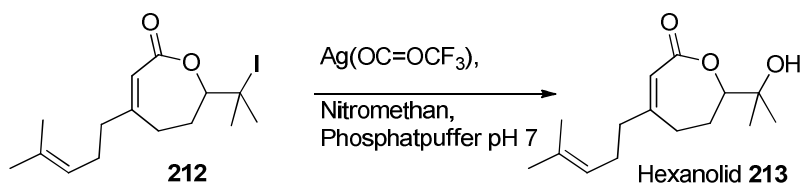
Das erhaltene Produkt **210** war kristallin und die Struktur wurde mittels Einkristallstrukturanalyse verifiziert. (Abb. 14). Aus NMR-Messungen des Rohgemischs wurde außerdem deutlich, dass die Cyclisierung komplett diastereoselektiv verlief.



**Abb. 14:** Röntgenstruktur von **210**

Die Kristallstruktur zeigt, dass die Isoprenylkette an C-7 unter den Dach-artig aufgestellten Bicyclus reicht. Dieser räumliche Anspruch kann begründen, warum die Ausrichtung der 2-Iodo-2-propyl-Einheit in Folge dessen *trans*-selektiv zur Isoprenylgruppe an C-7 erfolgt.

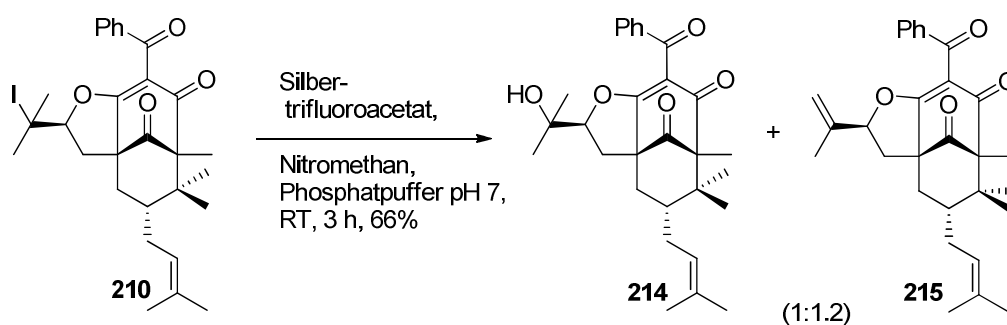
Für das typische Hydroxy-substituierte Strukturmotiv musste nun eine Substitution des Iodids erfolgen. Substitutionen von tertiären Halogeniden zu tertiären Alkoholen sind selten beschrieben und so wurde die Methode von *Rousseau* aus dem Jahre 1993 getestet (Schema 63).<sup>[115]</sup>



**Schema 63:** Substitutionsreaktion nach *Rousseault* zum tertiären Alkohol **213**

Hier wird unter Einsatz des Silbersalzes freigesetztes Iodid als Silberiodid ausgefällt und somit die Substitution durch Hydroxid begünstigt.

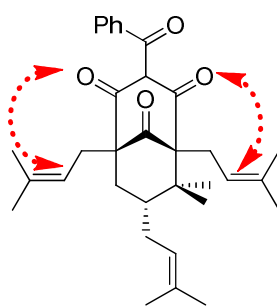
**210** wurde den beschriebenen Reaktionsbedingungen ausgesetzt und es konnte erfolgreich der Alkohol **214** erhalten werden (Schema 64). Die Ausbeute lag bei 30%. Als Nebenprodukt entstand das Eliminierungsprodukt **215**.



**Schema 64:** Darstellung von **214**

### 5.1.3. Totalsynthese von Sampsonion P

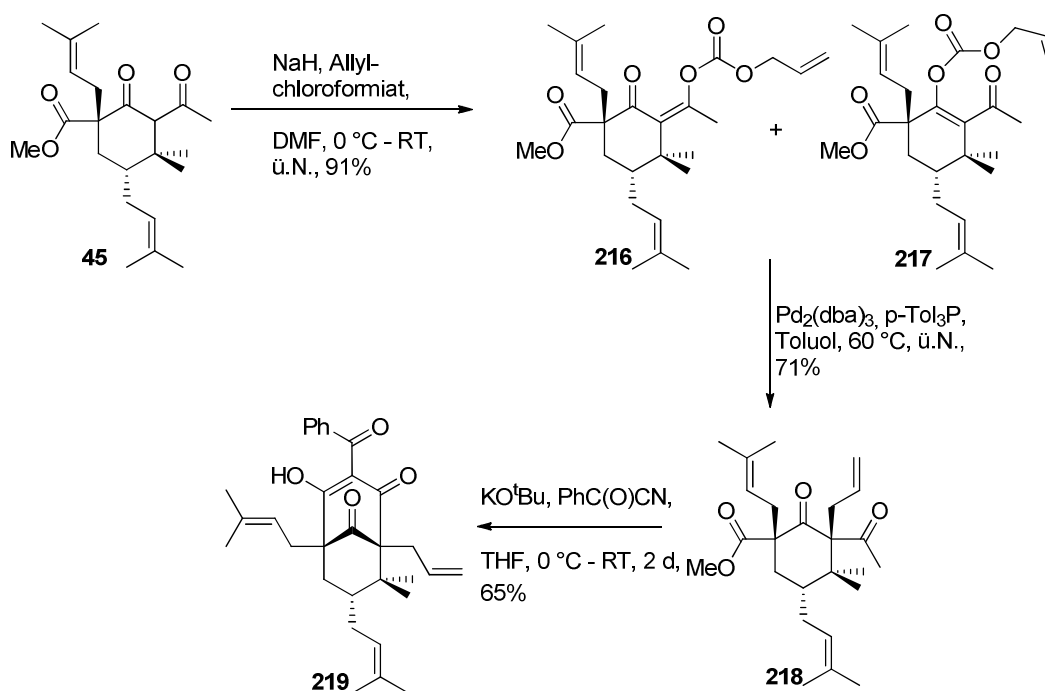
Nachdem die Darstellung von **214** erfolgreich war erfolgte nun der Versuch Sampsonion P auf dieser Route darzustellen. Der dafür direkte Vorläufer ist *epi*-Clusianon **9**, jedoch besitzt dieser Naturstoff links, wie rechts am Brückenkopf eine Isoprenylgruppe (Abb. 15). Beide dieser Isoprenyleinheiten können unter den Bedingungen der Iodocyclisierung reagieren.



*epi*-Clusianon **9**

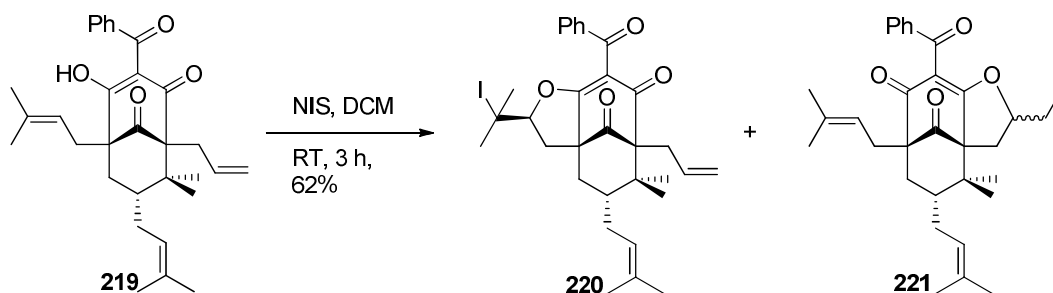
**Abb. 15:** Clusianon als direkter Vorläufer für Sampsonion P und Hyperibon I

Aus diesem Grund erfolgte die Einführung einer Isoprenylgruppe nur an C-5, an C-1 wurde die Allylfunktion über die im Kapitel zuvor beschriebene decarboxylierende Allylierung nach *Trost* eingeführt (Schema 65).<sup>[102]</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Elektronendichte an den beiden Doppelbindungen sollte nur die elektronenreichere Doppelbindung der Isoprenylgruppe reagieren.



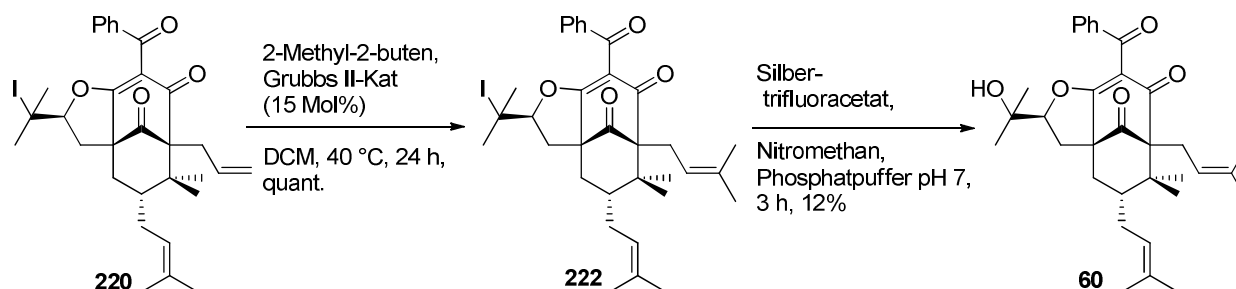
**Schema 65:** Darstellung des bicyclischen Substrats **218**

Nachdem **219** in sehr guter Gesamtausbeute von 42% über 3 Stufen ausgehend von **45** erhalten wurde, wurde nun die Iodocyclisierung mit NIS durchgeführt<sup>[113]</sup> (Schema 66). **219** wurde unter den zuvor auf Hyperibon L getesteten Reaktionsbedingungen umgesetzt. Es entstand jedoch ein Produktgemisch aus **220** und **221**, sowohl die Isoprenylgruppe als auch die Allylgruppe hatten mit NIS reagiert. Die gewünschte Differenzierung zwischen Isoprenyl- und Allyl-Seitenketten war in der NIS-vermittelten Cyclisierung nicht erfolgt.



**Schema 66:** NIS-Cyclisierung zu **219** und **220**

**220** konnte dennoch mit einer Ausbeute von 37% isoliert und charakterisiert werden.



**Schema 67:** Darstellung von Sampsonion P

Um die Synthese von Sampsonion P zu vervollständigen (Schema 67), wurde das Iodid **220** zunächst einer Kreuzmetathese zu **222** unterzogen, wobei der Allylrest in einen Isoprenylrest umgewandelt wurde. Diese Reaktion erfolgte nach einer Vorschrift von *Danishefsky* und verlief quantitativ.<sup>[21]</sup> Im letzten Schritt wurde die Substitution zum tertiären Alkohol durchgeführt. Hier wurde wieder die Methode von *Rousseault* angewandt.<sup>[115]</sup> Sampsonion P (**60**) konnte mit 12 % Ausbeute isoliert werden. Die NMR-Daten wurden mit den berichteten Daten von *Gibbons* sorgfältig verglichen und stimmten überein (Tab. 12).<sup>[107]</sup>

**Tab. 12:** Vergleich der NMR Daten von Sampsonion P: berichtet und synthetisch dargestellt

<b>Sampsonion P</b>			
<sup>1</sup> H NMR δ (ppm)		<sup>13</sup> C NMR δ (ppm)	
berichtet	synthetisiert	berichtet	synthetisiert
7.68 (dd, 2H)	7.69 (dd, 2H)	206.1	206.0
7.52 (t, 1H)	7.52 (t, 1H)	194.0	194.1
7.39 (t, 2H)	7.39 (t, 2H)	191.7	191.7
4.90 (m, 2H)	4.91 (m, 2H)	176.2	176.2
4.54 (dd, 1H)	4.54 (dd, 1H)	137.5	137.5
2.74 (dd, 1H)	2.73 (dd, 1H)	135.0	135.0
2.68 (m, 1H)	2.68 (dd, 1H)	133.4	133.4
2.52 (m, 1H)	2.56 – 2.48 (m, 2H)	133.3	133.3

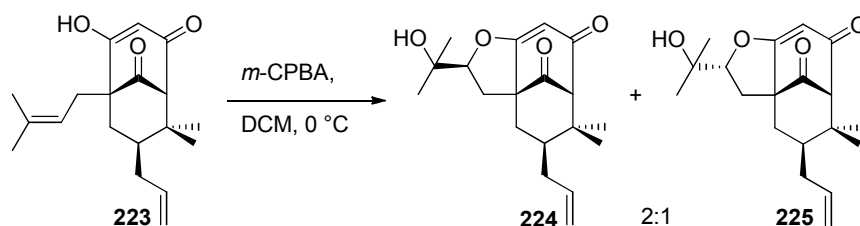
2.48 (m, 1H)		128.8	128.8
2.34 (d, 1H)	2.34 (d, 1H)	128.8	128.8
2.21 (m, 1H)	2.25 – 2.18 (m, 1H)	128.5	128.5
2.12 (dd, 1H)	2.12 (dd, 1H)	128.5	128.5
1.78 (dd, 1H)	1.77 (dd, 1H)	124.3	124.4
1.69 (s, 3H)	1.69 (s, 3H)	119.4	119.4
1.65 (s, 3H)	1.65 (s, 3H)	116.6	116.7
1.63 (s, 3H)	1.63 (s, 3H)	91.5	91.5
1.60 (s, 3H)	1.60 (s, 3H)	70.4	70.4
1.51 (m, 1H)	1.52 – 1.50 (m, 1H)	68.6	68.5
1.20 (s, 3H)	1.20 (s, 3H)	58.7	58.7
1.10 (s, 3H)	1.11 (s, 3H)	47.5	47.5
1.09 (s, 3H)	1.09 (s, 3H)	46.2	46.3
1.05 (s, 3H)	1.06 (s, 3H)	36.4	36.5
		30.6	30.7
		29.0	29.1
		26.9	26.9
		26.7	26.7
		26.2	26.2
		25.9	25.9
		25.4	25.4
		23.8	23.9
		22.4	22.4
		18.1	18.1
		17.8	17.9

Somit war die erste Totalsynthese erfolgreich abgeschlossen und die berichtete Struktur für Sampsonion P bestätigt.

#### 5.1.4. Alternative Ringschlussreaktion

Der erfolgreiche Abschluss der Synthese war geglückt, aber die fehlende Selektivität der Iodocyclisierung noch nicht zufriedenstellend. Darum wurde nach weiteren Möglichkeiten gesucht, das 2-Hydroxy-2-propanyl-substituierte THF-Motiv aufzubauen.

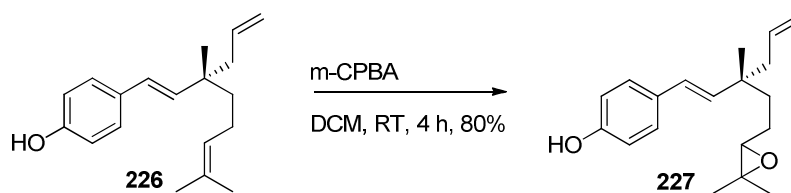
Ahmad *et al.* hatten 2007 in Synthesestudien zu Garsubellin A eine oxidative Cyclisierung an **223** getestet (Schema 68).<sup>[70]</sup> Unter Verwendung von *m*-CPBA gelang die direkte Darstellung des 2-Hydroxy-2-propanyl-substituierten THF-Rings zu **224** und **225**.



**Schema 68:** Ahmad *et al.* Aufbau eines 2-Hydroxy-2-propanyl-substituierten THF Rings<sup>[51]</sup>

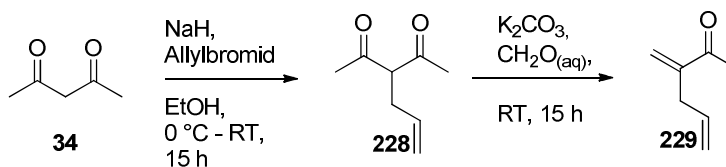
Ahmad *et al.* konnten so den THF-Ring in einem Schritt darstellen, jedoch befand sich nur eine Isoprenylgruppe am Bicyclus. Außerdem war die Position C-1 am Brückenkopf unsubstituiert und es konnte sich daher kein weiterer Cyclus bilden.

Ein Vorteil des Einsatzes von *m*-CPBA zeigten Reddy *et al.*<sup>[116]</sup> Denn unter Verwendung von *m*-CPBA konnten sie zwischen mono-, di- und tri-substituierten Doppelbindungen unterscheiden. Die größere Elektronendichte an der höchstsubstituierten Doppelbindung folgte zu einer chemoselektiven Umsetzung hin zum Epoxid **227** (Schema 69).



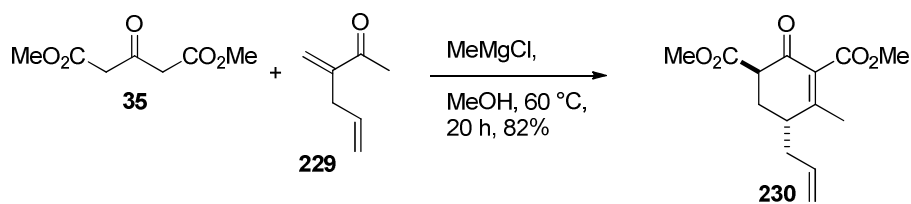
**Schema 69:** Chemoselektive Oxidation mit *m*-CPBA nach Reddy<sup>[116]</sup>

Der neue Synthesansatz<sup>[34]</sup> erforderte die Darstellung eines bislang noch nicht dargestellten Enons, 3-Methylen-5-hexen-2-on (**229**) (Schema 70). Identisch zu **33** begann die Darstellung ausgehend von Acetylaceton, welches zunächst mit Allylbromid zu **228** substituiert wurde und direkt anschließend in einer deacylierenden Aldolkondensation<sup>[117,118]</sup> zu 3-Methylen-5-hexen-2-on weiterreagierte.



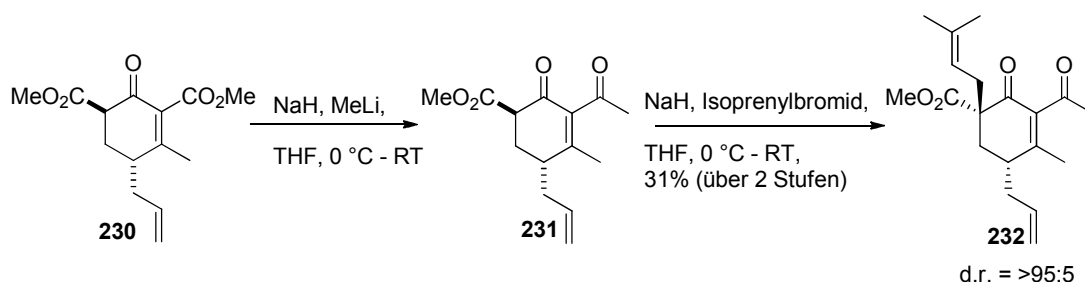
**Schema 70:** Darstellung des Allyl-substituierten Enons **229**

**229** wurde in der zweistufigen Sequenz mit 47% Ausbeute erhalten. Im nächsten Schritt wurde **229** in einer Tandemreaktion aus Michaeladdition und Knoevenagel-Kondensation mit 1,3-Dimethylacetondicarboxylat zum Cyclohexenon **230** umgesetzt (Schema 71).



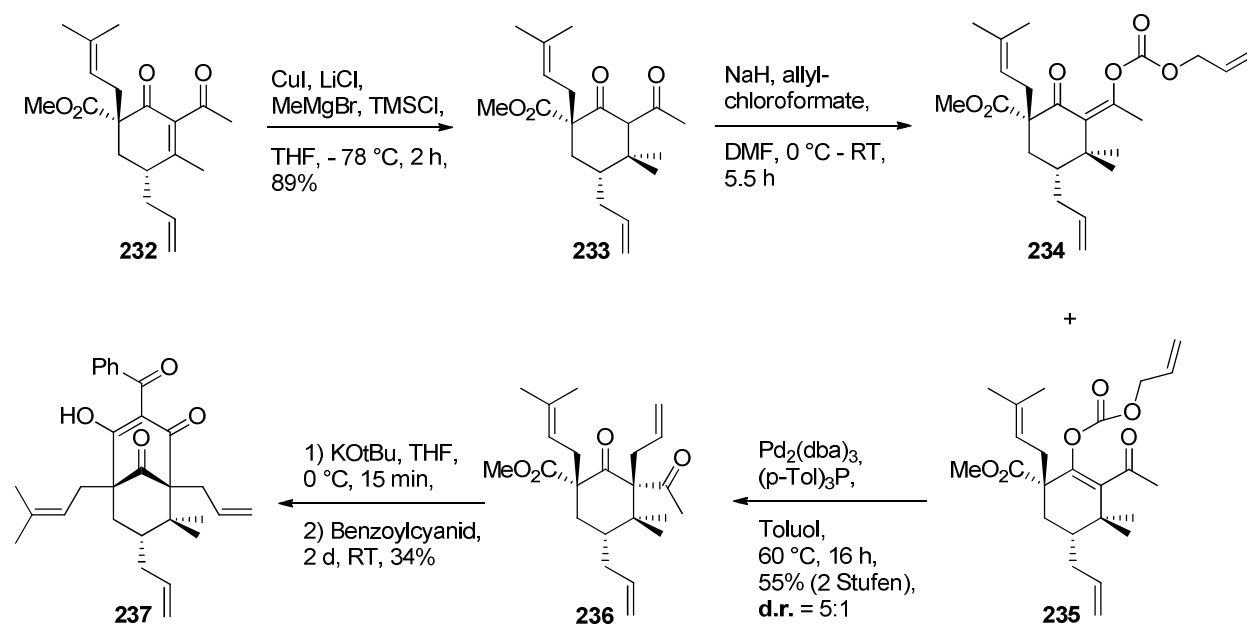
**Schema 71:** Tandemreaktion zum Cyclohexenon **230**

Ausgehend von **230** erfolgt die 1,2-Addition am Methylester an C-2 und die Isoprenylierung zu **232**. Hier konnte erfreulicherweise trotz des geringeren sterischen Anspruchs der Allylgruppe eine *trans*-Selektivität in der Isoprenylierungsreaktion von 95:5 erzielt werden, wie es auch schon bei der Darstellung von **42** gelungen war (Schema 72).



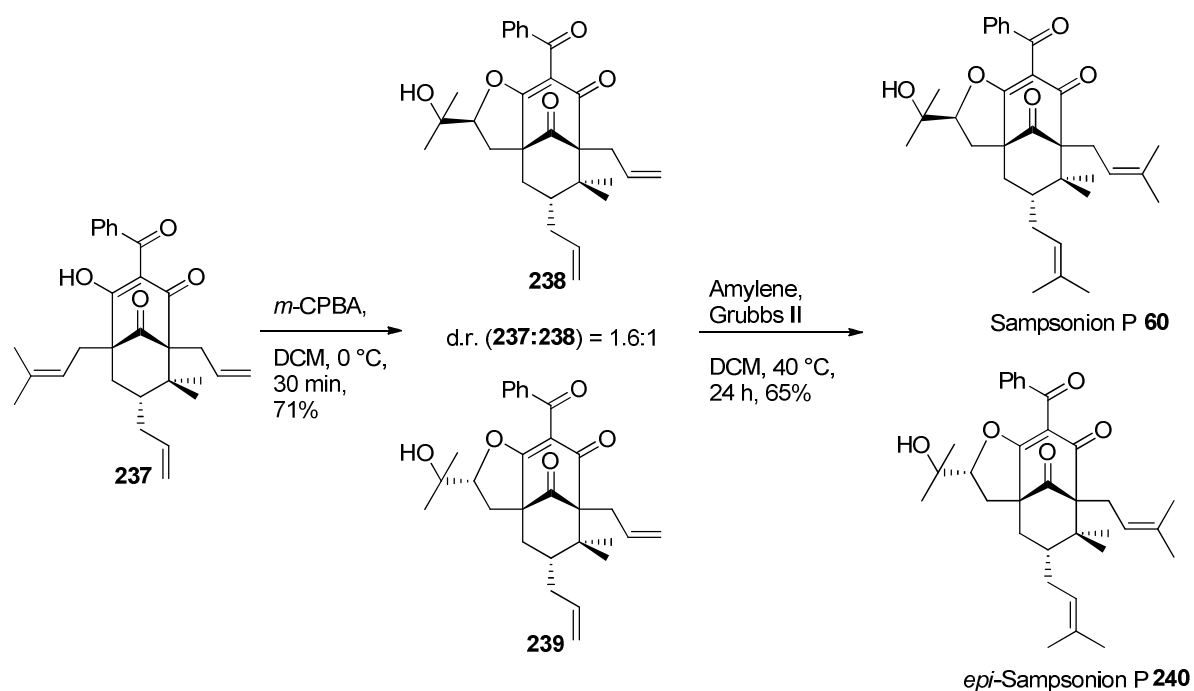
**Schema 72:** Darstellung von **232**

Die Ausbeute aus dieser zweistufigen Sequenz betrug 31%. **232** wurde dann weiter nach der bewährten Syntheseroute umgesetzt (Schema 73). Zunächst erfolgte die Cuprat-Addition zu **233**, daran anschließend die decarboxylierende Allylierung nach Trost und ausgehend von **236** folgte die Dieckmann-Kondensation und Benzoylierung zum hochsubstituierten Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Gerüst **237**.



**Schema 73:** Syntheseroute zum Bicyclus **237**

**237** wurde nun unter den Bedingungen von *Ahmad et al.*<sup>[51]</sup> mit *m*-CPBA oxidiert. Wie bereits von *Reddy et al.* berichtet fand keine Oxidation der Allylreste statt. Unter Zugabe von 1.2 eq. *m*-CPBA und einer Reaktionszeit von 30 Minuten wurde **238** und sein Diastereoisomer **239** mit einer Ausbeute von 71% erhalten (Schema 74). Aus dem Rohgemisch der Reaktion konnte eine Diastereoselektivität von 1.6:1 ermittelt werden. Das unerwünschte Nebendiastereoisomer wurde erst nach der letzten Reaktionsstufe abgetrennt. Die abschließende Kreuzmetathese zum Sampsonion P verlief mit einer isolierten Ausbeute von 65% ebenfalls erfolgreich.



**Schema 74:** Oxidativer Aufbau des THF-Rings und Kreuzmetathese zu Sampsonion P

Neben Sampsonion P als natürlichen PPAP-Vertreter konnte zusätzlich noch ein Diastereoisomer *epi*-Sampsonion **240** dargestellt, isoliert und vollständig charakterisiert werden.



## 5.2. Hyperibon I

Hyperibon I gehört ebenfalls zu den Typ B PPAPs und trägt wie Sampsonion P einen THF-Ring am Bicyclus. Wie bereits in der Einleitung dieses Kapitels unter Punkt 5. erwähnt, wird in der Veröffentlichung zur Isolierung von Hyperibon I eine *cis*-Konformation des Naturstoffs berichtet. Gleichzeitig beschreiben *Ciochina* und *Grossman* in ihrem Review 2006 Hyperibon I als *trans*-Konformer.<sup>[17]</sup> Sie zweifeln an der Richtigkeit der Strukturaufklärung von *Matsuhisa et al.*<sup>[119]</sup>

### 5.2.1. Stand der Forschung

Im Artikel zur Isolierung und Strukturaufklärung von *Matsuhisa et al.* werden neun bis dato unbekannte PPAPs vorgestellt. Sie wurden mit den Namen Hyperibon A-I versehen. Zur Aufklärung der Struktur von Hyperibon A wurden aufwändige NMR-Experimente durchgeführt und die Konformation an C-7 als *cis*-Konformation festgestellt. Bei den folgenden acht Vertretern wurden die Strukturen basierend auf Analogieschlüssen von Protonen- sowie Kohlenstoff- NMR-Spektren gezogen. Auf diese Weise können die Verknüpfungen der Seitenketten an den Bicyclus bestimmt und zuverlässig aufgeklärt werden. Für die Zuordnung der *cis/trans*-Konformere sind jedoch 2D-NMR Experimente nötig, um eine verlässliche Aussage treffen zu können.

*Ciochina* und *Grossman* stellten für ihren Review 2006 alle damals bekannten PPAPs mit zugehörigen Strukturen vor. Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen sämtlicher literaturbekannter PPAPs fiel ihnen folgender Zusammenhang auf: Je nachdem ob ein *cis*- oder ein *trans*-Konformer vorliegt, weisen die chemischen Verschiebungen der Protonen an C-6 sowie die Kohlenstoffsignale an C-7 charakteristische Eigenschaften auf, die einen Hinweis auf die Konformation liefern können.

Sie fanden heraus, dass für *cis*-Typ PPAPs die beiden Protonensignale im <sup>1</sup>H-NMR an C-6 zwischen 0.3 und 1.2 ppm auseinanderliegen und das C-7 Signal im <sup>13</sup>C-NMR bei 41 - 44 ppm liegt. Im Gegensatz dazu befinden sich die Protonensignale an C-6 im *trans*-Typ PPAP mit einem Unterschied von 0.0 - 0.2 ppm deutlich näher beieinander und das Signal an C-7 liegt weiter im Tieffeld, bei 45 - 49 ppm.

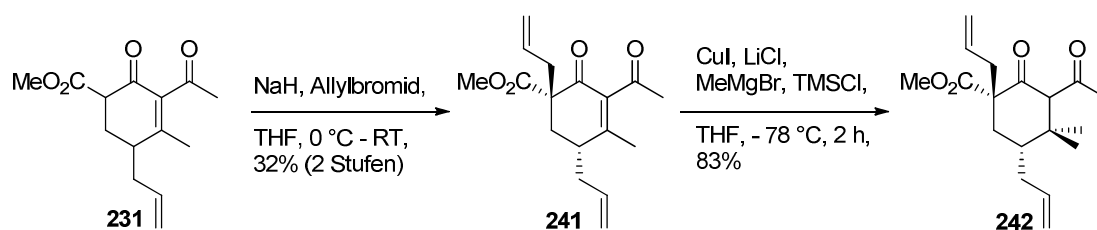
Beim Vergleich aller vorhandenen NMR-Daten fiel auf, dass einige Strukturen nicht in dieses Schema passten. Hierzu zählen die Hyperibone C, E, F, H und I<sup>[119]</sup> sowie Hypersampsonion F.<sup>[120]</sup> Diese Verbindungen sind als *cis*-Konformere beschrieben, jedoch nicht ausreichend spektroskopisch untersucht. Desweiteren wird die Konformation von Guttiferon I, welches

von *Herath et al.*<sup>[121]</sup> als *trans*-Konformer bezeichnet wurde, angezweifelt. Seine Zuordnung basierte einzig auf einem deutlich unterschiedlichen Drehwert relativ zum Isomeren Guttiferon G. Für all diese Vertreter schlagen *Ciochina* und *Grossman* vor, die zugeordneten Konformere zu revidieren, jedoch bislang ohne einen endgültigen Gegenbeweis zu liefern. Sie erwähnen ebenso Vertreter, die nicht zu 100% den ermittelten Charakteristika entsprechen, jedoch trifft mindestens ein Wert des vorhergesagten Konformers zu und es existieren zusätzlich dazu komplette 2D-NMR Daten, die diese Zuordnungen untermauern.

Da uns die Totalsynthese zu Sampsonion P gelungen war, wollten wir mit der Synthese des *trans*-Konformers von Hyperibon I aufklären, ob die Autoren der Naturstoffisolierungen richtig lagen, oder ob *Ciochinas* und *Grossmans* These stimmt, und wichtige 2D-NMR Experimente eine falsche Strukturzuordnung verhindert hätten.

### 5.2.2. Totalsynthese von Hyperibon I

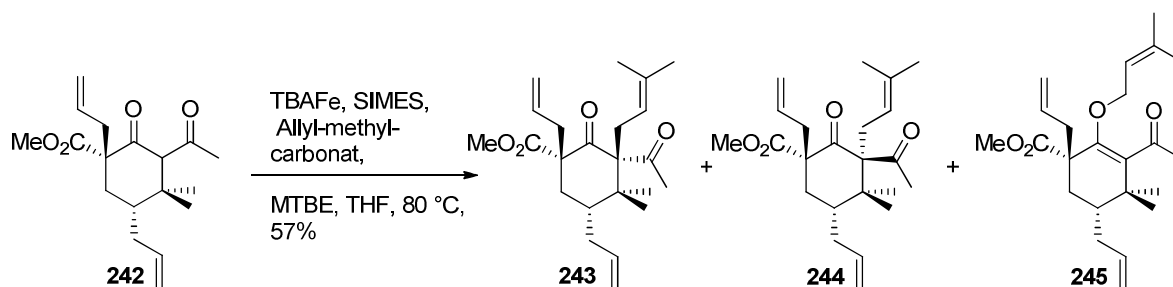
Um nun erstmals die These von *Grossman* zu be- oder widerlegen, verfolgten wir zu Darstellung von Hyperibon I dieselbe Strategie, wie bereits bei der Synthese von Sampsonion P. Die Variation wurde in der Position der Isoprenylgruppe von C-5 zu C-1 vorgenommen. Somit ergab sich die in Schema 75 abgebildete Syntheseroute.



**Schema 75:** Darstellung von **242** auf der Syntheseroute zu Hyperibon I

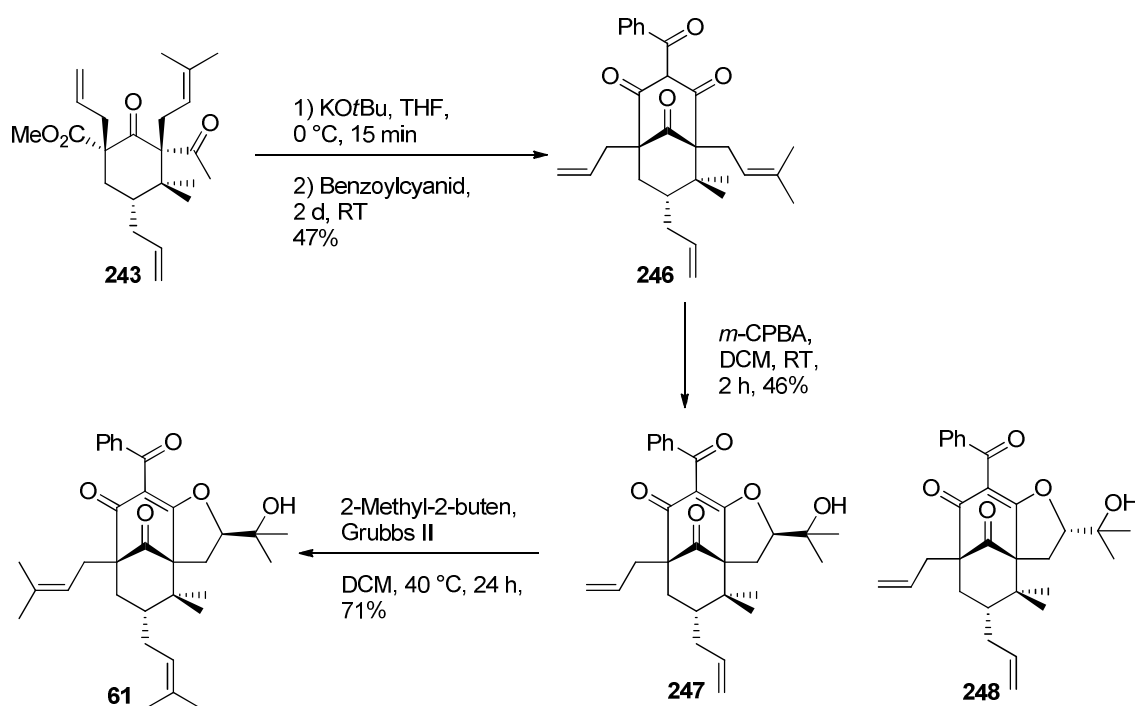
Bis hin zum Substrat **231** sind die Syntheserouten von Sampsonion P und Hyperibon I identisch. **231** wird mit Allylbromid substituiert und nachdem auch hier eine sehr gute *trans*-Selektivität von > 95:5 erreicht wurde erfolgte der Umsatz von **241** in der Cuprat-Addition zu **242**. Die Ausbeuten für die einzelnen Reaktionsschritte sind vergleichbar mit denen in der Synthese zu Sampsonion P.

Zur Einführung der Isoprenylgruppe wurde die Eisen-katalysierte Isoprenylierung, wie schon in der Typ C Synthese beschrieben, durchgeführt (Schema 76). Die Eisen-katalysierte Isoprenylierung lieferte ein Isomerengemisch aus **243**, **244** und O-Isoprenylierung **245** im Verhältnis **243:244:245**= 4.3:2.3:1 und eine Gesamtausbeute von 57%.



**Schema 76:** Eisen-katalysierte Isoprenylierung von **242**

Mit **243** folgte die Dieckmann-Kondensation und Benzoylierung zum Bicyclus **246** in einer Ausbeute von 47% (Schema 77). Dieser wurde mit *m*-CPBA versetzt und die Isoprenyl-Gruppe an C-1 selektiv epoxidiert. Die Diastereoselektivität dieser intramolekularen Epoxidöffnungs-Cyclisierungsreaktion war auf dieser Seite des Bicyclus mit 3.1:1 (**247**:**248**) besser als beim Sampsonion P, die Ausbeute an Diastereomergemisch betrug 46%. Um die Synthese zu komplettieren wurde zuletzt eine Kreuzmetathese mit 2-Methyl-2-buten durchgeführt, welche mit 71 % isolierter Ausbeute an **61** verlief.



**Schema 77:** Komplettierung der Synthese zum Hyperibon I (**61**)

### 5.2.3. Strukturrevision für Hyperibon I

Die dem Hyperibon I zugewiesene Konformation war in der Literatur umstritten und sollte durch Totalsynthese endgültig aufgeklärt werden.

Aufgrund der durchlaufenen Syntheseroute stand fest, dass das dargestellte Hyperibon I – Derivat *trans*-Konformation besitzt. Es erfolgte ein ausführlicher Vergleich mit den

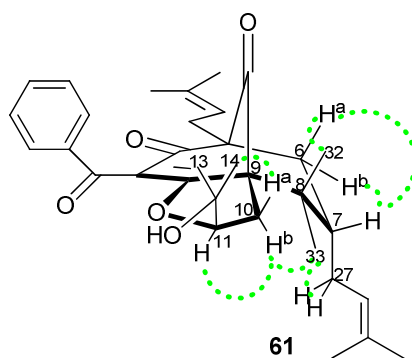
berichteten NMR-Daten von *Matsuhisa et al.* (Tab. 13).<sup>[108]</sup> Die chemischen Verschiebungen für <sup>1</sup>H-Signale sowie <sup>13</sup>C-Signale des isolierten Naturstoffs, sowie des synthetisch dargestellten Derivats stimmen nahezu exakt überein.

**Tab. 13:** Vergleich der berichteten mit den Synthetisch gefundenen NMR-Daten

<b>Hyperibon I</b>			
<sup>1</sup> H NMR δ (ppm)		<sup>13</sup> C NMR δ (ppm)	
berichtet	synthetisch	berichtet	synthetisch
7.68 (d, 2H)	7.68 (d, 2H)	206.4	206.4
7.53 (t, 1H)	7.53 (t, 1H)	194.7	194.7
7.40 (t, 2H)	7.39 (t, 2H)	192.4	192.4
5.08 (t, 1H)	5.07 (m <sub>c</sub> , 1H)	176.5	176.5
4.87 (br s, 1H)	4.88 (m <sub>c</sub> , 1H)	137.4	137.3
4.50 (dd, 1H)	4.49 (dd, 1H)	134.9	134.9
2.75 (dd, 1H)	2.68 (dd, 1H)	133.6	133.6
2.55 (m, 2H)	2.51 (dd, 1H)	133.6	133.6
2.43 (m, 2H)	2.48 – 2.34 (m, 3H)	129.6	129.0
2.16 (dd, 1H)	2.17 (dd, 1H)	129.6	129.0
2.10 (m, 2H)	2.10 (m <sub>c</sub> , 2H)	128.8	128.8
1.70 (m, 1H)	1.63 – 1.58 (m, 1H)	128.8	128.8
1.68 (s, 6H)	1.67 (s, 6H)	124.2	124.2
1.64 (s, 3H)	1.64 (s, 3H)	119.5	119.4
1.57 (s, 3H)	1.60 (s, 3H)	118.1	118.0
1.22 (s, 3H)	1.22 (s, 3H)	93.3	92.3
1.14 (s, 3H)	1.11 (s, 3H)	71.2	71.2
1.12 (s, 6H)	1.06 (s, 6H)	67.5	67.5
		61.8	61.7
		46.6	46.6
		45.9	45.9
		39.1	39.0
		30.8	30.7
		29.8	29.7
		27.3	27.3
		26.7	26.7

26.4	26.4
26.2	26.2
26.0	26.0
24.0	23.9
23.9	23.8
18.3	18.2
18.2	18.1

Daraus ergab sich die Schlussfolgerung, dass Hyperibon I so, wie es aus *Hypericum scabrum* isoliert wurde, *trans*-Konformation besitzt. Es wurden außerdem NOESY-Korrelationsspektren aufgenommen, die zweifelsfrei die *trans*-Konformation belegten (Abb. 16).



**Abb. 16:** Wichtige NOESY-Signale im Hyperibon I

Um eine bessere Zuordnung der Protonensignale zu erreichen, wurde bei diesen Messungen deuteriertes Benzol als Lösungsmittel eingesetzt. Die Abbildung des Hyperibon I in einer Sessel-Konformation des Cyclohexanons, sowie die pseudo-axiale Ausrichtung des Isoprenylrests an C-7 wurden aufgrund der erhaltenen Röntgenstrukturen früher synthetisierter *trans*-Typ B PPAPs übernommen.

Hyperibon I zeigt einen starken NOE zwischen H(äq.,C7) und H(ax.,C6) sowie einen schwächeren NOE zum H(äq.,C6). Außerdem sind starke NOEs zwischen H(ax.,C6) bzw. H(äq.,C7) mit CH<sub>3</sub>(ax.,C8) nachweisbar. CH<sub>3</sub>(äq.,C8) zeigte einen deutlichen NOE zu H(äq.,C10), H(äq.,C11) und zum H(C27). All diese NOE-Signale unterstützen die vorgeschlagene Strukturrevision für Hyperibon I (Abb. 17).

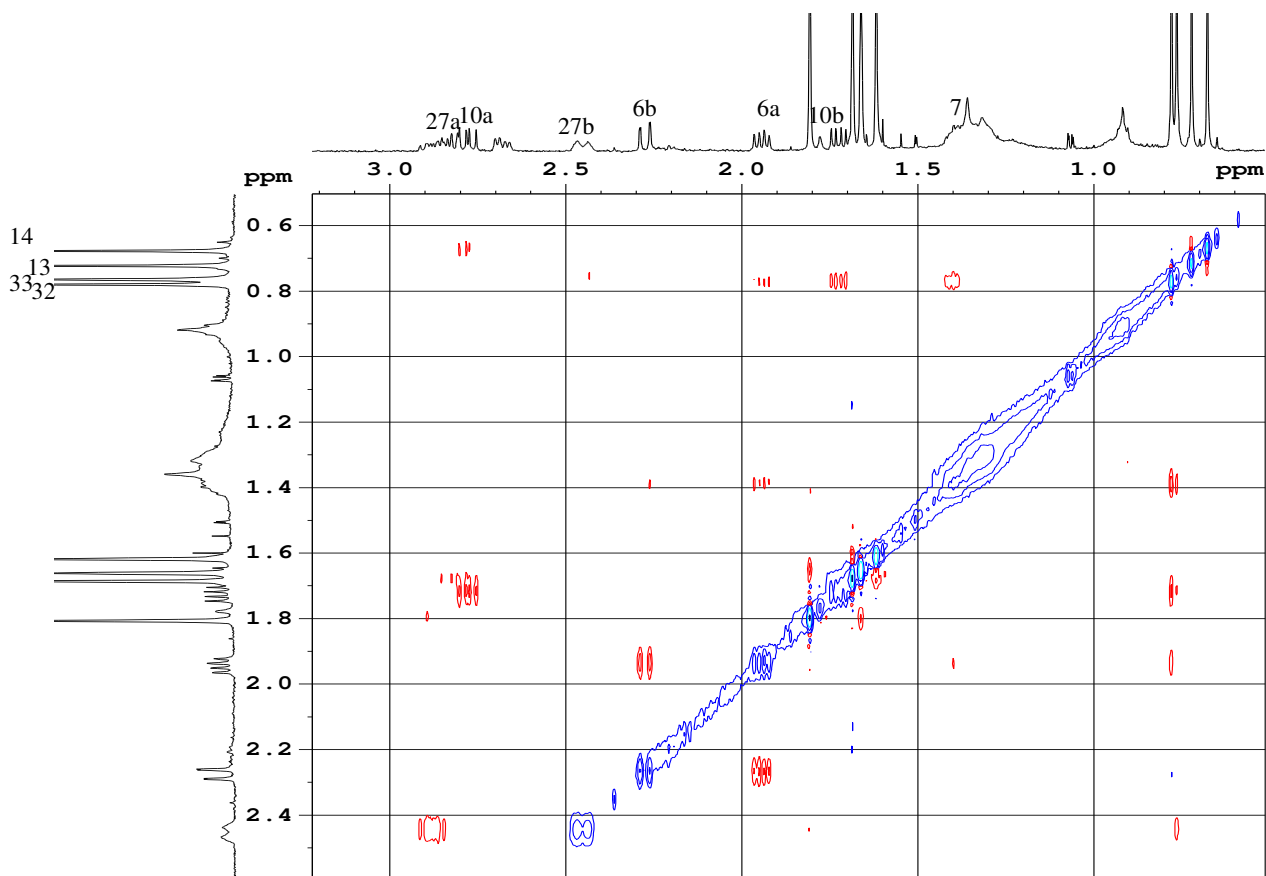


Abb. 17: Ausschnitt aus NOESY-Spektrum von synthetisiertem Hyperibon I

#### 5.2.4. Zusammenfassung

Für die Darstellung von PPAPs mit anneliertem THF-Ring wurden zwei Vertreter der Typ B PPAPs ausgesucht: Sampsonion P und Hyperibon I.

Zunächst wurde der Aufbau eines THF-Rings am PPAP-Gerüst ausgehend von Hyperibon L getestet. In einer Iod-vermittelten Cyclisierung konnte der 5-gliedrige Ring aufgebaut werden. Durch nachträgliche Substitution des Iodids durch eine Hydroxy-Gruppe konnte das typische 2-Hydroxy-2-propanyl-THF Motiv aufgebaut werden. Bei der Übertragung dieser Reaktionssequenz auf **218** entstanden Regioselektivitätsprobleme. Für den Aufbau eines THF-Rings standen nun sowohl die Isoprenylgruppe an C-5, als auch die Allylgruppe an C-1 zur Verfügung, welche auch beide reagierten. Daher musste nach Alternativen für einen selektiven Aufbau des THF-Rings gesucht werden. Durch den Einsatz von *m*-CPBA konnte eine Selektivitätssteuerung erreicht werden. Die höher substituierte und elektronenreichere Doppelbindung des Isoprenylrests wurde ausschließlich oxidiert, während die Allyl-Doppelbindung erhalten blieb. Ein weiterer Vorteil dieser Umsetzung war die einstufige und damit direkte Einführung des 2-Hydroxy-2-propanyl-Motivs.

Ausgehend von Acetylaceton wurde 3-Methylen-5-hexen-2-on (**229**) dargestellt und die Synthese über Michael-Addition Knoevenagel-Kondensation zum Cyclohexanon, weiter mit 1,2-Addition, Isoprenylierung und Cuprat-Addition, sowie decarboxylierender Allylierung zum hochsubstituierten Cyclohexanon **236** durchgeführt. Es folgte die Dieckmann-Kondensation mit Benzoylierung zum Aufbau des Bicyclus **237**. Nun wurde die *m*-CPBA vermittelte Oxidation mit THF-Ringbildung angeschlossen und mit der Kreuzmetathese wurde die Syntheseroute beendet. Auf diesem Weg konnte Sampsonion P erfolgreich und mit zufriedenstellenden Selektivitäten dargestellt werden.

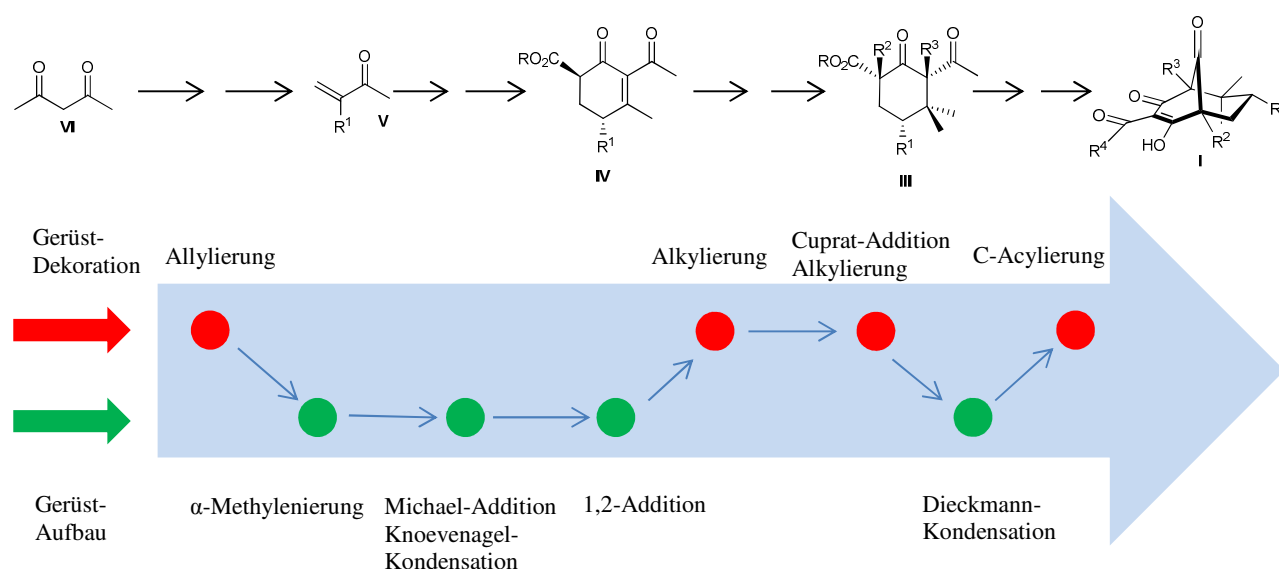
Auch die Totalsynthese von Hyperibon I konnte erfolgreich durchgeführt werden. Hierzu wurde eine Route gewählt, die der zum Sampsonion P entspricht. Es mussten die Positionen der Allyl- und der Isoprenylreste an den Brückenkopf-Kohlenstoffen getauscht werden.

In der Vergangenheit gab es kontroverse Ansichten zur absoluten Konfiguration des Naturstoffs. Es war unklar, ob es sich um ein *cis*- oder *trans*-Typ B PPAP handelte. Die durchlaufene Totalsynthese lieferte exklusiv das *trans*-Konformer. Der Vergleich der spektroskopischen Daten aus isolierten Naturstoff und synthetisch hergestelltem Hyperibon I zeigte komplette Übereinstimmung. Somit wurde eindeutig aufgeklärt, dass Hyperibon I *trans*-Konformation besitzt und damit zur Klasse der *trans*-Typ B PPAPs gehört.

## 6. Zusammenfassung

Die synthetische Darstellung von Naturstoffen aus der Familie der PPAPs stand im Fokus dieser Arbeit. Ein Charakteristikum, das alle PPAPs vereint ist das Bicyclo[3.3.1]nonatrien - Grundgerüst, welches sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster am Bicyclus unterscheidet. Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit verlangte die Variation der Einführung unterschiedlich oxygenierter Seitenketten an verschiedenen Positionen des bicyclischen PPAP-Grundgerüsts.

In der Arbeitsgruppe war eine Synthesestrategie ausgearbeitet worden, die durch Trennung von gerüstaufbauenden und gerüstdekorierenden Schritten einen modularen Aufbau von PPAPs ermöglichte (Schema 78). Diese Syntheseroute stellt die Basis für die vorliegende Arbeit dar.



**Schema 78:** Syntheseroute zu *trans*-Typ B PPAPs

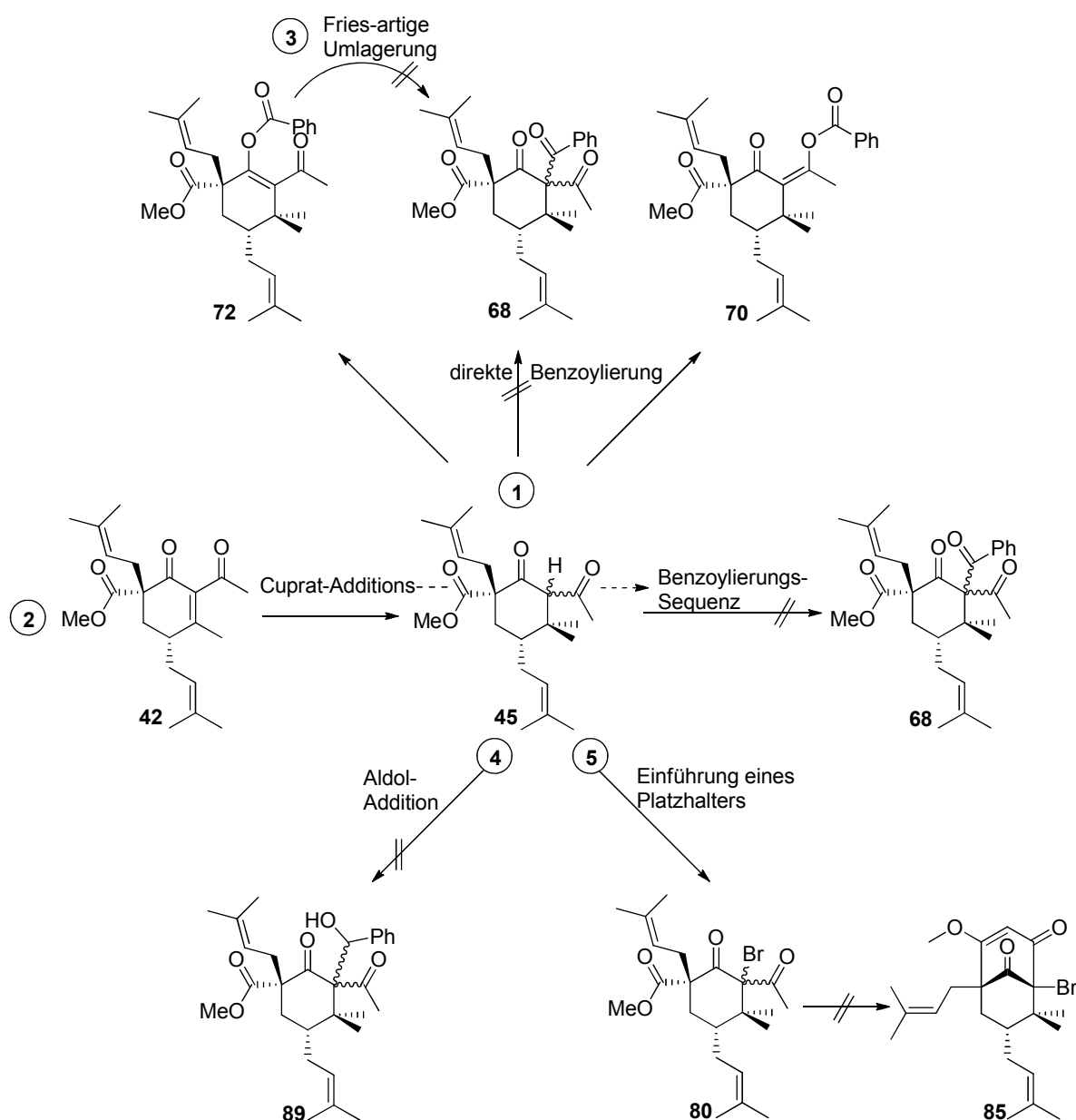
### 6.1. Teil I: Studien zu Typ A und Typ C PPAPs

Nachdem im Vorfeld bereits *trans*-Typ B PPAPs dargestellt werden konnten, wurde in Teil I untersucht, ob auch Typ A und C PPAPs mit Hilfe der Synthesestrategie dargestellt werden konnten. Das Hauptmerkmal dieser Unterklassen ist die jeweilige Position der Acylgruppe am Bicyclus.

Typ A PPAPs tragen die Acylfunktion an C-1 des Bicyclus. Vergleicht man diese Struktur mit Typ B PPAPs so sitzt dort die Acylgruppe an C-3. Daraus ergibt sie die Modifikation der Syntheseroute: die Einführung der Acylfunktion muss an C-1 statt C-3 erfolgen und wird somit in der Reaktionsfolge anschließend an die Cuprat-Addition als dekorierender Schritt eingefügt (vgl. Schema 78).



In der vorliegenden Arbeit wurde ausgehend von Vorläufer **45** versucht, das hochsubstituierte Cyclohexanon-Derivat **68** darzustellen (Schema 79). Hierfür wurden verschiedene Bedingungen getestet um die C-selektive Benzoylierung zu erreichen. Verschiedene Basen sowie diverse Benzoyl-Derivate wurden eingesetzt. Das gewünschte Produkt konnte jedoch nicht synthetisiert werden. Stattdessen wurden O-benzoylierte Produkte **70** und **72** erhalten (Schema 79, Pfad 1).



**Schema 79:** Strategien zur Einführung der Benzoylfunktion an C-2

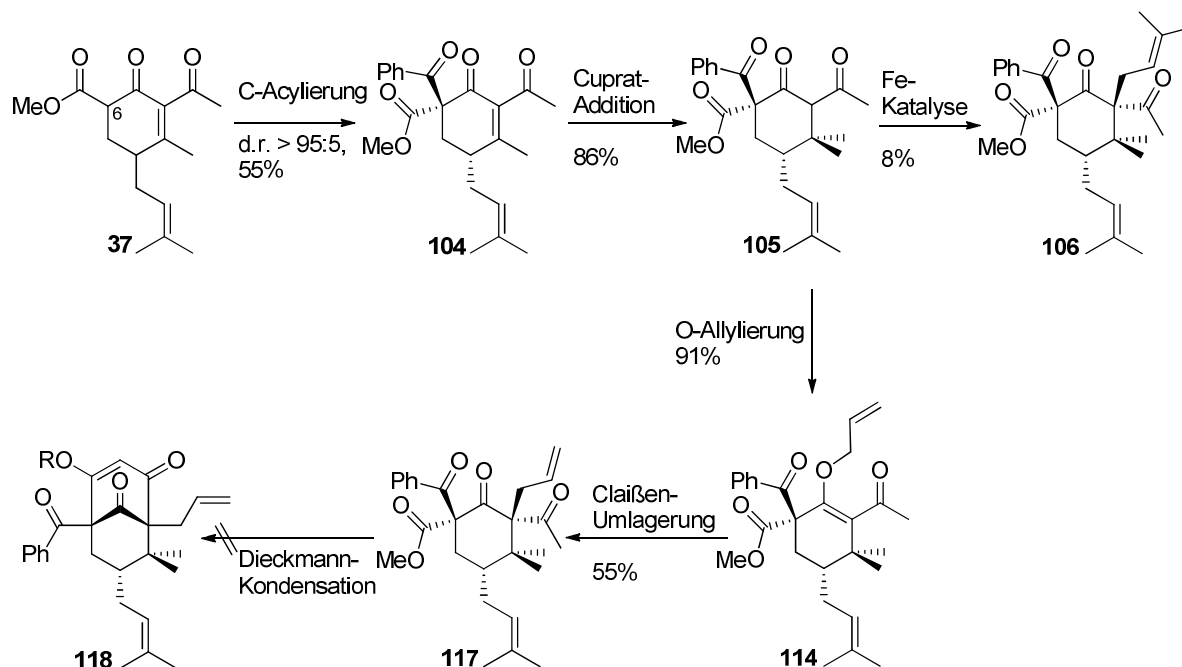
Nachdem eine direkte Einführung der Benzoylfunktion nicht möglich erschien, wurden alternative Synthesewege ausprobiert. Zum einen sollte eine sequenzielle Reaktion aus Cuprat-Addition und Benzoylierung zum gewünschten Produkt führen (Pfad 2). Diese Strategie war nicht erfolgreich. Zum anderen sollte eine Fries-artige Umlagerung der O-

benzoylierten Ausgangsverbindung hin zum gewünschten C-benzoylierten Produkt **68** durchgeführt werden (Pfad 3), was nicht gelang. Mit Hilfe einer Aldoladdition an C-2 sollte das Problem der O-Acylierung umgangen werden (Pfad 4). Das Produkt **89** konnte unter den getesteten Bedingungen ebenfalls nicht erhalten werden.

Ein weiterer Ansatzpunkt stellte die Einführung eines Platzhalters dar, hier in Form eines Bromids. Auf der Stufe des fertigen Bicyclus hatte *Danishefsky*<sup>[21,49]</sup> diesen erfolgreich in die gewünschte Benzoylgruppe umgewandelt. Die Einführung des Bromids zu **80** war erfolgreich (Pfad 5), jedoch gelang der Ringschluss zum Bicyclus **85** unter den getesteten Bedingungen nicht. In der Reaktion wurde das Bromid wieder abgespalten.

Die Studien zur Darstellung von **68** zeigten die hohe Komplexität von 1,3,3'-Tricarbonyl-Verbindungen, wie sie auch in der Literatur beschrieben sind.<sup>[60]</sup> Weitere Untersuchungen zur Darstellung von **68** wurden an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Parallel zu den Studien zu Typ A PPAPs wurden Untersuchungen zur Darstellung von Typ C PPAPs unternommen. Die für Typ C PPAPs charakteristische Acylfunktion befindet sich an C-5 des Bicyclo[3.3.1]nonatrien-Grundgerüsts. Der Blick auf die Syntheseroute (Schema 78) macht deutlich, dass der dekorierende Schritt der C-Acylierung anschließend an die 1,2-Addition durchgeführt werden muss.



**Schema 80:** Studien zu Darstellung von Typ C PPAPs

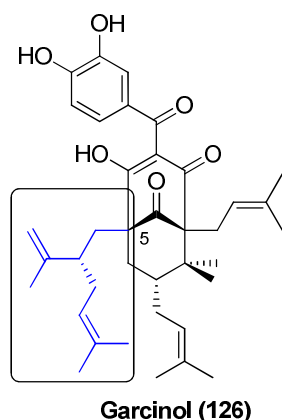
Erfreulicherweise gelang die C-Acylierung an dieser Position unter Einsatz von Natriumhydrid als Base, sowie Benzoylchlorid als Elektrophil (Schema 80). Auch die hohe *trans*-Selektivität dieser Substitutionsreaktion zu **104** konnte mit einem

Diastereomerenverhältnis von > 95:5 erreicht werden. Die folgenden Reaktionsschritte der Cuprat-Addition sowie die Eisen-katalysierte allylische Substitution verliefen erfolgreich, jedoch mit geringen Ausbeuten an gewünschtem Diastereoisomer **106**.

Dieser Engpass konnte durch die Umgehung der Eisenkatalyse und stattdessen die Durchführung einer O-Allylierung - Claisen-Umlagerungs-Sequenz zu **117** optimiert werden. Die darauf folgende Dieckmann-Kondensation lieferte nicht den Bicyclus **118** sondern führte zu einer Abspaltung der zuvor eingeführten Benzoylfunktion. Leider konnte dieses Syntheseproblem im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht gelöst werden.

## 6.2. Teil II: Studien zur Totalsynthese von Garcinol

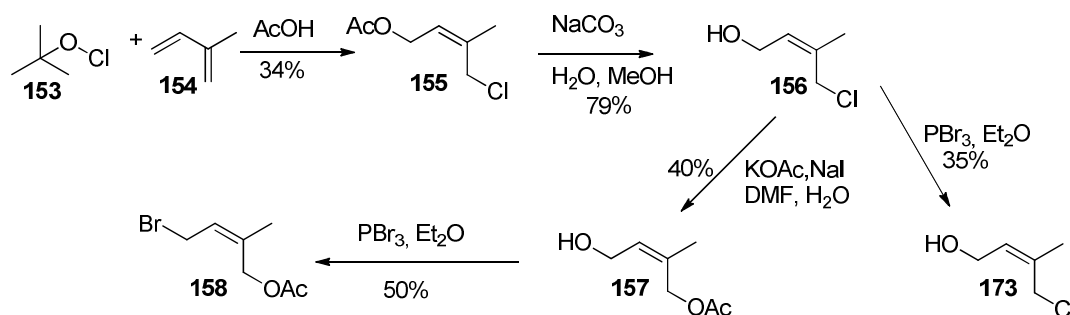
Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Darstellung von Garcinol (**126**) untersucht werden (Abb. 18). Garcinol ist ein *trans*-Typ B PPAP, welches aufgrund seiner antibakteriellen Eigenschaften gegenüber MRSA medizinisches sowie synthetisches Interesse erweckt. Die Besonderheit dieses Naturstoffs ist die Lavandulyl-Seitenkette an C-5.



**Abb. 18:** Garcinol **126**

Zuerst erfolgte der Versuch die Lavandulyl-Seitenkette direkt an das Cyclohexanon **37** einzuführen, was aufgrund des hohen sterischen Anspruchs nicht möglich war.

Eine zweite Strategie war der stufenweise Aufbau der Lavandulyl-Seitenkette.



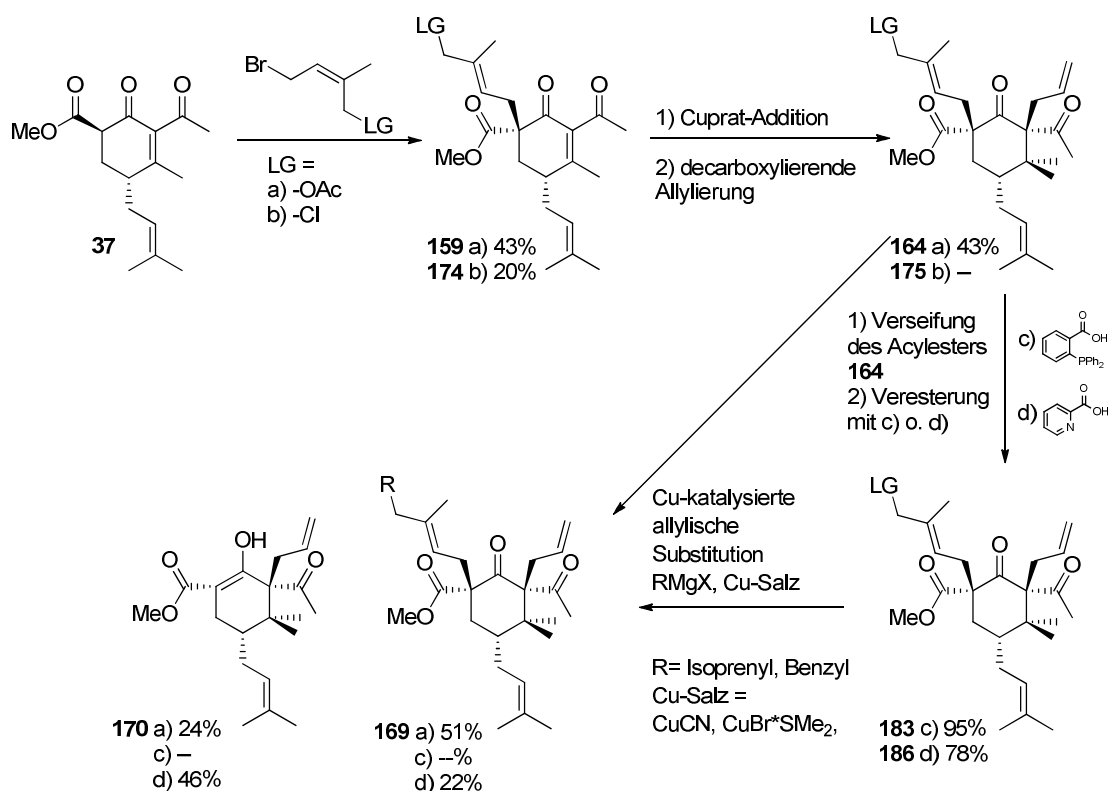
**Schema 81:** Darstellung der modifizierten Isoprenylgruppe

Hierfür wurde eine modifizierte Isoprenyl-Seitenkette dargestellt<sup>[101]</sup> (Schema 81), die entweder mit einer Acetat- oder einer Chlorid-Gruppe als Abgangsgruppe (LG) verknüpft war. Die modifizierte Isoprenylgruppe wurde an **37** eingeführt (Schema 82). Im Anschluss daran erfolgten Cuprat-Addition und decarboxylierende Allylierung zu **164/175**. Für Acetat als Abgangsgruppe (LG) wurde mit 43% über 3 Stufen eine gute Ausbeute erzielt. Der Einsatz von Chlorid ließ sich nicht mit den Bedingungen der Cuprat-Addition vereinbaren und es erfolgte stattdessen eine Substitutionsreaktion, die das Chlorid durch einen Methylsubstituenten ersetzte.

Um noch weitere Abgangsgruppen testen zu können wurde die Acetat-Gruppe verseift und anschließend mit *o*-Diphenylphosphinobenzoesäure bzw. Picolinsäure verestert zu **183** bzw. **186**.

Die Substrate **164**, **183**, und **186** wurden in einer Kupfer-katalysierten, allylischen S<sub>N</sub>2'-Reaktion eingesetzt.<sup>[100,105,106]</sup> Dabei wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen getestet. Es wurden die zugesetzten Kupfersalze und Abgangsgruppen sowie Lösungsmittel, Temperatur und Zugabezeiten variiert. Desweiteren wurden Isoprenyl- oder Benzyl-Grignard als Nukleophile eingesetzt.

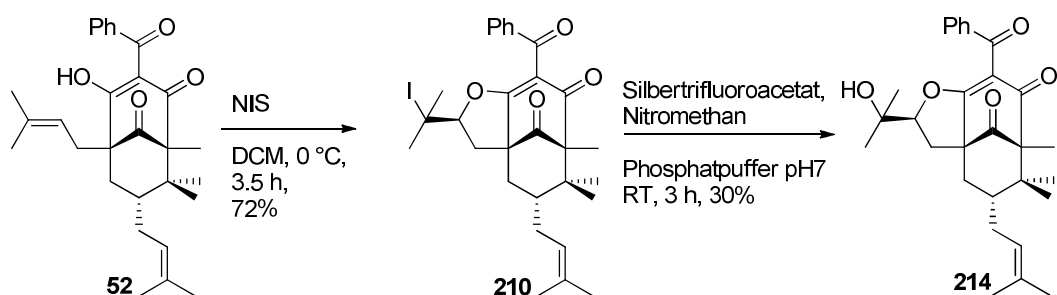
Die Reaktionsbedingungen lieferten entweder ein Produktgemisch aus linear substituierten Produkt **169** und deisoprenyliertem Enol **170** oder keinen Umsatz der Ausgangsverbindung **183**. In der Kupfer-katalysierten allylischen Substitution konnten keine Reaktionsbedingungen gefunden werden, die zum gewünschten verzweigten Produkt **168** führten. Mögliche Gründe hierfür sind zu kurze Zugabezeiträume. Häufig erforderten literaturbeschriebene Durchführungen den Einsatz von Spritzenpumpen, welcher hier nicht möglich war. Außerdem steht der hohe Substituierungsgrad von **169** dem Aufbau einer räumlich anspruchsvollen Lavandulylgruppe gegenüber.



**Schema 82:** Untersuchungen zur allylischen Substitution zum Aufbau eines Lavadulyl-Substituenten

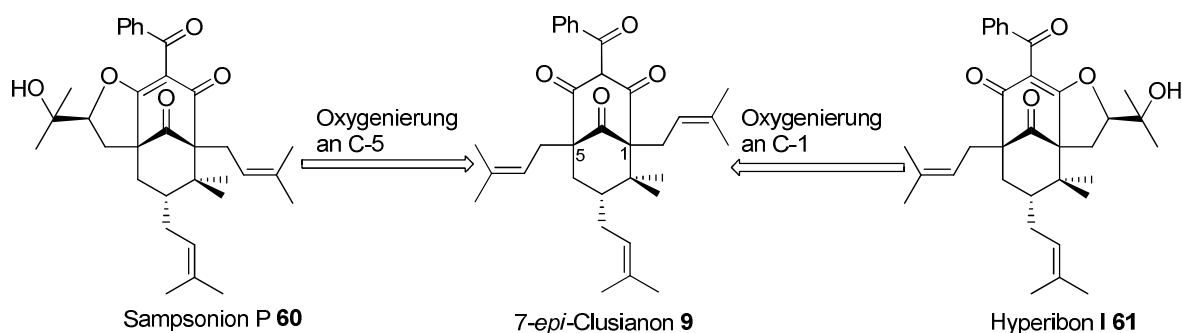
### 6.3. Teil III: Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I

Das dritte Teilprojekt befasste sich mit der Darstellung von PPAPs mit annelierten THF-Ringen. Die THF-Motive sind an C-4 mit einer 2-Hydroxy-2-propyl-Gruppe substituiert. Biomimetisch erfolgt der Aufbau durch die Epoxidierung einer Isoprenylgruppe und anschließender säurekatalysierter Epoxidöffnung.<sup>[109]</sup> Für die synthetische Darstellung wurden unterschiedliche Methoden getestet. Als Testsubstrat wurde zunächst Hyperibon L verwendet, da an diesem *trans*-Typ B PPAP nur ein Brückenkopf-Kohlenstoff Isoprenyl-substituiert ist. Hyperibon L wurde beginnend mit einer NIS-vermittelten Iodocyclisierung<sup>[113]</sup> zum 2-Iodo-2-propyl-substituierten THF-annelierten Hyperibon L (**52**) transformiert und anschließend wurde in einer Substitutionsreaktion<sup>[115]</sup> das Iodid durch eine Hydroxylgruppe ausgetauscht (Schema 83). Auf diesem Weg konnte das Hyperibon L Derivat **214** als nicht-natürliches PPAP aufgebaut werden.



**Schema 83:** Einführung des 2-Hydroxy-2-propyl-THF-Rings an Hyperibon L

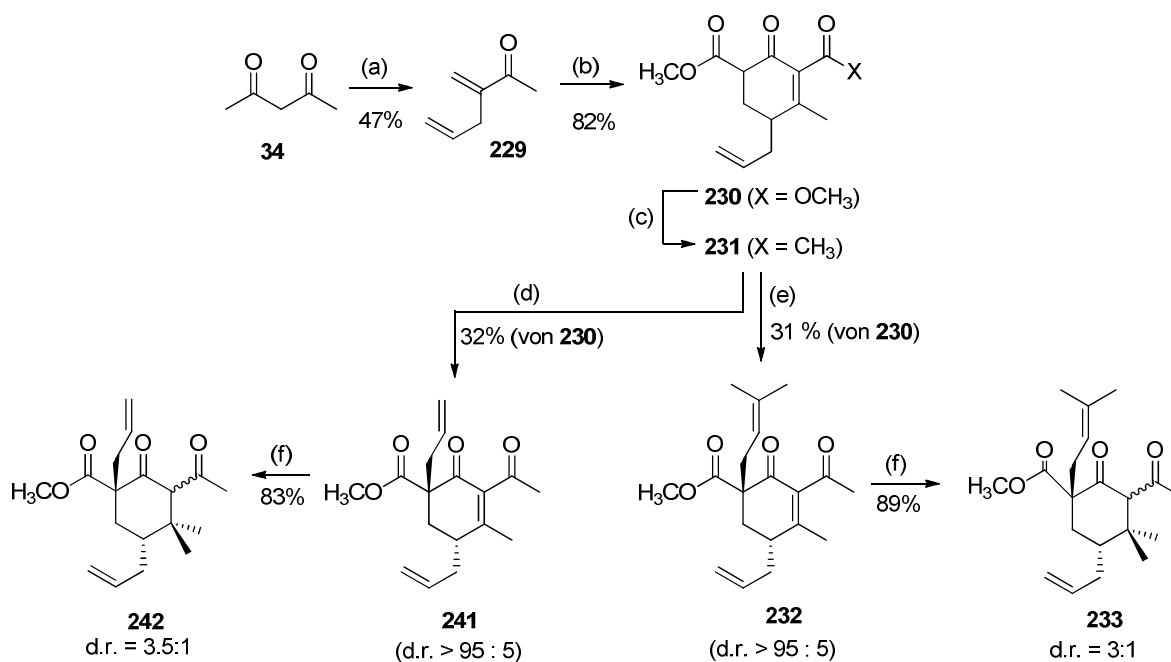
In der Natur kommen zwei zu **214** eng verwandte Strukturen vor: Sampsonion P<sup>[107]</sup> und Hyperibon I<sup>[108]</sup>. Diese beiden Naturstoffe tragen den THF-Ring einmal linksseitig und einmal rechtsseitig am Bicyclus. Formal lassen sich beide auf 7-*epi*-Clusianon zurückführen. In einem Fall muss die Isoprenylgruppe an C-5 einer Oxygenierung unterzogen werden und im anderen Fall die Gruppe an C-1 (Schema 84).



**Schema 84:** Verwandtschaft von Sampsonion P und Hyperibon I

Beide Naturstoffe sollten in deiner divergenten Totalsynthese selektiv dargestellt werden. Um aber die beiden Brückenkopf-Isoprenylgruppen an C-1 und C-5 selektiv oxidieren zu können, musste zuvor eine Differenzierung der Reaktivitäten erreicht werden. Hierzu wurde entweder die Position C-1 oder die Position C-5 mit einer Allyl- anstatt einer Isoprenylgruppe versehen. Der Einsatz von *m*-CPBA ermöglichte eine Differenzierung zwischen Isoprenyl- und Allylgruppe, was uns dazu veranlasste folgende Syntheseroute zu verfolgen (Schema 85).

Ausgehend von Acetylaceton wurde das Allylenon **229** in einer deacylierenden Aldolkondensation dargestellt. Daran schloss sich die Tandem Reaktion aus Michael-Addition und Knoevanagel-Kondensation zu **230** an. Nach 1,2-Addition zu **231** erfolgte die Spaltung der Syntheserouten.



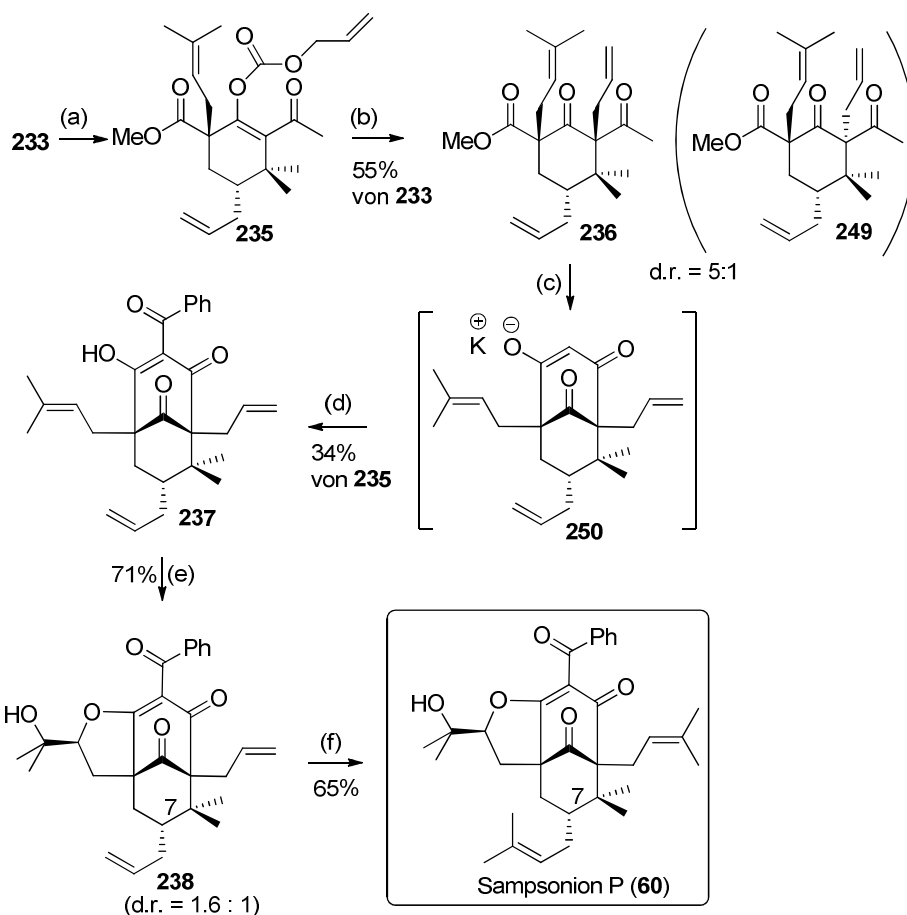
**Schema 85: Divergente Synthese zu 233 und 242**<sup>[34]</sup>

(a) NaH, Allylbromid, Ethanol, 0 °C – RT, 15 h, dann: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O(aq), RT, 15 h; (b) MeMgCl, Acetondicarbonsäuredimethylester, Methanol, 0 – 60 °C, 18 h; (c) NaH, MeLi, THF, 0 °C; 5 h; (d) NaH, iPrenylbromid (für 231) oder (e) Allylbromid (für 240), THF, 0 °C – RT, 15 h; (f) LiCl, CuI, MeMgBr, Me<sub>3</sub>SiCl, THF, -78 °C, 4 h.

Für die Darstellung von Sampsonion P erfolgte eine Isoprenylierung und dann die Cuprat-Addition zu **233**, für Hyperibon I wurde zunächst allyliert und nach der Cuprat-Addition **242** erhalten.

Die Komplettierung der Totalsynthese von Sampsonion P erfolgte durch decarboxylierende Allylierung von **233** zu **236** und Dieckmann-Kondensation mit Benzoylierung zu **237**. An dieser Stelle erfolgte die Epoxidierung mit *m*-CPBA, welche *in situ* den annelierten THF-Ring bildete. Zuletzt erfolgte die doppelte Kreuzmetathese zu Sampsonion P (**60**) (Schema 86).

Die spektroskopischen Daten des erhaltenen Naturstoffs stimmten sehr gut mit den Daten des isolierten Naturstoffs überein. Die erste Totalsynthese von Sampsonion P war erfolgreich durchgeführt.



**Schema 86:** Totalsynthese von Sampsonion P<sup>[34]</sup>

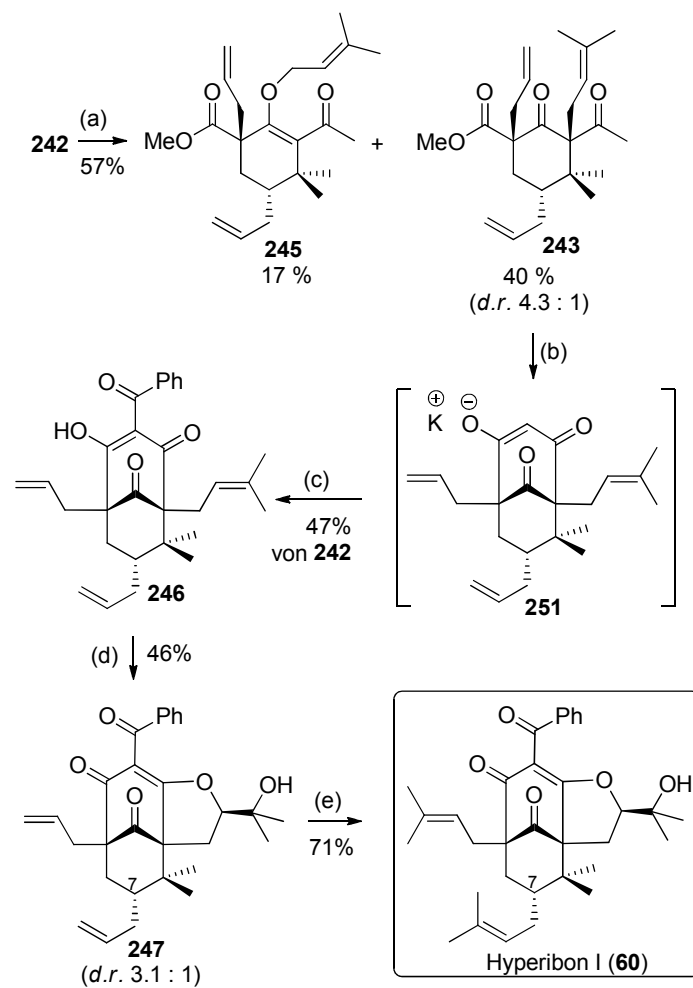
(a) NaH, Chlorameisensäureallylester, DMF, 0 °C – RT, 3 h, dann (b) Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, p-Tol<sub>3</sub>P, Toluol, 60 °C, 16 h; (c) KO<sup>t</sup>Bu, THF, dann (d) Ph-C(=O)CN, THF, 0 °C – RT, 48 h; (e) *m*-CPBA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 30 min; (f) Grubbs-II (0.15 eq.), 2-Methyl-2-buten, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 20 h.

Nun folgte die Darstellung von Hyperibon I (Schema 87). **242** wurde in einer Eisenkatalysierten allylischen Substitution zu **243** umgesetzt. Dann folgte die Dieckmann-Kondensation mit direkter Benzoylierung zu **246** und die Epoxidierung mit *m*-CPBA zum annelierten THF-Ring in **247**. Auch hier mussten zuletzt in einer zweifachen Kreuzmetathese die beiden Allyl-Gruppen in Isoprenylreste transformiert werden. Hyperibon I (**61**) konnte erfolgreich als *trans*-Konformer dargestellt werden.

In der Literatur wird diskutiert, ob Hyperibon I *cis*- oder *trans*-Konformation besitzt.<sup>[17,108]</sup>

Eine Bestätigung konnte bislang weder für die eine noch für die andere These nicht gefunden werden. Durch Vergleich der experimentell erhaltenen spektroskopischen Daten mit denen des isolierten Naturstoffs konnte nun eindeutig nachgewiesen werden, dass Hyperibon I tatsächlich *trans*-Konformation besitzt. Zudem wurde dieser Beleg noch durch ausführliche 2D-NMR Analysen untermauert.





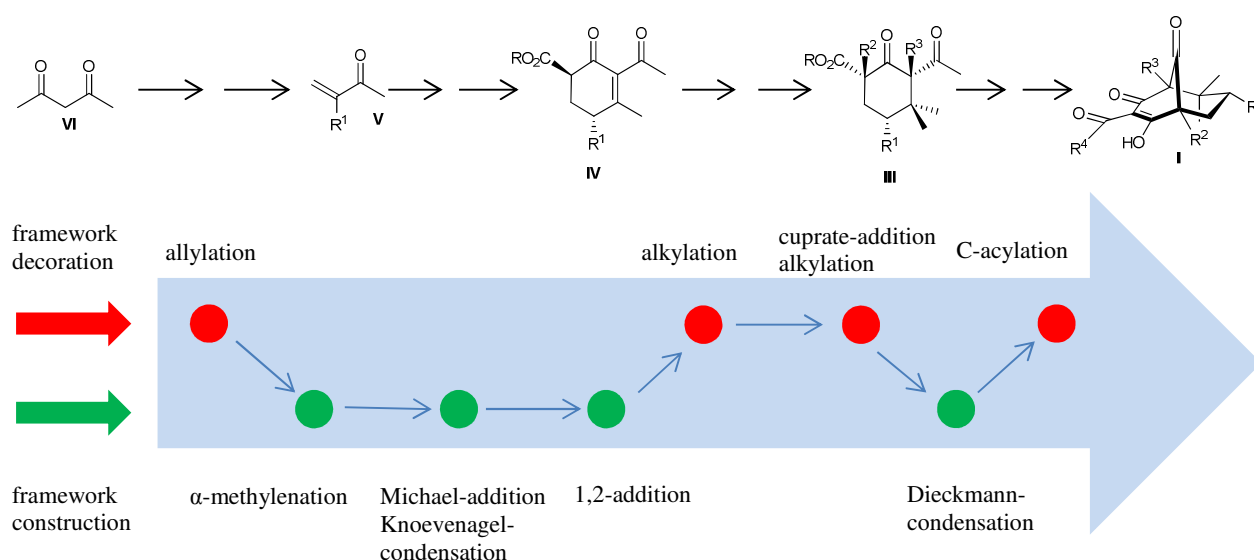
**Schema 87:** Totalsynthese von Hyperibon I<sup>[34]</sup>

(a) *KOt*-Am, 1,3-Dimesitylimidazolin-2-ylidenhexafluorophosphat (0.2 eq.),  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  (0.2 eq.), 2-Methyl-3-buten-2-yl-methylcarbonat, THF/MTBE, RT - 80 °C, 20 h; (b) *KOt*-Bu, dann (c) Ph-C(=O)CN, THF, 0 °C - RT, 48 h; (d) *m*-CPBA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C, 2 h; (e) Grubbs-II (0.15 eq.), 2-Methyl-2-buten,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C, 20 h.

## 6.1. Summary

Polycyclic, polyprenylated acylphloroglucinols (PPAPs) represent a large family of natural products. The characteristic feature that all members have in common is a [3.3.1]bicyclic nonatrione core. This core is decorated with different substituents that create more than 120 natural representatives. PPAPs are divided into three different classes: type A, B and C, depending on the acyl-position at the bicyclus.<sup>[17]</sup>

On the basis of a synthetic strategy that was elaborated earlier in the group, the variation of the substitution pattern of the bicyclic core should be investigated. Within the synthetic route framework constructing steps are separated from framework decoration steps. This enables the synthesis of different members of PPAPs on the same route only through adjustment of decoration steps (scheme 78).

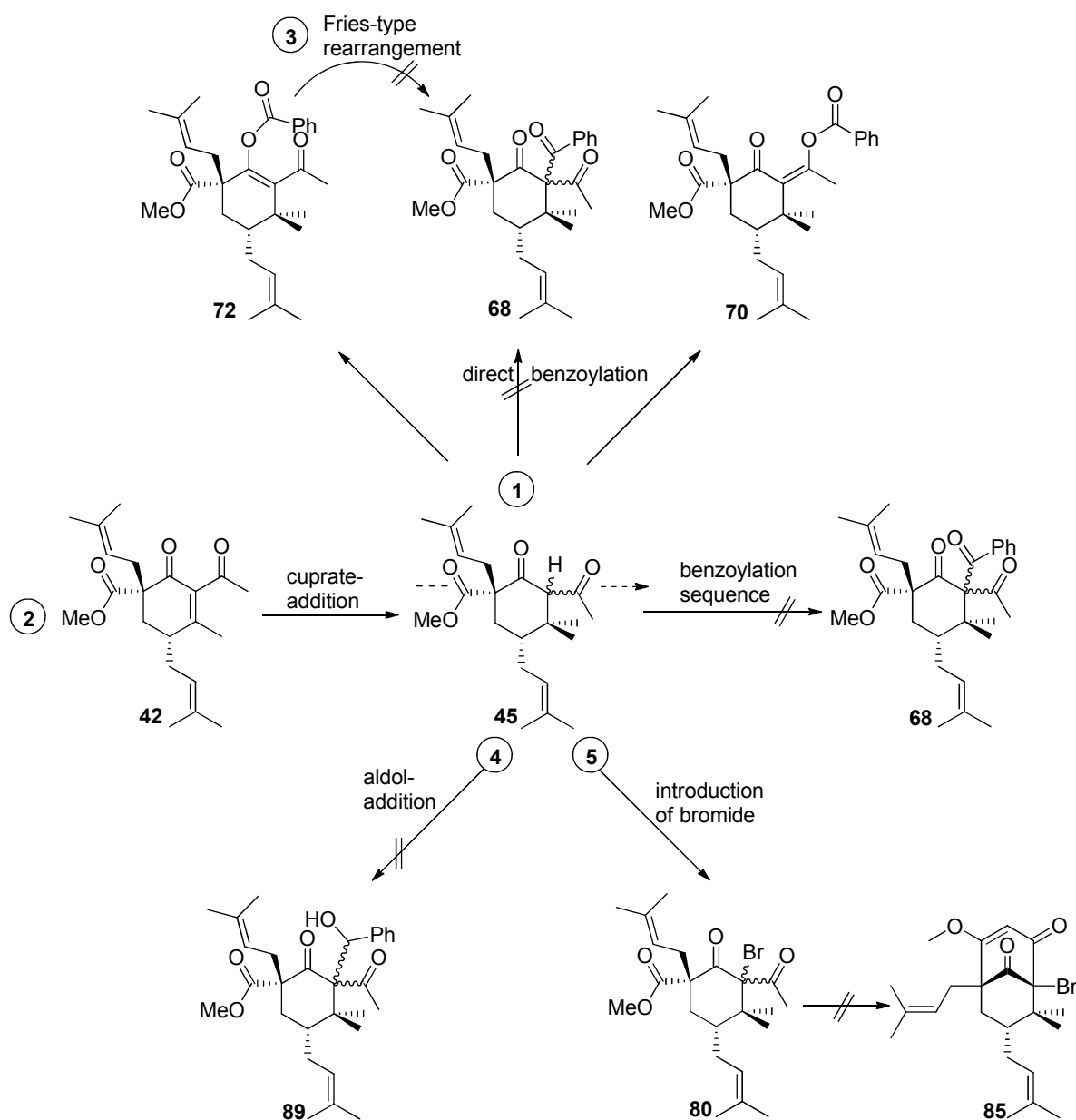


**Scheme 78:** synthetic route towards *trans*-type B PPAPs

### Part I: Studies towards Type A and C PPAPs

*Biber et al.*<sup>[58]</sup> could show that along the synthetic route *trans*-type B PPAPs were accessible. This work investigates the variation of the acyl-position in order to get access towards type A and C PPAPs. Therefore the order of decorating steps was changed and it was planned to introduce the acyl group at C-1, for type A, or C-5, for type C, instead of at C-3 as it was necessary for type B PPAPs.

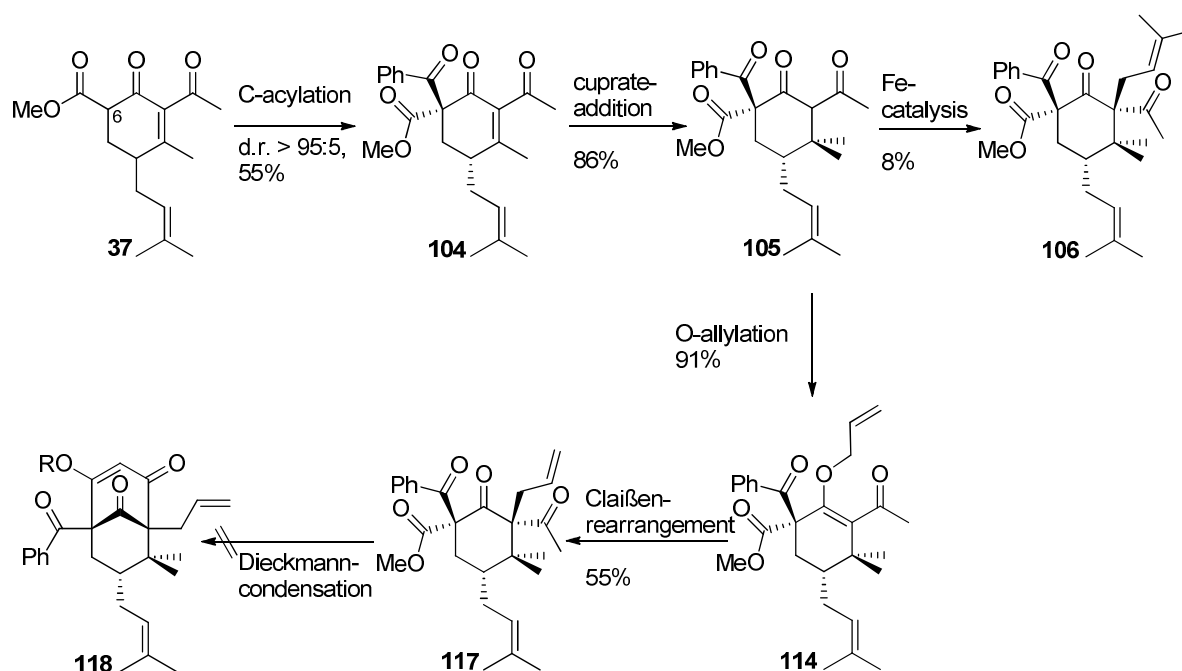
First I focused on the synthesis of type A PPAPs. **68** was the desired structure, hence **45** was prepared after a published procedure. With **45** in hands direct benzylation was investigated first. (scheme 79, path 1).



**Scheme 79:** different strategies to synthesize **68**

All variations of reaction conditions, different bases and benzoyl-synthons were unsuccessful. The only products that could be isolated were O-benzoylated cyclohexenone-derivatives **70** and **72**. Furthermore a tandem reaction of cuprate addition and subsequent benzoylation was tested (path 2) but did not lead to the desired product. A Fries-type rearrangement of **72** was another attempt to get to **68** (path 3). This transformation did not occur either. Since direct introduction of a benzoyl group seemed impossible other side chains were to be introduced in order to transform them into benzoyl group within a later reaction step. First aldol addition towards **89** was tested but was not successful. Second the introduction of a bromide in the relevant position proceeded to the desired product **80**, but the following transformation towards **85** only resulted in elimination of the bromide again.

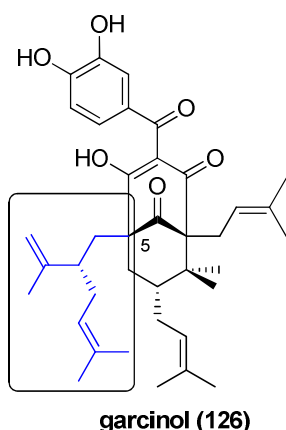
At the same time studies towards the synthesis of type C PPAPs were elaborated. The following scheme 80 demonstrates the synthetic route. The introduction of the benzoyl group is carried out before cuprate addition at C-6 of the cyclohexenone **37**. This reaction proceeded well and the product underwent cuprate addition towards **104**, followed by Fe-catalysis to **106** which resulted in very low yields. This bottleneck was eliminated by introducing an O-allylation-Claisen-rearrangement sequence towards **117**. Unfortunately the Dieckmann-condensation under various conditions to build up the bicyclic core did not lead to **118** but to debenzoylation of **117**.



**Scheme 80:** Studies towards type C PPAPs

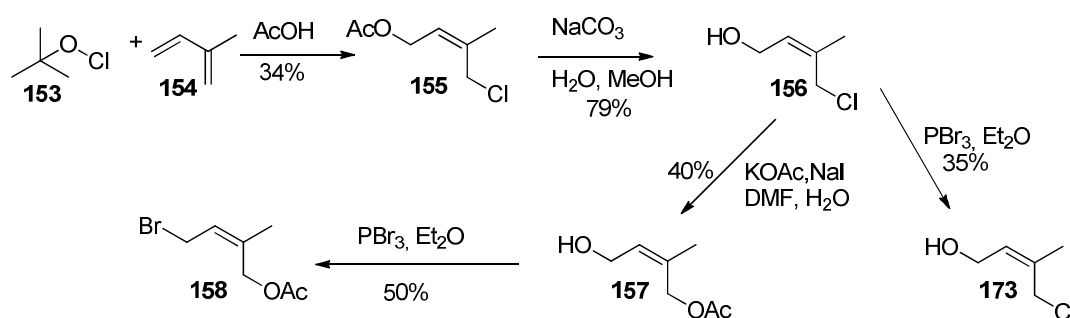
## Part II: Studies towards the total synthesis of Garcinol

Garcinol represents a member of *trans*-type B PPAPs with interesting biological activities and structural characteristics. It holds a lavandulyl side chain at C-5 at the bicyclic core (figure 18).



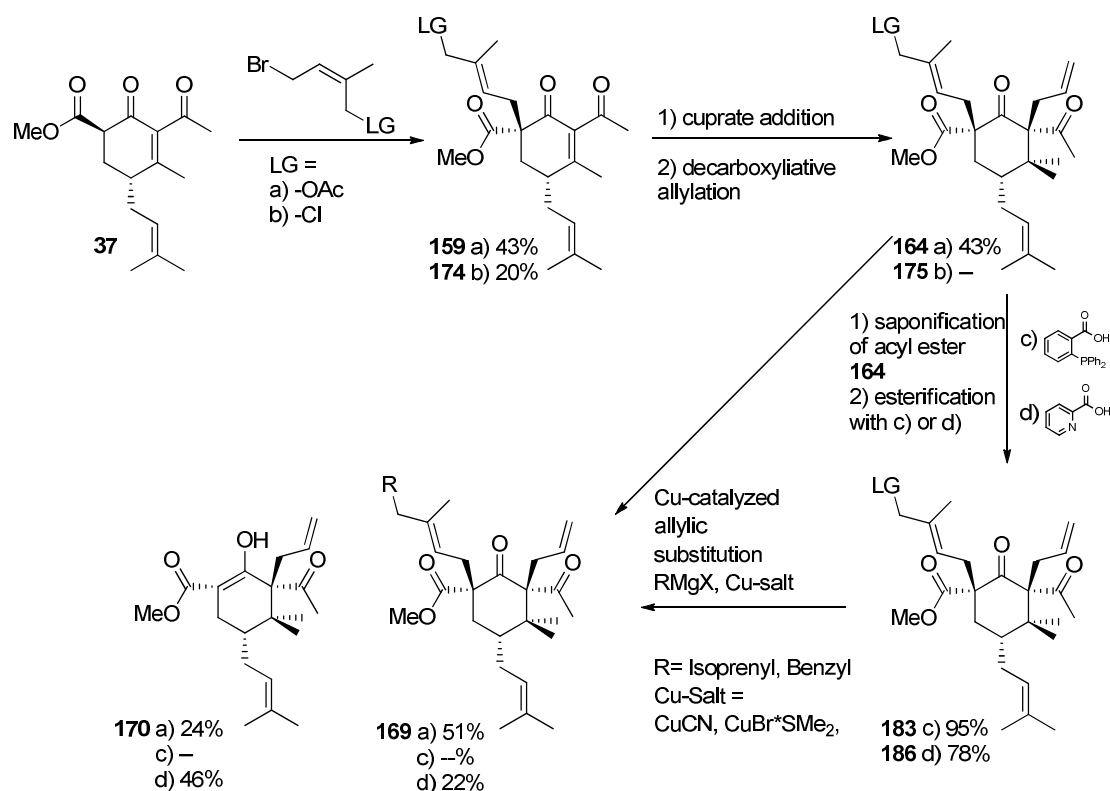
**Figure 18:** Garcinol

Interestingly, direct introduction of this side chain within the synthesis is not possible. Hence a stepwise installation of this side chain via an allylic substitution was investigated. To start with this strategy a substituted isoprenyl-structure had to be prepared that carried a leaving group (LG) at one end (scheme 82).



**Scheme 81:** Preparation of a substituted isoprenyl group

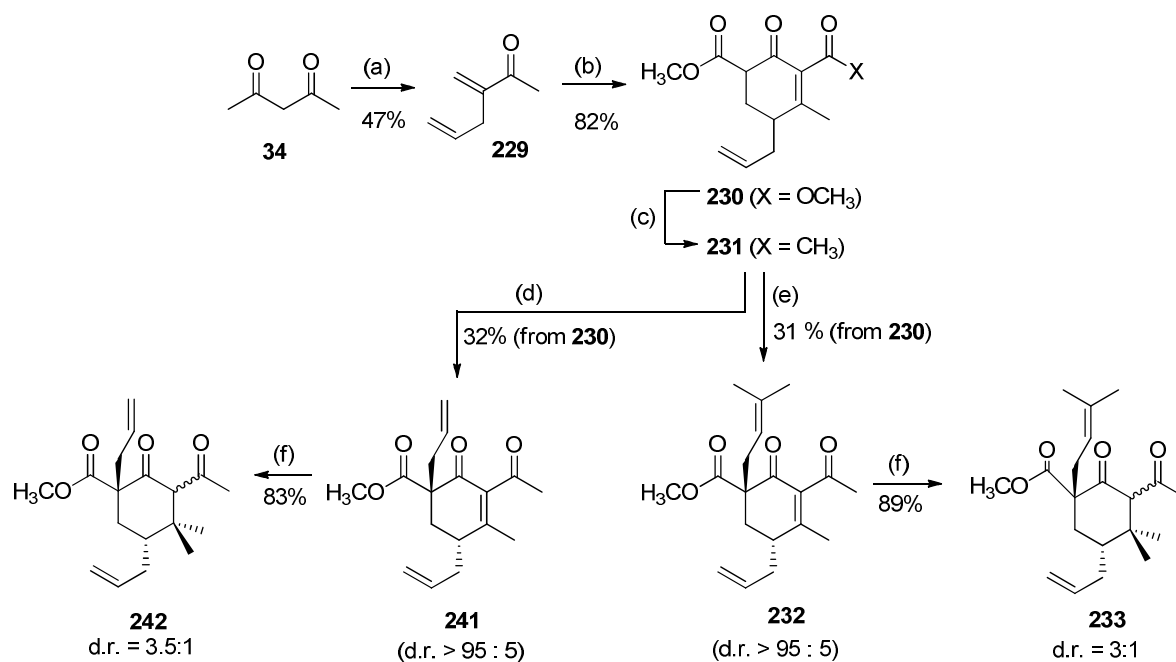
**37** was substituted with **158** and **173** and according to the synthetic route the cuprate addition followed. For the chloride side chain this transformation led to a substitution with a methyl group and therefore the substrate was useless for further reactions. Acetate as LG showed no undesired side product and was used for allylic substitution experiments together with *o*-diphenyl-phosphino benzoic acid and picolinic acid as leaving groups. All  $S_N2'$ -type reactions led either to the linear product **169** and a side product **170** or showed no conversion at all. The desired branched product could not be determined (scheme 82).



**Scheme 82:** Investigations on building a lavandulyl side chain with  $S_n2'$ -reaction

### Part III: The total synthesis of Sampsonione P and Hyperibone I

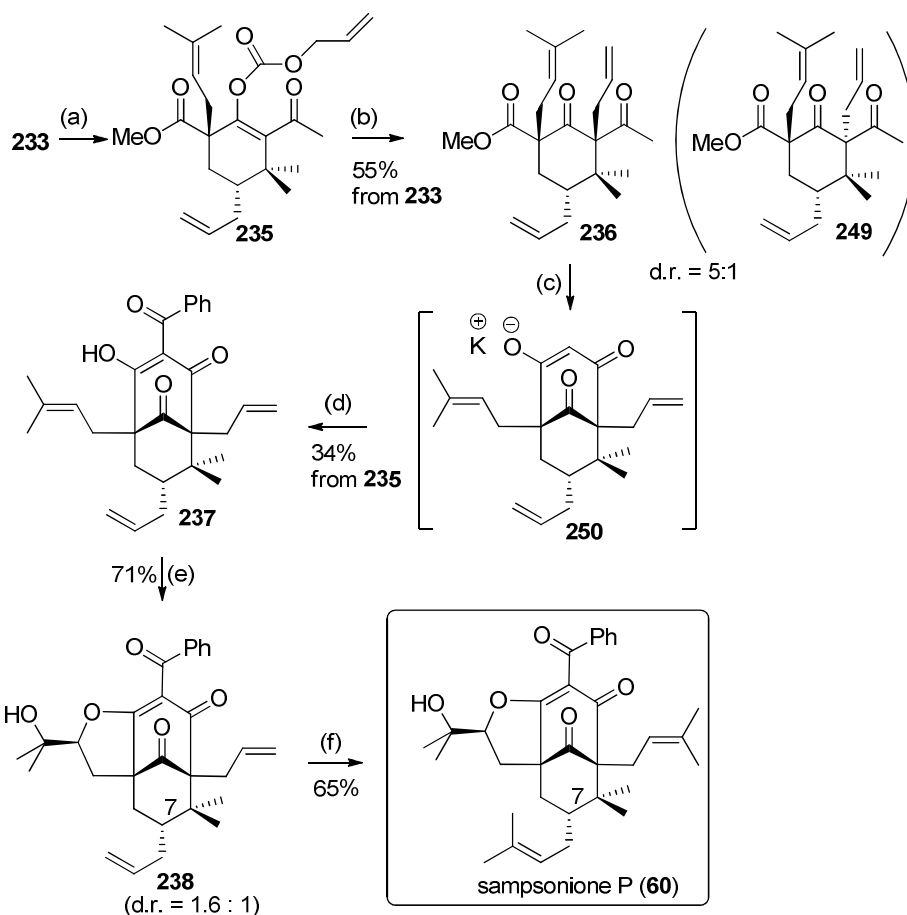
The third part is about the total synthesis of sampsonione P and hyperibone I. Both carry a THF moiety either on the left or the right side of the bicyclus. In order to build up the THF moiety a new synthetic strategy was elaborated. Beginning with the synthesis of enone **229** that only has an allyl substituent instead of an isoprenyl substituent, the synthetic route was followed as usual (scheme 85). Cyclohexenone **231** was the starting intermediate for the bidirectional synthesis of sampsonione P and hyperibone I.



**Scheme 85:** divergent synthesis towards **233** and **242**

(a) NaH, allyl bromide, ethanol, 0 °C – r.t., 15 h, then: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O<sub>(aq)</sub>, r.t., 15 h; (b) MeMgCl, acetone dicarboxylic acid dimethylester, methanol, 0 – 60 °C, 18 h; (c) NaH, MeLi, THF, 0 °C; 5 h; (d) NaH, iprenyl bromide (for **231**) or (e) allyl bromide (for **240**), THF, 0 °C – r.t., 15 h; (f) LiCl, CuI, MeMgBr, Me<sub>3</sub>SiCl, THF, -78 °C, 4 h.

For sampsonione P, **231** was substituted with isoprenyl bromide to get **232** and further followed a cuprate addition to **233**. After Pd-catalyzed decarboxylative allylation and Dieckmann-condensation-benzoylation **237** could be isolated. At this stage the THF moiety was introduced via a *m*-CPBA epoxidation and epoxide opening that lead to **238** which was after cross metathesis transformed into sampsonione P (scheme 86).



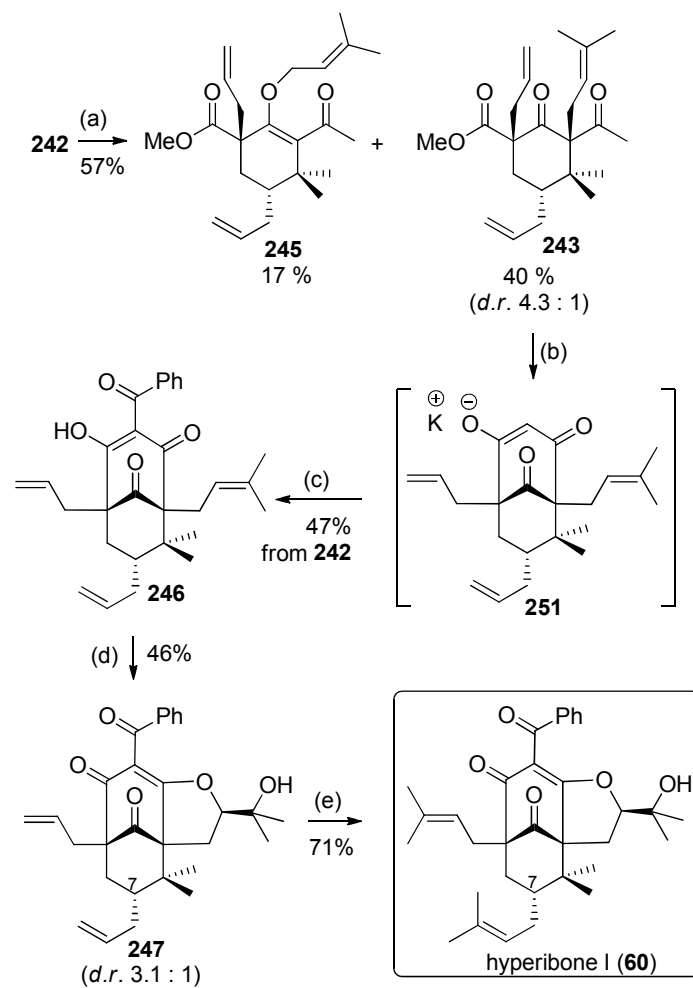
**Scheme 86:** Total synthesis of sampsonione P<sup>[34]</sup>

(a) NaH, Allyl chloro formate, DMF, 0 °C – r.t., 3 h, then (b) Pd<sub>2</sub>dba<sub>3</sub>, p-Tol<sub>3</sub>P, Toluol, 60 °C, 16 h; (c) KOtBu, THF, then (d) Ph-C(=O)CN, THF, 0 °C – r.t., 48 h; (e) *m*-CPBA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0 °C, 30 min; (f) Grubbs-II (0.15 eq.), 2-Methyl-2-butene, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 40 °C, 20 h.

For Hyperibone I **231** was substituted with allyl bromide. After cuprate addition towards **242**, Fe-catalyzed allylic substitution followed to get **243**. Again a Dieckmann-condensation-benzoylation sequence was carried out before the THF-moiety was implemented towards **247**. The final step was a cross metathesis at the allyl side chains to get hyperibone I (scheme 87).

In the literature there is a controversial discussion whether hyperibone I has *cis* or *trans* conformation. After total synthesis of the *trans*-conformer and comparison with analytical data of the isolated natural product it could finally be proven that hyperibone I is a *trans*-type B PPAP.





**Schema 87:** Total synthesis of hyperibone I<sup>[34]</sup>

(a) *KOt*-Am, 1,3-dimesitylimidazoline-2-ylidene hexafluorophosphate (0.2 eq.),  $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NO})]$  (0.2 eq.), 2-Methyl-3-butene-2-yl-methyl carbonate, THF/MTBE, r.t. - 80 °C, 20 h; (b) *KOt*-Bu, then (c) Ph-C(=O)CN, THF, 0 °C - r.t., 48 h; (d) *m*-CPBA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C, 2 h; (e) Grubbs-II (0.15 eq.), 2-Methyl-2-butene,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 40 °C, 20 h.

## **II. Experimenteller Teil**

## 7. Allgemeine Angaben

### 7.1 Analytik

NMR-SPEKTREN wurden an den Geräten der Firma BRUKER: Avance DPX 250 [250.13 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 62.77 MHz ( $^{13}\text{C}$ )], Avance 300 [300.13 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 75.47 MHz ( $^{13}\text{C}$ )] und Avance 500 [500.13 MHz ( $^1\text{H}$ ) und 125.77 MHz ( $^{13}\text{C}$ )] aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Signale sind in ppm angegeben. Sie beziehen sich auf Tetramethylsilan als internen Standard (TMS = 0 ppm) bzw. auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel, das jeweils in Klammern angegeben ist. Die Angaben bezüglich der Signale bedeuten: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett

INFRAROT-SPEKTREN (IR) wurden als Film zwischen Natriumchlorid-Platten auf einem Gerät der Firma BRUKER: *Vector 22 FT-IR Spektrometer* aufgenommen. Die Messwerte sind in reziproken Wellenlängen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Abkürzungen beziehen sich auf die Bandenintensität und bedeuten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach.

Für die Aufnahme der MASSENSPEKTREN stand ein Gaschromatograph der Firma HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II (Trägergas: He, Säule: HP-5MS, 30 m x 0.25 mm ID, Phasendicke 0.25  $\mu\text{m}$ ), gekoppelt an einen massenselektiven Detektor der Fa. FINNIGAN MAT, Modell MAT 95) zur Verfügung. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden an einem Spektrometer des Typs micro-TOF-Q (ESI) der Fa. BRUKER gemessen.

### 7.2 Chromatographie

SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNGEN wurden mit Kieselgel 60 (70 – 230 mesh) der Firma E. MERCK durchgeführt.

Für die ANALYTISCHE DÜNNESCHICHTCHROMATOGRAPHIE standen DC-Alufolien mit 0.25 mm Kieselgel (60, F254) der Firma E. MERCK bzw. Machrey&Nagel zur Verfügung. Die Chromatogramme wurden mit Anisaldehyd-Reagenz, sowie Cer(IV)sulfat-Reagenz entwickelt:

Anisaldehyd-Reagenz: 110 mL Ethanol, 1.2 mL Essigsäure, 3.2 mL Anisaldehyd und 4.3 mL Schwefelsäure. Das Reagenz ergibt nach dem Entwickeln unter dem Heißluftfön verschiedenfarbige Flecken.

Für das Cer(IV)sulfat-Reagenz wurden 25 g Molybdänsäure, 10 g Cer(IV)sulfat, 60 mL konz. Schwefelsäure und 940 mL dest. Wasser vermischt. Beim Entwickeln mit einem Heißluftfön erscheinen blaue Flecken auf dem Chromatogramm.

Für Trennungen über semi-präparative HOCHLEISTUNGS-FLÜSSIGKEITS-CHROMATOGRAPHIE (HPLC) stand eine Pumpe K-501 und ein RI-Detektor K-2400 der Firma KNAUER zur Verfügung, die verwendete Säule war vom Typ Nucleosil 100-10 20 mm x 250 mm.

### **7.3 Reagenzien und Lösungsmittel**

Alle Laufmittelzusammensetzungen stellen Volumenverhältnisse dar. Sämtliche Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Tetrahydrofuran sowie Methyl*tert*butylether wurden über Natrium mit Benzophenon als Indikator von Wasserspuren befreit.

Toluol, Dichlormethan und Diethylether wurden mit der Lösungsmitteltrocknungsanlage von MBraun MB SPS-800 getrocknet. Die Lösungsmittel für die Säulenchromatographie wurden ebenfalls durch Destillation gereinigt.

Die eingesetzten Chemikalien wurden von den Firmen ALDRICH, FLUKA, ACROS, ALFA AESAR und MERCK bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 8. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV-X)

### AAV-1:<sup>[58,117]</sup>

Unter Stickstoff-Atmosphäre wird Methanol (40 mL) bei 0 °C vorgelegt und Methylmagnesiumchlorid (3 M in Diethylether, 40 mmol, 2 eq.) langsam zugetropft. Anschließend wird Dimethyl-1,3-acetondicarboxylat (20 mmol, 1 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde gerührt bevor das entsprechende Enon (20 mmol, 1 eq.) zugegeben wird. Nun wird 22 Stunden bei 60 °C gerührt und durch Zugabe von 2N Salzsäure wird die Reaktion beendet. Die wässrige Phase wird mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erfolgt zur Aufreinigung die Filtration über Kieselgel.

### AAV-2:<sup>[58]</sup> (1,2-Addition, Allylierung)

Der jeweilige Diester (15 mmol, 1 eq.) wird in THF (45 mL) bei 0 °C vorgelegt und portionsweise Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 18 mmol, 1.2 eq.) zugegeben. Nach einer Stunde wird Methylolithium (1.6 M in Diethylether, 34 mmol, 2.3 eq.) langsam zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung beendet und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Ohne weitere Aufreinigung wird das Rohgemisch in THF (30 mL) bei 0 °C vorgelegt und portionsweise Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 18 mmol, 1.2 eq.) deprotoniert. Nach einer Stunde wird Allylbromid (22.5 mmol, 1.5 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung beendet und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Anschließend wird das Produkt mittels HPLC gereinigt.

### AAV-3:<sup>[58]</sup> (Cuprat-Addition)

Unter Schlenk-Bedingungen wird Kupfer(I)iodid (4 mmol, 4 eq.) und Lithiumchlorid (wasserfrei) (4.04 mmol, 4.04 eq.) in 40 mL THF gelöst und die grünliche Lösung wird auf -78 °C gekühlt. Methylmagnesiumbromid (3M in Diethylether, 4 mmol, 4 eq.) wird langsam

zutropft und Cyclohexanon (1 mmol, 1 eq.) in THF gelöst (5 mL) und TMS-Chlorid (4 mmol, 4 eq.) werden nacheinander zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei - 78 °C 4 Stunden gerührt und die Reaktion wird durch Zugabe von 2 N Salzsäure und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (1:1) beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert ehe die organischen Phasen so lange mit Ammoniak-Lösung (25%) und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (1:1) gewaschen werden, bis keine Blaufärbung der wässrigen Phase mehr auftritt. Nun wird die organische Phase mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird mittels Flash-Chromatographie gereinigt.

#### **AAV-4:**<sup>[102]</sup> (decarboxylierende Allylierung)

Das jeweilige Cyclohexanon (1 mmol, 1 eq.) wird in DMF (5 mL) bei 0 °C vorgelegt und Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 1.2 mmol, 1.2 eq.) wird portionsweise zugegeben. Nach einer Stunde wird Allylchloroformiat (1.2 mmol, 1.2 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 6 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung beendet und die wässrige Phase dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Nach Flash-Chromatographie wird das Regioisomerenmischung direkt weiter umgesetzt.

Das erhaltene Enolcarbonat (0.97 mmol, 1 eq.) wird in Toluol (2 mL) gelöst und zu einer Lösung von Tris(dibenzylidenaceton)dipalladium(0) (0.049 mmol, 0.05 eq.) und Tri(*p*-tolyl)phosphin (0.243 mmol, 0.25 eq.) in Toluol (2 mL) getropft. Das Reaktionsgemisch wird 18 Stunden bei 60 °C gerührt, über Kieselgel filtriert und anschließend per HPLC gereinigt.

#### **AAV-5:**<sup>[80-82]</sup> (Eisen-Katalyse)

In einem Schlenk-Rohr wird SIMES\*PF<sub>6</sub> (22.6 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq.) in MTBE (0.5 mL) suspendiert, KO<sup>t</sup>Am-Lösung (1.7 M, 36 µL, 0.055 mmol, 0.11 eq.) wird zugegeben und es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird [Bu<sub>4</sub>N][Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)] (20.6 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq.) zugegeben und für 1 Stunde bei 80 °C gerührt. Währenddessen wird das entsprechende Edukt (0.5 mmol, 1.0 eq.) in THF (0.5 mL) gelöst und bei Raumtemperatur mit Lithiumhydrid (4.4 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) deprotoniert. Nach dem Abkühlen des Eisen-SIMES-Komplexes auf Raumtemperatur wird das entsprechende Allylcarbonat (1 mmol, 2 eq.) und das deprotonierte Nukleophil zugegeben und die

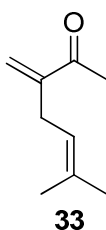
Reaktionsmischung wird über Nacht auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Säulenchromatographie und anschließende semi-präparativer HPLC gereinigt.

#### **AAV-6:**<sup>[58]</sup> (Cyclisierung zum Bicyclus)

Das entsprechende Edukt (0.1 mmol, 1.0 eq.) wird in THF (3 mL) gelöst, auf 0 °C gekühlt und KO<sup>t</sup>Bu (22 mg, 0.2 mmol, 2.0 eq.) zugegeben. Nach 15 Minuten Rühren bei 0 °C wird das entsprechende Cyanid (0.33 mmol, 3.3 eq.) zugegeben, nach 4 Stunden wird nochmals Cyanid (0.12 mmol, 1.2 eq.) zugegeben und für 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz (DC-Kontrolle) wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (20 mL) hydrolysiert und die wässrige Phase mit Ethylacetat (3 x 30 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung (10 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das entsprechende Rohprodukt wird über Säulenchromatographie und semi-präparativer HPLC gereinigt.

### **8.1. Studien zu Typ A und Typ C PPAPs**

#### **8.1.1. Darstellung von 6-Methyl-3-methylen-hept-5-en-2-on**<sup>[58,117]</sup> (**33**)



2,4-Pentandion (4.5 g, 45 mmol) wird in Ethanol (30 mL) vorgelegt und bei 0 °C portionsweise mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 1.95 g, 49 mmol, 1.09 eq.) versetzt. Isoprenylbromid (5.82 mL, 50 mmol) wird zugetropft und die Suspension wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird Kaliumcarbonat (5.53 g, 40 mmol, 2 eq.) in demineralisiertem Wasser (4 mL) suspendiert und mit Formaldehyd-Lösung (4 mL, 37-%iger) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es werden 30 mL Wasser zugegeben und dreimal Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Petrolether/Ethylacetat = 20:1) werden 1.23 g (44 %) einer farblosen Flüssigkeit von **33** erhalten.

**Sdp:** 68 °C (10 mbar);

**R<sub>f</sub>** = 0.51 (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

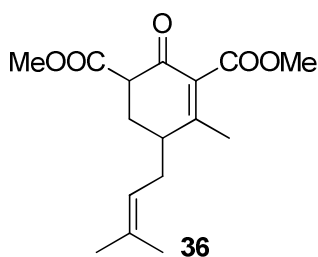
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 6.00 (s, 1H), 5.75 (s, 1H), 5.13 (m<sub>c</sub>, 1H), 2.87 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.61 (s, 3H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ 200.1, 148.3, 134.3, 125.2, 120.9, 29.2, 26.2, 26.0, 17.9 ppm;

**IR** (flüssig): ν 2969 (m), 2916 (m), 2858 (m), 1676 (vs), 1626 (m), 1506 (w), 1432 (s), 1363 (s), 1321 (m), 1264 (m), 1233 (w), 1173 (m), 1120 (s), 1102 (m), 1021 (m), 973 (m), 943 (s), 928 (s) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (EI): *m/z* (%) = 138 (38), 125 (75), 95 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>11</sub><sup>+</sup>], 81 (31), 69 (33), 55 (33).

8.1.2. Darstellung von 4-Methyl-5-(3-methylbut-2-enyl)-2-oxocyclohex-3-en-1,3-dicarbonsäuredimethylester<sup>[58]</sup> (**36**)



Gemäß **AAV-1** wird Methanol (40 mL) bei 0 °C vorgelegt und Methylmagnesiumchlorid (3M in Diethylether, 13.3 mL, 40 mmol, 2 eq.), sowie Dimethyl-1,3-acetondicarboxylat (2.95 mL, 20 mmol, 1 eq.) zugegeben. Anschließend erfolgt die Zugabe von Enon **33** (2.76 g, 20 mmol, 1 eq.) und nach wässriger Aufarbeitung und Aufreinigung per Flash-Säule (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) wird **36** als hellgelbes Öl (5.2 g, 17.8 mmol, 89%) und als Diastereomerenmischung 1.4:1 (**a/b**) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.13 (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.12 (m<sub>c</sub>, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.77 (s, 3H), 3.59 - 3.53 (m, 1H), 2.49 (m<sub>c</sub>, 1H), 2.52 - 2.08 (m, 5H), 2.06 (s, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.66 (s, 3H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 189.6, 170.2, 166.7, 163.7, 135.2, 132.1, 121.4, 120.9, 119.8, 52.9, 52.5, 52.3, 52.2, 51.5, 49.1, 40.3, 39.9, 39.7, 30.6, 29.7, 28.5, 25.9, 25.8, 23.0, 20.9, 20.5, 19.8, 18.1, 18.0, 17.6 ppm;

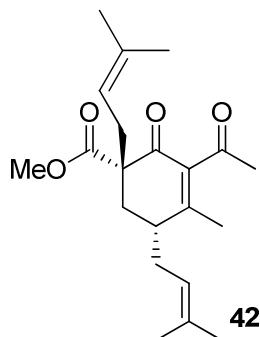
**IR** (flüssig): ν = 2958 (s), 2925 (s), 2874 (m), 1967 (w), 1737 (vs), 1605 (vs), 1465 (s), 1415 (m), 1376 (s), 1322 (s), 1250 (vs), 1148 (vs), 1009 (s), 927 (s) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (EI): *m/z* (%) = 317 (100) [M + Na<sup>+</sup>], 295 (7), 263 (5), 207 (2);

**HRMS** [FAB<sup>+</sup>HR, C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> + Na<sup>+</sup>]: berechnet: 317.1359, gefunden: 317.1350.



### 8.1.3. Darstellung von Methyl-3-acetyl-4-methyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat<sup>[58]</sup> (**42**)



Gemäß **AAV-2** wird der Diester **36** (5.15 g, 17.5 mmol, 1 eq.) in THF (40 mL) bei 0 °C vorgelegt und mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 770 mg, 19.3 mmol, 1.2 eq.) deprotoniert. Nach einer Stunde wird Methyllithium (1.6 M in Diethylether, 24.1 mL, 38.5 mmol, 2.3 eq.) zugegeben. Nach wässriger Aufarbeitung und Entfernen des Lösungsmittels erfolgte direkt die Allylierung. Hierzu wurde Cyclohexenon **37** (4.3 g, 15.5 mmol, 1 eq.) mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 682 mg, 17.05 mmol, 1.2 eq.) und Isoprenylbromid (2.54 g, 17.05 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Flash-Säule (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) wurde **42** (1.351 g, 3.9 mmol, 22%) erhalten.

$R_f = 0.17$  (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

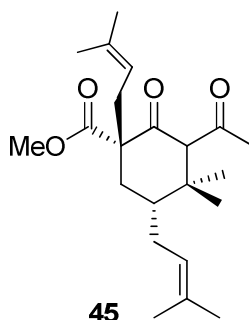
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 5.12$  (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.66 – 2.21 (m, 6H), 2.31 (s, 3H), 2.16 – 2.04 (m, 2H), 1.94 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.42 (s, 2H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta = 204.1, 194.7, 172.9, 160.4, 139.0, 135.4, 134.8, 120.5, 118.7, 56.5, 52.4, 38.5, 32.9, 31.8, 31.3, 30.5, 26.9, 26.0, 25.8, 19.5, 18.1$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2917$  (m), 1966 (w), 1734 (s), 1704 (s), 1662 (s), 1435 (m), 1377 (m), 1229 (m), 1205 (s), 1073 (m) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 346 (6), 277 (14), 245 (19), 208 (15), 177 (77), 167 (25), 135 (23), 69 (100).

#### 8.1.4. Darstellung von Methyl-3-acetyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[58]</sup> (**45**)



Gemäß **AAV-3** wird **42** (346 mg, 1 mmol) mit Lithiumchlorid (171 mg, 4.04 mmol), Kupfer(I)iodid (762 mg, 4 mmol), MeMgBr (3 M in Et<sub>2</sub>O, 1.33 mL, 4 mmol) und TMSCl (511  $\mu$ L, 4 mmol) versetzt. Es wird **45** nach Flash-Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat 6:1) als hellgelbes Öl (330 mg, 0.91 mmol, 91%) und als Diastereomerengemisch 2.7:1 (**a/b**) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.36 (Petrolether/Ethylacetat 8:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.17 - 4.98 (m, 4H, 2a, 2b), 3.75 (s, 3H, a), 3.73 (s, 3H, b), 3.67 (s, 1H, b), 3.51 (s, 1H, a), 2.77 - 2.57 (m, 2H, a), 2.52-2.35 (m, 2H, b), 2.32 - 2.20 (m, 3H, a, 2b), 2.17 (s, 3H, b), 2.08 (s, 3H, a), 2.07 - 1.88 (m, 4H, 2a, 2b), 1.81-1.69 (m, 3H, 2a, b), 1.70 (s, 12H, 9a, 3b) 1.68 (s, 3H, b), 1.61 (s, 6H, 3a, 3b), 1.57 (s, 3H, b), 1.11 (s, 3H, a), 1.10 (s, 6H, 3a, 3b), 0.99 (s, 3H, b) ppm;

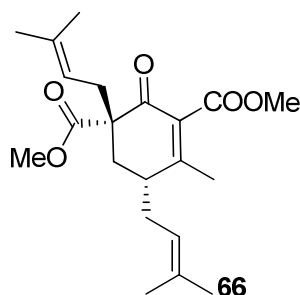
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 206.8 (a), 205.1 (b), 204.7 (a), 204.0 (b), 173.1 (b), 172.2 (a), 135.7 (b), 135.5 (a), 133.3 (a), 132.9 (b), 123.0 (b), 122.7 (a), 118.8 (a), 71.7 (b), 69.8 (a), 62.0 (a), 61.0 (b), 60.4 (b), 52.4 (b), 52.4 (a), 44.4 (a), 42.9 (a), 41.2 (b), 40.7 (b), 34.5 (a), 33.2 (b), 32.7 (b), 32.6 (a), 32.5 (a), 32.0 (b), 27.2 (a), 26.9 (b), 26.5 (a), 26.0 (a), 25.9 (b), 25.9 (a), 24.9 (b), 24.0 (b), 21.1 (b), 18.2 (a), 18.0 (b), 17.9 (a), 16.0 (a), 14.2 (b) ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 2964 (m), 2923 (m), 2874 (m), 1965 (w), 1721 (s), 1696 (s), 1446 (s), 1358 (m), 1321 (w), 1233 (s), 1203 (m), 1062 (w), 988 (m);

**MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 362 (9), 303 (15), 287 (18), 237 (31), 193 (19), 169 (19), 135 (29), 69 (100), 55 (20).

**Röntgenstruktur:** s. **10.1**.

### 8.1.5. Darstellung von 4-Methyl-1,5-bis(3-methylbut-2-enyl)-2-oxo-cyclohex-3-en-1,3-dicarbonsäure-dimethylester<sup>[29,57,58]</sup> (**66**)



Gemäß **AAV-2** wurde **36** (1.43 g, 4.85 mmol, 1 eq.) in THF (10 mL) bei 0 °C vorgelegt und Natriumhydrid (60%ig in Mineralöl, 233 mg, 5.82 mmol, 1.2 eq.) zugegeben. Nach einer Stunde erfolgte die Zugabe von Isoprenylbromid (1.03 mL, 9.7 mmol, 2.0 eq.) und das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat (3 x 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingengt. Die Aufreinigung über semi-präparative HPLC (Petrolether/Ethylacetat 4:1) liefert 1.08 g **66** (2.98 mmol, 62%) eines farblosen Öls in einem Diastereomerenverhältnis von 95:5 (**a/b**).

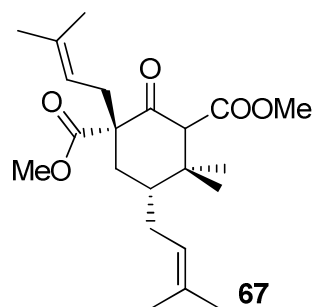
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.05 (m<sub>c</sub>, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 2.68 - 2.55 (m, 1H), 2.49 - 2.33 (m, 3H), 2.31 - 2.20 (m, 1H), 2.18 - 2.00 (m, 2H), 1.99 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.62 (s, 6H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 190.7, 170.3, 166.3, 160.6, 134.6, 133.9, 118.7, 117.1, 55.6, 51.5, 51.3, 36.9, 33.6, 32.0, 30.0, 25.9, 24.9, 24.8, 18.6, 17.0, 16.8 ppm.

**IR** (Film):  $\nu$  = 2952 (w), 2918 (w), 2858 (w), 1733 (s), 1672 (m), 1626 (w), 1435 (m), 1379 (m), 1355 (w), 1324 (w), 1231 (s), 1085 (w) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 363 (1) [M+H<sup>+</sup>], 331 (11), 263 (100), 249 (11), 231 (5), 193 (12), 177 (7), 163 (14).

### 8.1.6. Darstellung von Dimethyl 4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-enyl)-2-oxocyclohexan-1,3-dicarboxylat<sup>[57]</sup> (**67**)



Die Darstellung erfolgte nach **AAV-3** aus dem Cupratadditions-Vorläufer **66**. Lithiumchlorid (616 mg, 14.54 mmol, 4.04 eq.) und Kupfer(Diodid) (2.75 g, 14.5 mmol, 4 eq.) wurden in THF (50 mL) vorgelegt. Nach Kühlen auf -78 °C erfolgte die Zugabe von Methylmagnesiumbromid (4.8 mL, 14.5 mmol, 4 eq.), **66** (1.31 g, 3.6 mmol, 1 eq.) und TMSCl (1.85 mL, 14.5 mmol, 4 eq.). Nach 4 Stunden erfolgte die wässrige Aufarbeitung und nach Flash-Chromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) wurden 1.2 g **67** (3.16 mmol, 88%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.44 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ = 13.02 (s, 1H), 5.19-5.13 (m, 1H), 5.07 - 4.95 (m, 1H), 3.83 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 2.81 (dd, *J* = 14.5, 6.5 Hz, 1H), 2.47 (dd, *J* = 14.5, 8.1 Hz, 1H), 2.20 - 2.13 (m, 1H), 1.78 - 1.73 (m, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.68 - 1.65 (m, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.10 (s, 3H).

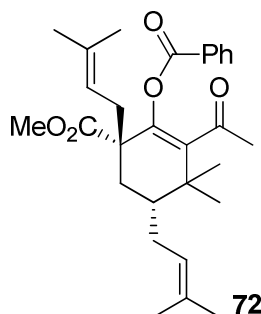
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz) δ = 194.6, 189.5, 178.7, 172.1, 152.3, 145.1, 132.6, 123.5, 120.3, 113.5, 103.9, 89.7, 84.7, 69.9, 52.5, 51.5, 42.1, 30.3, 26.7, 26.1, 20.6, 18.0 ppm;

**IR** (flüssig) ν = 2965 (w), 2928 (w), 1740 (s), 1635 (w), 1598 (w), 1436 (m), 1341 (m), 1126 (vs), 1142 (w), 1014 (w), 986 (w) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (ESI, 70 eV): *m/z* (%) = 378 (16), 346 (45), 303 (16), 287 (16), 278 (57), 263 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>], 245 (10), 231 (14), 209 (13), 177(8), 163 (10), 149 (12), 135 (8), 123 (9), 69 (60), 41 (28);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> + Na<sup>+</sup>]: berechnet: 401.2291, gefunden: 401.2298.

### 8.1.7. Darstellung von (4R\*,6S\*)-2-acetyl-6-(methoxycarbonyl)-3,3-dimethyl-4,6-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-1-en-1-ylbenzoat<sup>[60]</sup> (**72**)



Samarium(III)chlorid (5.1 mg, 0.02 mmol, 0.1 eq.), **45** (72.4 mg, 0.2 mmol, 1 eq.) und Triethylamin (33.3  $\mu$ l, 0.24 mmol, 1.2 eq.) werden in Toluol (1 mL) vorgelegt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 30 min wird Benzoylchlorid (25.4  $\mu$ L, 0.22 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Es wird 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend noch eine Stunde auf 100 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird über Kieselgel filtriert und nach Aufreinigung per HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) werden 40 mg von **72** (43%) erhalten.  $R_f$  = 0.38 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 8.02 – 7.97 (m, 2H), 7.58 (tt,  $J$  = 7.4, 1.4 Hz, 1H), 7.44 (t,  $J$  = 7.5, 1.7 Hz, 2H), 5.08 – 4.99 (m, 2H), 3.51 (s, 3H), 2.84 (dd,  $J$  = 14.5, 6.2 Hz, 1H), 2.51 (dd,  $J$  = 14.5, 8.8 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.09 (d,  $J$  = 12.0 Hz, 1H), 1.85 (dd,  $J$  = 14.0, 2.9 Hz, 1H), 1.71 (s, 6H), 1.65 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.58 – 1.47 (m, 1H), 1.25 (s, 3H), 1.12 (s, 3H) ppm;

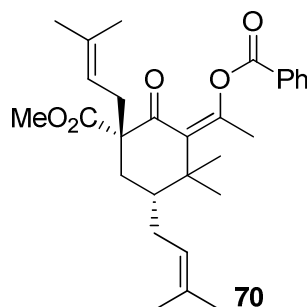
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 204.1, 173.4, 164.1, 144.0, 140.7, 134.9, 133.5, 133.0, 130.0 (2C), 129.1, 128.6 (2C), 123.1, 119.6, 52.4, 51.0, 41.1, 38.0, 34.3, 32.2, 31.0, 30.5, 27.8, 26.9, 26.1, 26.0, 25.3, 21.4 ppm;

IR (Film):  $\nu$  = 2970 (w), 1739 (s), 1698 (m), 1601 (w), 1451 (m), 1352 (w), 1243 (s), 1172 (m), 1081 (m), 1063 (s), 1020 (m), 707 (s) cm<sup>-1</sup>;

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 489 (100), 405 (4), 377 (8), 367 (60), 351 (6), 315 (14), 299 (4), 283 (5), 267 (2);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 489.2601, gefunden: 489.2611.

**8.1.8. Darstellung von (Z)-1-((3R\*,5S\*)-5-(Methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-6-oxocyclohexylidene)ethylbenzoat<sup>[64]</sup> (70)**



Cyclohexanon **45** (362 mg, 1 mmol, 1 eq.), Dicyclohexylcarbamid (227 mg, 1.1 mmol, 1.1 eq.), Dimethylaminopyridin (6.1 mg, 0.05 mmol, 0.05 eq.) und Benzoesäure (122 mg, 1 mmol, 1 eq.) wurden in Dichlormethan (2 mL) gelöst und bei 60 °C über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über Celite und Kieselgel filtriert und mit Diethylether nachgespült. Das Filtrat wird mit gesättigter Ammoniumchlorid- und anschließend mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt.

Zur Aufreinigung wird nochmals über Kieselgel filtriert und per semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 15:1) gereinigt. Es wurden 140 mg **70** (0.3 mmol, 30 %) als farbloses Öl erhalten.

$R_f$  = 0.40 (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 8.12 – 8.06 (m, 2H), 7.67 – 7.60 (m, 1H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 5.06 – 4.95 (m, 2H), 3.77 (s, 3H), 2.70 – 2.50 (m, 2H), 2.37 (t,  $J$  = 14.7 Hz, 1H), 2.05 (s, 3H), 1.84 (dd,  $J$  = 14.7, 3.5 Hz, 1H), 1.75 – 1.62 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.31 – 1.25 (m, 1H) 1.24 (s, 3H), 1.12 (s, 3H) ppm;

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 202.8, 172.1, 164.0, 150.8, 135.5, 133.7, 133.0, 130.1 (2C), 129.5, 128.7 (2C), 122.9, 118.4, 60.5, 52.5, 44.1, 41.6, 33.1, 32.2, 27.5, 26.9, 26.6, 26.1, 25.9, 19.2, 18.9, 17.9, 17.9 ppm;

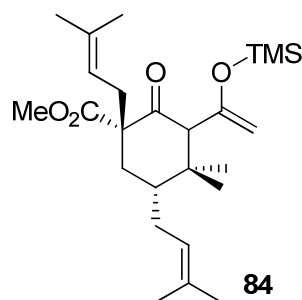
IR (Film):  $\nu$  = 2971 (w), 2928 (w), 1728 (s), 1697 (m), 1452 (w), 1382 (w), 1274 (m), 1240 (m), 1166 (s), 1086 (m), 1024 (m), 715 (m) cm<sup>-1</sup>;

GC/MS (ESI):  $m/z$  (%) = 467 [M + H<sup>+</sup>];

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>29</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub> + H<sup>+</sup>] berechnet: 467.2796, gefunden: 467.2792.

**Röntgenstruktur:** s. 10.2.

### 8.1.9. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxo-3-(1-((trimethylsilyl)oxy)vinyl)cyclohexancarboxylat (**84**)



Eine frisch präparierte Lösung von Lithiumdiisopropylamin in THF (1.3 eq) wird bei -78 °C vorgelegt und **45** (181.2 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) in THF (1 mL) gelöst wird zugetropft. Nach 30 Minuten werden Triethylamin (73.5 µL, 0.53 mmol, 1.075 eq.) und TMSCl (71.5 µL, 0.56 mmol, 1.125 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur aufgetaut. Die Reaktion wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann durch Zugabe von eisgekühlter, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Es wird mit Pentan und Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch (Petrolether/Ethylacetat = 20:1) gereinigt. Es wurden 55 mg **84** (25%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.70 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.10 – 4.98 (m, 2H), 4.19 (s, 1H), 4.00 (s, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.94 (s, 1H), 2.66 – 2.43 (m, 2H), 2.31 – 2.20 (m, 1H), 2.11 – 1.99 (m, 1H), 1.93 (dd, *J* = 14.5, 4.1 Hz, 1H), 1.80 – 1.52 (m, 2H), 1.69 (s, 6H), 1.66 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.22 (s, 9H) ppm;

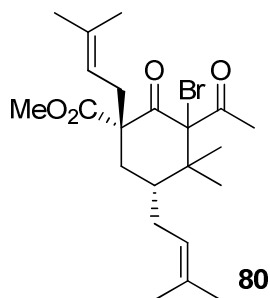
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 206.7, 172.7, 153.9, 135.2, 132.6, 123.0, 118.9, 94.5, 64.8, 61.7, 52.0, 44.4, 42.0, 33.3, 32.5, 27.8, 26.9, 26.8 (3C), 25.9, 25.7, 18.1, 17.7, 16.6 ppm;

**IR** (Film): ν = 2972 (m), 1728 (s), 1708 (s), 1620 (m), 1450 (w), 1293 (s), 1249 (s), 1230 (s), 1174 (m), 1024 (s), 842 (vs) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 434 (10), 419 (10), 375 (12), 335 (12), 241 (34), 211 (24), 198 (61), 171 (19), 157 (61), 93 (100);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>25</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>Si + H<sup>+</sup>]: berechnet: 435.2930, gefunden: 435.2925.

### 8.1.10. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3-bromo-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**80**)



Bei 0 °C wird Substrat **45** (181 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) in THF (5 mL) vorgelegt und mit Kaliumhydrid (24 mg, 0.6 mmol, 1.2 eq.) deprotoniert. Nach einer Stunde wird Tetrabutylammoniumtribromid (241 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, die Lösung einrotiert und per Flash-Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) gereinigt und **80** wird rein erhalten (174 mg, 30%).

$R_f = 0.57$  (Petrolether/Ethylacetat = 2:1);

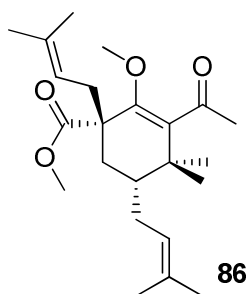
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.09 - 5.00$  (m, 1H), 4.96 – 4.87 (m, 1H), 3.78 (s, 3H), 2.54 – 2.25 (m, 4H), 2.29 (s, 3H), 2.03 – 1.73 (m, 3H), 1.69 (s, 6H), 1.61 (s, 3H), 1.57 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 200.0, 196.5, 171.3, 137.1, 133.1, 122.8, 118.0, 93.4, 64.1, 52.7, 46.7, 37.9, 31.6, 31.5, 29.3, 28.0, 25.8$  (2C), 24.5, 21.9, 18.5, 17.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (w), 2926 (w), 1745 (s), 1703 (s), 1436 (m), 1392 (w), 1373 (w), 1357 (m), 1227 (m), 1161 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 442 (8), 400 (3), 361 (45), 329 (44), 287 (25), 261 (17), 219 (15), 181 (17), 149 (14), 95 (17), 69 (100).

### 8.1.11. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-2-methoxy-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat<sup>[58]</sup> (**86**)





Bromid **80** (22.1 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) wird nach **AVV-6** in THF (1.5 mL) mit Kalium-*tert*-butanolat (12.2 mg, 0.1 mmol, 2 eq.) versetzt und nach 15 min wurde Meerweinsalz (24.4 mg, 0.17 mmol, 3.3 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur weitere 20 h gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit Ammoniumchlorid-Lösung beendet und mit Ethylacetat (3x 5 mL) extrahiert. Das Reaktionsgemisch wurde nach Filtration über Kieselgel mittels semipreparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) gereinigt. Es wurden 16 mg (0.425 mmol, 85%) von **X** erhalten.

$R_f = 0.46$  (Petrolether/Ethylacetat = 2:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.19 - 5.10$  (m, 1H), 5.02 – 4.93 (m, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.50 (s, 3H), 2.72 (dd,  $J = 14.4, 7.4$  Hz, 1H), 2.42 (dd,  $J = 14.6, 8.0$  Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 2.16 – 2.06 (m, 1H), 1.80 – 1.73 (m, 2H), 1.71 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.62 – 1.52 (m, 2H), 1.58 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.03 (s, 3H) ppm;

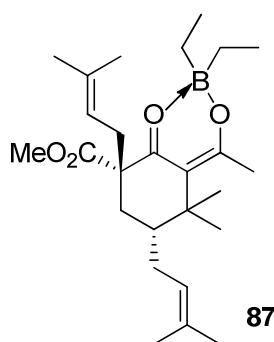
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 207.7, 175.6, 155.7, 134.1, 133.6, 132.7, 123.3, 120.6, 77.2, 62.2, 52.0, 51.4, 41.0, 37.6, 33.6, 32.8, 27.9, 26.1, 26.0, 25.1, 21.4, 18.0, 17.8$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2968$  (w), 1740 (s), 1691 (m), 1644 (w), 1437 (w), 1350 (w), 1269 (w), 1221 (w), 1170 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 399 [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ] (100), 377 (50), 345 (10), 309 (10), 277 (18);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{O}_4 + \text{Na}$ ] berechnet: 399.2506, gefunden: 399.2506.

### 8.1.12. Darstellung von (1*S*\*,5*R*\*,*Z*)-Methyl-3-(1-((diethylboryl)oxy)ethyliden)-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[74]</sup> (**87**)



Cyclohexanon **45** (36.3 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) wird in THF (1 mL), vorgelegt und Triethylamin (17  $\mu\text{L}$ , 0.12 mmol, 0.12 eq.), Triethylboran (1M in Diethylether, 240  $\mu\text{L}$ , 0.24 mmol, 2 eq.) und Benzoylchlorid (34  $\mu\text{L}$ , 0.3 mmol, 0.3 eq.) zugegeben. Nach 3 Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet, dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des

Lösungsmittels im Vakuum erfolgt die Aufreinigung durch semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 20:1). Es wurde **87** als farbloses Öl (10 mg, 0.023 mmol, 23%) erhalten.

$R_f = 0.54$  (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

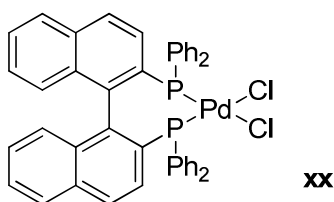
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.18 - 5.06$  (m, 1H), 5.01 – 4.90 (m, 1H), 3.68 (s, 3H), 2.75 (dd,  $J = 14.6, 7.4$  Hz, 1H), 2.48 (dd,  $J = 14.6, 7.7$  Hz, 1H), 2.39 (s, 3H), 2.25 – 2.11 (m, 1H), 1.85 – 1.66 (m, 3H), 1.71 (s, 6H), 1.63 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.41 – 1.31 (m, 1H), 1.30 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 0.70 (dt,  $J = 8.3, 7.4$  Hz, 6H), 0.44 – 0.24 (m, 4H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 192.6, 186.3, 173.4, 134.5, 132.9, 123.0, 119.7, 118.9, 54.2, 52.4, 43.4, 35.0, 30.3, 29.3, 28.2, 27.8, 27.7, 26.5, 26.1, 26.1, 25.9, 20.8, 18.0, 17.9, 8.6, 8.3$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2967$  (m), 2880 (w), 1736 (s), 1644 (w), 1435 (m), 1367 (m), 1349 (m), 1322 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 435 (100), 419 (83), 375 (90), 319 (37), 277 (24), 235 (18).

### 8.1.13. Darstellung von *rac*-BINAP-dichloro-palladium(II)<sup>[77,78]</sup> (**96**)



Zu einer Lösung aus (Bisacetonitril)Palladiumdichlorid (50  $\mu\text{mol}$ , 1 eq.) in Benzol wird eine Suspension aus *rac*-BINAP (50  $\mu\text{mol}$ , 1 eq.) in Benzol gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Komplex **45** fällt als gelber Feststoff aus.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.89 - 7.27$  (m, 22H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 6.93 – 6.62 (m, 8H) ppm;

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 121MHz):  $\delta = 28.6$  ppm;

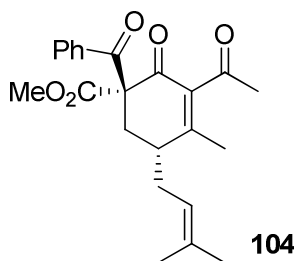
**IR** (Film):  $\nu = 3052$  (w), 2323 (w), 1703 (m), 1585 (m), 1501 (m), 1432 (s), 1362 (m), 1310 (m), 1089 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 823 (13) [ $\text{M}+\text{Na}$ ], 763 (89), 746 (100), 437 (33), 401 (10), 379 (10), 317 (12);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{C}_{12}\text{P}_2\text{Pd} + \text{Na}^+$ ]: berechnet: 823.0283, gefunden: 823.0279.

## 8.2. ROUTE Typ C

### 8.2.1. Darstellung von (1R\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (**104**)



**37** (13 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wird in THF (2 mL) bei 0 °C vorgelegt und Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 23 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) portionsweise zugegeben. Nach einer Stunde wird Benzoylchlorid (63.5  $\mu$ L, 0.55 mmol, 1.1 eq.) zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Reaktion beendet, mit Ethylacetat wird dreimal extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohgemisch wird säulenchromatographisch mittels semi-präparativer HPLC gereinigt (Petrolether/Ethylacetat = 10:1). Es wurden 105 mg (55%) **104** erhalten, mit einem Diastereomerenverhältnis von 95:5 (**a/b**).

$R_f$  = 0.13 (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.80 – 7.75 (m, 2H), 7.62 – 7.55 (m, 1H), 7.49 – 7.42 (m, 2H), 4.90 – 4.82 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 2.76 (dd,  $J$  = 14.4, 4.2 Hz, 1H), 2.44 (dd,  $J$  = 14.6, 10.8 Hz, 1H), 2.36 – 2.10 (m, 3H), 2.22 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.55 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 202.7, 194.3, 182.3, 169.2, 160.6, 140.1, 135.6, 135.2, 133.5, 128.8 (2C), 128.7 (2C), 119.1, 69.2, 53.2, 38.0, 34.3, 30.6, 30.5, 25.8, 19.3, 18.0 ppm;

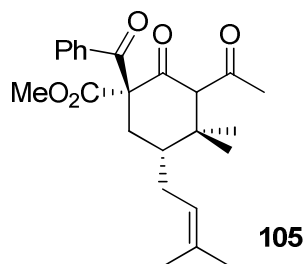
**IR** (Film):  $\nu$  = 2931 (w), 2851 (w), 1738 (m), 1702 (m), 1667 (s), 1447 (w), 1430 (w), 1234 (m), 777 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 382 (1), 351 (2), 277 (6), 245 (2), 209 (6), 177 (5), 105 (100), 77 (10);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{Na}^+$ ]: berechnet: 405.1664, gefunden: 405.1672.

**Röntgenstruktur:** s. **10.3**.

### 8.2.2. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**105**)



Gemäß **AAV-3** wird **104** (790 mg, 2.07 mmol, 1 eq.) mit Lithiumchlorid (356 mg, 8.4 mmol, 4.04 eq.), Kupfer(I)iodid (1.58 g, 8.28 mmol, 4 eq.), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et<sub>2</sub>O, 2.76 mL, 8.28 mmol, 8 eq.) und TMSCl (950  $\mu$ L, 8.28 mmol, 4 eq.) versetzt. Es wird **105** nach Flash-säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Ethylacetat 8:1) als hellgelbes Öl (725 mg, 1.82 mmol, 86%) erhalten.

$R_f$  = 0.31 (Petrolether / Ethylacetat = 5:1);

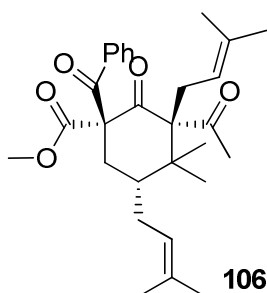
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 8.12 – 8.04 (m, 2H), 7.64 – 7.56 (m, 1H), 7.51 – 7.43 (m, 2H), 5.15 – 5.04 (m, 1H), 3.57 (s, 3H, b), 3.65 (s, 3H, a), 2.78 (dd,  $J$  = 17.3, 2.4 Hz, 1H), 2.64 (dd,  $J$  = 17.3, 6.8 Hz, 1H), 2.39 – 2.31 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 2.22 – 2.10 (m, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.42 (s, 3H) ppm;

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 201.9, 190.9, 165.8, 164.1, 154.4, 150.2, 134.9, 133.6, 133.0, 130.1 (2C), 129.1, 128.6 (2C), 121.3, 51.7, 40.3, 31.5, 28.1, 26.9, 26.4, 25.9, 19.8, 17.6 ppm;

IR (Film):  $\nu$  = 2913 (w), 1745 (s), 1700 (s), 1640 (w), 1598 (w), 1434 (m), 1297 (m), 1263 (s), 1245 (s), 1194 (s), 1175 (s), 1134 (m), 1078 (m), 1058 (s) cm<sup>-1</sup>;

GC/MS (ESI):  $m/z$  (%) = 398 (3), 382 (7), 351 (4), 328 (4), 313 (11), 277 (7), 209 (16), 193 (20), 105 (100), 77 (10).

### 8.2.3. Darstellung von (1R\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**106**)<sup>[82]</sup>



Gemäß **AAV- 5** wurde SIMESxPF6 (22.6 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq.) mit KOtAm (35  $\mu$ L, 0.05 mmol, 0.1 eq.) in MTBE (1 mL) deprotoniert und nach Zugabe von TBAFe (20.6 mg, 0.05 mmol, 0.1 eq.) bei 80 °C präformiert. Währenddessen wurde **105** (199 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) mit Lithiumhydrid (4.5 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) in THF (1 mL) deprotoniert und nach Zugabe von Dimethylallyl-methylcarbonat (144 mg, 1 mmol, 2 eq.) mit der TBAFe Lösung vereinigt. Nach 20 Stunden bei 80 °C wurde die Lösung über Silica filtriert (Petrolether/Ethylacetat = 4:1). Es wurde ein Isomerengemisch aus **106**, **106a** und **106b** (1:1.7:2.3) erhalten. **106** wurde nach semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) in 19 mg (0.04 mmol, 8%) erhalten.

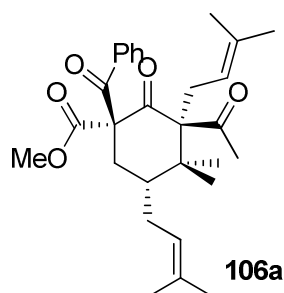
$R_f$  = 0.5 (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.96 – 7.90 (m, 2H), 7.51 – 7.33 (m, 3H), 5.26 – 5.17 (m, 1H), 4.16 – 4.06 (m, 1H), 3.73 (s, 3H), 2.85 (dd,  $J$  = 14.2, 3.1 Hz, 1H), 2.80 (dd,  $J$  = 15.2, 5.0 Hz, 1H), 2.29 – 2.16 (m, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.06 – 1.94 (m, 2H), 1.89 – 1.66 (m, 2H), 1.71 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.96 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 206.5, 203.7, 191.1, 171.2, 135.2, 133.5, 133.3, 132.8, 130.3 (2C), 127.9 (2C), 122.5, 118.5, 74.7, 72.1, 53.0, 40.9, 38.7, 34.7, 33.2, 28.9, 27.9, 25.9, 25.4, 22.1, 22.0, 18.0, 17.6 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2963 (m), 2927 (m), 1732 (s), 1698 (s), 1676 (s), 1598 (w), 1448 (m), 1376 (m), 1355 (m), 1283 (m), 1253 (s), 1219 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.2.4. Darstellung von (1R\*,3R\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-3,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**106a**)



**106a** wurde als Isomer aus der Reaktion aus 8.2.3. erhalten in 33 mg (0.071 mmol, 14 %).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.53 – 7.47 (m, 1H), 7.43 – 7.36 (m, 2H), 4.95 – 4.87 (m, 1H), 4.73 – 4.64 (m, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.07 (m, 1H), 2.72 (dd,  $J$  = 13.7, 2.4 Hz, 1H), 2.57 (dd,  $J$  = 16.8, 9.4 Hz, 1H), 2.29 – 2.04 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.75 – 1.59 (m, 2H), 1.64 (s, 6H), 1.51 (s, 3H), 1.46 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 0.84 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 206.2, 203.9, 194.7, 170.1, 136.0, 132.9, 132.3, 132.2, 129.1$  (2C),  $128.1$  (2C),  $122.5, 121.1, 75.5, 73.1, 53.0, 42.7, 38.5, 33.5, 29.7, 29.4, 27.6, 25.9, 25.7, 23.9, 20.2, 17.9$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2961$  (w),  $2924$  (w),  $1741$  (m),  $1716$  (w),  $1686$  (s),  $1447$  (w),  $1432$  (w),  $1236$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

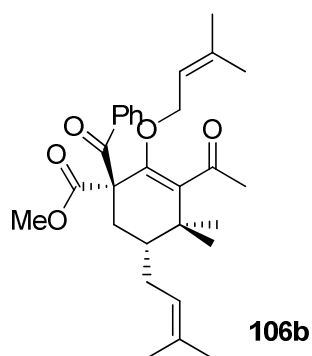
**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) =  $466$  (3),  $423$  (4),  $391$  (9),  $344$  (7),  $319$  (10),  $287$  (7),  $105$  (100),  $69$  (7);

(ESI)  $[\text{M} + \text{Na}^+]$ :  $m/z$  (%) =  $489$  (100),  $467$  (19),  $435$  (38),  $399$  (14),  $367$  (5),  $304$  (7),  $277$  (5),  $237$  (5),  $105$  (13);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$ : berechnet:  $489.2611$ ; gefunden:  $489.2597$ .

**Röntgenstruktur:** s. 10.4.

### 8.2.5. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-((3-methylbut-2-en-1-yl)oxy)cyclohex-2-encarboxylat (106b)



**106b** wurde als Isomer aus der Reaktion aus 8.2.3. erhalten in  $44$  mg ( $0.094$  mmol,  $19$  %).

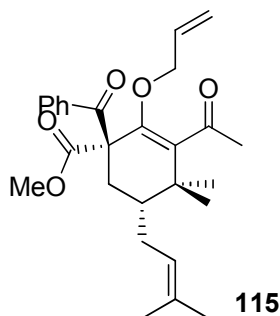
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.73 - 7.69$  (m, 2H),  $7.55 - 7.48$  (m, 1H),  $7.45 - 7.38$  (m, 2H),  $5.27 - 5.19$  (m, 1H),  $4.39 - 4.28$  (m, 2H),  $4.09$  (dd,  $J = 11.2, 7.1$  Hz, 1H),  $3.75$  (s, 3H),  $2.43$  (s, 3H),  $2.32 - 2.11$  (m, 3H),  $1.73 - 1.70$  (m, 1H),  $1.69$  (s, 3H),  $1.64 - 1.61$  (m, 1H),  $1.60$  (s, 3H),  $1.42$  (s, 3H),  $1.23$  (s, 3H),  $1.07$  (s, 3H),  $1.04$  (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 207.2, 197.0, 171.6, 150.2, 137.4, 137.2, 135.1, 133.2, 132.5, 129.0$  (2C),  $128.2$  (2C),  $122.2, 120.4, 72.0, 64.9, 52.7, 40.8, 37.3, 32.8, 31.8, 27.0, 25.8, 25.5, 25.1, 20.9, 18.0, 17.7$  ppm;

**GC/MS** (ESI):  $[\text{M} + \text{NH}_4^+]$ :  $m/z$  (%) =  $484$  (100),  $399$  (61),  $367$  (9),  $307$  (21),  $277$  (29),  $237$  (9),  $105$  (9);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_5 + \text{NH}_4^+]$  berechnet:  $484.3057$ , gefunden:  $484.3050$ .

### 8.2.6. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-2-(allyloxy)-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (**115**)



Cyclohexanon **105** (199 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wird in DMF (1 mL) bei 0°C mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 22 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) deprotoniert und nach einer Stunde wird Allylbromid (45 µL, 0.5 mmol, 1 eq.) zugegeben. Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Reaktion beendet, die wässrige Phase wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert und alle organischen Phasen vereint über Natriumsulfat getrocknet. Nach semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) wird **115** (107 mg, 0.24 mmol, 49%) erhalten.

$R_f$  = 0.46 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.74 – 7.68 (m, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 1H), 7.45 – 7.38 (m, 2H), 5.89 – 5.74 (m, 1H), 5.24 – 5.16 (m, 1H), 5.12 – 5.07 (m, 1H), 4.41 – 4.27 (m, 2H), 4.17 – 4.07 (m, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.40 (s, 3H), 2.33 – 2.22 (m, 2H), 2.00 – 1.89 (m, 1H), 1.65 – 1.51 (m, 2H), 1.42 (s, 3H), 1.23 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.05 (s, 3H) ppm;

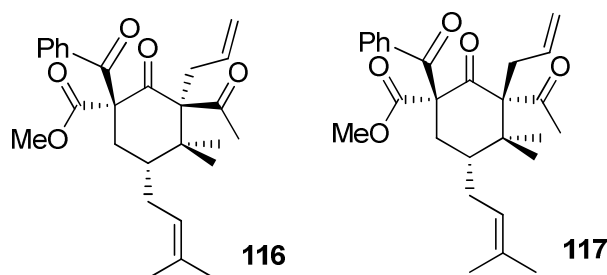
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 207.0, 197.1, 171.5, 149.6, 137.7, 135.1, 133.8, 133.3, 132.5, 129.0 (2C), 128.2 (2C), 122.2, 116.7, 75.6, 65.0, 52.8, 40.7, 37.3, 32.9, 31.9, 26.9, 25.5, 25.2, 20.8, 17.7 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2968 (w), 2876 (w), 1737 (m), 1686 (s), 1645 (w), 1448 (w), 1434 (w), 1351 (w), 1277 (s), 1205 (m), 1174 (m), 1109 (w), 1062 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 461 (100) [ $\text{M} + \text{Na}^+$ ], 439 (63), 407 (21), 381 (4), 317 (4), 303 (6), 261 (4), 145 (4), 105 (16);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_5 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 461.2293, gefunden: 461.2298.

**8.2.7. Darstellung von (1R\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-1-benzoyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[20]</sup> (116 und 117)**



**115** (22 mg, 0.05 mmol) wird mit Natriumacetat (8.2 mg, 0.1 mmol) in Toluol (1 mL) 4 Stunden bei 180 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird über Kieselgel filtriert (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) und die Diastereoisomere via HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) getrennt. Es werden beide Diastereoisomere mit einer Gesamtausbeute von 99% (21 mg) erhalten (a/b = 1:1.4).

**116:**  $R_f = 0.4$  (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 7.73$  (d,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 7.49 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.40 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 5.76 – 5.65 (m, 1H), 5.09 (d,  $J = 17.0$  Hz, 1H), 4.99 (d,  $J = 10.3$  Hz, 1H), 4.78 – 4.72 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 3.21 – 3.13 (m, 1H), 2.77 (dd,  $J = 14.2, 2.9$  Hz, 1H), 2.53 (dd,  $J = 15.9, 9.4$  Hz, 1H), 2.22 – 2.12 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.76 – 1.63 (m, 1H), 1.52 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 1.26 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 1.22 (s, 3H), 0.88 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta = 206.3, 203.5, 193.9, 170.2, 136.0, 135.7, 133.0, 132.3, 129.2$  (2C), 128.1 (2C), 122.4, 117.3, 75.7, 72.8, 60.5, 53.0, 42.7, 39.1, 35.5, 33.7, 29.9, 27.7, 24.3, 19.8, 17.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2976$  (w), 2926 (m), 2853 (w), 1746 (m), 1693 (s), 1598 (w), 1448 (m), 1434 (m), 1376 (w), 1356 (w), 1248 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 461 (100), 439 (2), 419 (5), 393 (8);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 461.2298, gefunden: 461.2303.

**117:**

$R_f = 0.33$  (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta = 7.89$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.50 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.40 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 5.10 – 5.00 (m, 2H), 4.59 (d,  $J = 17.5$  Hz, 1H), 4.52 (d,  $J = 10.2$  Hz, 1H), 3.74 (s, 3H), 2.92 (dd,  $J = 14.2, 6.3$  Hz, 1H), 2.80 (dd,  $J = 13.8, 2.5$  Hz, 1H), 2.26 – 2.16 (m, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.15 – 2.01 (m, 3H), 1.84 – 1.74 (m, 1H), 1.63 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 0.97 (s, 3H) ppm;



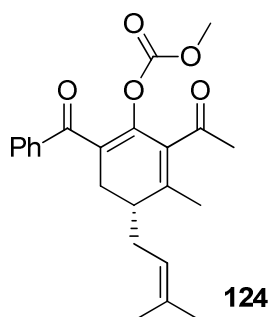
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 205.9, 202.6, 192.2, 171.1, 135.0, 133.4, 133.0, 132.7, 130.2$  (2C),  $128.1$  (2C),  $122.3, 117.8, 75.3, 71.9, 53.1, 40.3, 38.6, 35.4, 33.1, 27.7, 26.9, 25.8, 22.1$  (2C),  $18.0$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (w),  $2954$  (w),  $2922$  (m),  $1746$  (m),  $1700$  (s),  $1676$  (s),  $1433$  (m),  $1376$  (m)  $1355$  (m),  $1253$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) =  $461$  (36),  $441$  (14),  $423$  (9),  $393$  (100),  $301$  (6);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{O}_5 + \text{Na}^+$ ] berechnet:  $461.2298$ , gefunden:  $461.2282$ .

### 8.2.8. Darstellung von (R\*)-6-Acetyl-2-benzoyl-5-methyl-4-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohexa-1,5-dien-1-yl-methyl-carbonat (**124**)



**122** (115 mg, 0.35 mmol, 1 eq.) wird bei  $0^\circ\text{C}$  in THF vorgelegt und mit NaH (16 mg, 0.39 mmol, 1.1 eq) deprotoniert. Nach einer Stunde bei  $0^\circ\text{C}$  wird Chlorameisensäuremethylester ( $32.5\ \mu\text{L}$ , 0.42 mmol, 1.2 eq.) zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Mit Ammoniumchlorid wird die Reaktion beendet und mit Ethylacetat 3 mal extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel entfernt und mittel Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) gereinigt. **124** wird als farbloses Öl erhalten (10 mg, 0.026 mmol, 7%).

$R_f = 0.17$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.48 - 7.35$  (m, 5H),  $4.78 - 4.68$  (m, 1H),  $3.85$  (s, 3H),  $2.91 - 2.75$  (m, 2H),  $2.37$  (s, 3H),  $2.26 - 2.17$  (m, 2H),  $2.15 - 2.09$  (m, 1H),  $1.96$  (s, 3H),  $1.45$  (s, 3H),  $1.40$  (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 185.6, 160.6, 153.2, 151.6, 140.2, 134.6, 133.7, 130.0, 128.9$  (2C),  $128.3$  (2C),  $121.1, 120.2, 55.6, 42.3, 31.7, 31.5, 30.6, 26.9, 25.5, 20.5, 17.8$  ppm;

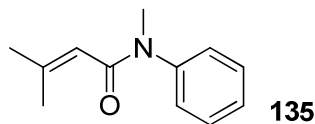
**IR** (Film):  $\nu = 2916$  (w),  $2192$  (w),  $1974$  (w),  $1764$  (m),  $1702$  (m),  $1655$  (w),  $1231$  (s),  $1192$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) =  $382$  (22),  $314$  (11),  $269$  (17),  $253$  (20),  $237$  (97),  $223$  (14),  $105$  (100),  $77$  (25);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_5 + \text{H}^+]$ : berechnet: 383.1853, gefunden: 383.1857.

### 8.3. Studien zur Synthese von Garcinol

#### 8.3.1. Darstellung von *N*,3-Dimethyl-*N*-phenylbut-2-enamid<sup>[95]</sup> (**135**)



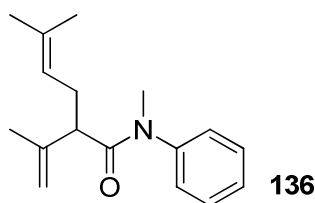
Methylanilin (51.24 mL, 478 mmol, 2 eq.) wird in Benzol (300 mL) bei Raumtemperatur vorgelegt und über 50 min wird 3-Methyl-2-butenoylchlorid (28.4 g, 239 mmol, 1 eq.), zutropft. Anschließend wird eine Stunde unter Rückfluss gekocht und der erhaltene Niederschlag anschließend abfiltriert. Es wird nochmals mit Benzol gewaschen und die organische Phase mit verd. Salzsäure und Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und **135** wird in 78% (35.3 g, 186 mmol) erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7.42 – 7.12 (m, 5H), 5.48 (brs, 1H), 3.31 (s, 3H), 2.12 (s, 3H), 1.68 (s, 3H) ppm;

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz): δ = 167.3, 150.2, 144.3, 129.3 (2C), 127.1 (2C), 127.0, 117.5, 36.9, 27.1, 20.1 ppm;

IR (Film): ν = 2912 (w), 1650 (m), 1631 (s), 1593 (m), 844 (w), 770 (w), 698 (s) cm<sup>-1</sup>.

#### 8.3.2. Darstellung von *N*,5-Dimethyl-*N*-phenyl-2-(prop-1-en-2-yl)hex-4-enamid<sup>[95]</sup> (**136**)



Diisopropylamin (3.1 mL, 22 mmol, 1.1 eq.) und 3,3-Dimethylacrylsäure-*N,N*-methylphenylamid (3.79 g, 20 mmol, 1 eq.) werden in THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wird auf -18 °C gekühlt. Es wird *n*-Buthyllithium, gelöst in Hexan (13.75 mL, 22 mmol, 1.1 eq.), langsam zugegeben. Die Lösung wird 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und dann für 30 min auf 35 °C erwärmt. Nach erneutem Kühlen auf 0 °C wird Isoprenylbromid (2.77 mL, 24 mmol, 1.2 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur 4 Stunden gerührt, bevor es mit destilliertem Wasser (25 mL) hydrolysiert wird. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase wird mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalz-Lösung (20 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand

wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Lösungsmittelgemisch Petrolether/Ethylacetat = 8:1) gereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden 3.77 g (14.7 mmol, 73 %) **136** erhalten.

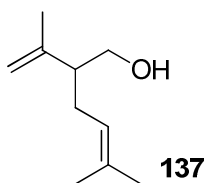
$R_f = 0.39$  (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.45 - 7.28$  (m, 3H),  $7.20 - 7.10$  (m, 2H),  $5.06 - 4.92$  (m, 1H),  $4.73$  (s, 1H),  $4.54$  (s, 1H),  $3.25$  (s, 3H),  $3.03 - 2.91$  (m, 1H),  $2.55 - 2.41$  (m, 1H),  $2.25 - 2.10$  (m, 1H),  $1.67$  (s, 3H),  $1.62$  (s, 3H),  $1.54$  (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 172.8, 144.1, 143.8, 133.1, 129.4$  (2C),  $127.9, 127.7$  (2C),  $121.9, 112.9, 50.1, 37.6, 30.2, 25.8, 20.6, 17.7$  ppm;

$\text{IR}$  (Film):  $\nu = 2922$  (w),  $1654$  (s),  $1595$  (m),  $1495$  (m),  $1374$  (m),  $1119$  (m),  $773$  (w),  $698$  (s),  $557$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 8.3.3. Darstellung von 5-Methyl-2-(prop-1-en-2-yl)hex-4-en-1-ol<sup>[95]</sup> (**137**)



Lithiumtriethylborhydrid (1 M in THF, 33 mL, 33 mmol, 2.2 eq.) wird vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 2-Isopropenyl-5-methylhex-4-ensäure-*N,N*-methylphenylamid (3.77 g, 14.7 mmol, 1 eq.) wird in THF (35 mL) gelöst und langsam zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird 22 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit destilliertem Wasser (10 mL) und 3 N Salzsäure (10 mL) versetzt und mit Diethylether (15 mL) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt über Nacht mit 4 N NaOH-Lösung (30 mL) gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und 3 Mal mit Diethylether (20 mL) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wird mit einer Flash-Säule (Kieselgel, Lösungsmittelgemisch Petrolether/Ethylacetat 8:1) aufgereinigt. Es werden 900 mg (5.8 mmol, 40 %) Lavandulol (**137**) erhalten.

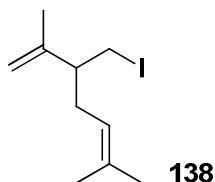
$R_f = 0.63$  (Petrolether/Ethylacetat = 2:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.13 - 5.04$  (m, 1H),  $4.95 - 4.91$  (m, 1H),  $4.84 - 4.80$  (m, 1H),  $3.62 - 3.45$  (m, 2H),  $2.35 - 2.23$  (m, 1H),  $2.17 - 1.97$  (m, 2H),  $1.74 - 1.68$  (m, 6H),  $1.61$  (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 145.4, 132.8, 122.0, 113.2, 63.6, 50.0, 28.3, 25.8, 19.5, 17.8$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2967$  (w),  $2916$  (w),  $1644$  (w),  $1445$  (w),  $1377$  (w),  $903$  (s),  $729$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.3.4. Darstellung von 3-(Iodmethyl)-2,6-dimethylhepta-1,5-dien<sup>[48,96]</sup> (**138**)



Lavandulol (**137**) (309 mg, 2 mmol, 1 eq.) wird bei 0 °C in Dichlormethan (1 mL) zu einer Lösung von Triphenylphosphin (577 mg, 2.2 mmol, 2.2 eq.), Imidazol (145  $\mu\text{L}$ , 2.2 mmol, 2.2 eq.) und Iod (559 mg, 2.2 mmol, 2.2 eq.) zugegeben und es wird auf Raumtemperatur aufgewärmt und 2 Stunden gerührt. Die Reaktion wird mit Natriumsulfit-Lösung beendet und mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird mittels Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Lösungsmittel: Pentan) gereinigt. Es werden 396 mg (1.5 mmol, 75 %) Lavandulyliodid erhalten.

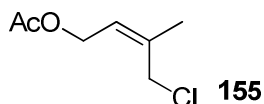
$R_f = 0.70$  (Petrolether pur);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.05 - 4.96$  (m, 1H), 4.87 (q,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 4.74 – 4.71 (m, 1H), 3.29 – 3.12 (m, 2H), 2.32 – 2.04 (m, 3H), 1.69 – 1.63 (m, 6H), 1.61 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 171.1, 121.5, 112.8, 60.3, 49.4, 31.9, 25.8, 20.9, 14.2$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 1732$  (w),  $1374$  (w),  $1244$  (m),  $1045$  (m),  $906$  (s),  $728$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8.3.5. Darstellung von 4-Chlor-3-methylbut-2-en-1-yl-acetat<sup>[101]</sup> (**155**)



Isopren (19.2 mL, 192 mmol, 1.1 eq.) wird in Essigsäure (109 mL) gelöst und in einem Eis/Salz Bad gekühlt. Frisch präpariertes *t*-Butylhypochlorit (20 mL, 176 mmol, 1 eq.) wird langsam zugetropft, dass die Reaktionstemperatur unter 5 °C bleibt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde gerührt. Der Überschuss an Säure wird sorgfältig durch Zugabe von Natronlauge neutralisiert und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die organische

Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vorsichtig im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt mittels Säulenchromatographie über Kieselgel (Pentan/Diethylether = 10:1). **155** wird mit 49 % Ausbeute (15.3 g, 94 mmol) erhalten.

$R_f = 0.45$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1)

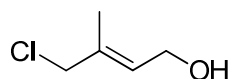
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.73 - 5.65$  (m, 1H), 4.62 (d,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 4.02 (s, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.83 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 170.9, 137.0, 123.8, 60.8, 50.8, 20.9, 14.6$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2950$  (w), 1735 (s), 1366 (m), 1225 (vs), 1023 (s), 961 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (CI, positiv-Ion):  $m/z$  (%) = 163 (4), 127 (100), 103 (63), 85 (15), 67 (8), 43 (13).

### 8.3.6. Darstellung von 4-Chlor-3-methylbut-2-en-1-ylacetat<sup>[101]</sup> (**156**)



**155** (12.3 g, 76 mmol, 1 eq.) wird in Methanol (150 mL) gelöst und Natriumcarbonat (17 g, 160 mmol, 2.1 eq.) gelöst in Wasser (80 mL) wird bei 0 °C zugegeben. Nach 6 Stunden Rühren wird mit Wasser weiter verdünnt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether = 4:1) gereinigt. Es wird eine farblose Flüssigkeit (6.68 g, 55.5 mmol, 73 %) erhalten.

$R_f = 0.21$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.79 - 5.71$  (m, 1H), 4.22 (d,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 1.80 (s, 3H), 1.45 (s, 1H) ppm;

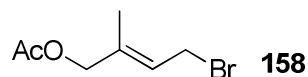
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 134.7, 128.8, 59.2, 51.3, 14.4$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2947$  (w), 1741 (m), 1441 (s), 1385 (m), 1265 (s), 1089 (m), 999 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI, 70eV):  $m/z$  (%) = 120 (1), 105 (2), 102 (3), 84 (34), 71 (100), 65 (9), 56 (45), 53 (21), 41 (54), 39 (26);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_5\text{H}_9\text{ClO}]$  berechnet: 120.0342, gefunden: 120.0342.

### 8.3.7. Darstellung von 4-Brom-2-methylbut-2-en-1-ylacetat<sup>[101]</sup> (**158**)



Zu einer 0.4 M Lösung von **156** (6 g, 50 mmol, 1 eq.) in DMF (200 mL) werden Kaliumacetat (10.3 g, 105 mmol, 2.1 eq.) und Natriumiodid (3.75 mg, 2.5 mmol, 0.05 eq.), in Wasser (15 mL) gelöst, gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, anschließend mit Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird nochmals mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 4:1) über Kieselgel wird das Produkt weiter eingesetzt.

Zu einer Lösung des Allylkohols (1.6 g, 11.1 mmol, 1 eq.) in Diethylether (0.4 M), wird bei 0 °C Phosphortribromid (452 µL, 4.8 mmol, 0.43 eq.) zugetropft und eine Stunde gerührt. Anschließend wird mit Wasser verdünnt, mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohgemisch säulenchromatographisch gereinigt (Pentan/Diethylether = 10:1). Die Ausbeute über den zweistufigen Prozess beträgt 11 %, es werden 1.14 g (5.5 mmol) **158** als farblose Flüssigkeit erhalten.

$R_f = 0.34$  (Petrolether/Diethylether = 10:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.80$  (m, 1H), 4.51 (s, 2H), 4.01 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 2.10 (s, 3H), 1.76 (s, 3H) ppm;

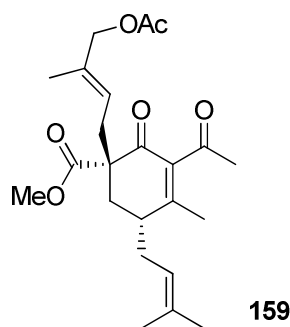
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 170.6, 136.7, 123.3, 68.3, 27.4, 20.9, 13.7$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2925$  (w), 1736 (s), 1670 (w), 1440 (w), 1367 (m), 1221 (vs), 1049 (8m), 1023 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (CI, 70eV):  $m/z$  (%) = 207 (1), 189 (0.1), 163 (0.1), 147 (19), 127 (100), 85 (5), 67 (7), 43 (18);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_2]$  berechnet: 207.0029, gefunden: 207.0021.

### 8.3.8. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (**159**)



Gemäß **AAV-2** wird Cyclohexenon **37** (395.5 mg, 1.42 mmol, 1 eq.) in THF (15 mL) mit Natriumhydrid (68 mg, 1.7 mmol, 1.2 eq.) deprotoniert und mit **xx** (353 mg, 1.7 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung mit semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) wird **159** als farbloses Öl erhalten (485 mg, 1.17 mmol, 83 %) erhalten.

$R_f = 0.26$  (Petrolether/Ethylacetat = 4:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.46 - 5.40$  (m, 1H),  $5.10 - 5.04$  (m, 1H), 4.44 (s, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.65 (dd,  $J = 14.4, 7.3$  Hz, 1H), 2.54 (dd,  $J = 14.5, 7.3$  Hz, 1H), 2.46 – 2.36 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.13 – 2.04 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.77 – 1.59 (m, 1H), 1.74 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.63 (s, 3H) ppm;

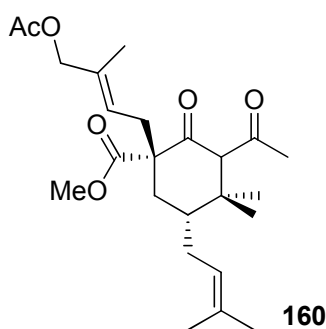
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 203.9, 194.3, 172.6, 170.8, 160.5, 139.0, 134.9, 133.8, 123.3, 120.5, 69.7, 56.0, 52.6, 38.6, 33.1, 31.3, 31.1, 30.4, 25.8, 20.9, 19.5, 18.0, 14.3$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2923$  (w), 1733 (s), 1705 (m), 1663 (m), 1617 (w), 1435 (w), 1377 (m), 1224 (s), 1022 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 443 (34), 427 (100)  $[\text{M}+\text{Na}^+]$ , 361 (20), 345 (75), 277 (3);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_6+\text{Na}^+]$  berechnet: 427.2091; gefunden: 427.2099.

### 8.3.9. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**160**)



Gemäß **AAV-3** wird **159** (664 mg, 1.64 mmol, 1.eq.) mit LiCl (281 mg, 6.62 mmol), CuI (1.25 g, 6.56 mmol), MeMgBr (3 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 2.2 mL, 6.56 mmol) und TMSCl (828  $\mu\text{L}$ , 6.56 mmol) versetzt. Es wird **160** nach Flash-säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Ethylacetat 6:1) als hellgelbes Öl (615 mg, 1.46 mmol, 89%) und als Diastereomerengemisch 2.3:1 (**a/b**) erhalten.

$R_f = 0.26$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz): **a:**  $\delta = 5.47 - 5.40$  (m, 1H),  $5.09 - 5.00$  (m, 1H), 4.45 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 2.79 – 2.62 (m, 1H), 2.57 – 2.40 (m, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 1H), 2.17 (s, 1H), 2.15



– 2.01 (m, 1H), 2.05 (s, 6H), 2.00 – 1.85 (m, 1H), 1.81 – 1.57 (m, 2H), 1.72 (s, 6H), 1.61 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.11 (s, 3H) ppm;

**b:**  $\delta$  = 5.40 – 5.33 (m, 1H), 5.18 – 5.09 (m, 1H), 4.42 (s, 2H), 3.74 (s, 3H), 3.48 (s, 1H), 2.79 – 2.62 (m, 1H), 2.57 – 2.40 (m, 1H), 2.33 – 2.22 (m, 1H), 2.15 – 2.01 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.00 – 1.85 (m, 1H), 1.81 – 1.57 (m, 2H), 1.75 (s, 6H), 1.66 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 1.10 (s, 3H) ppm;

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): **a:**  $\delta$  = 206.4, 204.6, 172.0, 170.8, 134.0, 133.5, 123.3, 122.5, 70.0, 69.6, 61.6, 52.5, 44.4, 42.9, 34.6, 32.7, 32.2, 27.2, 26.9, 25.9, 20.9, 17.9, 16.0, 14.4 ppm;

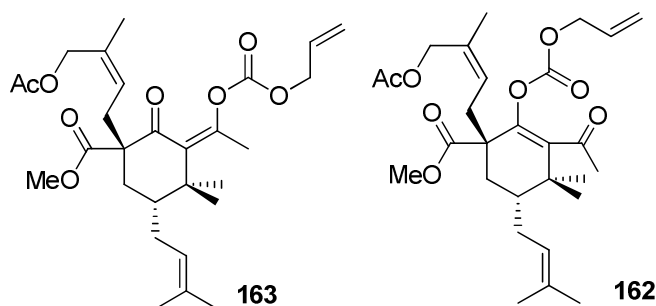
**b:**  $\delta$  = 204.8, 204.0, 179.6, 170.8, 134.6, 133.9, 125.3, 123.6, 122.8, 70.1, 69.8, 60.5, 41.5, 40.9, 38.4, 33.6, 33.1, 32.4, 27.2, 26.5, 21.0, 17.9, 16.7, 14.2 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2965 (w), 1729 (s), 1436 (m), 1357 (m), 1224(s), 1022 (m) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 443 (100) [M + Na<sup>+</sup>], 377 (22), 361 (40);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>24</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 443.2404, gefunden: 443.2402.

**8.3.10. Darstellung von (1S\*,5R\*,Z)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-(1-(((allyloxy)carbonyl)oxy)ethyliden)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (163) und (1S\*,5R\*)-Methyl 1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-2-(((allyloxy)carbonyl)oxy)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (162)**



Gemäß **AAV-4** wird **160** (615 mg, 1.46 mmol) in DMF (12 mL) mit Natriumhydrid (70.2 mg, 1.75 mmol) und Allylchloroformiat (187  $\mu$ L, 1.75 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie wird eine Mischung aus zwei Regioisomeren **162** und **163** in 620.6 mg erhalten (84%, 1.23 mmol).

**a:**  $R_f$  = 0.58(Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

**b:**  $R_f$  = 0.42 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): **a**: δ = 5.95 (tt, *J* = 6.8, 5.8, 2.6 Hz, 1H), 5.45 – 5.29 (m, 3H), 5.04 – 4.95 (m, 1H), 4.69 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 4.44 (d, *J* = 2.6 Hz, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.68 (dd, *J* = 14.5, 7.0 Hz, 1H), 2.54 (dd, *J* = 14.5, 8.0 Hz, 1H), 2.36 (dd, *J* = 14.5, 13.3 Hz, 1H), 2.16 – 2.07 (m, 1H), 2.06 (s, 3H), 1.98 (s, 2H), 1.78 (dd, *J* = 14.6, 3.2 Hz, 1H), 1.73 – 1.63 (m, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.28 – 1.22 (m, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.15 (s, 3H) ppm;

**b**: δ = 5.90 (dddd, *J* = 22.9, 16.2, 10.3, 5.8 Hz, 1H), 5.42 – 5.34 (m, 2H), 5.30 (dt, *J* = 7.2, 1.6 Hz, 1H), 5.00 (mc, 1H), 4.59 (m<sub>c</sub>, 2H), 4.47 – 4.39 (m, 3H), 3.66 (s, 3H), 2.81 (dd, *J* = 14.5, 6.8 Hz, 1H), 2.49 (dd, *J* = 14.6, 8.5 Hz, 1H), 2.29 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 1.78 (dd, *J* = 14.4, 3.0 Hz, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): **a**: δ = 202.4, 171.7, 170.8, 151.8, 150.3, 135.2, 133.9, 133.3, 131.1, 123.3, 122.7, 119.6, 69.9, 69.1, 60.1, 52.6, 44.0, 41.7, 32.8, 32.3, 27.4, 26.5, 25.9, 21.0, 19.0, 18.4, 17.9, 14.1 ppm;

**b**: δ = 203.7, 173.0, 170.8, 152.4, 143.5, 141.0, 133.4, 133.2, 131.0, 124.1, 122.9, 119.5, 69.9, 69.3, 52.7, 50.3, 41.0, 38.0, 33.5, 32.3, 30.9, 27.7, 25.9, 25.1, 21.1, 21.0, 17.9, 14.3 ppm;

**IR** (Film): **a**: ν = 2929 (w), 1758 (m), 1737 (s), 1703 (m), 1646 (w), 1437 (m), 1378 (m), 1366 (m), 1219 (vs), 1167 (s) cm<sup>-1</sup>;

**b**: ν = 2963 (w), 1768 (m), 1736 (s), 1699 (m), 1435 (m), 1366 (m), 1225 (vs), 1173 (m) cm<sup>-1</sup>;

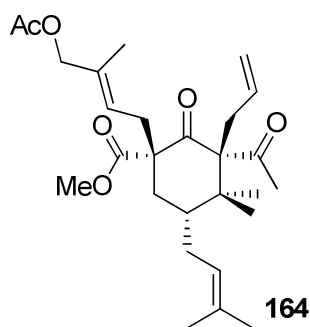
**GC/MS** (ESI): **a**: *m/z* (%) = 527 (100), 445 (52), 401 (17), 377 (3);

**b**: *m/z* (%) = 527 (100) [M + Na], 459 (42), 445 (47), 401 (16), 377 (22), 361 (7);

**Hochaufgelöste Masse**: **a**: [C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 527.2615, gefunden: 527.2622;

**b**: [C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 527.2615, gefunden: 527.2613.

### 8.3.11. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-1-(4-acetoxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (164)



Gemäß **AAV-4** werden **162** und **163** (540 mg, 1.07  $\mu\text{mol}$ ), Tris-*p*-toluoylphosphin (81.3 mg, 0.267 mmol) und  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (48.5  $\mu\text{L}$ , 53  $\mu\text{mol}$ ) werden in Toluol (4 mL) zusammengegeben und für 4 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Flash-Säule vorgereinigt und via semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) wird **164** als farbloses Öl rein erhalten (57 %, 282 mg, 0.61 mmol).

$R_f = 0.5$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

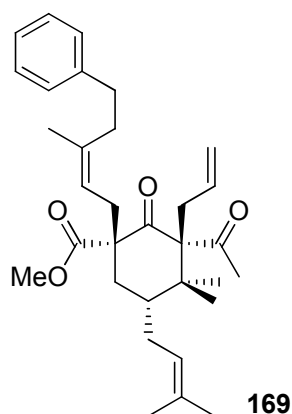
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.58 - 5.52$  (m, 1H), 5.38 – 5.28 (m, 1H), 5.07 – 5.01 (m, 1H), 4.96 – 4.86 (m, 2H), 4.46 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.19 (dd,  $J = 14.3, 5.3$  Hz, 1H), 2.55 – 2.43 (m, 2H), 2.28 – 2.18 (m, 2H), 2.13 (s, 3H), 2.07 (s, 3H), 2.05 (s, 1H), 1.99 – 1.93 (m, 1H), 1.81 – 1.74 (2H), 1.72 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.00 (s, 3H) ppm;  
 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 209.0, 206.1, 172.8, 170.8, 133.9, 133.8, 133.4, 124.2, 122.6, 117.5, 73.6, 69.8, 59.8, 52.6, 40.5, 38.1, 37.3, 32.8, 32.7, 31.7, 27.5, 25.9, 22.2, 21.6, 21.0, 17.9, 14.4$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2925$  (w), 1741 (s), 1687 (s), 1433 (m), 1355 (m), 1211 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 460 (50), 400 (70), 343 (70), 293 (45), 259 (22), 149 (80), 127 (61), 69 (100);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_6 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 483.2717, gefunden: 483.2722.

### 8.3.12. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-methyl-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-1-(3-methyl-5-phenylpent-2-en-1-yl)-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[100]</sup> (**169**)



Cyclohexanon **164** (46 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) wird in Diethylether (500  $\mu\text{L}$ ) mit Kupfercyanid (1 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq.) vorgelegt. Nun wird bei Raumtemperatur Benzylmagnesiumbromid (0.25 M in Diethylether, 600  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol, 1.5 eq.) über 30 Minuten zugetropft. Nach vollständigem Umsatz wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung die Reaktion beendet und mit Diethylether dreimal extrahiert. Die

organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **169** wird nach semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) rein als farbloses Öl erhalten (25 mg, 0.051 mmol, 51%).

$R_f$  = 0.68 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.33 – 7.10 (m, 5H), 5.41 – 5.28 (m, 1H), 5.28 – 5.19 (m, 1H), 5.09 – 5.00 (m, 1H), 4.97 – 4.84 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.18 (dd,  $J$  = 14.1, 5.4 Hz, 1H), 2.76 – 2.66 (m, 2H), 2.53 – 2.16 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 2.02 – 1.97 (m, 2H), 1.87 – 1.73 (m, 3H), 1.71 (s, 6H), 1.67 – 1.56 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

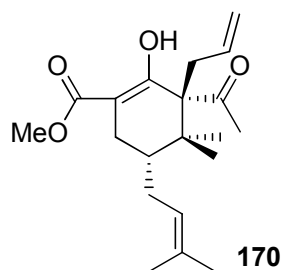
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 209.2, 206.3, 172.9, 142.1, 138.7, 133.9, 133.2, 128.3 (2C), 128.3 (2C), 125.8, 122.8, 119.8, 117.5, 73.5, 60.2, 52.5, 41.8, 40.6, 38.0, 37.3, 34.7, 32.9, 32.8, 31.3, 27.6, 26.0, 22.2, 21.6, 17.9, 16.8 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 3025 (w), 2973 (w), 2928 (w), 2856 (w), 1747 (s), 1727 (m), 1698 (s), 1686 (s), 1453 (m), 1433 (m), 1354 (m), 1221 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 515 (100), 493 (5), 461 (3);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 515.3132, gefunden: 515.3139.

### 8.3.13. Darstellung von (3R\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-2-hydroxy-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-1-encarboxylat<sup>[100]</sup> (**170**)



Cyclohexanon **164** (46 mg, 0.1 mmol, 1 eq.) wird in Diethylether (500  $\mu\text{L}$ ) mit Kupfercyanid (1 mg, 0.01 mmol, 0.1 eq.) vorgelegt. Nun wird bei Raumtemperatur Benzylmagnesiumbromid (0.25 M in Diethylether, 600  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol, 1.5 eq.) über 30 Minuten zugetropft. Nach vollständigem Umsatz wird die Reaktion mit gesättigter Ammoniumchloridlösung beendet und mit Diethylether dreimal extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **170** wird nach semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) rein als farbloses Öl erhalten (10 mg, 0.024 mmol, 24%).

$R_f$  = 0.57 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

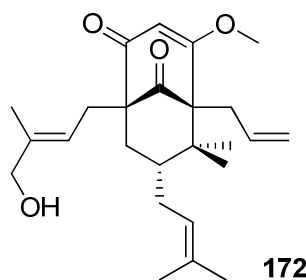
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 12.48 (s, 1H), 5.77 – 5.62 (m, 1H), 5.16 – 5.07 (m, 1H), 5.05 – 4.96 (m, 1H), 4.95 – 4.89 (m, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.85 – 2.76 (ddt, *J* = 5.5, 3.6, 1.9 Hz, 1H), 2.56 (dd, *J* = 14.3, 9.1 Hz, 1H), 2.45 (dd, *J* = 14.4, 12.1 Hz, 1H), 2.19 – 2.10 (m, 1H), 2.18 (s, 3H), 1.87 – 1.54 (m, 5H), 1.71 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.84 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 208.5, 173.1, 170.7, 136.1, 132.7, 123.1, 116.1, 99.3, 64.3, 51.8, 39.5, 38.9, 38.0, 31.9, 27.4, 25.9, 25.6, 21.2, 19.8, 17.8 ppm;

**IR** (Film): ν = 2975 (w), 2927 (w), 2855 (w), 1703 (m), 1658 (s), 1610 (m), 1440 (m), 1353 (m), 1287 (w), 1270 (m), 1218 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI): *m/z* (%) = 357 (100), 325 (23), 303 (10), 137 (7).

#### 8.3.14. Darstellung von (1R\*,5S\*,7R\*)-5-Allyl-1-(4-hydroxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-4-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (172)



Gemäß **AAV-6** wird **164** (184 mg, 0.4 mmol) mit Kalium-*tert*-butanolat (90 mg, 0.8 mmol) in THF (12 mL) versetzt. Statt Benzolcyanid wird Meerweinsalz (177.4 mg, 1.2 mmol) zugegeben. Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 2:1) wird **172** als farbloses Öl (88 mg, 0.22 mmol, 55%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.23 (Petrolether/Ethylacetat = 2:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): δ = 5.66 (s, 1H), 5.62 (s, 1H), 5.57 – 5.40 (m, 2H), 5.39 – 5.31 (m, 1H), 5.28 – 5.20 (m, 1H), 5.14 – 5.02 (m, 2H), 5.00 – 4.92 (m, 2H), 4.92 – 4.83 (m, 2H), 4.00 (s, 4H), 3.73 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 2.77 (dd, *J* = 13.2, 5.1 Hz, 1H), 2.64 (dd, *J* = 13.2, 7.5 Hz, 1H), 2.59 (dd, *J* = 13.4, 6.0 Hz, 1H), 2.58 – 2.38 (m, 5H), 2.21 – 1.94 (m, 8H), 1.74 (s, 6H), 1.72 – 1.34 (m, 4H), 1.68 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.53 (s, 6H), 1.15 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 0.97 (s, 3H) ppm;

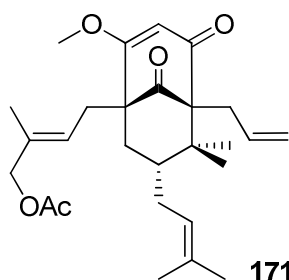
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 208.6, 208.4, 196.4, 196.2, 177.3, 176.6, 137.1, 136.9, 134.4, 134.1, 132.9, 132.2, 124.8, 124.0, 121.9, 121.5, 118.3, 118.0, 107.9, 106.7, 70.6, 69.2, 69.1, 68.7, 62.2, 61.6, 58.5, 56.5, 56.2, 54.2, 47.4, 46.5, 46.3, 46.1, 39.4, 37.8, 30.5, 30.2, 29.7, 29.2, 26.4, 26.4, 25.9, 25.8, 22.6, 22.4, 18.8, 17.9, 14.0, 13.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2977$  (w), 2939 (m), 2871 (w), 1728 (s), 1703 (m), 1649 (m), 1596 (s), 1459 (m), 1438 (m), 1373 (s), 1232 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 423 (100), 393 (12), 371 (16), 357 (58), 343 (31), 285 (49), 271 (43);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{O}_4 + \text{Na}^+]$  berechnet: 423.2506, gefunden: 423.2508.

### 8.3.15. Darstellung von ((1R\*,5S\*,7R\*)-5-Allyl-2-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,9-dioxobicyclo[3.3.1]non-2-en-1-yl)-2-methylbut-2-en-1-ylacetat (**171**)

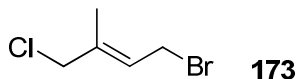


Aus der Reaktion beschrieben in 8.3.13. wurde **171** in Spuren erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 5.62$  (s, 1H, b), 5.61 (s, 1H, a), 5.54 – 5.32 (m, 2H, 2a, 2b), 5.12 – 5.01 (m, 1H, a, b), 5.00 – 4.92 (m, 1H, a, b), 4.91 – 4.82 (m, 1H, a, b), 4.42 (s, 2H, a), 3.77 (s, 2H, b), 3.73 (s, 3H, a, b), 3.19 (s, 1H, a, b), 2.77 (dd,  $J = 13.3, 5.3$  Hz, 1H, a, b), 2.50 – 2.46 (m, 3H, a, b), 2.18 – 1.93 (m, 4H, a, b), 2.05 (s, 3H, a, b), 1.72 (s, 3H, a), 1.71 (s, 3H, b), 1.66 (s, 3H, a, b), 1.53 (s, 3H, a, b), 1.15 (s, 3H, a, b), 0.97 (s, 3H, a, b) ppm;

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$  berechnet: 465.2611, gefunden: 465.2600.

### 8.3.16. Darstellung von 4-Brom-1-chlor-2-methylbut-2-en (**173**)



Zu einer 0.4 M Lösung des Allylalkohols **156** (8 g, 66 mmol, 1 eq.) in Diethylether (250 mL) wird langsam bei 0 °C Phosphortribromid (2.67 mL, 28.4 mmol, 0.43 eq.) zugetropft. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch Zugabe von Wasser beendet, dreimal mit Diethylether extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt **xx** durch Säulenchromatographie gereinigt (Petrolether/Diethylether 9:1). **173** wird als farbloses Öl in 4.18 g (23 mmol, 35%) erhalten.

$R_f = 0.45$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.92 – 5.82 (m, 1H), 4.03 (s, 2H), 3.98 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 1.85 (s, 3H) ppm;

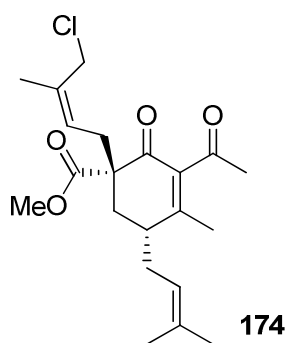
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 137.9, 125.4, 50.7, 27.3, 14.1 ppm;

**IR** (gelöst in CDCl<sub>3</sub>): ν = 2973 (m), 2924 (m), 1442 (m), 1364 (m), 1265 (m), 1202 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 183 (8), 146 (3), 103 (100), 67 (20), 57 (43);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>ClBr<sup>+</sup>] berechnet: 183.9471; gefunden: 183.9475.

### 8.3.17. Darstellung von (1S\*, 5R\*)-Methyl 3-acetyl-1-(4-chlor-3-methylbut-2-en-1-yl)-4-methyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (**174**)



Gemäß **AAV-2** wird Cyclohexenon **37** (835 mg, 3 mmol) in THF (25 mL) mit Natriumhydrid (144 mg, 3.6 mmol) deprotoniert und mit **173** (635 mg, 3.6 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung mit semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) wird **174** als gelbes Öl erhalten (219 mg, 0.6 mmol, 20 %).

**R<sub>f</sub>** = 0.47 (Petrolether/Ethylacetat = 2:1);

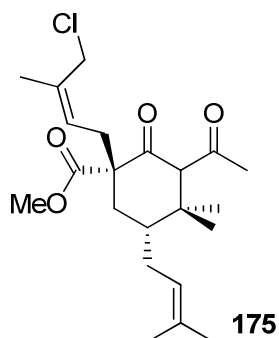
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.57 – 5.48 (m, 1H), 5.12 – 5.04 (m, 1H), 3.99 (s, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.64 (dd, J = 14.8, 7.0 Hz, 1H), 2.52 (dd, J = 14.6, 7.5 Hz, 1H), 2.47 – 2.23 (m, 4H), 2.31 (s, 3H), 2.14 – 2.07 (m, 1H), 1.95 (s, 3H), 1.77 (s, 3H), 1.73 (s, 3H), 1.63 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 203.9, 194.2, 172.6, 160.6, 135.2, 135.0, 124.9, 120.4, 56.0, 52.6, 51.9, 38.5, 33.2, 31.8, 31.3, 30.9, 30.4, 25.8, 19.5, 18.0, 14.5 ppm;

**GC/MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 380 (6), 345 (60), 277 (100), 245 (38), 209 (23), 177 (54), 167 (32), 69 (48);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>O<sub>4</sub>Cl<sup>+</sup>]: berechnet: 380.18, gefunden: 380.18.

**8.3.18. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl 3-acetyl-1-((Z)-4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (175)**



Gemäß **AAV-3** wird **174** (528 mg, 1.4 mmol) mit LiCl (120 mg, 2.83 mmol), CuI (533 mg, 2.8 mmol), MeMgBr (3 M in Et<sub>2</sub>O, 0.94 mL, 2.8 mmol) und TMSCl (353  $\mu$ L, 2.8 mmol) versetzt. Es wird **175** nach Reinigung mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 5:1) als hellgelbes Öl (30 mg, 0.075mmol, 5%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.62 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.54 – 5.46 (m, 1H), 5.10 – 5.02 (m, 1H), 3.99 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.49 (s, 1H), 2.78 – 2.62 (m, 2H), 2.33 – 2.22 (m, 1H), 2.18 – 2.04 (m, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.95 (dd,  $J$  = 14.4, 3.8 Hz, 1H), 1.84 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.69 – 1.64 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.11 (s, 6H) ppm;

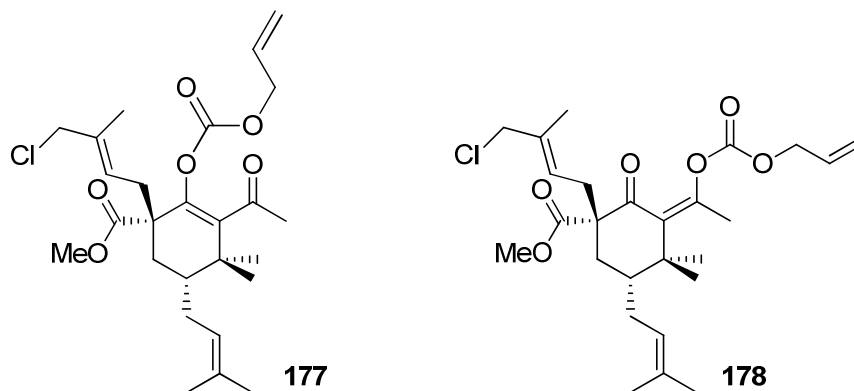
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 206.3, 204.5, 171.9, 135.5, 133.6, 124.6, 122.4, 69.9, 61.6, 52.6, 51.7, 44.4, 42.9, 34.5, 32.9, 32.4, 27.2, 26.5, 25.9, 17.9, 16.0, 14.6 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2967 (w), 1727 (s), 1700 (s), 1436 (m), 1356 (m), 1263 (m), 1231 (m) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 420 [M + Na] (100), 406 (12), 384 (51), 227 (4), 301 (4), 273 (3), 223 (12), 173 (2).



**8.3.19. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl 3-acetyl-2-(((allyloxy)carbonyl)oxy)-1-(4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)cyclohex-2-encarboxylat (**177**) und (1S\*,5R\*,Z)-methyl 3-(1-(((allyloxy)carbonyl)oxy)ethyliden)-1-(4-chloro-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**178**)**



Gemäß **AAV-4** wird **175** (230 mg, 0.58 mmol, 1 eq.) in DMF (8 mL) mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 29 mg, 0.72 mmol, 1.2 eq.) und Allylchloroformiat (77  $\mu$ L, 0.72 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung wird das Rohprodukt per Flash-Chromatographie und semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 8:1) gereinigt. Es werden 2 Regioisomere **177** und **178** erhalten (Verhältnis **a:b** = 1:1.7).

**a:** (20 mg, 0.042 mmol, 7%)

$R_f$  = 0.31 (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 6.03 – 5.88 (m, 1H), 5.49 – 5.28 (m, 3H), 5.13 – 4.96 (m, 2H), 4.69 (d,  $J$  = 5.7 Hz, 2H), 3.99 (s, 2H), 3.71 (s, 3H), 2.67 (dd,  $J$  = 14.1, 6.8 Hz, 1H), 2.53 (dd,  $J$  = 14.1, 8.1 Hz, 1H), 2.45 – 2.31 (m, 1H), 2.15 – 2.06 (m, 2H), 1.97 (s, 3H), 1.80 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 1H); 1.76 (s, 3H), 1.70 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.21 (s, 3H), 1.15 (s, 3H) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 202.3, 171.6, 151.8, 150.3, 135.5, 135.1, 133.4, 131.0, 124.7, 122.6, 119.6, 69.1, 60.1, 52.6, 52.0, 44.0, 41.8, 33.0, 32.4, 27.4, 26.5, 25.9, 19.0, 18.4, 17.9, 14.4 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2923 (s), 2854 (m), 1759 (m), 1735 (s), 1704 (m), 1458 (m), 1267 (s), 1230 (vs) 1172 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 480 (8), 445 (43), 401 (48), 293 (63), 167 (18), 149 (100), 69 (37);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{Cl} + \text{Na}^+$ ] berechnet: 503.2171, gefunden: 503.2174.

**b:** (33 mg, 0.069 mmol, 12%)

$R_f$  = 0.25 (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.98 – 5.82 (m, 1H), 5.50 – 5.42 (m, 1H), 5.40 – 5.25 (m, 2H), 5.08 – 4.98 (m, 1H), 4.62 – 4.56 (m, 2H), 3.99 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.80 (dd, *J* = 14.6, 6.7 Hz, 1H), 2.48 (dd, *J* = 14.6, 8.4 Hz, 1H), 2.29 (s, 3H), 2.22 – 2.01 (m, 2H), 1.81 (m, 1H), 1.77 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.69 – 1.55 (m, 2H), 1.60 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm;

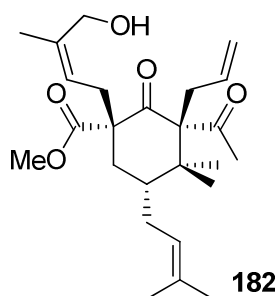
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 203.7, 172.9, 152.4, 143.4, 141.1, 134.9, 133.3, 131.0, 125.6, 122.8, 119.5, 69.3, 52.8, 52.1, 50.3, 41.0, 38.0, 33.8, 32.3, 30.9, 27.7, 25.9, 25.1, 21.1, 17.9, 14.5 ppm;

**IR** (Film): ν = 2958 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1769 (m), 1732 (s), 1459 (m), 1377 (w), 1235 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 480 (6), 445 (5), 418 (7), 401 (27), 378 (10), 293 (72), 261 (6), 167 (15), 140 (100), 127 (12);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>ClO<sub>6</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 503.2171, gefunden: 503.2159.

### 8.3.20. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-1-(4-hydroxy-3-methylbut-2-en-1-yl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**182**)



Cyclohexanon **164** (230 mg, 0.5 mmol) wird mit Kaliumcarbonat (138 mg, 1 mmol) in Methanol (2 mL) 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es wird mit demin. Wasser verdünnt und mit Ethylacetat extrahiert. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wird das in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt direkt weiter umgesetzt.

**R<sub>f</sub>** = 0.37 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.53 – 5.44 (m, 1H), 5.41 – 5.25 (m, 1H), 5.07 – 4.99 (m, 1H), 4.97 – 4.85 (m, 2H), 4.01 (s, 2H), 3.76 (s, 3H), 3.19 (ddt, *J* = 14.1, 5.2, 1.6 Hz, 1H), 2.56 – 2.41 (m, 2H), 2.31 – 1.93 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 1.85 – 1.72 (m, 2H), 1.70 (s, 6H), 1.60 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

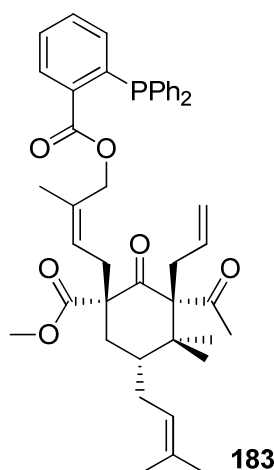
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 209.1, 206.2, 172.9, 138.6, 133.9, 133.4, 122.6, 120.7, 117.5, 73.5, 68.7, 59.9, 52.6, 40.5, 38.1, 37.3, 32.7, 32.5, 31.6, 27.5, 25.9, 22.2, 21.6, 17.9, 14.1$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (w), 2917 (w), 1746 (m), 1686 (s), 1433 (m), 1354 (m), 1222 (s), 1166 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 418 (9), 400 (50), 385 (15), 343 (56), 303 (30), 259 (36), 233 (17), 191 (23), 137 (23), 123 (27), 69 (100), 43 (64);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$  berechnet: 441.2611, gefunden: 441.2615.

### 8.3.21. Darstellung von 4-((1S\*,3S\*,5R\*)-3-Acetyl-3-allyl-1-(methoxycarbonyl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexyl)-2-methylbut-2-en-1-yl-2-(diphenylphosphino)benzoat (**183**)



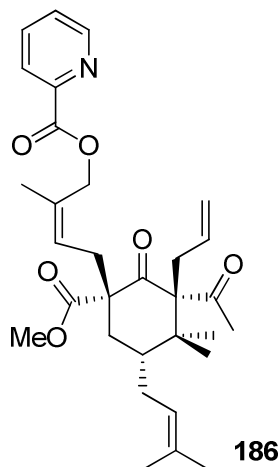
Cyclohexanon **182** (21 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) wird mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (8  $\mu\text{L}$ , 0.05 mmol, 1 eq.), 4-Dimethylaminopyridin (6 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) und *o*-Diphenylphosphinobenzoessäure (15 mg, 0.05 mmol, 1 eq.) in Methylenchlorid (200  $\mu\text{L}$ ) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Rohmischung wird mit Diethylether über Kieselgel filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 8:1). **183** wird als farbloses Öl erhalten (33 mg, 0.047 mmol, 94%).

$R_f = 0.27$  (Petrolether/Ethylacetat = 8:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 8.09 - 8.02$  (m, 1H), 7.42 – 7.21 (m, 12H), 6.97 – 6.89 (m, 1H), 5.60 – 5.50 (m, 1H), 5.42 – 5.25 (m, 1H), 5.06 – 4.97 (m, 1H), 4.96 – 4.82 (m, 2H), 4.61 – 4.48 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.24 – 3.12 (m, 1H), 2.58 – 2.39 (m, 2H), 2.29 – 2.16 (m, 2H),

2.13 (s, 3H), 1.99 – 1.88 (m, 1H), 1.85 – 1.67 (m, 3H), 1.63 (s, 6H), 1.58 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.00 (s, 3H); ppm.

**8.3.22. Darstellung von 4-((1S\*,3S\*,5R\*)-3-Acetyl-3-allyl-1-(methoxycarbonyl)-4,4-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexyl)-2-methylbut-2-en-1-ylpicolinat (186)**



Cyclohexanon **182** (71 mg, 0.17 mmol, 1 eq.) wird mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (53  $\mu$ L, 0.34 mmol, 2 eq.), 4-Dimethylaminopyridin (41.5 mg, 0.34 mmol, 2 eq.) und Picolinsäure (42 mg, 0.34 mmol, 2 eq.) in Methylenchlorid (2 mL) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Rohmischung wird mit Diethylether über Kieselgel filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 5:1). **186** wird als farbloses Öl erhalten (69 mg, 0.13 mmol, 78%).

$R_f$  = 0.1 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 8.77 (d,  $J$  = 3.7 Hz, 1H), 8.11 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.84 (dd,  $J$  = 7.5 Hz, 1H), 7.48 (dd,  $J$  = 7.3, 4.3 Hz, 1H), 5.67 ( $m_c$ , 1H), 5.43 – 5.21 (m, 1H), 5.10 – 4.98 (m, 1H), 4.96 – 4.73 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 3.17 (dd,  $J$  = 5.4, 14.3 Hz, 1H), 2.62 – 2.41 (m, 2H), 2.33 – 2.16 (m, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.87 – 1.69 (m, 4H), 1.78 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.59 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

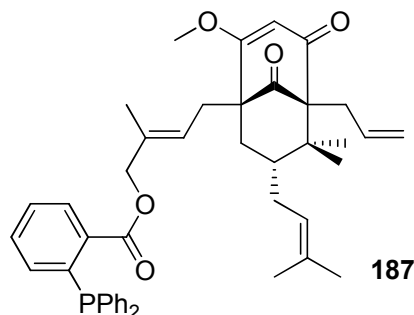
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 209.0, 206.2, 172.8, 164.9, 149.9, 148.0, 137.0, 133.9, 133.6, 133.5, 126.9, 125.2, 125.0, 122.6, 117.5, 73.6, 71.0, 59.8, 52.6, 40.5, 38.2, 37.2, 32.9, 32.7, 31.8, 27.5, 25.9, 22.2, 21.6, 17.9, 14.5 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2986 (w), 1735 (s), 1373 (m), 1238 (s), 1044 (s), 729 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 523 (100), 480 (4), 400 (19), 343 (46), 332 (31), 273 (21), 221 (15), 190 (76), 164 (28), 124 (49), 106 (40), 78 (48), 69 (54), 43 (32);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[C_{31}H_{41}O_6N + Na^+]$  berechnet: 546.2826, gefunden: 546.2834.

**8.3.23. Darstellung von 4-((1R\*,5S\*,7R\*)-5-Allyl-2-methoxy-6,6-dimethyl-7-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,9-dioxobicyclo[3.3.1]non-2-en-1-yl)-2-methylbut-2-en-1-yl-2-(diphenylphosphino)benzoat (187)**



Bicyclus **172** (18 mg, 45  $\mu$ mol) wird mit *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (7  $\mu$ L, 45  $\mu$ mol), 4-Dimethylaminopyridin (6 mg, 45  $\mu$ mol) und *o*-Diphenylphosphinbenzoesäure (14 mg, 45  $\mu$ mol) in Methylenchlorid (200  $\mu$ L) über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Rohmischung wird mit Diethylether über Kieselgel filtriert und nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 3:1). **187** wird als farbloses Öl erhalten (28 mg, 41  $\mu$ mol, 91%).

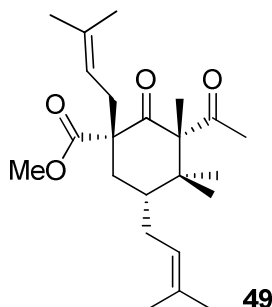
$R_f$  = 0.50 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):

$\delta$  = 8.08 – 7.98 (m, 2H, a+b), 7.44 – 7.20 (m, 24H, a+b), 6.96 – 6.88 (m, 2H, a+b), 5.62 (s, 1H, a), 5.61 (s, 1H, b), 5.55 – 5.38 (m, 3H, 2a, 1b), 5.36 – 5.27 (m, 1H, b), 5.10 (s, 1H, a), 5.05 (s, 1H, a), 4.98 – 4.81 (m, 4H, a, 3b), 4.50 (s, 4H, 2a, 2b), 3.72 (s, 3H, b), 3.63 (s, 3H, a), 2.78 (dd,  $J$  = 13.2, 5.2 Hz, 1H, b), 2.69 – 2.56 (m, 2H, 2a), 2.54 – 2.38 (m, 5H, 2a, 3b), 2.21 – 2.06 (m, 5H, 2a, 3b), 2.05 – 1.91 (m, 5H, 3a, 2b), 1.67 (s, 6H, 3a, 3b), 1.64 (s, 6H, 3a, 3b), 1.52 (s, 6H, 3a, 3b), 1.15 (s, 6H, a, b), 0.96 (s, 6H, a, b) ppm.

## 8.4. Totalsynthese von Sampsonion P und Hyperibon I

### 8.4.1. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3,4,4-trimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[58]</sup> (**49**)



Cyclohexanon **45** (181 mg, 0.5 mmol, 1 eq.) wird in THF (5 mL), bei 0 °C vorgelegt und mit Kaliumhydrid (22 mg, 0.55 mmol, 1.1 eq.) eine Stunde deprotoniert. Anschließend wird Methyljodid (78 µL, 1.25 mmol, 2.5 eq.) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung wird die Reaktion beendet, weiterhin wird dreimal mit Ethylacetat extrahiert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erfolgt die Aufreinigung mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat 10:1). Das Produkt **49** wird als farbloses Öl erhalten (76 mg, 0.2 mmol, 40%).

$R_f = 0.38$  (Petrolether/Ethylacetat = 5:1)

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.15 (m<sub>c</sub>, 1H), 5.09 – 5.01 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 2.53 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.25 – 2.16 (m, 1H), 2.15 (s, 3H), 2.00 (d, *J* = 7.4, 2H), 1.83 – 1.73 (m, 2H), 1.72 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.30 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.94 (s, 3H) ppm;

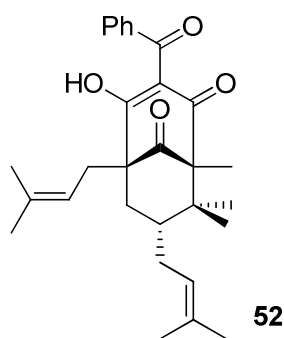
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 213.6, 207.3, 173.25, 135.3, 133.2, 122.8, 119.3, 69.5, 60.1, 52.5, 39.5, 38.5, 35.7, 32.5, 31.9, 27.4, 26.0, 25.9, 22.5, 21.3, 21.2, 18.1, 17.9 ppm;

IR (Film): ν = 2970 (m), 2917 (w), 1747 (s), 1701 (s), 1687 (s), 1435 (m), 1376 (m), 1225 (s), 1168 (m) cm<sup>-1</sup>;

GC/MS (ESI): *m/z* (%) = 399 [M + Na<sup>+</sup>] (100), 384 (37), 375 (21), 364 (10), 353 (17), 335 (6);

Hochaufgelöste Masse: [C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 399.2506; gefunden: 399.2500.

#### 8.4.2. Darstellung von Hyperibon L<sup>[58]</sup> (52)



Gemäß **AAV-6** wird **49** (188.5 mg, 0.5 mmol) in THF (15 mL) mit Kalium-*tert*-butanolat (112.2 mg, 1.0 mmol) und Benzoylcyamid (217 mg, 1.65 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) wird Hyperibon L als gelber Feststoff und Tautomerengemisch (121 mg, 0.27 mmol, 54%) erhalten.

$R_f$  = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 6:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): **Tautomer a**:  $\delta$  = 17.79 (s, 1H), 7.56 - 7.46 (m, 3H), 7.43 - 7.35 (m, 2H), 5.24 (mc, 1H), 4.86 (mc, 1H), 2.54 (dd,  $J$  = 14.2, 8.8 Hz, 1H), 2.39 (dd,  $J$  = 14.2, 5.9 Hz, 1H), 2.31 - 2.23 (m, 1H), 2.15 (dd,  $J$  = 14.1, 1.7 Hz, 1H), 2.03 (dd,  $J$  = 14.1, 6.8 Hz, 1H), 1.92 (m, 1H), 1.77 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.54 - 1.47 (m, 1H), 1.42 (s, 3H), 1.41 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.03 (s, 3H) ppm;

**Tautomer b**:  $\delta$  = 17.53 (s, 1H), 7.56-7.46 (m, 3H), 7.43 - 7.35 (m, 2H), 5.13 (mc, 1H), 4.89 (mc, 1H), 2.60 (mc, 2H), 2.32 - 2.06 (m, 3H), 1.90 (m, 1H), 1.71 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.52 (s, 3H), 1.54 - 1.47 (m, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 0.94 (s, 3H) ppm;

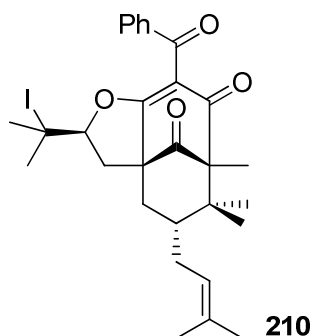
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): **Tautomer a**:  $\delta$  = 209.3, 197.8, 197.1, 194.4, 137.0, 134.9, 133.1, 132.8, 129.0, 129.0, 128.0, 128.0, 123.8, 119.9, 114.8, 62.7, 62.0, 48.5, 46.5, 40.4, 31.6, 29.2, 27.2, 26.2, 25.9, 23.2, 18.3, 17.9, 12.9 ppm;

**Tautomer b**:  $\delta$  = 209.2, 198.3, 196.7, 194.7, 136.8, 135.1, 133.2, 132.9, 128.9, 128.9, 128.2, 128.2, 124.1, 119.0, 114.8, 65.3, 58.3, 47.6, 46.1, 38.6, 30.7, 29.3, 27.0, 26.2, 26.0, 22.5, 18.3, 18.0, 13.5 ppm;

**IR** (KBr):  $\nu$  = 2965 (m), 2916 (m), 2361 (w), 1965 (w), 1731 (s), 1669 (s), 1539 (s), 1448 (s), 1395 (s), 1371 (s), 1258 (s), 1074 (s), 1015 (s), 796 (s), 736 (s), 703 (m) cm<sup>-1</sup>;

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 449 (56) [M+H<sup>+</sup>], 381 (32), 313 (100), 257 (89), 221 (7), 137 (76), 105 (45).

**8.4.3. Darstellung von (2S\*,3aS\*,5R\*,7R\*)-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6,7-trimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion<sup>[113]</sup> (210)**



Zu einer Lösung von Hyperibon L (0.25 mmol, 121 mg) in Methylenchlorid wird bei 0 °C und unter Ausschluss von Tageslicht *N*-Iodsuccinimid (0.275 mmol, 62 mg) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 3.5 Stunden bei 0 °C gerührt. Zum Beenden der Reaktion wird mit 10 mL Methylenchlorid verdünnt und mit 4 mL Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, anschließend wird mit 4 mL 1 N Natronlauge gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Rohmischung wird säulenchromatografisch gereinigt (Petrolether / Ethylacetat = 5:1). Es wurden 44 mg, 31% **210** erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.5 (Petrolether /Ethylacetat = 5:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7.72 – 7.67 (m, 2H), 7.54 – 7.47 (m, 1H), 7.41 – 7.32 (m, 2H), 4.99 – 4.89 (m, 1H), 4.14 (dd, *J* = 10.4, 5.7 Hz, 1H), 2.83 (dd, *J* = 13.3, 10.4 Hz, 1H), 2.63 – 2.49 (m, 1H), 2.39 (d, *J* = 14.3 Hz, 1H), 2.31 – 2.23 (m, 1H), 2.19 (dd, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 1H), 2.08 (dd, *J* = 13.3, 5.8 Hz, 1H), 1.83 (s, 3H), 1.79 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.66 – 1.53 (m, 1H), 1.28 (s, 3H), 1.14 (s, 3H), 1.02 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 206.3, 195.6, 191.7, 176.1, 137.0, 133.5, 133.3, 129.0 (2C), 128.5 (2C), 124.3, 166.2, 93.1, 64.6, 58.3, 46.6, 46.4, 45.8, 36.8, 35.6, 33.8, 32.5, 29.3, 26.9, 26.0, 22.3, 17.9, 12.5 ppm;

**IR** (Film): ν = 2992, (W), 2920 (w), 2973 (w), 1729 (m), 1670 (s), 1599 (s), 1448 (m), 1372 (s), 1347 (m), 1292 (m), 1208 (s), 968 (s) cm<sup>-1</sup>;

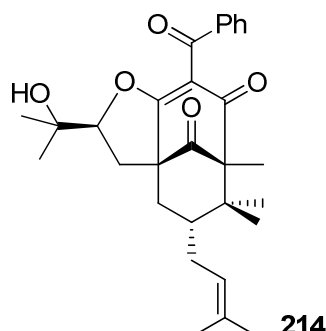
**GC/MS** (ESI): *m/z* (%) = 575 (100), 557 (23), 507 (11), 439 (38), 429 (27), 380 (22), 343 (12), 257 (10);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>IO<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>]: berechnet: 597.1472, gefunden: 597.1486.

**Röntgenstruktur:** s. 10.5.



**8.4.4. Darstellung von (2S\*,3aS\*,5R\*,7R\*)-9-benzoyl-2-(2-hydroxypropan-2-yl)-6,6,7-trimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion<sup>[115]</sup> (214)**



Zuerst wird Silbertrifluoracetat (4 eq.) in Nitromethan vorgelegt und anschließend Phosphatpuffer (pH 7) zugegeben, bis die Lösung neutral ist. Dann erfolgt die Zugabe von **210** (1 eq., 25  $\mu$ mol). Nach 3 Stunden ist vollständiger Umsatz erreicht und die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und das gefällte Silberiodid abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) wird **214** in 30 % (44 mg) erhalten.

$R_f$  = 0.19 (Petrolether/Ethylacetat = 5:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.68 (dd,  $J$  = 8.3, 1.5 Hz, 2H), 7.53 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 1H), 7.41 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 4.96 – 4.87 (m, 1H), 4.56 (dd,  $J$  = 11.0, 5.4 Hz, 1H), 2.79 (dd,  $J$  = 13.0, 11.0 Hz, 1H), 2.60 – 2.46 (m, 1H), 2.37 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H), 2.33 – 2.21 (m, 1H), 2.15 (dd,  $J$  = 14.2, 7.2 Hz, 1H), 1.76 (dd,  $J$  = 13.2, 5.4 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.60 – 1.54 (m, 2H), 1.28 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.03 (s, 3H) ppm;

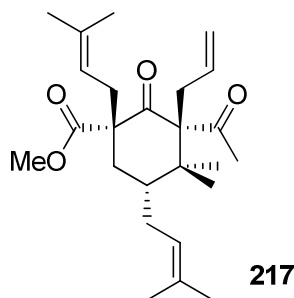
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 206.8, 195.0, 191.3, 177.2, 137.6, 133.5, 133.4, 128.7, 128.6, 124.3, 115.4, 91.8, 70.4, 64.9, 58.4, 46.8, 45.8, 36.1, 30.5, 29.4, 26.9, 26.6, 25.9, 23.9, 22.3, 17.9, 12.5 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2972 (w), 2927 (w), 2876 (w), 1730 (m), 1678 (s), 1620 (s), 1596 (m), 1448 (m), 1369 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 487 (100), 465 (33), 447 (2);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{29}\text{H}_{36}\text{O}_5 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 487.2455, gefunden: 487.2453.

**8.4.5. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3-allyl-4,4-dimethyl-1,5-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[102]</sup> (217)**



Gemäß **AAV-4** wird **45** (853 mg, 2.35 mmol) in DMF (10 mL) mit Natriumhydrid (113 mg, 2.82 mmol) und Allylchloroformiat (301  $\mu$ L, 2.82 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Flash-Säulenchromatografie werden die regioisomeren Enolcarbonate **215/216** (751 mg, 1.68 mmol) mit Tris-p-toloylphosphin (128 mg, 420  $\mu$ mol) und Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (77 mg, 84  $\mu$ mol) in Toluol zusammengegeben und für 18 Stunden bei 60 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Flash-Säule vorgereinigt und via semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 10:1) rein erhalten (70 %, 473 mg).

**R<sub>f</sub>** = 0.45 (Petrolether/Ethylacetat = 10:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.44 – 5.24 (m, 1H), 5.22 – 5.11 (m, 1H), 5.10 – 4.82 (m, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.18 (dd,  $J$  = 14.1, 5.4 Hz, 1H), 2.48 – 2.15 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 2.06 – 1.99 (m, 2H), 1.82 – 1.67 (m, 2H), 1.73 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

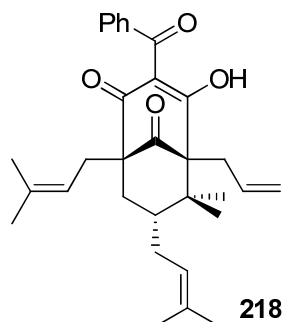
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 209.3, 206.4, 173.1, 135.6, 133.9, 133.2, 122.8, 119.5, 117.4, 73.5, 60.2, 52.5, 40.6, 38.0, 37.3, 33.0, 32.8, 31.2, 27.5, 26.0 (2C), 22.2, 21.7, 18.2, 17.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2977 (w), 2931 (w), 2886 (w), 1741 (vs), 1681 (s), 1428 (m), 1376 (m), 1219 (s), 1164 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 402 (100), 384 (27), 359 (30), 343 (22), 315 (22), 291 (30), 259 (55), 203 (19), 137 (15), 95 (15), 69 (75), 41 (32);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 425.2662, gefunden: 425.2684.

#### 8.4.6. Darstellung von (1S,5S,7R)-5-Allyl-3-benzoyl-4-hydroxy-6,6-dimethyl-1,7-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (218)



Gemäß **AAV-6** wird **217** (20.1 mg, 0.05 mmol) in THF (1.5 mL) mit Kalium-*tert*-butanolat (12 mg, 0.1 mmol) und Benzoylcyanid (29.7 mg, 0.225 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 15:1) wird **218** als gelbes Öl und Tautomerengemisch (**a/b** = 1.3:1) (15.5 mg, 0.033 mmol, 65%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.57 (Petrolether:Ethylacetat = 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 17.74 (s, 1H, **a**), 17.60 (s, 1H, **b**), 7.63 – 7.58 (m, 2H, **b**), 7.57 – 7.41 (m, 4H, **2a**, **2b**), 7.40 – 7.33 (m, 4H, **2a**, **2b**), 5.89 – 5.73 (m, 1H, **b**), 5.69 – 5.52 (m, 1H, **a**), 5.27 – 5.17 (m, 3H, **2a**, **b**), 5.16 – 5.06 (m, 2H, **2b**), 5.00 (m, 1H, **a**), 4.92 – 4.79 (m, 2H, **a**, **b**), 2.89 (dd, *J* = 13.2, 5.6 Hz, 1H, **a**), 2.79 – 2.47 (m, 6H, **2a**, **4b**), 2.41 (dd, *J* = 14.0, 6.0 Hz, 1H, **a**), 2.29 (dd, *J* = 14.4, 1.8 Hz, 1H, **b**), 2.24 – 1.78 (m, 7H, **4a**, **3b**), 1.77 (s, 3H, **a**), 1.70 (s, 3H, **b**), 1.68 (s, 3H, **b**), 1.67 (s, 3H, **b**), 1.64 (s, 3H, **a**), 1.61 (s, 3H, **a**), 1.51 (s, 3H, **b**), 1.50 – 1.44 (m, 2H, **a**, **b**), 1.42 (s, 3H, **a**), 1.30 (s, 3H, **b**), 1.11 (s, 3H, **b**), 1.06 (s, 3H, **a**), 0.98 (s, 3H, **b**) ppm;

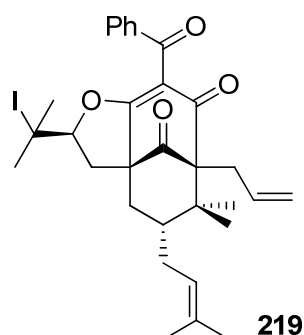
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 208.0 (**a**, **b**), 197.4 (**b**), 197.2 (**a**), 196.6 (**b**), 196.3 (**a**), 193.5 (**a**), 193.0 (**b**), 136.7 (**a**), 134.9 (**b**), 134.8 (**a**), 134.5 (**b**), 133.1 (**a**), 133.0 (**b**), 133.0 (**b**), 132.8 (**b**), 132.7 (**a**, **b**), 129.5 (**a**), 129.1 (**a**), 129.0 (**2a**), 128.3 (**2b**), 127.9 (**2a**), 127.7 (**2b**), 124.0 (**b**), 123.5 (**a**), 119.6 (**a**), 119.5 (**b**), 119.4 (**a**), 118.8 (**b**), 116.1 (**b**), 115.9 (**a**), 68.9 (**b**), 65.6 (**b**), 63.1 (**a**), 58.4 (**a**), 49.0 (**a**), 48.5 (**b**), 46.6 (**a**), 46.4 (**b**), 40.4 (**a**), 39.2 (**b**), 32.0 (**b**), 31.3 (**a**), 30.9 (**b**), 30.6 (**b**), 29.0 (**b**), 28.9 (**a**), 27.0 (**b**), 26.9 (**a**), 26.1 (**a**), 26.0 (**b**), 25.9 (**b**), 25.8 (**a**), 22.9 (**a**), 22.5 (**b**), 18.1 (**a**, **b**), 17.9 (**b**), 17.8 (**a**) ppm;

**IR** (Film): ν = 2967 (m), 2912 (m), 2878 (w), 1729 (s), 1669 (vs), 1599 (m), 1540 (vs), 1450 (s), 1394 (s), 1374 (s), 1273 (s), 1248 (m) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI): *m/z* (%) = 475 (59), 407 (27), 339 (57), 283 (100), 137 (47), 105 (12);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub> + H<sup>+</sup>] berechnet: 475.2843, gefunden: 475.2846.

**8.4.7. Darstellung von (2S\*,3aS\*,5R\*,7R\*)-7-Allyl-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion<sup>[113]</sup> (219)**



Der Bicyclus **218** (1 eq., 0.095 mmol) wird unter Stickstoff in Methylenchlorid (300  $\mu$ L) gelöst und unter Lichtausschluss wird *N*-Iodsuccinimid (1.1 eq., 0.104 mmol) zugegeben. Die Reaktion wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann mit Methylenchlorid (2 mL) verdünnt und durch Zugabe von gesättigter Natriumthiosulfatlösung beendet. Es wird dreimal mit Methylenchlorid extrahiert und die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. **219** wird nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) in 21 mg (0.035 mmol, 37%) erhalten.

$R_f$  = 0.5 (Petrolether:Ethylacetat = 3:1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.72 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.51 (t,  $J$  = 7.4 Hz; 1H), 7.35 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 2H), 5.66 (m, 1H), 5.13 – 5.01 (m, 2H), 4.97 – 4.88 (m, 1H), 4.14 (dd,  $J$  = 5.7, 10.3 Hz, 1H), 2.76 (dd,  $J$  = 13.4, 10.3 Hz, 1H), 2.65 (d,  $J$  = 7.1 Hz, 1H), 2.61 – 2.47 (m, 1H), 2.37 (d,  $J$  = 14.4 Hz, 1H), 2.28 – 2.12 (m, 2H), 2.08 (dd,  $J$  = 13.5, 5.7 Hz, 1H), 1.83 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.60 – 1.48 (m, 2H), 1.17 (s, 3H), 1.06 (s, 3H) ppm;

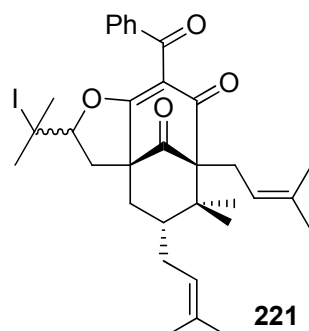
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 205.3, 193.9, 192.0, 175.5, 136.9, 133.8, 133.6, 133.3, 129.4, 128.2, 124.3, 119.8, 117.4, 92.9, 68.8, 58.6, 47.5, 46.5, 46.3, 37.3, 35.6, 33.8, 32.4, 30.6, 29.1, 26.9, 26.0, 22.3, 17.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2968 (w), 1731 (m), 1677 (m), 1629 (s), 1597 (m), 1449 (m), 1369 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 600 (23), 572 (15), 474 (35), 406 (15), 338 (28), 283 (24), 253 (36), 105 (100), 69 (30);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{31}\text{H}_{37}\text{O}_4\text{I}]^+$  berechnet: 600.1737, gefunden: 600.1744.

**8.4.8. Darstellung von (3aS\*,5R\*,7R\*)-9-benzoyl-2-(2-iodopropan-2-yl)-6,6-dimethyl-5,7-bis(3-methylbut-2-en-1-yl)-4,5,6,7-tetrahydro-2H-3a,7-methanocycloocta[b]furan-8,10(3H)-dion<sup>[21]</sup> (221)**



Grubbs II – Katalysator (0.15 eq., 6.24  $\mu\text{mol}$ ) wird bei Raumtemperatur zu einer Lösung aus **219** (1 eq., 41.6  $\mu\text{mol}$ ) in Methylenchlorid (300  $\mu\text{L}$ ) und Amylene (300  $\mu\text{L}$ ) gegeben. Es wird für 24 Stunden auf 40 °C erhitzt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohgemisch wird über Kieselgel filtriert (Petroether/Ethylacetat = 5:1). **221** wird quantitativ als braunes Öl erhalten und direkt weiter umgesetzt.

$R_f = 0.36$  (Pentan:Diethylether = 3:1)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 7.72$  (dd,  $J = 8.3, 1.1$  Hz, 2H), 7.50 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.36 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 4.99 – 4.87 (m, 2H), 4.17 (dd,  $J = 10.4, 5.6$  Hz, 1H), 2.82 – 2.32 (m, 6H), 2.30 – 2.14 (m, 2H), 2.08 (dd,  $J = \text{Hz}$ , 1H), 1.84 (s, 3H), 1.78 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.64 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.52 – 1.47 (m, 1H), 1.19 (s, 3H), 1.06 (s, 3H) ppm;

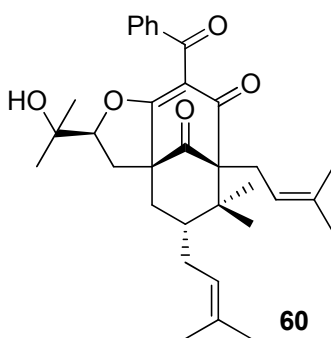
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 205.7, 194.4, 192.2, 175.2, 137.0, 135.0, 133.5, 133.2, 129.1$  (2C), 128.3 (2C), 124.4, 119.4, 117.4, 92.8, 68.4, 58.5, 47.4, 46.4 (2C), 37.3, 35.6, 33.9, 32.3, 29.1, 26.9, 26.2, 26.0, 25.4, 22.4, 18.1, 17.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 3060$  (w), 2966 (w), 2926 (w), 2854 (w), 2255 (w), 1732 (m), 1678 (m), 1630 (s), 1597 (m), 1449 (m), 1369 (s), 1362 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 651 (100), 629 (50), 523 (15), 497 (15), 393 (4), 307 (7);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{IO}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 651.1942, gefunden: 651.1926.

#### 8.4.9. Darstellung von Sampsonion P<sup>[115]</sup> (**60**)



Zuerst wird Silbertrifluoracetat (36 mg, 164  $\mu$ L) in Nitromethan (0.5 mL) vorgelegt und anschließen Phosphatpuffer (pH 7) zugegeben, bis die Lösung neutral ist. Dann erfolgt die Zugabe von **221** (41  $\mu$ mol). Nach 3 Stunden ist vollständiger Umsatz erreicht und die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert und das gefällte Silberiodid abfiltriert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Nach Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 5:1) wird **60** in 12 % (2.5 mg) erhalten.

$R_f$  = 0.17 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz):  $\delta$  = 7.69 (dd,  $J$  = 1.1, 8.0 Hz, 2H), 7.52 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 1H), 7.39 (t,  $J$  = 7.6 Hz, 2H), 4.94 – 4.88 (m, 2H), 4.54 (dd,  $J$  = 11.4, 5.6 Hz, 1H), 2.73 (dd,  $J$  = 13.2, 11.3 Hz, 1H), 2.68 (dd,  $J$  = 13.4, 8.2 Hz, 1H), 2.56 – 2.44 (m, 2H), 2.34 (d,  $J$  = 14.2 Hz, 1H), 2.25 – 2.18 (m, 1H), 2.13 (dd,  $J$  = 14.2, 7.0 Hz, 1H), 1.93 – 1.80 (m, 1H), 1.77 (dd,  $J$  = 13.0, 5.1 Hz, 1H), 1.69 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.52 – 1.50 (m, 1H), 1.20 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.06 (s, 3H) ppm;

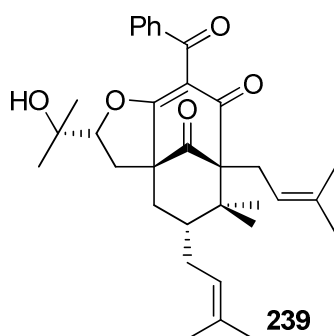
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 206.0, 194.1, 191.7, 176.2, 137.5, 135.0, 133.4, 133.3, 128.8 (2C), 128.5 (2C), 124.4, 119.4, 116.7, 91.5, 70.4, 68.5, 58.7, 47.5, 46.3, 36.5, 30.7, 29.1, 26.9, 26.7, 26.2, 25.9, 25.4, 23.9, 22.4, 18.1, 17.9 ppm;

IR (Film):  $\nu$  = 2965 (w), 2927 (m), 2852 (w), 1731 (m), 1679 (m), 1630 (s), 1597 (m), 1448 (m), 1370 (m), 1362 (s) cm<sup>-1</sup>;

MS (ESI):  $m/z$  (%) = 541 [M+Na<sup>+</sup>] (90), 519 [M+H] (100), 425 (3), 281 (5);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>33</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub> + H<sup>+</sup>] berechnet: 519.3105, gefunden: 519.3097.

### Diastereoisomer 239:



$R_f = 0.31$  (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 7.70$  (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.38 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 4.96 (m<sub>c</sub>, 2H), 4.35 (dd,  $J = 10.4, 4.5$  Hz, 1H), 3.10 (dd,  $J = 13.5, 10.4$  Hz, 1H), 2.84 (d,  $J = 14.6$  Hz, 1H), 2.70 (dd,  $J = 13.8, 8.4$  Hz, 1H), 2.53 – 2.43 (m, 2H), 2.21 – 2.13 (m, 1H), 2.09 (dd,  $J = 14.6, 7.4$  Hz, 1H), 1.82 (dd,  $J = 13.6, 4.4$  Hz, 1H), 1.70 (s, 3H), 1.68 (s, 6H), 1.61 (s, 3H), 1.49 (m<sub>c</sub>, 1H), 1.31 (s, 3H), 1.19 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.04 (s, 3H) ppm;

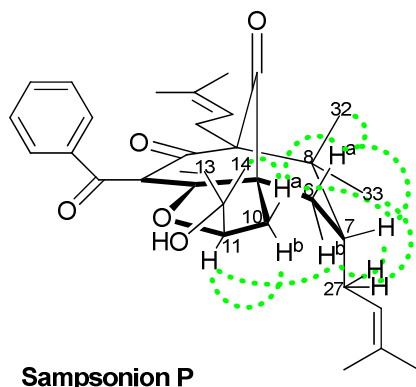
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 204.9, 193.9, 191.8, 176.7, 136.2, 134.1, 132.3$  (2C), 132.0, 128.3 (2C), 127.5 (2C), 124.0, 118.8, 117.2, 92.0, 70.0, 67.1, 58.2, 46.0, 45.6, 38.5, 28.1, 28.0, 26.2, 26.0, 25.4, 25.0, 24.8, 24.4, 21.3, 17.3 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (m), 2931 (m), 2913 (m), 2878 (w), 1732 (m), 1679 (w), 1634 (s), 1449 (w), 1373 (s), 1289 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 541 (83)  $[\text{M}+\text{Na}^+]$ , 519 (100)  $[\text{M}+\text{H}^+]$ , 383 (1);

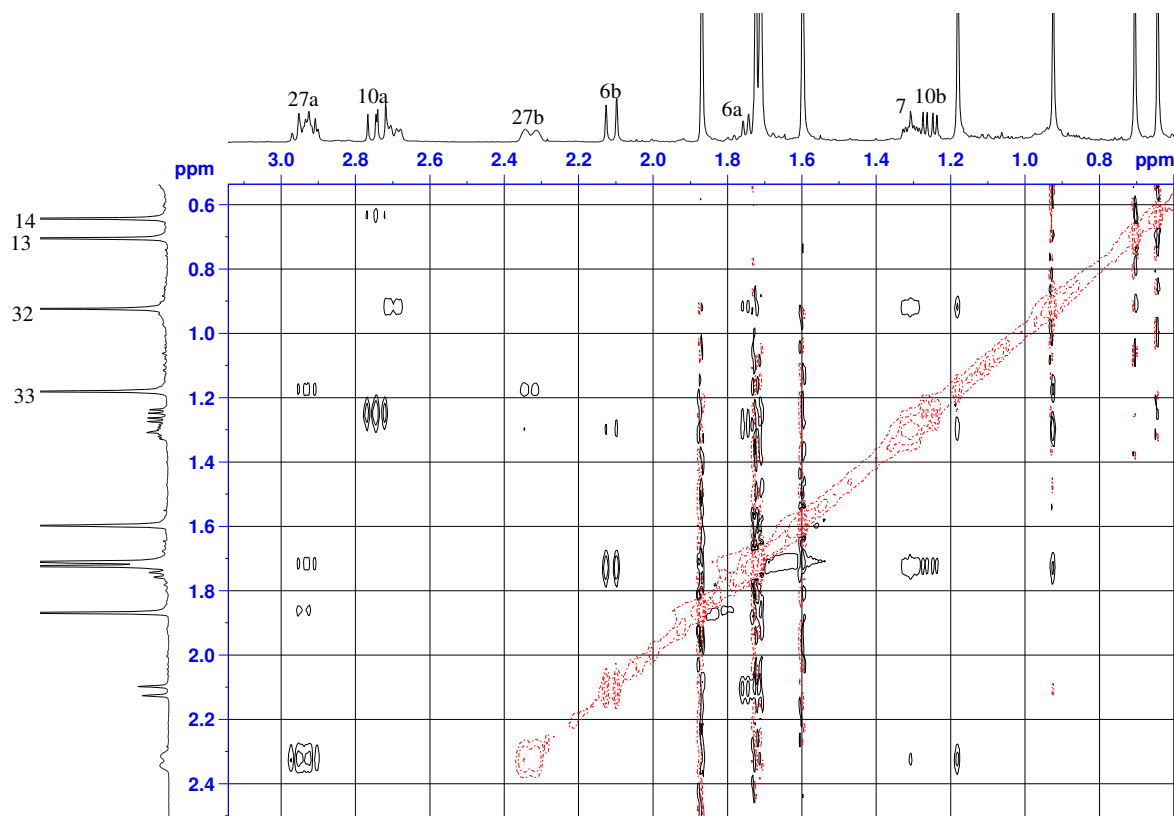
**HRMS**:  $[\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_5 \text{H}^+]$  berechnet: 519.3105, gefunden: 519.3097.

### NOESY-Analyse von Sampsonion P (in D-Benzol):



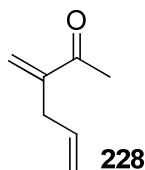
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500 MHz):  $\delta = 7.97$  (m<sub>c</sub>, 2H), 7.06 (m<sub>c</sub>, 3H), 5.44 (m<sub>c</sub>, 1H), 4.91 (m<sub>c</sub>, 1H), 4.04 (dd,  $J = 11.0, 5.5$  Hz, 1H, **H-11**), 2.98 – 2.89 (m, 2H, **H-27a** + *i*Prenyl), 2.74 (dd,  $J =$

13.2, 11.0 Hz, 1H, **H-10a**), 2.70 (dd,  $J = 13.2, 5.4$  Hz, 1H), 2.33 (m<sub>c</sub>, 1H, **H-27b**), 2.11 (d,  $J = 14.1$  Hz, 1H, **H-6b**), 1.87 (s, 3H), 1.77 (dd,  $J = 19.3, 7.5$  Hz, 1H, **H-6a**), 1.72 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.31 (m<sub>c</sub>, 1H, **H-7**), 1.26 (dd,  $J = 13.3, 5.6$  Hz, 1H, **H-10b**), 1.18 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-33**), 0.92 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-32**), 0.70 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-13**), 0.64 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-14**) ppm.





#### 8.4.10. Darstellung von 3-Methylenehex-5-en-2-on<sup>[117,118]</sup> (**228**)



Ethanol (70 mL) wird auf 0 °C gekühlt und Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 4.4 g, 110 mmol) portionsweise zugegeben. Nach 5 Minuten wird 2,4-Pentandion (10.3 mL, 100 mmol) zugegeben, nach einer weiteren Stunde erfolgt die Zugabe von Allylbromid (10.4 mL, 120 mmol) und es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Kaliumcarbonat (27.6 g, 200 mmol) gelöst in demin. Wasser (140 mL) und Formalin (30% Lösung, 25 mL) zugegeben und für eine weitere Nacht gerührt. Die Reaktion wird mit Wasser verdünnt, die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit Pentan extrahiert und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. **228** wurde durch Säulenchromatographie (Pentan/Diethylether = 10:1) rein (5.23 g, 47.4 mmol, 47 %) erhalten.

$R_f$  = 0.39 (Petrolether/Ethylacetat = 15:1);

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 6.07 (s, 1H), 5.91 – 5.62 (m, 2H), 5.12 – 4.97 (m, 2H), 3.02 (d,  $J$  = 6.8 Hz, 2H), 2.35 (s, 3H) ppm;

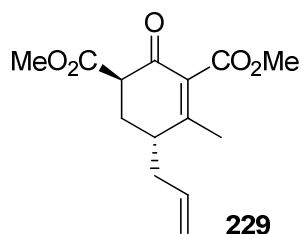
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 199.2, 147.4, 135.4, 125.7, 116.7, 52.1, 25.8 ppm;

IR (Film):  $\nu$  = 3079 (w), 2957 (m), 2923 (s), 2853 (m), 1717 (m), 1701 (m), 1681 (s), 1641 (m), 1466 (m), 1431 (m), 1364 (m) cm<sup>-1</sup>;

GC/MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 110 (28), 95 (40), 67 (85), 43 (100);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sup>+</sup>] berechnet: 110.0733, gefunden: 110.0732.

#### 8.4.11. Darstellung von (1R\*,5R\*)-Dimethyl-5-allyl-4-methyl-2-oxocyclohex-3-en-1,3-dicarboxylat (**229**)



Gemäß **AAV-1** wird **228** (2.2g, 22 mmol) mit 1,3-Dimethylacetondicarboxylat (2.95 mL, 20 mmol) und Methylmagnesiumchlorid (13.3 mL, 40 mmol) in Methanol (40 mL) versetzt.

Nach wässriger Aufarbeitung und Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 6:1) wird **229** als hellgelbes Öl (4.34 g, 16.3 mmol, 82%) erhalten.

$R_f$  = 0.25 (Petrolether/Ethylacetat = 6:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 5.86 – 5.64 (m, 1H), 5.22 – 4.98 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 3.76 (s, 3H), 3.54 (dd,  $J$  = 11.9, 5.2 Hz, 1H), 2.63 – 2.08 (m, 5H), 2.03 (s, 3H) ppm;

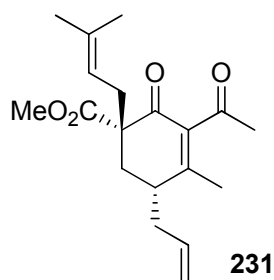
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 189.5, 170.0, 166.6, 163.0, 134.9, 134.0, 132.3, 118.4, 52.3, 48.9, 38.6, 35.4, 28.3, 20.9 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 2954 (w), 1744 (s), 1730 (vs), 1671 (s), 1627 (m), 1435 (m), 1330 (m), 1244 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 289 (100), 267 (4), 235 (3);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 289.1046, gefunden: 289.1047.

#### 8.4.12. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl 3-acetyl-5-allyl-4-methyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (**231**)



Gemäß **AAV-2** wird **229** (3.84 g, 14.4 mmol) in THF (43 mL) mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 752 mg, 18.8 mmol) und Methyllithium (1.6 M in Diethylether, 20.7 mL, 33.1 mmol) versetzt und nach Aufarbeitung wird ein Teil des Rohprodukts (1.251 g, 5 mmol) mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 300 mg, 7.5 mmol), und Isoprenylbromid (866  $\mu\text{L}$ , 7.5 mmol) versetzt und nach erneuter wässriger Aufarbeitung sowie anschließender Reinigung mittels semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 6:1) wird **231** rein (496 mg, 1.56 mmol, 31%) als farbloses Öl erhalten.

$R_f$  = 0.56 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 5.83 – 5.66 (m, 1H), 5.20 – 5.00 (m, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.67 – 2.36 (m, 5H), 2.31 (s, 3H), 2.28 – 2.05 (m, 3H), 1.95 (s, 3H), 1.69 (s, 3H), 1.63 (s, 3H) ppm;

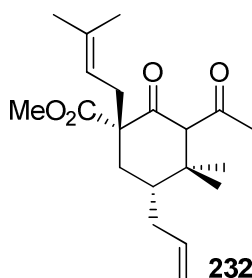
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 204.0, 194.5, 172.8, 159.5, 139.2, 135.6, 134.8, 118.5, 118.2, 56.1, 52.5, 38.0, 36.1, 32.4, 32.0, 31.3, 28.0, 19.5, 18.1 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2952$  (w), 2914 (w), 2857 (w), 1739 (s), 1659 (s), 1616 (m), 1434 (m), 1379 (m), 1353 (m), 1320 (m), 1280 (m, 1240 S), 1205 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 341 (100), 319 (6), 265 (3), 219 (3);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_4 + \text{Na}^+]$  berechnet: 341.1723, gefunden: 341.1716.

#### 8.4.13. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl 3-acetyl-5-allyl-4,4-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (**232**)



Gemäß **AAV-3** wird **231** (360 mg, 1.13 mmol) mit LiCl (195 mg, 4.6 mmol), CuI (857 mg, 4.5 mmol), MeMgBr (3 M in  $\text{Et}_2\text{O}$ , 1.5 mL, 4.5 mmol) und TMSCl (570  $\mu\text{L}$ , 4.5 mmol) versetzt. Es wird **232** nach Flash-säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether/Ethylacetat 3:1) als hellgelbes Öl (336 mg, 1.0 mmol, 89%) und als Diastereomerengemisch (**a/b** = 3:1) erhalten.

**a:**

$R_f = 0.84$  (Petrolether: Ethylacetat = 3:1)

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.85 - 5.63$  (m, 1H), 5.16 – 5.00 (m, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.51 (s, 1H), 2.77 – 2.52 (m, 2H), 2.51 – 2.35 (m, 2H), 2.19 (d, 1H), 2.11 – 1.93 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.71 (s, 3H), 1.68 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.09 (s, 3H) ppm;

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 206.6, 204.6, 172.1, 136.8, 135.5, 118.7, 116.9, 69.6, 61.8, 52.4, 43.3, 42.8, 34.6, 33.3, 32.6, 32.5, 26.4, 26.0, 18.2, 15.8$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (w), 2914 (w), 2875 (w), 1725 (s), 1701 (s), 1435 (m), 1391 (w), 1355 (m), 1323 (m), 1230 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 357 (100), 334 (4), 265 (3);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4 + \text{Na}^+]$  berechnet: 357.2036, gefunden: 357.2030.

**b:**

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.85 - 5.69$  (m, 1H), 5.10 – 4.98 (m, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.68 (s, 1H), 2.51 – 2.34 (m, 3H), 2.33 – 2.19 (m, 1H), 2.17 (s, 3H), 2.01 – 1.72 (m, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.60 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 0.99 (s, 3H) ppm;

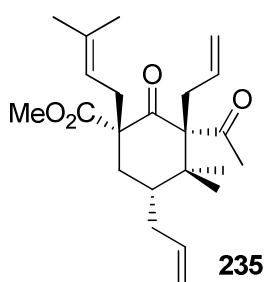
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 204.8, 203.9, 173.1, 137.3, 135.7, 118.7, 116.6, 71.3, 60.7, 52.4, 40.8, 40.7, 33.1, 33.0, 32.9, 32.0, 25.9, 24.8, 24.2, 18.1$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2077$  (w),  $2972$  (w),  $2914$  (w),  $2874$  (w),  $1725$  (s),  $1702$  (s),  $1434$  (m),  $1355$  (m),  $1230$  (s),  $1204$  (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) =  $357$  (100),  $345$  (4),  $319$  (2),  $267$  (2),  $129$  (8),  $102$  (3);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet:  $357.2036$ , gefunden:  $357.2045$ .

#### 8.4.14. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-3,5-diallyl-4,4-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat<sup>[102]</sup> (**235**)



Gemäß **AAV-4** wird **232** (336 mg, 1 mmol) in DMF (5 mL) mit Natriumhydrid (48 mg, 1.2 mmol) und Allylchloroformiat (128  $\mu\text{L}$ , 1.2 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und Flash-Säulenchromatografie werden die regioisomeren Enolcarbonate **233** und **234** (407 mg, 0.97 mmol) mit Tris-*p*-toloylphosphin (74 mg, 243  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (45 mg, 49  $\mu\text{mol}$ ) in Toluol (4 mL) zusammengegeben und für 18 Stunden bei  $60^\circ\text{C}$  gerührt. Das Reaktionsgemisch wird über eine Flash-Säule vorgereinigt und **235** wird via semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 6:1) rein erhalten (65 %, 0.63 mmol, 236 mg).

$R_f = 0.69$  (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta = 5.75 - 5.60$  (m, 1H),  $5.41 - 5.26$  (m, 1H),  $5.20 - 5.12$  (m, 1H),  $5.10 - 4.85$  (m, 4H),  $3.76$  (s, 3H),  $3.22 - 3.13$  (m, 1H),  $2.61 - 2.20$  (m, 5H),  $2.13$  (s, 3H),  $2.10 - 2.02$  (m, 2H),  $1.88 - 1.67$  (m, 2H),  $1.71$  (s, 3H),  $1.64$  (s, 3H),  $1.05$  (s, 3H),  $0.99$  (s, 3H) ppm;

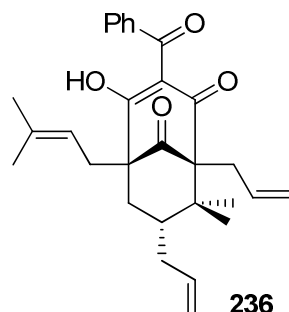
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 209.0, 206.2, 173.0, 136.9, 135.5, 133.8, 119.4, 117.4, 116.8, 73.4, 60.1, 52.5, 40.4, 37.2, 37.1, 33.7, 33.0, 32.7, 31.3, 25.9, 22.2, 21.6, 18.4$  ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 3076$  (w),  $2977$  (m),  $2887$  (w),  $1747$  (s),  $1724$  (m),  $1701$  (s),  $1686$  (s),  $1640$  (w),  $1432$  (m),  $1375$  (w),  $1354$  (m),  $1235$  (m),  $1212$  (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) =  $397$  (100),  $381$  (10),  $359$  (3);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{23}\text{H}_{34}\text{O}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet:  $397.2349$ , gefunden:  $397.2335$ .

**8.4.15. Darstellung von (1R\*,5R\*,7R\*)-1,7-Diallyl-3-benzoyl-4-hydroxy-8,8-dimethyl-5-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (236)**



Gemäß **AAV-6** wird **235** (37.5 mg, 0.1 mmol) in THF (3 mL) mit Kalium-*tert*-butanolat (22.5 mg, 0.2 mmol) und Benzoylcyanid (59.2 mg, 0.45 mmol) versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und semi-präparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 15:1) wird **236** als farbloses Öl und Tautomerengemisch (**a/b** = 1.2:1) (15 mg, 0.033 mmol, 34%) erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.55 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 7.64 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.37 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 5.90 – 5.42 (m, 2H), 5.28 – 4.78 (m, 4H), 2.90 (dd, *J* = 13.1, 5.3 Hz, 1H, a), 2.78 – 2.50 (m, 3H), 2.47 – 2.11 (m, 3H), 2.04 – 1.81 (m, 2H), 1.77 (s, 3H, a), 1.70 (s, 3H, b), 1.67 (s, 3H, b), 1.64 (s, 3H, a), 1.61 – 1.39 (m, 2H), 1.30 (s, 3H, a), 1.11 (s, 3H, b), 1.07 (s, 3H, a), 1.00 (s, 3H, b) ppm;

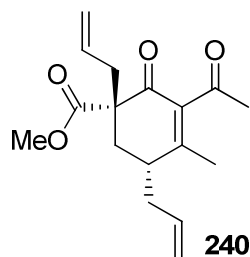
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 207.9 (a), 207.8 (b), 197.7 (b), 196.4 (a+b), 195.9 (a), 193.8 (a), 192.9 (b), 137.6 (b), 137.4 (a), 136.7 (b), 136.5 (a), 135.0 (b), 134.9 (a), 134.4 (b), 133.0 (a), 132.9 (b), 132.9 (a), 129.3 (2b), 129.2 (2a), 127.9 (2a), 127.7 (2b), 119.6 (b), 119.5 (a), 119.5 (a), 118.6 (b), 117.1 (b), 117.0 (a), 116.3 (b), 116.2 (a), 68.9 (b), 65.6 (a), 62.9 (a), 57.8 (b), 48.8 (a), 48.3 (b), 45.8 (a), 45.2 (b), 39.8 (a), 38.3 (b), 35.2 (b), 34.7 (a), 31.9 (b), 31.3 (a), 31.1 (a), 30.5 (b), 27.0 (b), 26.9 (a), 26.1 (a), 26.0 (b), 22.9 (a), 22.3 (b), 18.1 (a), 18.1 (b) ppm;

**IR** (Film): ν = 3078 (w), 2978 (w), 2911 (w), 2877 (w), 1729 (m), 1667 (s), 1639 (w), 1600 (m), 1568 (s), 1554 (s), 1539 (s), 1447 (m), 1394 (s), 1373 (m) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI): *m/z* (%) = 491 (27), 469 (100), 447 (34);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 469.2349, gefunden: 469.2334.

#### 8.4.16. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl 3-acetyl-1,5-diallyl-4-methyl-2-oxocyclohex-3-encarboxylat (240)



Gemäß **AAV-2** wurde **230** (1.86 g, 7 mmol) mit Natriumhydrid (60 % in Mineralöl, 336 mg, 8.4 mmol) und Methyllithium (1.6 M in THF, 10 mL, 16.1 mmol) versetzt. Das Rohprodukt wurde direkt weiter umgesetzt mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 420 mg, 10.5 mmol, 1.5 eq.) und Allylbromid (907  $\mu$ L, 10.5 mmol, 1.5 eq.). Nach semipräparativer HPLC (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat = 5:1) wird **240** als gelbes Öl in 650 mg (2.24 mmol, 32 %) und als Diastereomerenmischung (> 95:5) erhalten.

$R_f$  = 0.35 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 5.87 – 5.65 (m, 2H), 5.23 – 5.04 (m, 4H), 3.74 (s, 3H), 2.73 – 2.59 (m, 1H), 2.56 – 2.42 (m, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.23 – 2.01 (m, 3H), 1.95 (s, 3H) ppm;

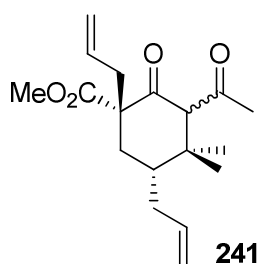
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 203.8, 194.2, 172.3, 159.6, 139.0, 134.6, 133.3, 119.2, 118.4, 55.9, 52.5, 37.6, 37.4, 36.1, 32.5, 31.1, 19.4 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 3079 (w), 3002 (w), 2980 (w), 2953 (m), 1738 (s), 1703 (s), 1659 (s), 1639 (m), 1614 (m), 1434 (m), 1379 (w), 1354 (m), 1325 (m), 1305 (m), 1280 (m), 1240 (s), 1203 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 313 (100), 291 (9);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{O}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 313.1410, gefunden: 313.1391.

#### 8.4.17. Darstellung von (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-2-oxocyclohexancarboxylat (241)



Gemäß **AAV-3** wurde **240** (216 mg, 0.75 mmol) mit Lithiumchlorid (132 mg, 3.12 mmol), Kupferiodid (571 mg, 3 mmol), Methylmagnesiumbromid (3 M in Et<sub>2</sub>O, 1 mL, 3 mmol) und TMSCl (380 µL, 3 mmol) versetzt. **241** wurde nach Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat = 5:1) als farbloses Öl (191 mg, 0.623 mmol, 83 %) und als Diastereomeregemisch (**a/b** = 3.5:1) erhalten.

**a:**

**R<sub>f</sub>** = 0.48 (Petrolether/Ethylacetat 5:1);

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.86 – 5.68 (m, 2H), 5.16 – 4.96 (m, 4H), 3.75 (s, 3H), 3.73 (s, 1H), 2.56 – 2.36 (m, 3H), 2.24 (dd, *J* = 15.8, 8.7 Hz, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.03 – 1.89 (m, 2H), 1.88 – 1.69 (m, 1H), 1.10 (s, 3H), 1.01 (s, 3H) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 204.1, 203.7, 172.9, 137.2, 133.1, 118.8, 116.7, 70.9, 60.4, 52.5, 41.0, 40.8, 39.1, 33.7, 32.8, 32.4, 24.8, 24.3 ppm;

**IR** (in CDCl<sub>3</sub>): ν = 3078 (w), 2977 (w), 2954 (m), 2915 (w), 2875 (w), 1744 (m), 1722 (s), 1707 (s), 1688 (s), 1640 (w), 1434 (m), 1355 (m), 1260 (m), 1221 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (60), 291 (23), 265 (24), 247 (68), 229 (35), 191 (36), 163 (30), 125 (58), 109 (38), 83 (60), 67 (42), 43 (100);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>] berechnet: 306.1832, gefunden: 306.1831.

**b:**

**R<sub>f</sub>** = 0.54 (Petrolether:Ethylacetat = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ = 5.90 – 5.63 (m, 2H), 5.23 – 4.99 (m, 4H), 3.76 (s, 3H), 3.51 (s, 1H), 2.70 (m<sub>c</sub>, 1H), 2.67 – 2.31 (m, 1H), 2.24 – 2.03 (m, 2H), 2.09 (s, 3H), 1.99 (dd, *J* = 3.5, 14.6 Hz, 1H), 1.91 – 1.55 (m, 2H), 1.12 (s, 3H), 1.11 (s, 3H) ppm;

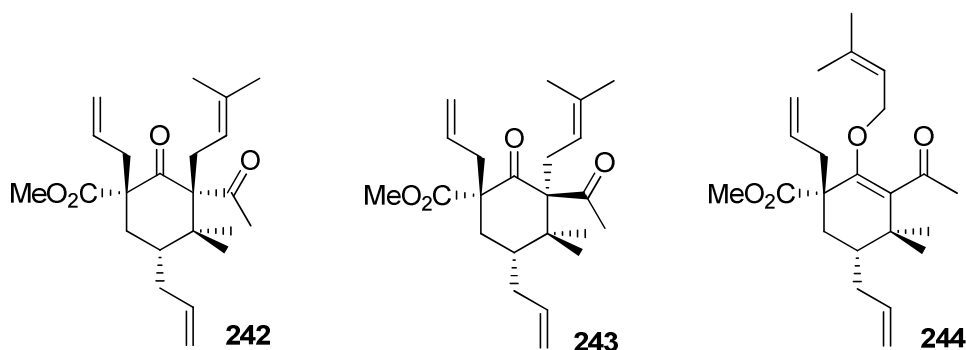
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz): δ = 206.0, 204.5, 171.9, 136.7, 133.1, 119.1, 117.0, 69.9, 61.6, 52.5, 42.8 (2C), 38.6, 34.6, 33.2, 32.9, 26.3, 16.0 ppm;

**IR** (Film): ν = 3078 (w), 2975 (w), 2953 (w), 2875 (w), 1742 (s), 1724(s), 1701 (s), 1640 (w), 1435 (m), 1392 (w), 1355 (m), 1327 (m), 1227 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI): *m/z* (%) = 329 (100), 397 (5), 237 (4);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 329.1723, gefunden: 329.1726.

**8.4.18. Darstellung von (1S\*,3S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (242), (1S\*,3R\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-3-(3-methylbut-2-en-1-yl)-2-oxocyclohexancarboxylat (243) und (1S\*,5R\*)-Methyl-3-acetyl-1,5-diallyl-4,4-dimethyl-2-((3-methylbut-2-en-1-yl)oxy)cyclohex-2-encarboxylat (244)**



Gemäß **AAV-5** wurde der Ligand **SIMES\*PF<sub>6</sub>** (18 mg, 0.04 mmol, 0.2 eq.) in MTBE (400  $\mu$ L) mit **KO<sup>t</sup>Am** (1.7 M in toluene, 23.5  $\mu$ L, 0.04 mmol, 0.2 eq.) deprotoniert und mit **Bu<sub>4</sub>N[Fe(CO)<sub>3</sub>(NO)]** (16.5 mg, 0.04 mmol, 0.2 eq.) koordiniert. Gleichzeitig wird **241** (61.2 mg, 0.2 mmol, 1 eq.) in THF (400  $\mu$ L) mit Lithiumhydrid (1.8 mg, 0.22 mmol, 1.1 eq.) deprotoniert. Zur Katalysatorlösung wird 2-Methyl-3-buten-2-yl-methylcarbonat<sup>[82]</sup> (144 mg, 1 mmol, 5 eq.) gegeben und das deprotonierte Substrat gegeben. Nach vollständigem Umsatz wird das Rohgemisch über Kieselgel filtriert, das Lösungsmittel entfernt und nach semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 6:1) ein Isomerengemisch (**242/243/244** = 4.3:1:2.3) erhalten.

**244:243 = 2.3:1, 25%**

**R<sub>f</sub>** = 0.84 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.94 – 5.77 (m, 2H, b), 5.77 – 5.55 (m, 2H, a), 5.24 – 5.15 (m, 1H, a), 5.14 – 4.96 (m, 8H, 4a, 4b), 4.95 – 4.87 (m, 1H, b), 4.22 – 4.10 (m, 1H, a), 4.08 – 3.9 (m, 1H, a), 3.74 (s, 3H, b), 3.69 (s, 3H, a), 3.11 – 2.99 (m, 1H, b), 2.83 (dd,  $J$  = 14.0, 6.7 Hz, 1H, a), 2.67 – 2.37 (m, 4H, 2a, 2b), 2.36 – 2.26 (m, 3H, b), 2.34 (s, 3H, a), 2.04 – 1.95 (m, 2H, a, b), 2.01 (s, 3H, b), 1.89 (dd,  $J$  = 13.9, 3.7 Hz, 1H, a), 1.85 – 1.74 (m, 2H, a, b), 1.70 (s, 3H, a), 1.66 (s, 3H, b), 1.64 (s, 3H, b), 1.62 – 1.47 (m, 2H, a, b), 1.59 (s, 3H, a), 1.25 (s, 3H, b), 1.12 (s, 3H, a), 1.03 (s, 3H, a), 0.83 (s, 3H, b) ppm;

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 208.0 (b), 207.7 (a), 205.3 (b), 175.0 (a), 172.1 (b), 154.6 (a), 137.5 (b), 137.4 (a), 137.1 (a), 134.8 (a), 134.3 (b), 132.8 (b), 132.8 (b), 120.6 (b), 120.4 (a), 120.0 (b), 118.1 (a), 116.4 (2C) (a), 74.8 (b), 71.9 (a), 62.8 (b), 52.4 (b), 52.1 (a), 51.2



(a), 42.7 (b), 39.7 (a), 39.4 (a), 38.0 (b), 37.6 (a), 36.0 (b), 34.2 (a), 34.0 (b), 32.9 (a), 31.9 (a), 31.9 (b), 29.5 (b), 29.1 (b), 25.9 (b), 25.7 (a), 25.0 (a), 23.4 (b), 21.5 (a), 20.3 (b), 18.0 (a), 17.9 (b) ppm;

**IR** (in CDCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3076 (w), 2974 (m), 2950 (w), 2914 (w), 2875 (w), 1739 (s), 1688 (s), 1640 (m), 1435 (m), 1350 (m), 1266 (m), 1235 (s), 1211 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 397 (100), 307 (3);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 397.2349, gefunden: 397.2353.

**c: 242** wurde in 24 mg (64  $\mu$ mol, 32%) als rötliches Öl erhalten.

**R<sub>f</sub>** = 0.86 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):  $\delta$  = 5.87 – 5.64 (m, 2H), 5.17 – 5.00 (m, 4H), 4.69 – 4.57 (m, 1H), 3.76 (s, 3H), 3.04 (dd,  $J$  = 15.1, 5.5 Hz, 1H), 2.60 (dd,  $J$  = 14.1, 5.1 Hz, 1H), 2.41 (m, 1H), 2.34 – 2.21 (m, 2H), 2.14 (s, 3H), 2.11 – 1.99 (m, 1H), 1.97 – 1.85 (m, 1H), 1.84 – 1.69 (m, 2H), 1.60 (s, 3H), 1.58 (s, 3H), 1.05 (s, 3H), 1.00 (s, 3H) ppm;

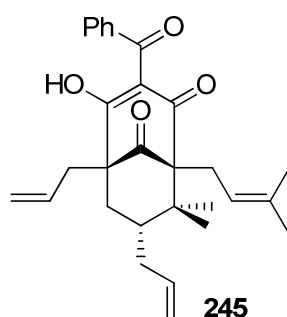
**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz):  $\delta$  = 209.4, 206.6, 172.8, 136.9, 133.4, 133.1, 119.5, 119.1, 117.0, 72.9, 60.1, 52.5, 40.6, 39.3, 36.8, 33.7, 32.8, 31.6, 31.1, 26.0, 22.1, 21.7, 18.0 ppm;

**IR** (in CDCl<sub>3</sub>):  $\nu$  = 3077 (w), 2976 (m), 2952 (w), 2912 (w), 2886 (w), 2857 (w), 1746 (s), 1726 (m), 1700 (s), 1687 (s), 1640 (w), 1434 (m), 1376 (m), 1354 (m), 1231 (s), 1211 (s) cm<sup>-1</sup>;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 397 (100), 373 (10), 307 (4);

**Hochaufgelöste Masse:** [C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub> + Na<sup>+</sup>] berechnet: 397.2349, gefunden: 397.2347.

#### 8.4.19. Darstellung von (1R\*,5R\*,7R\*)-5,7-Diallyl-3-benzoyl-4-hydroxy-8,8-dimethyl-1-(3-methylbut-2-en-1-yl)bicyclo[3.3.1]non-3-en-2,9-dion (245)



Gemäß **AAV-6** wurde **242** (16 mg, 43  $\mu$ mol, 1 eq.) mit Kalium-*tert*-butanolat (10 mg, 86  $\mu$ mol, 2 eq.) und Benzoylcyanid (18.6 mg, 0.142 mmol, 3.3 eq.) versetzt. **245** wurde nach

semipräparativer HPLC (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat = 15:1) als farbloses Öl (9 mg, 0.02 mmol, 47 %) und als Tautomerengemisch (**a/b** = 1.5:1) isoliert.

$R_f$  = 0.63 (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz):  $\delta$  = 7.60 – 7.48 (m, 3H), 7.42 – 7.32 (m, 2H), 6.02 – 5.82 (m, 1H), 5.63 – 5.43 (m, 1H), 5.26 – 4.74 (m, 5H), 2.80 – 2.59 (m, 2H), 2.55 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 1H), 2.47 (d,  $J$  = 13.5 Hz, 1H), 2.39 – 2.11 (m, 3H), 2.08 – 1.83 (m, 2H), 1.80 (s, 3H, a), 1.68 (s, 3H, b), 1.66 (s, 3H, a), 1.57 (s, 3H, b), 1.56 – 1.43 (m, 1H), 1.31 (s, 3H, b), 1.13 (s, 3H, a), 1.08 (s, 3H, b), 1.00 (s, 3H, a) ppm;

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta$  = 208.0, 196.3, 193.3, 137.7, 137.3, 135.0, 133.2, 132.9, 129.2 (2C), 127.8 (2C), 120.0, 119.2, 117.1, 116.1, 68.8, 57.7, 48.2, 45.1, 38.3, 35.9, 35.1, 27.0 (2C), 26.2, 26.0, 22.4, 18.2 ppm;

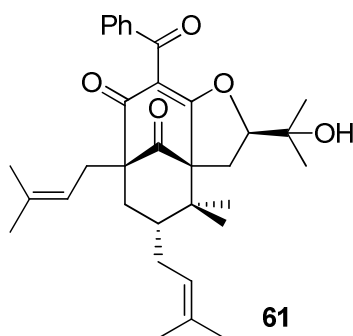
$\delta$  = 207.7, 197.0, 196.8, 136.6, 136.5, 135.0, 133.9, 132.8, 129.1 (2C), 127.8 (2C), 119.1, 118.4, 117.1, 115.9, 65.5, 62.7, 48.7, 45.5, 39.6, 36.3, 34.8, 26.9, 26.4, 26.0 (2C), 22.8, 18.1 ppm;

**IR** (Film):  $\nu$  = 3076 (w), 2978 (w), 2927 (w), 2855 (w), 2360 (w), 1730 (m), 1665 (s), 1599 (m), 1544 (s), 1394 (m), 1374 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 469 (100), 447 (47), 427 (7), 393 (15), 351 (5), 329 (3), 307 (4), 291 (2), 275 (2), 242 (1), 186 (2), 153 (3), 105 (1);

**Hochaufgelöste Masse:** [ $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_4 + \text{Na}^+$ ] berechnet: 469.2349, gefunden: 469.2350.

#### 8.4.20. Darstellung von Hyperibon I<sup>[70]</sup> (**61**)



**245** (21 mg, 47  $\mu\text{mol}$ ) wird in DCM (200  $\mu\text{L}$ ) gelöst und eine 0.2 M Lösung von *m*-CPBA in DCM (255  $\mu\text{L}$ , 51  $\mu\text{mol}$ ) zugegeben. Nach 1.5 Stunden bei 0 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Reaktionsgemisch mittels Säulenchromatographie (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) gereinigt. Direkt im Anschluss wird **246** (10 mg, 21.6  $\mu\text{mol}$ , 1 eq.) in DCM (230  $\mu\text{L}$ ) und Amylen (230  $\mu\text{L}$ , 2.16 mmol, 100 eq.) bei Raumtemperatur

vorgelegt. Nun wird *Grubbs-II* Katalysator (2.72 mg, 3.2  $\mu\text{mol}$ , 0.15 eq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 24 Stunden bei 40 °C im geschlossenen Schlenk-Kolben refluxiert. Hyperibon I wurde nach Flashchromatographie und anschließender semipräparativer HPLC (Petrolether/Ethylacetat = 3:1) in 71% (8 mg, 15.4  $\mu\text{mol}$ ) als farbloses Öl isoliert.

$R_f = 0.25$  (Petrolether/Ethylacetat = 3:1);

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz):  $\delta = 7.68$  (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.53 (t,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.39 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 5.10 – 5.05 (m, 1H), 4.90 – 4.85 (m, 1H), 4.49 (dd,  $J = 10.0, 6.5$  Hz, 1H), 2.68 (dd,  $J = 14.0, 10.0$  Hz, 1H), 2.51 (dd,  $J = 14.1, 7.5$  Hz, 1H), 2.48 – 2.34 (m, 3H), 2.17 (dd,  $J = 14.0, 2.1$  Hz, 1H), 2.14 – 2.06 (m, 2H), 1.67 (s, 6H), 1.64 (s, 3H), 1.63 – 1.58 (m, 1H), 1.60 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 1.06 (s, 6H) ppm;

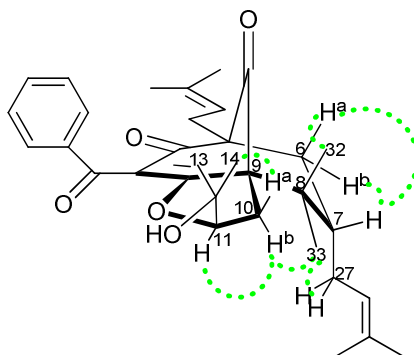
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz):  $\delta = 206.4, 194.7, 192.4, 176.5, 137.3, 134.9, 133.6$  (2C), 129.0 (2C), 128.8 (2C), 124.2, 119.4, 118.0, 92.3, 71.2, 67.5, 61.7, 46.6, 45.9, 39.0, 30.7, 29.7, 27.3, 26.7, 26.4, 26.2, 26.0, 23.9, 23.8, 18.2, 18.1 ppm;

**IR** (Film):  $\nu = 2973$  (m), 2928 (m), 2878 (w), 2854 (w), 2360 (w), 1730 (s), 1678 (s), 1629 (m), 1623 (s), 1598 (m), 1580 (w), 1449 (m), 1369 (s), 1279 (m), 1215 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;

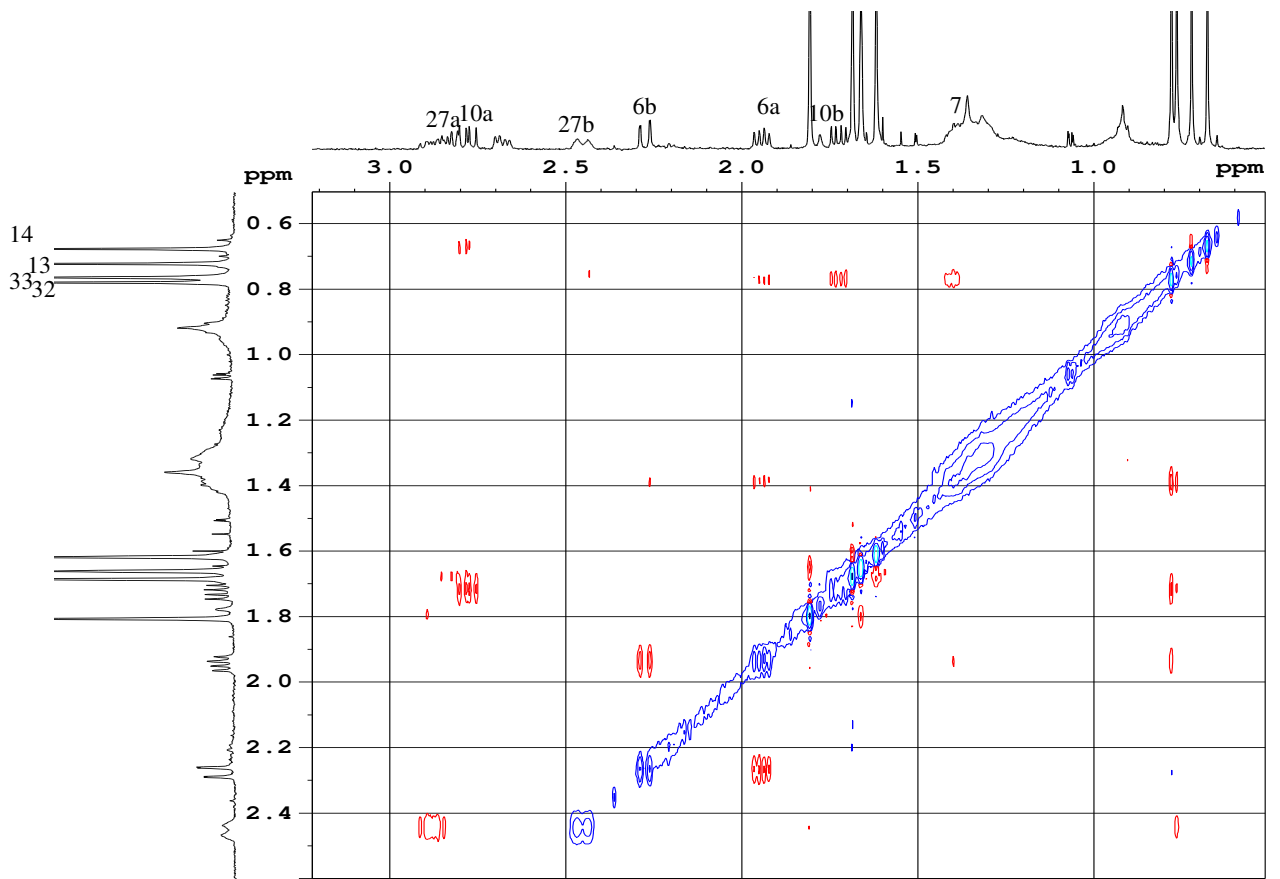
**GC/MS** (ESI):  $m/z$  (%) = 541 (100), 521 (2), 493 (5), 451 (3), 433 (6), 413 (15), 391 (13), 381 (17), 353 (14), 321 (3);

**Hochaufgelöste Masse:**  $[\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{O}_5 + \text{Na}^+]$  berechnet: 541.2924, gefunden: 541.2637.

**NOESY- Analyse von Hyperibon I** (in D-Benzol):



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500MHz):  $\delta = 7.96 - 7.92$  (m, 2H), 7.07 – 7.02 (m, 3H), 5.58 ( $m_c$ , 1H), 4.93 ( $m_c$ , 1H), 4.08 (dd,  $J = 9.7, 6.8$  Hz, 1H, **H-11**), 2.93 – 2.84 (m, 1H, **H-27a**), 2.83 (dd,  $J = 13.8, 8.3$  Hz, 1H), 2.78 (dd,  $J = 14.1, 9.8$  Hz, 1H, **H-10a**), 2.68 (dd,  $J = 13.9, 6.3$  Hz, 1H), 2.45 ( $m_c$ , 1H, **H-27b**), 2.28 (d,  $J = 14.2$  Hz, 1H, **H-6b**), 1.95 (dd,  $J = 14.1, 7.1$  Hz, 1H, **H-6a**), 1.81 (s, 3H), 1.73 (dd,  $J = 13.9, 6.8$  Hz, 1H, **H-10b**), 1.69 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.36 ( $m_c$ , 1H, **H-7**), 0.78 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-32**), 0.77 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-33**), 0.72 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-13**), 0.68 (s, 3H, **CH<sub>3</sub>-14**).



## 9. Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
aq.	wässrige
eq..	Äquivalent(e)
ax	axial
Bn	Benzyl
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
CoA	Coenzym A
Cupratadd.	Cuprataddition
d.h.	das heißt
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
d.r.	diastereomeric ratio, Diastereomerenverhältnis
dest.	destilliert
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	Dimethylaminopyridin (4-)
DMAPP	Dimethylallylpyrophosphat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPU	1,3-Dimethyl-3,4,5,6-tetrahydro-2(1H)-pyrimidinon ( <i>N,N'</i> -Dimethylpropylenurea)
E	Energie
ee	enantiomeric excess, Enantiomerenüberschuss
Et	Etyhl
etc.	et cetera
EWG	electron withdrawing group, elektronenziehende Gruppe
FG	Funktionelle Gruppe
GC	Gaschromatographie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie

h	Stunde(n)
HIV	Humane Immundefizienz-Virus
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation
HPLC	High-performance liquid chromatography, Hochleistungsflüssigchromatographie
HRMS	high resolution mass spectrometry Hochaufgelöste Massenspektrometrie
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
<sup>i</sup> Bu	<i>iso</i> -Butyl
IC <sub>50</sub>	mittlere inhibitorische Konzentration
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
k. U.	kein Umsatz
Kat.	Katalysator
kat.	katalysiert
KHMDS	Kalium-bis(trimethylsilyl)amid
konz.	konzentrierte
LC <sub>50</sub>	mittlere letale Konzentration
LDA	Lithiumdiisopropylamin
LHMDS	Lithium-bis(trimethylsilyl)amid
Lit.	Literaturangabe
LiTMP	Lithium-2,2,6,6,-tetramethylpiperidin
M	molar
Me	Methyl
MeMgBr	Methylmagnesiumbromid
MeMgCl	Methylmagnesiumchlorid
MeOMgCl	Magnesiummethoxidchlorid
MHz	Megahertz
min	Minute(n)
MOM	Methoxymethyl

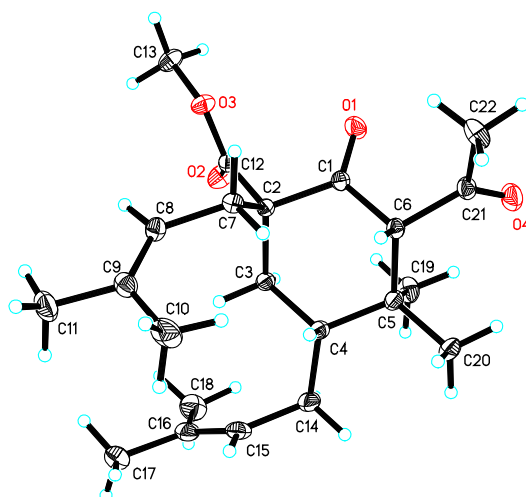
MPAP	Monoprenylierte Acylphloroglucine
MRSA	Multi-resistenter <i>Staphylococcus aureus</i>
MS	Massenspektrometrie
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
<i>m/z</i>	Verhältnis Masse/Ladung
N	normal
n. b.	nicht bestimmt
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NKT-Zelle	natürliche Killer T-Zelle
NMR	nuclear magnetic resonance, Kern-Spin-Resonanz
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
NOESY	Nuclear Overhauser Effekt Spectroscopy
Nu	Nucleophil
PG	Protecting group (Schutzgruppe)
Ph	Phenyl
PPAPs	Polycyclische Polyprenylierte Acylphloroglucine
<i>p</i> -TsOH	para-Toluolsulfonsäure
ppm	parts per million
R	Rest
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor (Dünnschichtchromatographie)
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
S <sub>N</sub>	nucleophile Substitution
t	Zeit
T	Temperatur
Tf	Triflat
<sup>t</sup> Am	<i>tert</i> -Amylat
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAFe	Tetra- <i>N</i> -Butylammonium-tris-carbonylnitrosferrat
	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TC <sub>50</sub>	mittlere toxische Konzentration
TEA	Triethylamin

<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	triisopropylsilyl
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMP	Tertamethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl
ü. N.	über Nacht
u. v. m.	und viele mehr
vgl.	vergleiche
z.B.	Zum Beispiel



## 10. Röntgenstrukturanalysen

### 10.1. Röntgenstruktur von 45a



**Tabelle 10.1.** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen.

Identification code	s18551m1
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>
Formula weight	362.49
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P 1
Unit cell dimensions	a = 6.6353(7) Å    alpha = 66.457(5) b = 9.3251(10) Å    beta = 81.789(5) c = 9.7438(11) Å    gamma = 74.258(4)
Volume	531.58(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.132 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.076 mm <sup>-1</sup>
F(000)	198
Crystal size	0.58 x 0.45 x 0.31 mm
Theta range for data collection	2.28 to 30.74 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -13<=k<=13, -13<=l<=13
Reflections collected / unique	32747 / 6419 [R(int) = 0.0208]
Completeness to theta = 30.74	99.6 %
Max. and min. transmission	0.7452 and 0.6928

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6419 / 3 / 243
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.048
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0790
R indices (all data)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0802
Absolute structure parameter	-0.4(5)
Largest diff. peak and hole	0.310 and -0.146 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 10.2.** Lageparameter (\*10<sup>4</sup>) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å<sup>2</sup>\*10<sup>3</sup>), (eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors

	x	y	z	U(eq)
O(1)	8689(1)	5749(1)	9481(1)	23(1)
C(1)	7732(1)	5241(1)	10666(1)	14(1)
C(2)	8704(1)	3722(1)	11974(1)	12(1)
O(2)	12363(1)	3698(1)	11909(1)	23(1)
O(3)	11414(1)	2389(1)	10711(1)	18(1)
C(3)	8450(1)	4111(1)	13390(1)	14(1)
O(4)	4568(1)	8820(1)	9136(1)	26(1)
C(4)	6226(1)	4999(1)	13680(1)	15(1)
C(5)	5485(1)	6602(1)	12326(1)	16(1)
C(6)	5521(1)	6101(1)	10970(1)	14(1)
C(7)	7628(1)	2352(1)	12199(1)	14(1)
C(8)	8543(1)	820(1)	13464(1)	18(1)
C(9)	7528(2)	11(1)	14690(1)	20(1)
C(10)	5205(2)	454(1)	15005(1)	31(1)
C(11)	8685(2)	-1488(1)	15883(1)	29(1)
C(12)	11028(1)	3279(1)	11550(1)	14(1)
C(13)	13565(1)	1989(1)	10204(1)	22(1)
C(14)	6142(2)	5197(1)	15190(1)	21(1)
C(15)	6671(2)	3586(1)	16465(1)	21(1)
C(16)	8468(2)	2885(1)	17183(1)	22(1)
C(17)	8819(2)	1209(1)	18365(1)	29(1)
C(18)	10302(2)	3641(2)	16873(1)	30(1)
C(19)	6913(2)	7759(1)	12006(1)	23(1)
C(20)	3213(2)	7417(1)	12619(1)	25(1)
C(21)	4653(1)	7407(1)	9492(1)	17(1)
C(22)	3867(2)	6804(1)	8496(1)	24(1)

**Tabelle 10.3.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

O(1)-C(1)	1.2152(10)
C(1)-C(6)	1.5200(11)
C(1)-C(2)	1.5311(11)
C(2)-C(12)	1.5253(11)
C(2)-C(3)	1.5383(11)
C(2)-C(7)	1.5549(11)
O(2)-C(12)	1.2022(11)
O(3)-C(12)	1.3380(10)
O(3)-C(13)	1.4417(10)
C(3)-C(4)	1.5320(11)
C(3)-H(3A)	0.9900
C(3)-H(3B)	0.9900
O(4)-C(21)	1.2081(12)

C (4) -C (14)	1.5464 (12)
C (4) -C (5)	1.5582 (12)
C (4) -H (4)	1.0000
C (5) -C (20)	1.5362 (12)
C (5) -C (19)	1.5366 (13)
C (5) -C (6)	1.5630 (12)
C (6) -C (21)	1.5313 (11)
C (6) -H (6)	1.0000
C (7) -C (8)	1.5046 (11)
C (7) -H (7A)	0.9900
C (7) -H (7B)	0.9900
C (8) -C (9)	1.3328 (13)
C (8) -H (8)	0.9500
C (9) -C (10)	1.5039 (15)
C (9) -C (11)	1.5063 (13)
C (10) -H (10A)	0.9800
C (10) -H (10B)	0.9800
C (10) -H (10C)	0.9800
C (11) -H (11A)	0.9800
C (11) -H (11B)	0.9800
C (11) -H (11C)	0.9800
C (13) -H (13A)	0.9800
C (13) -H (13B)	0.9800
C (13) -H (13C)	0.9800
C (14) -C (15)	1.5072 (14)
C (14) -H (14A)	0.9900
C (14) -H (14B)	0.9900
C (15) -C (16)	1.3368 (13)
C (15) -H (15)	0.9500
C (16) -C (18)	1.5030 (15)
C (16) -C (17)	1.5046 (14)
C (17) -H (17A)	0.9800
C (17) -H (17B)	0.9800
C (17) -H (17C)	0.9800
C (18) -H (18A)	0.9800
C (18) -H (18B)	0.9800
C (18) -H (18C)	0.9800
C (19) -H (19A)	0.9800
C (19) -H (19B)	0.9800
C (19) -H (19C)	0.9800
C (20) -H (20A)	0.9800
C (20) -H (20B)	0.9800
C (20) -H (20C)	0.9800
C (21) -C (22)	1.5065 (14)
C (22) -H (22A)	0.9800
C (22) -H (22B)	0.9800
C (22) -H (22C)	0.9800
O (1) -C (1) -C (6)	122.39 (8)
O (1) -C (1) -C (2)	122.15 (7)
C (6) -C (1) -C (2)	115.43 (7)
C (12) -C (2) -C (1)	106.28 (6)
C (12) -C (2) -C (3)	109.49 (6)
C (1) -C (2) -C (3)	108.93 (7)
C (12) -C (2) -C (7)	111.10 (7)
C (1) -C (2) -C (7)	109.53 (6)
C (3) -C (2) -C (7)	111.36 (7)
C (12) -O (3) -C (13)	115.57 (7)
C (4) -C (3) -C (2)	113.93 (6)
C (4) -C (3) -H (3A)	108.8
C (2) -C (3) -H (3A)	108.8
C (4) -C (3) -H (3B)	108.8
C (2) -C (3) -H (3B)	108.8
H (3A) -C (3) -H (3B)	107.7
C (3) -C (4) -C (14)	108.70 (7)
C (3) -C (4) -C (5)	111.42 (6)
C (14) -C (4) -C (5)	114.42 (7)
C (3) -C (4) -H (4)	107.3
C (14) -C (4) -H (4)	107.3

C (5) -C (4) -H (4)	107.3
C (20) -C (5) -C (19)	110.06 (8)
C (20) -C (5) -C (4)	110.07 (7)
C (19) -C (5) -C (4)	111.76 (7)
C (20) -C (5) -C (6)	107.98 (7)
C (19) -C (5) -C (6)	111.34 (7)
C (4) -C (5) -C (6)	105.48 (6)
C (1) -C (6) -C (21)	108.64 (7)
C (1) -C (6) -C (5)	109.94 (6)
C (21) -C (6) -C (5)	118.19 (7)
C (1) -C (6) -H (6)	106.5
C (21) -C (6) -H (6)	106.5
C (5) -C (6) -H (6)	106.5
C (8) -C (7) -C (2)	111.75 (7)
C (8) -C (7) -H (7A)	109.3
C (2) -C (7) -H (7A)	109.3
C (8) -C (7) -H (7B)	109.3
C (2) -C (7) -H (7B)	109.3
H (7A) -C (7) -H (7B)	107.9
C (9) -C (8) -C (7)	127.12 (8)
C (9) -C (8) -H (8)	116.4
C (7) -C (8) -H (8)	116.4
C (8) -C (9) -C (10)	124.83 (9)
C (8) -C (9) -C (11)	120.78 (9)
C (10) -C (9) -C (11)	114.38 (8)
C (9) -C (10) -H (10A)	109.5
C (9) -C (10) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10B)	109.5
C (9) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10B) -C (10) -H (10C)	109.5
C (9) -C (11) -H (11A)	109.5
C (9) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (9) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
O (2) -C (12) -O (3)	123.60 (7)
O (2) -C (12) -C (2)	124.06 (7)
O (3) -C (12) -C (2)	112.33 (7)
O (3) -C (13) -H (13A)	109.5
O (3) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5
O (3) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (15) -C (14) -C (4)	111.22 (7)
C (15) -C (14) -H (14A)	109.4
C (4) -C (14) -H (14A)	109.4
C (15) -C (14) -H (14B)	109.4
C (4) -C (14) -H (14B)	109.4
H (14A) -C (14) -H (14B)	108.0
C (16) -C (15) -C (14)	127.42 (9)
C (16) -C (15) -H (15)	116.3
C (14) -C (15) -H (15)	116.3
C (15) -C (16) -C (18)	124.45 (9)
C (15) -C (16) -C (17)	121.14 (9)
C (18) -C (16) -C (17)	114.39 (9)
C (16) -C (17) -H (17A)	109.5
C (16) -C (17) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5
C (16) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5
C (16) -C (18) -H (18A)	109.5
C (16) -C (18) -H (18B)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18B)	109.5
C (16) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18C)	109.5

H (18B) -C (18) -H (18C)	109.5
C (5) -C (19) -H (19A)	109.5
C (5) -C (19) -H (19B)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
C (5) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5
C (5) -C (20) -H (20A)	109.5
C (5) -C (20) -H (20B)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
C (5) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5
O (4) -C (21) -C (22)	121.53 (8)
O (4) -C (21) -C (6)	123.68 (8)
C (22) -C (21) -C (6)	114.79 (8)
C (21) -C (22) -H (22A)	109.5
C (21) -C (22) -H (22B)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22B)	109.5
C (21) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22B) -C (22) -H (22C)	109.5

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

**Tabelle 10.4** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	19 (1)	24 (1)	16 (1)	-1 (1)	3 (1)	-2 (1)
C (1)	13 (1)	14 (1)	14 (1)	-5 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C (2)	10 (1)	13 (1)	13 (1)	-4 (1)	0 (1)	-3 (1)
O (2)	13 (1)	28 (1)	33 (1)	-17 (1)	1 (1)	-6 (1)
O (3)	15 (1)	23 (1)	20 (1)	-12 (1)	2 (1)	-4 (1)
C (3)	13 (1)	16 (1)	14 (1)	-7 (1)	-2 (1)	-2 (1)
O (4)	33 (1)	16 (1)	25 (1)	-4 (1)	-6 (1)	-2 (1)
C (4)	13 (1)	18 (1)	15 (1)	-8 (1)	-1 (1)	-2 (1)
C (5)	15 (1)	16 (1)	17 (1)	-8 (1)	-1 (1)	-1 (1)
C (6)	12 (1)	14 (1)	15 (1)	-4 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C (7)	14 (1)	16 (1)	15 (1)	-6 (1)	0 (1)	-6 (1)
C (8)	18 (1)	14 (1)	20 (1)	-6 (1)	-1 (1)	-3 (1)
C (9)	26 (1)	16 (1)	19 (1)	-6 (1)	-2 (1)	-8 (1)
C (10)	28 (1)	32 (1)	25 (1)	-2 (1)	6 (1)	-13 (1)
C (11)	41 (1)	18 (1)	23 (1)	-1 (1)	-4 (1)	-8 (1)
C (12)	12 (1)	12 (1)	14 (1)	-3 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (13)	15 (1)	25 (1)	28 (1)	-14 (1)	4 (1)	-2 (1)
C (14)	22 (1)	25 (1)	17 (1)	-12 (1)	-2 (1)	1 (1)
C (15)	22 (1)	29 (1)	14 (1)	-11 (1)	2 (1)	-6 (1)
C (16)	24 (1)	27 (1)	15 (1)	-11 (1)	0 (1)	-4 (1)
C (17)	34 (1)	29 (1)	19 (1)	-7 (1)	-2 (1)	-3 (1)
C (18)	26 (1)	36 (1)	27 (1)	-12 (1)	-6 (1)	-7 (1)
C (19)	27 (1)	17 (1)	26 (1)	-8 (1)	-6 (1)	-6 (1)
C (20)	18 (1)	29 (1)	24 (1)	-12 (1)	-1 (1)	6 (1)
C (21)	13 (1)	18 (1)	17 (1)	-4 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C (22)	28 (1)	25 (1)	19 (1)	-2 (1)	-8 (1)	-10 (1)

**Tabelle 10.5.** Lageparameter der Wasserstoffatome ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U (eq)
--	---	---	---	--------

H (3A)	8846	3094	14266	17
H (3B)	9431	4780	13299	17
H (4)	5269	4291	13793	18
H (6)	4651	5289	11293	17
H (7A)	6110	2698	12413	17
H (7B)	7796	2147	11263	17
H (8)	10004	382	13379	21
H (10A)	4601	1519	14266	46
H (10B)	4942	477	16012	46
H (10C)	4558	-345	14941	46
H (11A)	10158	-1751	15556	44
H (11B)	8052	-2384	16055	44
H (11C)	8597	-1305	16815	44
H (13A)	14025	2980	9604	33
H (13B)	13685	1352	9591	33
H (13C)	14448	1363	11072	33
H (14A)	7146	5834	15138	26
H (14B)	4720	5794	15377	26
H (15)	5607	3002	16797	26
H (17A)	7560	802	18501	43
H (17B)	9115	1231	19312	43
H (17C)	10010	504	18051	43
H (18A)	10026	4662	16007	44
H (18B)	11564	2912	16659	44
H (18C)	10512	3840	17751	44
H (19A)	6401	8751	11150	34
H (19B)	8346	7248	11774	34
H (19C)	6904	8016	12889	34
H (20A)	3165	7806	13423	38
H (20B)	2339	6638	12917	38
H (20C)	2686	8326	11704	38
H (22A)	2610	6414	8966	37
H (22B)	4956	5922	8349	37
H (22C)	3525	7683	7524	37

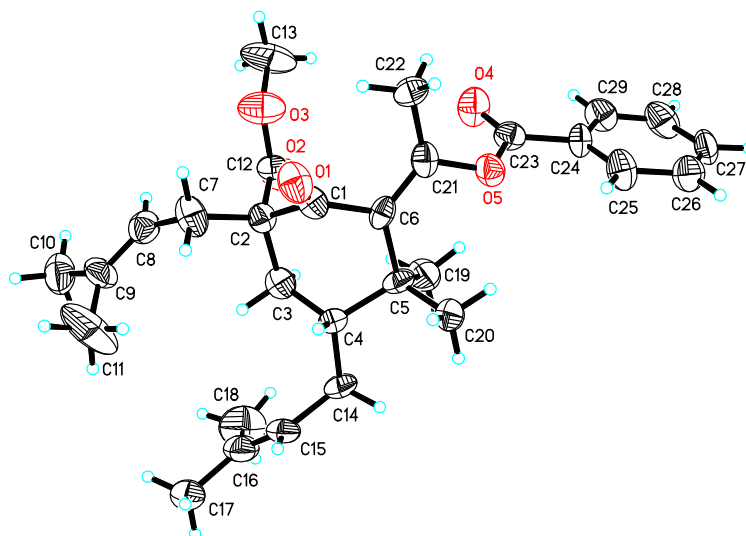
**Tabelle 10.6.** Torsionswinkel [°].

O (1) -C (1) -C (2) -C (12)	9.93 (11)
C (6) -C (1) -C (2) -C (12)	-167.99 (7)
O (1) -C (1) -C (2) -C (3)	127.81 (9)
C (6) -C (1) -C (2) -C (3)	-50.11 (9)
O (1) -C (1) -C (2) -C (7)	-110.17 (9)
C (6) -C (1) -C (2) -C (7)	71.91 (9)
C (12) -C (2) -C (3) -C (4)	164.40 (7)
C (1) -C (2) -C (3) -C (4)	48.56 (9)
C (7) -C (2) -C (3) -C (4)	-72.35 (9)
C (2) -C (3) -C (4) -C (14)	175.62 (7)
C (2) -C (3) -C (4) -C (5)	-57.39 (9)
C (3) -C (4) -C (5) -C (20)	177.10 (7)
C (14) -C (4) -C (5) -C (20)	-59.10 (10)
C (3) -C (4) -C (5) -C (19)	-60.28 (9)
C (14) -C (4) -C (5) -C (19)	63.52 (9)
C (3) -C (4) -C (5) -C (6)	60.86 (8)
C (14) -C (4) -C (5) -C (6)	-175.34 (7)
O (1) -C (1) -C (6) -C (21)	11.55 (11)
C (2) -C (1) -C (6) -C (21)	-170.53 (7)
O (1) -C (1) -C (6) -C (5)	-119.20 (9)
C (2) -C (1) -C (6) -C (5)	58.72 (9)
C (20) -C (5) -C (6) -C (1)	-178.30 (7)
C (19) -C (5) -C (6) -C (1)	60.77 (9)
C (4) -C (5) -C (6) -C (1)	-60.64 (8)
C (20) -C (5) -C (6) -C (21)	56.22 (10)
C (19) -C (5) -C (6) -C (21)	-64.70 (9)
C (4) -C (5) -C (6) -C (21)	173.89 (7)
C (12) -C (2) -C (7) -C (8)	62.26 (9)
C (1) -C (2) -C (7) -C (8)	179.38 (6)

C (3) -C (2) -C (7) -C (8)	-60.07 (9)
C (2) -C (7) -C (8) -C (9)	121.65 (10)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	2.99 (15)
C (7) -C (8) -C (9) -C (11)	-178.23 (9)
C (13) -O (3) -C (12) -O (2)	-1.96 (12)
C (13) -O (3) -C (12) -C (2)	177.06 (7)
C (1) -C (2) -C (12) -O (2)	93.79 (9)
C (3) -C (2) -C (12) -O (2)	-23.72 (11)
C (7) -C (2) -C (12) -O (2)	-147.13 (8)
C (1) -C (2) -C (12) -O (3)	-85.23 (8)
C (3) -C (2) -C (12) -O (3)	157.26 (7)
C (7) -C (2) -C (12) -O (3)	33.85 (9)
C (3) -C (4) -C (14) -C (15)	-60.46 (10)
C (5) -C (4) -C (14) -C (15)	174.29 (7)
C (4) -C (14) -C (15) -C (16)	103.96 (11)
C (14) -C (15) -C (16) -C (18)	2.73 (15)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	-175.38 (8)
C (1) -C (6) -C (21) -O (4)	-101.50 (10)
C (5) -C (6) -C (21) -O (4)	24.60 (12)
C (1) -C (6) -C (21) -C (22)	79.31 (9)
C (5) -C (6) -C (21) -C (22)	-154.59 (8)

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen.

## 10.2. Röntgenstruktur von 70



**Tabelle 10.7.** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen.

Identification code	s1751rm
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	466.59
Temperature	293 (2) K
Wavelength	0.71073 Å

Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions	a = 9.026(3) Å alpha = 87.06(3)
deg.	b = 11.124(4) Å beta = 88.23(3)
deg.	c = 13.464(4) Å gamma = 88.63(3)
deg.	
Volume	1349.0(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.149 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.077 mm <sup>-1</sup>
F(000)	504
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.1 mm
Theta range for data collection	1.52 to 22.50 deg.
Limiting indices	0<=h<=9, -11<=k<=11, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	3705 / 3438 [R(int) = 0.0593]
Completeness to theta = 22.50	97.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3438 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.070
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0953, wR2 = 0.1752
R indices (all data)	R1 = 0.1857, wR2 = 0.2052
Extinction coefficient	0.016(3)
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.237 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 10.8.** Lageparameter ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ), (eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U(eq)
O(1)	149(5)	5504(4)	7992(3)	64(1)
C(1)	857(7)	6374(6)	7748(4)	47(2)
C(2)	288(7)	7326(5)	6971(4)	46(2)
O(2)	398(6)	9427(4)	7373(4)	82(2)
O(3)	-1055(6)	8226(4)	8277(4)	80(2)
C(3)	1524(7)	7579(6)	6201(5)	60(2)
O(4)	3077(5)	8584(4)	10030(4)	70(2)
C(4)	2854(7)	6750(5)	6308(4)	47(2)
O(5)	3813(5)	6780(3)	9518(3)	53(1)
C(5)	3567(7)	6810(5)	7351(5)	46(2)
C(6)	2322(6)	6614(5)	8126(4)	42(2)
C(7)	-1111(8)	6899(6)	6521(5)	67(2)
C(8)	-1788(7)	7799(6)	5806(5)	57(2)
C(9)	-1998(8)	7711(7)	4849(5)	64(2)
C(10)	-2730(9)	8708(7)	4260(6)	88(3)
C(11)	-1595(13)	6634(8)	4290(6)	126(4)
C(12)	-68(7)	8454(6)	7554(5)	50(2)
C(13)	-1489(12)	9226(7)	8879(6)	114(4)



C (14)	3940 (7)	6992 (7)	5433 (5)	63 (2)
C (15)	3362 (8)	6611 (7)	4453 (5)	63 (2)
C (16)	2969 (8)	7289 (7)	3678 (5)	67 (2)
C (17)	2438 (9)	6742 (8)	2760 (5)	87 (3)
C (18)	2985 (12)	8620 (7)	3626 (6)	110 (3)
C (19)	4296 (8)	8026 (6)	7432 (5)	68 (2)
C (20)	4713 (8)	5805 (6)	7482 (5)	73 (2)
C (21)	2421 (7)	6613 (5)	9130 (5)	49 (2)
C (22)	1246 (8)	6396 (6)	9887 (5)	64 (2)
C (23)	3990 (7)	7780 (6)	10022 (5)	49 (2)
C (24)	5414 (7)	7767 (5)	10550 (4)	44 (2)
C (25)	6290 (8)	6756 (6)	10599 (5)	62 (2)
C (26)	7639 (8)	6803 (6)	11098 (5)	67 (2)
C (27)	7978 (8)	7835 (7)	11536 (5)	67 (2)
C (28)	7077 (10)	8828 (7)	11468 (5)	74 (2)
C (29)	5770 (8)	8788 (6)	10998 (5)	60 (2)

:

**Tabelle 10.9.** Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

O (1) -C (1)	1.199 (7)
C (1) -C (6)	1.467 (8)
C (1) -C (2)	1.541 (8)
C (2) -C (7)	1.514 (8)
C (2) -C (3)	1.520 (9)
C (2) -C (12)	1.536 (8)
O (2) -C (12)	1.182 (7)
O (3) -C (12)	1.318 (7)
O (3) -C (13)	1.450 (8)
C (3) -C (4)	1.502 (8)
C (3) -H (3A)	0.9700
C (3) -H (3B)	0.9700
O (4) -C (23)	1.201 (7)
C (4) -C (14)	1.526 (8)
C (4) -C (5)	1.568 (8)
C (4) -H (4)	0.9800
O (5) -C (23)	1.348 (7)
O (5) -C (21)	1.395 (7)
C (5) -C (20)	1.512 (8)
C (5) -C (6)	1.521 (8)
C (5) -C (19)	1.529 (8)
C (6) -C (21)	1.358 (8)
C (7) -C (8)	1.487 (8)
C (7) -H (7A)	0.9700
C (7) -H (7B)	0.9700
C (8) -C (9)	1.317 (8)
C (8) -H (8)	0.9300
C (9) -C (11)	1.479 (10)
C (9) -C (10)	1.484 (9)
C (10) -H (10A)	0.9600
C (10) -H (10B)	0.9600
C (10) -H (10C)	0.9600
C (11) -H (11A)	0.9600
C (11) -H (11B)	0.9600
C (11) -H (11C)	0.9600
C (13) -H (13A)	0.9600
C (13) -H (13B)	0.9600
C (13) -H (13C)	0.9600
C (14) -C (15)	1.518 (9)
C (14) -H (14A)	0.9700
C (14) -H (14B)	0.9700
C (15) -C (16)	1.309 (9)
C (15) -H (15)	0.9300
C (16) -C (18)	1.478 (10)
C (16) -C (17)	1.502 (9)
C (17) -H (17A)	0.9600
C (17) -H (17B)	0.9600

C (17) -H (17C)	0.9600
C (18) -H (18A)	0.9600
C (18) -H (18B)	0.9600
C (18) -H (18C)	0.9600
C (19) -H (19A)	0.9600
C (19) -H (19B)	0.9600
C (19) -H (19C)	0.9600
C (20) -H (20A)	0.9600
C (20) -H (20B)	0.9600
C (20) -H (20C)	0.9600
C (21) -C (22)	1.463 (9)
C (22) -H (22A)	0.9600
C (22) -H (22B)	0.9600
C (22) -H (22C)	0.9600
C (23) -C (24)	1.488 (8)
C (24) -C (25)	1.359 (8)
C (24) -C (29)	1.363 (8)
C (25) -C (26)	1.412 (9)
C (25) -H (25)	0.9300
C (26) -C (27)	1.363 (9)
C (26) -H (26)	0.9300
C (27) -C (28)	1.357 (9)
C (27) -H (27)	0.9300
C (28) -C (29)	1.359 (10)
C (28) -H (28)	0.9300
C (29) -H (29)	0.9300
O (1) -C (1) -C (6)	124.2 (6)
O (1) -C (1) -C (2)	121.3 (6)
C (6) -C (1) -C (2)	114.4 (5)
C (7) -C (2) -C (3)	113.0 (5)
C (7) -C (2) -C (12)	109.6 (5)
C (3) -C (2) -C (12)	110.2 (5)
C (7) -C (2) -C (1)	109.9 (5)
C (3) -C (2) -C (1)	108.5 (5)
C (12) -C (2) -C (1)	105.2 (5)
C (12) -O (3) -C (13)	116.3 (6)
C (4) -C (3) -C (2)	114.1 (5)
C (4) -C (3) -H (3A)	108.7
C (2) -C (3) -H (3A)	108.7
C (4) -C (3) -H (3B)	108.7
C (2) -C (3) -H (3B)	108.7
H (3A) -C (3) -H (3B)	107.6
C (3) -C (4) -C (14)	109.5 (5)
C (3) -C (4) -C (5)	112.2 (5)
C (14) -C (4) -C (5)	113.8 (5)
C (3) -C (4) -H (4)	107.0
C (14) -C (4) -H (4)	107.0
C (5) -C (4) -H (4)	107.0
C (23) -O (5) -C (21)	117.2 (5)
C (20) -C (5) -C (6)	108.9 (5)
C (20) -C (5) -C (19)	109.8 (6)
C (6) -C (5) -C (19)	112.0 (5)
C (20) -C (5) -C (4)	109.5 (5)
C (6) -C (5) -C (4)	106.6 (5)
C (19) -C (5) -C (4)	109.9 (5)
C (21) -C (6) -C (1)	116.3 (6)
C (21) -C (6) -C (5)	127.2 (6)
C (1) -C (6) -C (5)	116.5 (5)
C (8) -C (7) -C (2)	113.5 (5)
C (8) -C (7) -H (7A)	108.9
C (2) -C (7) -H (7A)	108.9
C (8) -C (7) -H (7B)	108.9
C (2) -C (7) -H (7B)	108.9
H (7A) -C (7) -H (7B)	107.7
C (9) -C (8) -C (7)	128.7 (7)
C (9) -C (8) -H (8)	115.6
C (7) -C (8) -H (8)	115.6
C (8) -C (9) -C (11)	124.2 (7)

C (8) -C (9) -C (10)	120.7 (7)
C (11) -C (9) -C (10)	115.1 (6)
C (9) -C (10) -H (10A)	109.5
C (9) -C (10) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10B)	109.5
C (9) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (10) -H (10C)	109.5
H (10B) -C (10) -H (10C)	109.5
C (9) -C (11) -H (11A)	109.5
C (9) -C (11) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11B)	109.5
C (9) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11) -H (11C)	109.5
O (2) -C (12) -O (3)	122.4 (6)
O (2) -C (12) -C (2)	126.3 (6)
O (3) -C (12) -C (2)	111.1 (6)
O (3) -C (13) -H (13A)	109.5
O (3) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5
O (3) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (15) -C (14) -C (4)	112.9 (6)
C (15) -C (14) -H (14A)	109.0
C (4) -C (14) -H (14A)	109.0
C (15) -C (14) -H (14B)	109.0
C (4) -C (14) -H (14B)	109.0
H (14A) -C (14) -H (14B)	107.8
C (16) -C (15) -C (14)	128.6 (7)
C (16) -C (15) -H (15)	115.7
C (14) -C (15) -H (15)	115.7
C (15) -C (16) -C (18)	124.3 (7)
C (15) -C (16) -C (17)	120.9 (7)
C (18) -C (16) -C (17)	114.7 (7)
C (16) -C (17) -H (17A)	109.5
C (16) -C (17) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17B)	109.5
C (16) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17A) -C (17) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17) -H (17C)	109.5
C (16) -C (18) -H (18A)	109.5
C (16) -C (18) -H (18B)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18B)	109.5
C (16) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18A) -C (18) -H (18C)	109.5
H (18B) -C (18) -H (18C)	109.5
C (5) -C (19) -H (19A)	109.5
C (5) -C (19) -H (19B)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
C (5) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5
C (5) -C (20) -H (20A)	109.5
C (5) -C (20) -H (20B)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
C (5) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5
C (6) -C (21) -O (5)	117.8 (6)
C (6) -C (21) -C (22)	128.0 (6)
O (5) -C (21) -C (22)	114.1 (5)
C (21) -C (22) -H (22A)	109.5
C (21) -C (22) -H (22B)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22B)	109.5
C (21) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22B) -C (22) -H (22C)	109.5
O (4) -C (23) -O (5)	122.3 (6)

O (4) -C (23) -C (24)	124.9 (6)
O (5) -C (23) -C (24)	112.8 (5)
C (25) -C (24) -C (29)	122.2 (6)
C (25) -C (24) -C (23)	120.4 (6)
C (29) -C (24) -C (23)	117.3 (6)
C (24) -C (25) -C (26)	117.9 (6)
C (24) -C (25) -H (25)	121.1
C (26) -C (25) -H (25)	121.1
C (27) -C (26) -C (25)	118.9 (7)
C (27) -C (26) -H (26)	120.5
C (25) -C (26) -H (26)	120.5
C (28) -C (27) -C (26)	121.4 (7)
C (28) -C (27) -H (27)	119.3
C (26) -C (27) -H (27)	119.3
C (27) -C (28) -C (29)	120.0 (7)
C (27) -C (28) -H (28)	120.0
C (29) -C (28) -H (28)	120.0
C (28) -C (29) -C (24)	119.4 (7)
C (28) -C (29) -H (29)	120.3
C (24) -C (29) -H (29)	120.3

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

**Tabelle 10.10.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als:  $-2\pi^2 [h^2 a^*2 U11 + \dots + 2 h k a^* b^* U12]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	67 (3)	60 (3)	65 (3)	11 (2)	-9 (3)	-16 (2)
C (1)	52 (4)	48 (4)	41 (4)	-1 (3)	-6 (3)	-4 (3)
C (2)	50 (4)	45 (4)	44 (4)	-4 (3)	-8 (3)	0 (3)
O (2)	110 (5)	54 (3)	83 (4)	-10 (3)	13 (3)	-18 (3)
O (3)	107 (4)	59 (3)	72 (3)	-4 (3)	38 (3)	4 (3)
C (3)	64 (5)	68 (5)	47 (4)	0 (3)	1 (4)	0 (4)
O (4)	74 (4)	53 (3)	86 (4)	-16 (3)	-21 (3)	11 (3)
C (4)	41 (4)	57 (4)	43 (4)	-5 (3)	4 (3)	2 (3)
O (5)	57 (3)	49 (3)	54 (3)	-12 (2)	-10 (2)	5 (2)
C (5)	39 (4)	49 (4)	51 (4)	-7 (3)	10 (3)	1 (3)
C (6)	36 (4)	41 (3)	49 (4)	-1 (3)	2 (3)	2 (3)
C (7)	72 (5)	61 (4)	67 (5)	4 (4)	-17 (4)	-10 (4)
C (8)	54 (4)	62 (4)	56 (4)	-2 (3)	-2 (3)	-2 (3)
C (9)	76 (5)	78 (5)	40 (4)	-1 (4)	-9 (4)	-16 (4)
C (10)	91 (6)	106 (6)	66 (5)	18 (5)	-28 (5)	-18 (5)
C (11)	225 (13)	88 (6)	68 (6)	-34 (5)	-34 (7)	13 (7)
C (12)	52 (4)	53 (4)	45 (4)	2 (3)	-1 (3)	-3 (3)
C (13)	171 (10)	88 (6)	79 (6)	-26 (5)	37 (6)	27 (6)
C (14)	47 (4)	94 (5)	47 (4)	-5 (4)	16 (3)	3 (4)
C (15)	61 (5)	76 (5)	50 (4)	-7 (4)	13 (4)	9 (4)
C (16)	73 (5)	83 (5)	44 (4)	-3 (4)	6 (4)	11 (4)
C (17)	81 (6)	132 (7)	48 (4)	-11 (5)	3 (4)	10 (5)
C (18)	151 (10)	89 (7)	87 (7)	19 (5)	4 (7)	23 (6)
C (19)	64 (5)	86 (5)	54 (4)	-4 (4)	8 (4)	-22 (4)
C (20)	66 (5)	93 (6)	61 (5)	-7 (4)	-19 (4)	25 (4)
C (21)	46 (4)	46 (4)	55 (4)	-1 (3)	-11 (3)	-1 (3)
C (22)	59 (5)	83 (5)	49 (4)	5 (4)	8 (4)	-15 (4)
C (23)	58 (4)	42 (4)	46 (4)	-2 (3)	-2 (3)	3 (3)
C (24)	40 (4)	50 (4)	41 (4)	0 (3)	-5 (3)	-1 (3)
C (25)	84 (6)	43 (4)	60 (5)	2 (3)	-20 (4)	-4 (4)
C (26)	68 (5)	64 (5)	69 (5)	9 (4)	-11 (4)	6 (4)
C (27)	52 (5)	99 (6)	50 (4)	6 (4)	-19 (4)	-8 (4)
C (28)	98 (7)	65 (5)	61 (5)	-15 (4)	-17 (5)	-2 (5)
C (29)	68 (5)	49 (4)	63 (4)	-13 (3)	-8 (4)	3 (3)

**Tabelle 10.11..** Lageparameter der Wasserstoffatome ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ )

	x	y	z	U (eq)
H (3A)	1135	7512	5543	72
H (3B)	1836	8401	6252	72
H (4)	2507	5928	6260	56
H (7A)	-882	6166	6182	80
H (7B)	-1830	6707	7053	80
H (8)	-2106	8520	6070	69
H (10A)	-3089	9312	4697	131
H (10B)	-3547	8400	3917	131
H (10C)	-2029	9055	3784	131
H (11A)	-2476	6294	4052	189
H (11B)	-1097	6050	4719	189
H (11C)	-949	6860	3735	189
H (13A)	-1814	9895	8455	170
H (13B)	-658	9457	9248	170
H (13C)	-2284	8989	9332	170
H (14A)	4143	7846	5376	76
H (14B)	4867	6563	5565	76
H (15)	3276	5786	4395	75
H (17A)	2363	5887	2879	131
H (17B)	3128	6908	2216	131
H (17C)	1482	7082	2598	131
H (18A)	3177	8899	4271	166
H (18B)	2040	8933	3413	166
H (18C)	3747	8890	3160	166
H (19A)	3590	8662	7277	102
H (19B)	5129	8086	6972	102
H (19C)	4628	8095	8097	102
H (20A)	5109	5814	8135	110
H (20B)	5498	5916	6991	110
H (20C)	4258	5045	7403	110
H (22A)	308	6380	9572	96
H (22B)	1228	7029	10346	96
H (22C)	1433	5638	10239	96
H (25)	6009	6056	10314	74
H (26)	8286	6139	11127	81
H (27)	8845	7859	11890	80
H (28)	7355	9536	11743	89
H (29)	5124	9452	10982	71

**Tabelle 10.12.** Torsionswinkel [°].

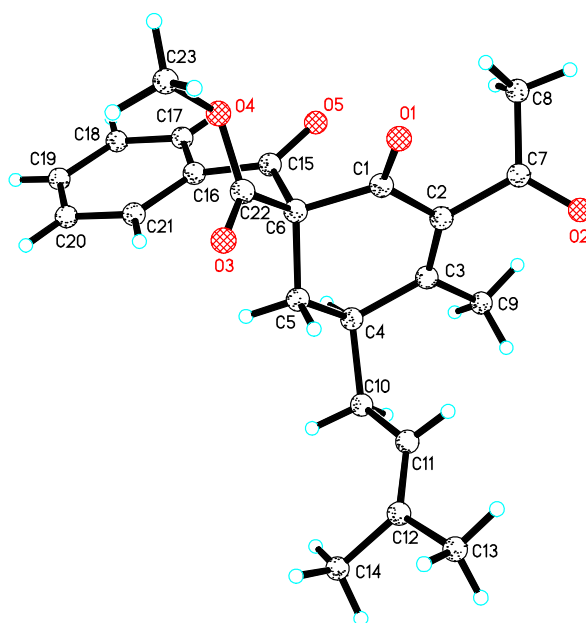
O (1) -C (1) -C (2) -C (7)	-6.8 (9)
C (6) -C (1) -C (2) -C (7)	171.5 (5)
O (1) -C (1) -C (2) -C (3)	-130.9 (6)
C (6) -C (1) -C (2) -C (3)	47.5 (7)
O (1) -C (1) -C (2) -C (12)	111.1 (7)
C (6) -C (1) -C (2) -C (12)	-70.5 (7)
C (7) -C (2) -C (3) -C (4)	-114.5 (6)
C (12) -C (2) -C (3) -C (4)	122.5 (6)
C (1) -C (2) -C (3) -C (4)	7.7 (7)
C (2) -C (3) -C (4) -C (14)	173.6 (5)
C (2) -C (3) -C (4) -C (5)	-59.0 (7)
C (3) -C (4) -C (5) -C (20)	169.8 (6)
C (14) -C (4) -C (5) -C (20)	-65.2 (7)
C (3) -C (4) -C (5) -C (6)	52.1 (6)
C (14) -C (4) -C (5) -C (6)	177.1 (5)
C (3) -C (4) -C (5) -C (19)	-69.5 (7)
C (14) -C (4) -C (5) -C (19)	55.5 (7)
O (1) -C (1) -C (6) -C (21)	-54.7 (9)
C (2) -C (1) -C (6) -C (21)	127.0 (6)
O (1) -C (1) -C (6) -C (5)	124.1 (7)

C (2) -C (1) -C (6) -C (5)	-54.2 (7)
C (20) -C (5) -C (6) -C (21)	63.2 (8)
C (19) -C (5) -C (6) -C (21)	-58.5 (8)
C (4) -C (5) -C (6) -C (21)	-178.7 (6)
C (20) -C (5) -C (6) -C (1)	-115.4 (6)
C (19) -C (5) -C (6) -C (1)	122.9 (6)
C (4) -C (5) -C (6) -C (1)	2.6 (7)
C (3) -C (2) -C (7) -C (8)	-62.1 (8)
C (12) -C (2) -C (7) -C (8)	61.3 (8)
C (1) -C (2) -C (7) -C (8)	176.5 (6)
C (2) -C (7) -C (8) -C (9)	117.6 (8)
C (7) -C (8) -C (9) -C (11)	1.0 (13)
C (7) -C (8) -C (9) -C (10)	178.7 (7)
C (13) -O (3) -C (12) -O (2)	-3.1 (10)
C (13) -O (3) -C (12) -C (2)	-179.7 (6)
C (7) -C (2) -C (12) -O (2)	-116.5 (8)
C (3) -C (2) -C (12) -O (2)	8.5 (9)
C (1) -C (2) -C (12) -O (2)	125.4 (7)
C (7) -C (2) -C (12) -O (3)	59.9 (7)
C (3) -C (2) -C (12) -O (3)	-175.1 (5)
C (1) -C (2) -C (12) -O (3)	-58.3 (7)
C (3) -C (4) -C (14) -C (15)	-68.9 (7)
C (5) -C (4) -C (14) -C (15)	164.7 (5)
C (4) -C (14) -C (15) -C (16)	111.9 (8)
C (14) -C (15) -C (16) -C (18)	-1.6 (13)
C (14) -C (15) -C (16) -C (17)	179.2 (7)
C (1) -C (6) -C (21) -O (5)	176.9 (5)
C (5) -C (6) -C (21) -O (5)	-1.7 (9)
C (1) -C (6) -C (21) -C (22)	0.4 (9)
C (5) -C (6) -C (21) -C (22)	-178.3 (6)
C (23) -O (5) -C (21) -C (6)	115.9 (6)
C (23) -O (5) -C (21) -C (22)	-67.0 (7)
C (21) -O (5) -C (23) -O (4)	-10.2 (9)
C (21) -O (5) -C (23) -C (24)	170.0 (5)
O (4) -C (23) -C (24) -C (25)	171.8 (7)
O (5) -C (23) -C (24) -C (25)	-8.4 (8)
O (4) -C (23) -C (24) -C (29)	-6.4 (10)
O (5) -C (23) -C (24) -C (29)	173.4 (6)
C (29) -C (24) -C (25) -C (26)	-2.8 (10)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	179.1 (6)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	2.4 (10)
C (25) -C (26) -C (27) -C (28)	-2.7 (11)
C (26) -C (27) -C (28) -C (29)	3.4 (12)
C (27) -C (28) -C (29) -C (24)	-3.7 (11)
C (25) -C (24) -C (29) -C (28)	3.5 (10)
C (23) -C (24) -C (29) -C (28)	-178.4 (6)

---

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

### 10.3. Röntgenstruktur von 104



**Tabelle 10.13.** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen.

Identification code	s1784rm
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>32</sub> O <sub>5</sub>
Formula weight	424.52
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1
Unit cell dimensions deg.	a = 7.6533(19) Å    alpha = 113.245(19) deg. b = 11.887(3) Å    beta = 95.54(2) deg. c = 13.883(3) Å    gamma = 94.53(2) deg.
Volume	1145.6(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.231 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.084 mm <sup>-1</sup>
F(000)	456
Crystal size	0.7 x 0.5 x 0.4 mm
Theta range for data collection	1.61 to 26.00 deg.
Limiting indices	0 ≤ h ≤ 9, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17
Reflections collected / unique	4872 / 4512 [R(int) = 0.0392]
Completeness to theta = 26.00	99.9 %

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4512 / 0 / 295
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0761, wR2 = 0.1608
R indices (all data)	R1 = 0.1116, wR2 = 0.1746
Extinction coefficient	0.035(3)
Largest diff. peak and hole	0.256 and -0.242 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabelle 10.14.** Lageparameter ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ), (eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U (eq)
O (1)	1335 (3)	11157 (2)	7165 (2)	73 (1)
C (1)	2888 (4)	11037 (2)	7261 (2)	51 (1)
C (2)	4202 (4)	11647 (2)	6855 (2)	50 (1)
O (2)	3826 (4)	13126 (2)	6144 (2)	103 (1)
C (3)	5933 (4)	11774 (2)	7160 (2)	52 (1)
O (3)	2157 (3)	10640 (2)	9363 (2)	91 (1)
O (4)	984 (3)	9094 (2)	7845 (2)	63 (1)
C (4)	6678 (4)	11338 (2)	7980 (2)	51 (1)
O (5)	3686 (3)	8897 (2)	6040 (2)	70 (1)
C (5)	5275 (4)	10991 (3)	8554 (2)	52 (1)
C (6)	3589 (4)	10250 (2)	7821 (2)	48 (1)
C (7)	3444 (4)	12086 (3)	6043 (2)	62 (1)
C (8)	2304 (5)	11175 (3)	5094 (3)	81 (1)
C (9)	7288 (4)	12300 (3)	6680 (2)	69 (1)
C (10)	8140 (4)	12282 (3)	8795 (2)	59 (1)
C (11)	7552 (4)	13511 (3)	9374 (2)	59 (1)
C (12)	8066 (4)	14289 (3)	10361 (2)	66 (1)
C (13)	7383 (5)	15513 (3)	10834 (3)	96 (1)
C (14)	9380 (7)	14045 (4)	11094 (3)	109 (2)
C (15)	3943 (4)	9018 (2)	6955 (2)	49 (1)
C (16)	4589 (3)	8026 (2)	7221 (2)	48 (1)
C (17)	5027 (4)	6998 (3)	6404 (2)	62 (1)
C (18)	5557 (5)	6022 (3)	6587 (3)	74 (1)
C (19)	5678 (5)	6040 (3)	7588 (3)	74 (1)
C (20)	5293 (5)	7049 (3)	8404 (3)	70 (1)
C (21)	4739 (4)	8030 (3)	8229 (2)	59 (1)
C (22)	2181 (4)	10035 (3)	8450 (2)	57 (1)
C (23)	-475 (4)	8828 (3)	8339 (3)	79 (1)
C (1S)	9510 (10)	4233 (9)	5577 (8)	104 (3)
C (1SX)	10590 (40)	4570 (20)	5580 (20)	141 (12)
C (2S)	10209 (9)	5580 (9)	6079 (4)	159 (3)
C (3S)	9900 (13)	3760 (6)	4637 (7)	182 (3)

**Tabelle 10.15.** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]

O (1)–C (1)	1.209 (3)
C (1)–C (2)	1.473 (4)
C (1)–C (6)	1.531 (4)
C (2)–C (3)	1.329 (4)
C (2)–C (7)	1.505 (4)
O (2)–C (7)	1.197 (4)
C (3)–C (9)	1.508 (4)
C (3)–C (4)	1.509 (4)



O (3) -C (22)	1.189 (3)
O (4) -C (22)	1.320 (3)
O (4) -C (23)	1.443 (3)
C (4) -C (5)	1.521 (4)
C (4) -C (10)	1.532 (4)
C (4) -H (4)	0.9800
O (5) -C (15)	1.215 (3)
C (5) -C (6)	1.528 (4)
C (5) -H (5A)	0.9700
C (5) -H (5B)	0.9700
C (6) -C (22)	1.517 (4)
C (6) -C (15)	1.549 (4)
C (7) -C (8)	1.474 (4)
C (8) -H (8A)	0.9600
C (8) -H (8B)	0.9600
C (8) -H (8C)	0.9600
C (9) -H (9A)	0.9600
C (9) -H (9B)	0.9600
C (9) -H (9C)	0.9600
C (10) -C (11)	1.493 (4)
C (10) -H (10A)	0.9700
C (10) -H (10B)	0.9700
C (11) -C (12)	1.314 (4)
C (11) -H (11)	0.9300
C (12) -C (14)	1.488 (5)
C (12) -C (13)	1.501 (5)
C (13) -H (13A)	0.9600
C (13) -H (13B)	0.9600
C (13) -H (13C)	0.9600
C (14) -H (14A)	0.9600
C (14) -H (14B)	0.9600
C (14) -H (14C)	0.9600
C (15) -C (16)	1.473 (4)
C (16) -C (17)	1.391 (4)
C (16) -C (21)	1.391 (4)
C (17) -C (18)	1.365 (4)
C (17) -H (17)	0.9300
C (18) -C (19)	1.376 (5)
C (18) -H (18)	0.9300
C (19) -C (20)	1.362 (5)
C (19) -H (19)	0.9300
C (20) -C (21)	1.371 (4)
C (20) -H (20)	0.9300
C (21) -H (21)	0.9300
C (23) -H (23A)	0.9600
C (23) -H (23B)	0.9600
C (23) -H (23C)	0.9600
C (1S) -C (3S)	1.277 (10)
C (1S) -C (2S)	1.499 (11)
C (1S) -H (1S1)	0.9700
C (1S) -H (1S2)	0.9700
C (1SX) -C (2S)	1.20 (2)
C (1SX) -C (3S)	1.31 (2)
C (1SX) -H (1S3)	0.9700
C (1SX) -H (1S4)	0.9700
C (2S) -C (3S) #1	1.491 (9)
C (2S) -H (2S1)	0.9700
C (2S) -H (2S2)	0.9700
C (3S) -C (2S) #1	1.491 (9)
C (3S) -H (3S1)	0.9700
C (3S) -H (3S2)	0.9700
O (1) -C (1) -C (2)	121.9 (3)
O (1) -C (1) -C (6)	121.4 (3)
C (2) -C (1) -C (6)	116.6 (2)
C (3) -C (2) -C (1)	122.7 (3)
C (3) -C (2) -C (7)	122.2 (3)
C (1) -C (2) -C (7)	115.1 (3)
C (2) -C (3) -C (9)	122.8 (3)

C (2) -C (3) -C (4)	121.8 (2)
C (9) -C (3) -C (4)	115.3 (3)
C (22) -O (4) -C (23)	116.4 (2)
C (3) -C (4) -C (5)	113.2 (2)
C (3) -C (4) -C (10)	112.4 (2)
C (5) -C (4) -C (10)	109.3 (2)
C (3) -C (4) -H (4)	107.2
C (5) -C (4) -H (4)	107.2
C (10) -C (4) -H (4)	107.2
C (4) -C (5) -C (6)	113.5 (2)
C (4) -C (5) -H (5A)	108.9
C (6) -C (5) -H (5A)	108.9
C (4) -C (5) -H (5B)	108.9
C (6) -C (5) -H (5B)	108.9
H (5A) -C (5) -H (5B)	107.7
C (22) -C (6) -C (5)	111.0 (2)
C (22) -C (6) -C (1)	107.8 (2)
C (5) -C (6) -C (1)	106.7 (2)
C (22) -C (6) -C (15)	111.2 (2)
C (5) -C (6) -C (15)	112.5 (2)
C (1) -C (6) -C (15)	107.4 (2)
O (2) -C (7) -C (8)	121.4 (3)
O (2) -C (7) -C (2)	120.8 (3)
C (8) -C (7) -C (2)	117.8 (3)
C (7) -C (8) -H (8A)	109.5
C (7) -C (8) -H (8B)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109.5
C (7) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109.5
C (3) -C (9) -H (9A)	109.5
C (3) -C (9) -H (9B)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9B)	109.5
C (3) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9A) -C (9) -H (9C)	109.5
H (9B) -C (9) -H (9C)	109.5
C (11) -C (10) -C (4)	113.4 (2)
C (11) -C (10) -H (10A)	108.9
C (4) -C (10) -H (10A)	108.9
C (11) -C (10) -H (10B)	108.9
C (4) -C (10) -H (10B)	108.9
H (10A) -C (10) -H (10B)	107.7
C (12) -C (11) -C (10)	128.1 (3)
C (12) -C (11) -H (11)	116.0
C (10) -C (11) -H (11)	116.0
C (11) -C (12) -C (14)	123.2 (3)
C (11) -C (12) -C (13)	122.2 (3)
C (14) -C (12) -C (13)	114.6 (3)
C (12) -C (13) -H (13A)	109.5
C (12) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5
C (12) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (12) -C (14) -H (14A)	109.5
C (12) -C (14) -H (14B)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14B)	109.5
C (12) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14B) -C (14) -H (14C)	109.5
O (5) -C (15) -C (16)	120.6 (2)
O (5) -C (15) -C (6)	117.7 (3)
C (16) -C (15) -C (6)	121.7 (2)
C (17) -C (16) -C (21)	117.7 (3)
C (17) -C (16) -C (15)	117.9 (2)
C (21) -C (16) -C (15)	124.4 (2)
C (18) -C (17) -C (16)	120.9 (3)
C (18) -C (17) -H (17)	119.5
C (16) -C (17) -H (17)	119.5

C (17) -C (18) -C (19)	120.4 (3)
C (17) -C (18) -H (18)	119.8
C (19) -C (18) -H (18)	119.8
C (20) -C (19) -C (18)	119.6 (3)
C (20) -C (19) -H (19)	120.2
C (18) -C (19) -H (19)	120.2
C (19) -C (20) -C (21)	120.6 (3)
C (19) -C (20) -H (20)	119.7
C (21) -C (20) -H (20)	119.7
C (20) -C (21) -C (16)	120.8 (3)
C (20) -C (21) -H (21)	119.6
C (16) -C (21) -H (21)	119.6
O (3) -C (22) -O (4)	124.7 (3)
O (3) -C (22) -C (6)	124.4 (3)
O (4) -C (22) -C (6)	111.0 (2)
O (4) -C (23) -H (23A)	109.5
O (4) -C (23) -H (23B)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23B)	109.5
O (4) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23A) -C (23) -H (23C)	109.5
H (23B) -C (23) -H (23C)	109.5
C (3S) -C (1S) -C (2S)	109.5 (7)
C (3S) -C (1S) -H (1S1)	109.8
C (2S) -C (1S) -H (1S1)	109.8
C (3S) -C (1S) -H (1S2)	109.8
C (2S) -C (1S) -H (1S2)	109.8
H (1S1) -C (1S) -H (1S2)	108.2
C (2S) -C (1SX) -C (3S)	130 (2)
C (2S) -C (1SX) -H (1S3)	104.8
C (3S) -C (1SX) -H (1S3)	104.8
C (2S) -C (1SX) -H (1S4)	104.8
C (3S) -C (1SX) -H (1S4)	104.8
H (1S3) -C (1SX) -H (1S4)	105.8
C (1SX) -C (2S) -C (3S) #1	107.2 (18)
C (1SX) -C (2S) -C (1S)	36.5 (16)
C (3S) #1 -C (2S) -C (1S)	115.6 (5)
C (1SX) -C (2S) -H (2S1)	139.4
C (3S) #1 -C (2S) -H (2S1)	108.4
C (1S) -C (2S) -H (2S1)	108.4
C (1SX) -C (2S) -H (2S2)	78.8
C (3S) #1 -C (2S) -H (2S2)	108.4
C (1S) -C (2S) -H (2S2)	108.4
H (2S1) -C (2S) -H (2S2)	107.4
C (1S) -C (3S) -C (1SX)	40.3 (15)
C (1S) -C (3S) -C (2S) #1	122.0 (7)
C (1SX) -C (3S) -C (2S) #1	107.2 (16)
C (1S) -C (3S) -H (3S1)	106.8
C (1SX) -C (3S) -H (3S1)	142.8
C (2S) #1 -C (3S) -H (3S1)	106.8
C (1S) -C (3S) -H (3S2)	106.8
C (1SX) -C (3S) -H (3S2)	77.3
C (2S) #1 -C (3S) -H (3S2)	106.8
H (3S1) -C (3S) -H (3S2)	106.7

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

**Tabelle 10.16.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	56 (1)	84 (2)	87 (2)	39 (1)	24 (1)	16 (1)
C (1)	51 (2)	47 (2)	48 (2)	10 (1)	15 (1)	4 (1)
C (2)	57 (2)	40 (1)	47 (2)	12 (1)	12 (1)	2 (1)
O (2)	149 (3)	59 (2)	97 (2)	40 (1)	-17 (2)	-10 (2)
C (3)	56 (2)	42 (1)	48 (2)	9 (1)	15 (1)	-1 (1)

O (3)	97 (2)	97 (2)	54 (1)	4 (1)	37 (1)	-19 (1)
O (4)	57 (1)	64 (1)	63 (1)	21 (1)	18 (1)	-10 (1)
C (4)	50 (2)	44 (1)	52 (2)	11 (1)	12 (1)	1 (1)
O (5)	110 (2)	54 (1)	40 (1)	13 (1)	10 (1)	11 (1)
C (5)	58 (2)	49 (2)	42 (1)	12 (1)	10 (1)	-4 (1)
C (6)	54 (2)	42 (1)	41 (1)	10 (1)	13 (1)	-2 (1)
C (7)	74 (2)	50 (2)	60 (2)	22 (1)	12 (2)	2 (2)
C (8)	90 (3)	78 (2)	67 (2)	29 (2)	-5 (2)	-7 (2)
C (9)	68 (2)	71 (2)	60 (2)	21 (2)	16 (2)	-13 (2)
C (10)	51 (2)	58 (2)	61 (2)	19 (1)	6 (1)	-1 (1)
C (11)	52 (2)	53 (2)	61 (2)	13 (1)	4 (1)	-6 (1)
C (12)	65 (2)	60 (2)	59 (2)	15 (2)	12 (2)	-16 (2)
C (13)	90 (3)	65 (2)	93 (3)	-8 (2)	23 (2)	-17 (2)
C (14)	135 (4)	107 (3)	67 (2)	30 (2)	-20 (2)	-15 (3)
C (15)	53 (2)	47 (2)	40 (1)	12 (1)	9 (1)	-3 (1)
C (16)	48 (2)	44 (1)	44 (1)	12 (1)	9 (1)	-6 (1)
C (17)	78 (2)	51 (2)	51 (2)	15 (1)	13 (2)	5 (2)
C (18)	95 (3)	53 (2)	68 (2)	16 (2)	13 (2)	15 (2)
C (19)	92 (3)	55 (2)	78 (2)	31 (2)	5 (2)	10 (2)
C (20)	93 (3)	64 (2)	57 (2)	30 (2)	9 (2)	2 (2)
C (21)	75 (2)	54 (2)	47 (2)	19 (1)	14 (1)	2 (2)
C (22)	59 (2)	55 (2)	54 (2)	18 (1)	20 (1)	0 (1)
C (23)	61 (2)	81 (2)	105 (3)	47 (2)	30 (2)	-4 (2)
C (1S)	75 (4)	145 (8)	121 (7)	81 (7)	29 (5)	20 (4)
C (1SX)	130 (20)	67 (12)	150 (20)	-26 (14)	-37 (19)	40 (14)
C (2S)	128 (5)	253 (9)	74 (3)	41 (5)	6 (3)	47 (6)
C (3S)	258 (9)	100 (5)	168 (7)	60 (5)	-64 (7)	-2 (5)

**Tabelle 10.17.** Lageparameter der Wasserstoffatome (\*  $10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 * 10^3$ ).

	x	y	z	U (eq)
H (4)	7215	10591	7606	62
H (5A)	4972	11739	9088	63
H (5B)	5767	10510	8913	63
H (8A)	1861	11579	4660	121
H (8B)	1329	10809	5304	121
H (8C)	2978	10544	4699	121
H (9A)	6753	12281	6018	103
H (9B)	8256	11818	6562	103
H (9C)	7717	13138	7154	103
H (10A)	8561	11959	9304	70
H (10B)	9126	12390	8436	70
H (11)	6719	13755	8988	71
H (13A)	6584	15614	10305	144
H (13B)	8357	16163	11084	144
H (13C)	6771	15544	11414	144
H (14A)	8790	13882	11614	164
H (14B)	10259	14753	11442	164
H (14C)	9939	13342	10700	164
H (17)	4957	6976	5724	74
H (18)	5837	5340	6031	89
H (19)	6021	5367	7708	89
H (20)	5407	7073	9085	84
H (21)	4460	8706	8791	71
H (23A)	-38	8593	8896	119
H (23B)	-1297	8165	7821	119
H (23C)	-1061	9550	8629	119
H (1S1)	10024	3817	5991	124
H (1S2)	8235	4130	5557	124
H (1S3)	10505	4137	6036	170
H (1S4)	11841	4706	5533	170
H (2S1)	9561	5984	6662	191
H (2S2)	11438	5666	6374	191
H (3S1)	9148	2977	4273	218

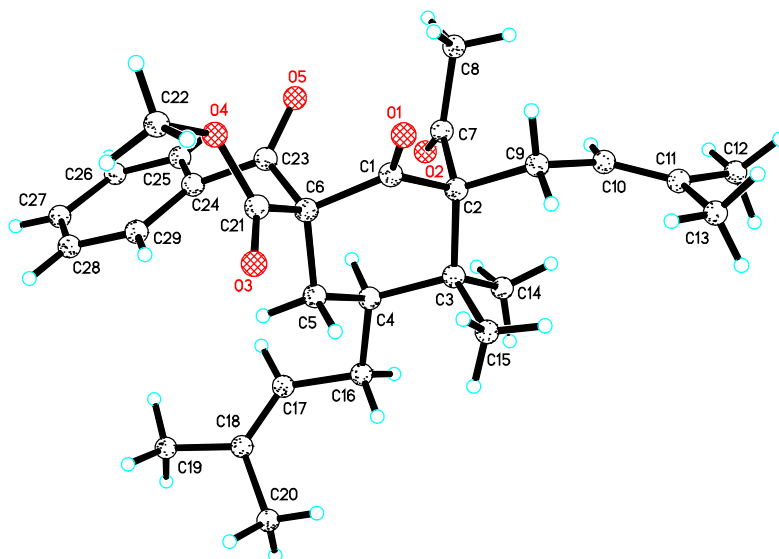
**Tabelle 10.18.** Torsionswinkel [°].

O (1) -C (1) -C (2) -C (3)	163.7 (3)
C (6) -C (1) -C (2) -C (3)	-15.8 (4)
O (1) -C (1) -C (2) -C (7)	-18.0 (4)
C (6) -C (1) -C (2) -C (7)	162.5 (2)
C (1) -C (2) -C (3) -C (9)	174.7 (3)
C (7) -C (2) -C (3) -C (9)	-3.4 (4)
C (1) -C (2) -C (3) -C (4)	-2.2 (4)
C (7) -C (2) -C (3) -C (4)	179.6 (2)
C (2) -C (3) -C (4) -C (5)	-11.3 (4)
C (9) -C (3) -C (4) -C (5)	171.6 (2)
C (2) -C (3) -C (4) -C (10)	-135.7 (3)
C (9) -C (3) -C (4) -C (10)	47.2 (3)
C (3) -C (4) -C (5) -C (6)	42.7 (3)
C (10) -C (4) -C (5) -C (6)	168.8 (2)
C (4) -C (5) -C (6) -C (22)	-174.7 (2)
C (4) -C (5) -C (6) -C (1)	-57.6 (3)
C (4) -C (5) -C (6) -C (15)	60.0 (3)
O (1) -C (1) -C (6) -C (22)	-16.2 (3)
C (2) -C (1) -C (6) -C (22)	163.3 (2)
O (1) -C (1) -C (6) -C (5)	-135.5 (3)
C (2) -C (1) -C (6) -C (5)	44.0 (3)
O (1) -C (1) -C (6) -C (15)	103.7 (3)
C (2) -C (1) -C (6) -C (15)	-76.8 (3)
C (3) -C (2) -C (7) -O (2)	-53.4 (4)
C (1) -C (2) -C (7) -O (2)	128.3 (3)
C (3) -C (2) -C (7) -C (8)	123.2 (3)
C (1) -C (2) -C (7) -C (8)	-55.1 (4)
C (3) -C (4) -C (10) -C (11)	58.0 (3)
C (5) -C (4) -C (10) -C (11)	-68.6 (3)
C (4) -C (10) -C (11) -C (12)	146.1 (3)
C (10) -C (11) -C (12) -C (14)	-0.4 (5)
C (10) -C (11) -C (12) -C (13)	178.7 (3)
C (22) -C (6) -C (15) -O (5)	120.0 (3)
C (5) -C (6) -C (15) -O (5)	-114.8 (3)
C (1) -C (6) -C (15) -O (5)	2.3 (3)
C (22) -C (6) -C (15) -C (16)	-60.8 (3)
C (5) -C (6) -C (15) -C (16)	64.4 (3)
C (1) -C (6) -C (15) -C (16)	-178.4 (2)
O (5) -C (15) -C (16) -C (17)	5.1 (4)
C (6) -C (15) -C (16) -C (17)	-174.2 (2)
O (5) -C (15) -C (16) -C (21)	-172.8 (3)
C (6) -C (15) -C (16) -C (21)	7.9 (4)
C (21) -C (16) -C (17) -C (18)	1.0 (5)
C (15) -C (16) -C (17) -C (18)	-177.0 (3)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	-0.4 (5)
C (17) -C (18) -C (19) -C (20)	-1.1 (6)
C (18) -C (19) -C (20) -C (21)	1.8 (6)
C (19) -C (20) -C (21) -C (16)	-1.2 (5)
C (17) -C (16) -C (21) -C (20)	-0.3 (4)
C (15) -C (16) -C (21) -C (20)	177.6 (3)
C (23) -O (4) -C (22) -O (3)	2.2 (5)
C (23) -O (4) -C (22) -C (6)	-177.3 (3)
C (5) -C (6) -C (22) -O (3)	20.8 (4)
C (1) -C (6) -C (22) -O (3)	-95.7 (4)
C (15) -C (6) -C (22) -O (3)	146.9 (3)
C (5) -C (6) -C (22) -O (4)	-159.7 (2)
C (1) -C (6) -C (22) -O (4)	83.8 (3)
C (15) -C (6) -C (22) -O (4)	-33.7 (3)
C (3S) -C (1SX) -C (2S) -C (3S) #1	-49 (4)
C (3S) -C (1SX) -C (2S) -C (1S)	61 (3)
C (3S) -C (1S) -C (2S) -C (1SX)	-47 (3)
C (3S) -C (1S) -C (2S) -C (3S) #1	37.5 (13)

C (2S) - C (1S) - C (3S) - C (1SX)	38.1 (17)
C (2S) - C (1S) - C (3S) - C (2S) #1	-40.4 (13)
C (2S) - C (1SX) - C (3S) - C (1S)	-71 (3)
C (2S) - C (1SX) - C (3S) - C (2S) #1	49 (5)

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen.

## 10.4. Röntgenstruktur von 116a



**Tabelle 10.19.** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen.

Identification code	s17881m	
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> O <sub>5</sub>	
Formula weight	466.59	
Temperature	100 (2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	orthorhombic, Pccn	
Unit cell dimensions	a = 18.4421 (17) Å	alpha = 90 deg.
	b = 20.197 (2) Å	beta = 90 deg.
	c = 13.8246 (13) Å	gamma = 90 deg.
Volume	5149.4 (9) Å <sup>3</sup>	
Z, Calculated density	8, 1.204 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.081 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2016	
Crystal size	0.22 x 0.15 x 0.11 mm	
Theta range for data collection	1.50 to 25.04 deg.	

Limiting indices	-21<=h<=21, -24<=k<=20, -16<=l<=16
Reflections collected / unique	17382 / 4532 [R(int) = 0.0787]
Completeness to theta = 25.04	99.4 %
Max. and min. transmission	0.9912 and 0.9825
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4532 / 0 / 316
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.057
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0813
R indices (all data)	R1 = 0.1057, wR2 = 0.0908
Extinction coefficient	0.00071(13)
Largest diff. peak and hole	0.231 and -0.200 e.A <sup>-3</sup>

**Tabelle 10.20.** Lageparameter ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ), (eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U (eq)
O(1)	418(1)	7421(1)	8944(1)	27(1)
C(1)	249(1)	6961(1)	8433(1)	19(1)
O(2)	246(1)	5277(1)	8638(1)	25(1)
C(2)	-237(1)	6388(1)	8809(1)	18(1)
O(3)	420(1)	8084(1)	6811(1)	26(1)
C(3)	-837(1)	6210(1)	8030(1)	20(1)
O(4)	1496(1)	7713(1)	7354(1)	24(1)
C(4)	-471(1)	6131(1)	7015(1)	21(1)
O(5)	1409(1)	6221(1)	8013(1)	26(1)
C(5)	-115(1)	6772(1)	6696(1)	21(1)
C(6)	517(1)	6953(1)	7371(1)	18(1)
C(7)	273(1)	5799(1)	9064(1)	19(1)
C(8)	790(1)	5893(1)	9900(1)	22(1)
C(9)	-557(1)	6635(1)	9788(1)	20(1)
C(10)	-953(1)	6127(1)	10377(1)	21(1)
C(11)	-1536(1)	6218(1)	10920(1)	21(1)
C(12)	-1864(1)	5660(1)	11495(1)	26(1)
C(13)	-1918(1)	6870(1)	11022(2)	42(1)
C(14)	-1253(1)	5570(1)	8268(1)	28(1)
C(15)	-1400(1)	6773(1)	8007(1)	27(1)
C(16)	-975(1)	5882(1)	6207(1)	28(1)
C(17)	-565(1)	5776(1)	5280(2)	35(1)
C(18)	-739(2)	5965(1)	4399(2)	41(1)
C(19)	-260(2)	5814(1)	3543(2)	64(1)
C(20)	-1429(2)	6331(1)	4164(2)	81(1)
C(21)	788(1)	7650(1)	7145(1)	21(1)
C(22)	1813(1)	8349(1)	7115(2)	32(1)
C(23)	1149(1)	6461(1)	7284(1)	20(1)
C(24)	1445(1)	6278(1)	6314(1)	20(1)
C(25)	1791(1)	5673(1)	6232(2)	24(1)
C(26)	2124(1)	5492(1)	5375(2)	30(1)
C(27)	2123(1)	5922(1)	4593(2)	29(1)
C(28)	1774(1)	6525(1)	4672(2)	28(1)
C(29)	1430(1)	6703(1)	5518(1)	22(1)

**Tabelle 10.21.** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]

---

O (1) -C (1)	1.207 (2)
C (1) -C (6)	1.550 (3)
C (1) -C (2)	1.553 (3)
O (2) -C (7)	1.207 (2)
C (2) -C (9)	1.558 (3)
C (2) -C (7)	1.557 (3)
C (2) -C (3)	1.586 (3)
O (3) -C (21)	1.201 (2)
C (3) -C (15)	1.540 (3)
C (3) -C (14)	1.540 (3)
C (3) -C (4)	1.564 (3)
O (4) -C (21)	1.342 (2)
O (4) -C (22)	1.450 (2)
C (4) -C (5)	1.516 (3)
C (4) -C (16)	1.538 (3)
C (4) -H (4)	1.0000
O (5) -C (23)	1.217 (2)
C (5) -C (6)	1.538 (3)
C (5) -H (5A)	0.9900
C (5) -H (5B)	0.9900
C (6) -C (21)	1.526 (3)
C (6) -C (23)	1.536 (3)
C (7) -C (8)	1.511 (3)
C (8) -H (8A)	0.9800
C (8) -H (8B)	0.9800
C (8) -H (8C)	0.9800
C (9) -C (10)	1.502 (3)
C (9) -H (9A)	0.9900
C (9) -H (9B)	0.9900
C (10) -C (11)	1.325 (3)
C (10) -H (10)	0.9500
C (11) -C (13)	1.499 (3)
C (11) -C (12)	1.506 (3)
C (12) -H (12A)	0.9800
C (12) -H (12B)	0.9800
C (12) -H (12C)	0.9800
C (13) -H (13A)	0.9800
C (13) -H (13B)	0.9800
C (13) -H (13C)	0.9800
C (14) -H (14A)	0.9800
C (14) -H (14B)	0.9800
C (14) -H (14C)	0.9800
C (15) -H (15A)	0.9800
C (15) -H (15B)	0.9800
C (15) -H (15C)	0.9800
C (16) -C (17)	1.503 (3)
C (16) -H (16A)	0.9900
C (16) -H (16B)	0.9900
C (17) -C (18)	1.316 (3)
C (17) -H (17)	0.9500
C (18) -C (20)	1.507 (4)
C (18) -C (19)	1.508 (3)
C (19) -H (19A)	0.9800
C (19) -H (19B)	0.9800
C (19) -H (19C)	0.9800
C (20) -H (20A)	0.9800
C (20) -H (20B)	0.9800
C (20) -H (20C)	0.9800
C (22) -H (22A)	0.9800
C (22) -H (22B)	0.9800
C (22) -H (22C)	0.9800
C (23) -C (24)	1.494 (3)
C (24) -C (25)	1.384 (3)
C (24) -C (29)	1.397 (3)
C (25) -C (26)	1.383 (3)
C (25) -H (25)	0.9500
C (26) -C (27)	1.388 (3)



C (26) -H (26)	0.9500
C (27) -C (28)	1.381 (3)
C (27) -H (27)	0.9500
C (28) -C (29)	1.378 (3)
C (28) -H (28)	0.9500
C (29) -H (29)	0.9500
O (1) -C (1) -C (6)	118.69 (18)
O (1) -C (1) -C (2)	121.74 (17)
C (6) -C (1) -C (2)	119.56 (18)
C (1) -C (2) -C (9)	105.64 (16)
C (1) -C (2) -C (7)	107.31 (16)
C (9) -C (2) -C (7)	106.10 (15)
C (1) -C (2) -C (3)	110.12 (15)
C (9) -C (2) -C (3)	113.50 (16)
C (7) -C (2) -C (3)	113.67 (17)
C (15) -C (3) -C (14)	106.73 (17)
C (15) -C (3) -C (4)	110.32 (16)
C (14) -C (3) -C (4)	108.79 (17)
C (15) -C (3) -C (2)	108.45 (16)
C (14) -C (3) -C (2)	113.15 (16)
C (4) -C (3) -C (2)	109.36 (15)
C (21) -O (4) -C (22)	115.30 (16)
C (5) -C (4) -C (16)	109.17 (16)
C (5) -C (4) -C (3)	111.16 (17)
C (16) -C (4) -C (3)	115.11 (16)
C (5) -C (4) -H (4)	107.0
C (16) -C (4) -H (4)	107.0
C (3) -C (4) -H (4)	107.0
C (4) -C (5) -C (6)	110.79 (16)
C (4) -C (5) -H (5A)	109.5
C (6) -C (5) -H (5A)	109.5
C (4) -C (5) -H (5B)	109.5
C (6) -C (5) -H (5B)	109.5
H (5A) -C (5) -H (5B)	108.1
C (21) -C (6) -C (23)	109.41 (16)
C (21) -C (6) -C (5)	110.12 (16)
C (23) -C (6) -C (5)	111.97 (16)
C (21) -C (6) -C (1)	106.80 (17)
C (23) -C (6) -C (1)	108.85 (16)
C (5) -C (6) -C (1)	109.54 (15)
O (2) -C (7) -C (8)	120.58 (19)
O (2) -C (7) -C (2)	122.11 (18)
C (8) -C (7) -C (2)	117.26 (18)
C (7) -C (8) -H (8A)	109.5
C (7) -C (8) -H (8B)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8B)	109.5
C (7) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8A) -C (8) -H (8C)	109.5
H (8B) -C (8) -H (8C)	109.5
C (10) -C (9) -C (2)	115.85 (17)
C (10) -C (9) -H (9A)	108.3
C (2) -C (9) -H (9A)	108.3
C (10) -C (9) -H (9B)	108.3
C (2) -C (9) -H (9B)	108.3
H (9A) -C (9) -H (9B)	107.4
C (11) -C (10) -C (9)	127.4 (2)
C (11) -C (10) -H (10)	116.3
C (9) -C (10) -H (10)	116.3
C (10) -C (11) -C (13)	123.9 (2)
C (10) -C (11) -C (12)	121.3 (2)
C (13) -C (11) -C (12)	114.79 (18)
C (11) -C (12) -H (12A)	109.5
C (11) -C (12) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12B)	109.5
C (11) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12) -H (12C)	109.5
C (11) -C (13) -H (13A)	109.5

C (11) -C (13) -H (13B)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13B)	109.5
C (11) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13A) -C (13) -H (13C)	109.5
H (13B) -C (13) -H (13C)	109.5
C (3) -C (14) -H (14A)	109.5
C (3) -C (14) -H (14B)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14B)	109.5
C (3) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14A) -C (14) -H (14C)	109.5
H (14B) -C (14) -H (14C)	109.5
C (3) -C (15) -H (15A)	109.5
C (3) -C (15) -H (15B)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15B)	109.5
C (3) -C (15) -H (15C)	109.5
H (15A) -C (15) -H (15C)	109.5
H (15B) -C (15) -H (15C)	109.5
C (17) -C (16) -C (4)	111.23 (17)
C (17) -C (16) -H (16A)	109.4
C (4) -C (16) -H (16A)	109.4
C (17) -C (16) -H (16B)	109.4
C (4) -C (16) -H (16B)	109.4
H (16A) -C (16) -H (16B)	108.0
C (18) -C (17) -C (16)	128.7 (2)
C (18) -C (17) -H (17)	115.7
C (16) -C (17) -H (17)	115.7
C (17) -C (18) -C (20)	123.2 (2)
C (17) -C (18) -C (19)	121.7 (3)
C (20) -C (18) -C (19)	115.1 (2)
C (18) -C (19) -H (19A)	109.5
C (18) -C (19) -H (19B)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19B)	109.5
C (18) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19A) -C (19) -H (19C)	109.5
H (19B) -C (19) -H (19C)	109.5
C (18) -C (20) -H (20A)	109.5
C (18) -C (20) -H (20B)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20B)	109.5
C (18) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20A) -C (20) -H (20C)	109.5
H (20B) -C (20) -H (20C)	109.5
O (3) -C (21) -O (4)	124.3 (2)
O (3) -C (21) -C (6)	124.49 (19)
O (4) -C (21) -C (6)	111.20 (17)
O (4) -C (22) -H (22A)	109.5
O (4) -C (22) -H (22B)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22B)	109.5
O (4) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22A) -C (22) -H (22C)	109.5
H (22B) -C (22) -H (22C)	109.5
O (5) -C (23) -C (24)	120.04 (18)
O (5) -C (23) -C (6)	119.50 (17)
C (24) -C (23) -C (6)	120.46 (17)
C (25) -C (24) -C (29)	119.17 (19)
C (25) -C (24) -C (23)	117.48 (18)
C (29) -C (24) -C (23)	123.20 (19)
C (24) -C (25) -C (26)	120.5 (2)
C (24) -C (25) -H (25)	119.7
C (26) -C (25) -H (25)	119.7
C (25) -C (26) -C (27)	120.1 (2)
C (25) -C (26) -H (26)	119.9
C (27) -C (26) -H (26)	119.9
C (28) -C (27) -C (26)	119.4 (2)
C (28) -C (27) -H (27)	120.3
C (26) -C (27) -H (27)	120.3
C (29) -C (28) -C (27)	120.8 (2)
C (29) -C (28) -H (28)	119.6
C (27) -C (28) -H (28)	119.6
C (28) -C (29) -C (24)	120.0 (2)

C (28) -C (29) -H (29)	120.0
C (24) -C (29) -H (29)	120.0

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

**Tabelle 10.22.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O (1)	32 (1)	28 (1)	21 (1)	-3 (1)	2 (1)	-7 (1)
C (1)	14 (1)	25 (1)	18 (1)	1 (1)	-3 (1)	4 (1)
O (2)	27 (1)	23 (1)	25 (1)	-3 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (2)	16 (1)	23 (1)	16 (1)	1 (1)	2 (1)	1 (1)
O (3)	29 (1)	24 (1)	25 (1)	4 (1)	-1 (1)	2 (1)
C (3)	15 (1)	27 (1)	20 (1)	1 (1)	-1 (1)	-1 (1)
O (4)	21 (1)	30 (1)	22 (1)	2 (1)	-2 (1)	-6 (1)
C (4)	14 (1)	29 (1)	19 (1)	1 (1)	-2 (1)	2 (1)
O (5)	22 (1)	37 (1)	18 (1)	6 (1)	-1 (1)	3 (1)
C (5)	19 (1)	29 (1)	16 (1)	1 (1)	0 (1)	1 (1)
C (6)	17 (1)	21 (1)	16 (1)	2 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (7)	15 (1)	25 (1)	18 (1)	3 (1)	6 (1)	0 (1)
C (8)	20 (1)	30 (1)	17 (1)	2 (1)	0 (1)	4 (1)
C (9)	21 (1)	23 (1)	17 (1)	0 (1)	1 (1)	3 (1)
C (10)	21 (1)	24 (1)	18 (1)	0 (1)	0 (1)	2 (1)
C (11)	19 (1)	25 (1)	20 (1)	-3 (1)	1 (1)	-1 (1)
C (12)	24 (1)	34 (1)	21 (1)	-4 (1)	6 (1)	-3 (1)
C (13)	36 (2)	30 (2)	58 (2)	-7 (1)	25 (1)	-4 (1)
C (14)	24 (1)	38 (2)	22 (1)	3 (1)	-1 (1)	-7 (1)
C (15)	21 (1)	38 (1)	22 (1)	1 (1)	0 (1)	2 (1)
C (16)	22 (1)	39 (1)	22 (1)	-1 (1)	-4 (1)	-6 (1)
C (17)	32 (1)	50 (2)	22 (1)	-7 (1)	-2 (1)	-14 (1)
C (18)	74 (2)	26 (1)	23 (1)	-5 (1)	1 (1)	-21 (1)
C (19)	115 (3)	51 (2)	27 (1)	-6 (1)	18 (2)	-35 (2)
C (20)	169 (4)	48 (2)	25 (1)	-1 (1)	-16 (2)	44 (2)
C (21)	21 (1)	29 (1)	13 (1)	-4 (1)	2 (1)	0 (1)
C (22)	30 (1)	35 (2)	31 (1)	6 (1)	-1 (1)	-15 (1)
C (23)	16 (1)	23 (1)	20 (1)	0 (1)	0 (1)	-7 (1)
C (24)	15 (1)	25 (1)	19 (1)	0 (1)	-2 (1)	-2 (1)
C (25)	24 (1)	25 (1)	24 (1)	3 (1)	0 (1)	-2 (1)
C (26)	35 (1)	26 (1)	29 (1)	-5 (1)	0 (1)	6 (1)
C (27)	31 (1)	35 (1)	22 (1)	-2 (1)	4 (1)	5 (1)
C (28)	33 (1)	31 (1)	20 (1)	4 (1)	2 (1)	6 (1)
C (29)	23 (1)	23 (1)	21 (1)	2 (1)	2 (1)	4 (1)

**Tabelle 10.23.** Lageparameter der Wasserstoffatome ( $\cdot 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ).

	x	y	z	U (eq)
H (4)	-76	5796	7088	25
H (5A)	-479	7133	6701	25
H (5B)	67	6722	6026	25
H (8A)	532	5820	10510	34
H (8B)	984	6344	9887	34
H (8C)	1190	5575	9846	34
H (9A)	-155	6814	10184	24
H (9B)	-893	7006	9651	24
H (10)	-764	5689	10358	25
H (12A)	-2352	5565	11252	39
H (12B)	-1891	5787	12178	39
H (12C)	-1561	5264	11429	39
H (13A)	-1692	7196	10594	62

H (13B)	-1882	7022	11694	62
H (13C)	-2430	6817	10847	62
H (14A)	-1384	5568	8956	42
H (14B)	-947	5186	8126	42
H (14C)	-1695	5548	7876	42
H (15A)	-1706	6726	7432	40
H (15B)	-1149	7200	7986	40
H (15C)	-1702	6751	8589	40
H (16A)	-1203	5461	6409	33
H (16B)	-1366	6210	6098	33
H (17)	-121	5541	5338	42
H (19A)	-149	6225	3197	96
H (19B)	-511	5508	3107	96
H (19C)	192	5611	3768	96
H (20A)	-1669	6465	4766	121
H (20B)	-1753	6041	3794	121
H (20C)	-1315	6725	3779	121
H (22A)	1857	8390	6411	48
H (22B)	2295	8383	7410	48
H (22C)	1502	8705	7362	48
H (25)	1801	5379	6769	29
H (26)	2353	5072	5322	36
H (27)	2360	5804	4008	35
H (28)	1770	6820	4136	33
H (29)	1184	7115	5560	27

**Tabelle10.24.** Torsionswinkel [°].

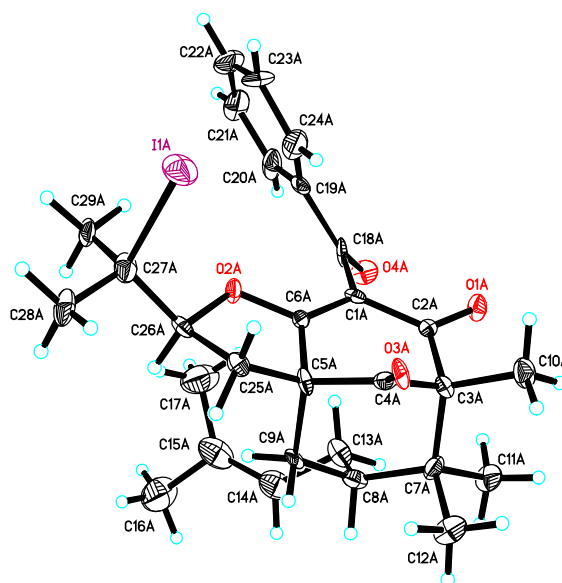
O (1) -C (1) -C (2) -C (9)	12.8 (2)
C (6) -C (1) -C (2) -C (9)	-166.39 (16)
O (1) -C (1) -C (2) -C (7)	-100.1 (2)
C (6) -C (1) -C (2) -C (7)	80.7 (2)
O (1) -C (1) -C (2) -C (3)	135.73 (19)
C (6) -C (1) -C (2) -C (3)	-43.5 (2)
C (1) -C (2) -C (3) -C (15)	-71.83 (19)
C (9) -C (2) -C (3) -C (15)	46.4 (2)
C (7) -C (2) -C (3) -C (15)	167.73 (16)
C (1) -C (2) -C (3) -C (14)	169.96 (17)
C (9) -C (2) -C (3) -C (14)	-71.9 (2)
C (7) -C (2) -C (3) -C (14)	49.5 (2)
C (1) -C (2) -C (3) -C (4)	48.5 (2)
C (9) -C (2) -C (3) -C (4)	166.71 (16)
C (7) -C (2) -C (3) -C (4)	-71.9 (2)
C (15) -C (3) -C (4) -C (5)	57.5 (2)
C (14) -C (3) -C (4) -C (5)	174.27 (16)
C (2) -C (3) -C (4) -C (5)	-61.7 (2)
C (15) -C (3) -C (4) -C (16)	-67.3 (2)
C (14) -C (3) -C (4) -C (16)	49.5 (2)
C (2) -C (3) -C (4) -C (16)	173.54 (17)
C (16) -C (4) -C (5) -C (6)	-167.00 (16)
C (3) -C (4) -C (5) -C (6)	65.0 (2)
C (4) -C (5) -C (6) -C (21)	-170.68 (16)
C (4) -C (5) -C (6) -C (23)	67.4 (2)
C (4) -C (5) -C (6) -C (1)	-53.5 (2)
O (1) -C (1) -C (6) -C (21)	-14.7 (2)
C (2) -C (1) -C (6) -C (21)	164.50 (17)
O (1) -C (1) -C (6) -C (23)	103.3 (2)
C (2) -C (1) -C (6) -C (23)	-77.5 (2)
O (1) -C (1) -C (6) -C (5)	-134.0 (2)
C (2) -C (1) -C (6) -C (5)	45.3 (2)
C (1) -C (2) -C (7) -O (2)	-115.9 (2)
C (9) -C (2) -C (7) -O (2)	131.55 (19)
C (3) -C (2) -C (7) -O (2)	6.1 (3)
C (1) -C (2) -C (7) -C (8)	66.6 (2)
C (9) -C (2) -C (7) -C (8)	-46.0 (2)
C (3) -C (2) -C (7) -C (8)	-171.43 (16)

C (1) -C (2) -C (9) -C (10)	-170.60 (16)
C (7) -C (2) -C (9) -C (10)	-56.9 (2)
C (3) -C (2) -C (9) -C (10)	68.7 (2)
C (2) -C (9) -C (10) -C (11)	-144.1 (2)
C (9) -C (10) -C (11) -C (13)	1.2 (3)
C (9) -C (10) -C (11) -C (12)	-178.30 (18)
C (5) -C (4) -C (16) -C (17)	58.3 (2)
C (3) -C (4) -C (16) -C (17)	-175.92 (19)
C (4) -C (16) -C (17) -C (18)	-133.3 (2)
C (16) -C (17) -C (18) -C (20)	-1.2 (4)
C (16) -C (17) -C (18) -C (19)	-179.9 (2)
C (22) -O (4) -C (21) -O (3)	-2.3 (3)
C (22) -O (4) -C (21) -C (6)	176.84 (16)
C (23) -C (6) -C (21) -O (3)	151.56 (19)
C (5) -C (6) -C (21) -O (3)	28.1 (3)
C (1) -C (6) -C (21) -O (3)	-90.8 (2)
C (23) -C (6) -C (21) -O (4)	-27.6 (2)
C (5) -C (6) -C (21) -O (4)	-151.09 (16)
C (1) -C (6) -C (21) -O (4)	90.04 (18)
C (21) -C (6) -C (23) -O (5)	107.4 (2)
C (5) -C (6) -C (23) -O (5)	-130.25 (19)
C (1) -C (6) -C (23) -O (5)	-9.0 (3)
C (21) -C (6) -C (23) -C (24)	-72.6 (2)
C (5) -C (6) -C (23) -C (24)	49.7 (2)
C (1) -C (6) -C (23) -C (24)	171.00 (17)
O (5) -C (23) -C (24) -C (25)	24.8 (3)
C (6) -C (23) -C (24) -C (25)	-155.19 (19)
O (5) -C (23) -C (24) -C (29)	-150.7 (2)
C (6) -C (23) -C (24) -C (29)	29.3 (3)
C (29) -C (24) -C (25) -C (26)	0.4 (3)
C (23) -C (24) -C (25) -C (26)	-175.25 (19)
C (24) -C (25) -C (26) -C (27)	1.1 (3)
C (25) -C (26) -C (27) -C (28)	-1.4 (3)
C (26) -C (27) -C (28) -C (29)	0.3 (3)
C (27) -C (28) -C (29) -C (24)	1.2 (3)
C (25) -C (24) -C (29) -C (28)	-1.6 (3)
C (23) -C (24) -C (29) -C (28)	173.85 (19)

---

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen.

## 10.5. Röntgenstruktur von 210



**Tabelle 10.25.** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen.

Identification code	s19611m
Empirical formula	C <sub>29</sub> H <sub>35</sub> I O <sub>4</sub> , O
Formula weight	590.47
Temperature	100 (2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic, P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 12.591 (2) Å alpha = 73.628 (6) b = 14.626 (2) Å beta = 69.863 (6) c = 17.647 (3) Å gamma = 66.815 (5)
Volume	2764.1 (8) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.419 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.194 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1208
Crystal size	0.17 x 0.13 x 0.05 mm
Theta range for data collection	1.54 to 25.15 deg.
Limiting indices	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected / unique	34094 / 9647 [R(int) = 0.0979]
Completeness to theta = 25.15	97.5 %
Absorption correction	Numerical
Max. and min. transmission	0.9421 and 0.8138

Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9647 / 114 / 663
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.055
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0816, wR2 = 0.1617
R indices (all data)	R1 = 0.1509, wR2 = 0.1773
Largest diff. peak and hole	1.315 and -1.792 e.A <sup>-3</sup>

**Tabelle 10.26.** Lageparameter ( $\cdot 10^4$ ) und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ), (eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors

	x	y	z	U (eq)
I (1A)	9918 (1)	2863 (1)	4532 (1)	35 (1)
O (1A)	5907 (6)	2242 (5)	2985 (4)	20 (2)
C (1A)	7344 (8)	2944 (6)	2872 (5)	13 (2)
O (2A)	8618 (6)	3729 (5)	2943 (4)	16 (2)
C (2A)	6128 (8)	2877 (6)	3170 (5)	10 (2)
O (3A)	5474 (6)	3824 (5)	4939 (4)	18 (2)
C (3A)	5133 (9)	3559 (7)	3768 (5)	14 (2)
O (4A)	7912 (6)	2388 (5)	1636 (4)	24 (2)
C (4A)	5707 (8)	3927 (7)	4197 (6)	15 (2)
C (5A)	6617 (9)	4400 (7)	3628 (5)	14 (2)
C (6A)	7539 (8)	3638 (6)	3131 (5)	12 (2)
C (7A)	4374 (9)	4561 (7)	3266 (6)	19 (2)
C (8A)	5164 (9)	5196 (7)	2672 (6)	19 (2)
C (9A)	5950 (8)	5359 (6)	3071 (5)	14 (2)
C (10A)	4380 (9)	2944 (8)	4377 (6)	24 (2)
C (11A)	3724 (9)	4288 (8)	2821 (6)	25 (2)
C (12A)	3405 (9)	5228 (8)	3875 (6)	26 (3)
C (13A)	5816 (10)	4937 (7)	1807 (6)	21 (2)
C (14A)	6239 (11)	5785 (8)	1219 (7)	35 (3)
C (15A)	7383 (12)	5782 (8)	851 (7)	40 (3)
C (16A)	7617 (12)	6724 (10)	300 (8)	53 (4)
C (17A)	8512 (11)	4933 (10)	908 (8)	50 (4)
C (18A)	8236 (9)	2383 (7)	2209 (6)	18 (2)
C (19A)	9516 (9)	1822 (7)	2249 (6)	17 (2)
C (20A)	10367 (10)	1626 (8)	1527 (7)	29 (3)
C (21A)	11535 (10)	1104 (8)	1519 (8)	37 (3)
C (22A)	11838 (11)	756 (8)	2249 (9)	43 (3)
C (23A)	10989 (10)	929 (8)	2978 (8)	35 (3)
C (24A)	9806 (10)	1489 (8)	2971 (7)	30 (3)
C (25A)	7353 (8)	4653 (7)	4006 (6)	16 (2)
C (26A)	8536 (9)	4530 (7)	3348 (5)	15 (2)
C (27A)	9679 (10)	4226 (8)	3588 (6)	25 (3)
C (28A)	9623 (10)	5082 (8)	3954 (6)	27 (3)
C (29A)	10771 (9)	3994 (8)	2865 (6)	26 (3)
I (1B)	5136 (1)	764 (1)	609 (1)	26 (1)
O (1B)	9198 (6)	-3538 (5)	2091 (4)	22 (2)
C (1B)	7759 (8)	-1932 (6)	2195 (5)	11 (2)
O (2B)	6458 (6)	-241 (4)	2140 (4)	16 (2)
C (2B)	8977 (9)	-2627 (8)	1903 (6)	22 (2)
O (3B)	9529 (6)	-927 (4)	96 (4)	19 (2)
C (3B)	9929 (9)	-2199 (7)	1268 (6)	19 (2)
O (4B)	7162 (6)	-2915 (5)	3464 (4)	23 (2)
C (4B)	9342 (8)	-1176 (6)	833 (5)	12 (2)
C (5B)	8463 (8)	-462 (7)	1410 (5)	13 (2)
C (6B)	7550 (8)	-926 (7)	1930 (5)	14 (2)
C (7B)	10744 (9)	-2053 (7)	1712 (6)	19 (2)
C (8B)	9981 (9)	-1300 (7)	2328 (6)	17 (2)

C (9B)	9151 (8)	-323 (6)	1937 (5)	11 (2)
C (10B)	10665 (9)	-2938 (7)	651 (6)	28 (3)
C (11B)	11420 (9)	-3064 (7)	2156 (6)	27 (3)
C (12B)	11652 (9)	-1611 (8)	1067 (6)	26 (3)
C (13B)	9356 (10)	-1711 (8)	3212 (6)	28 (3)
C (14B)	9016 (11)	-961 (8)	3768 (6)	29 (3)
C (15B)	7945 (12)	-489 (9)	4196 (7)	37 (3)
C (16B)	7742 (12)	244 (9)	4729 (7)	48 (3)
C (17B)	6772 (13)	-571 (11)	4195 (9)	61 (4)
C (18B)	6858 (9)	-2355 (7)	2855 (6)	15 (2)
C (19B)	5625 (9)	-2070 (7)	2801 (5)	16 (2)
C (20B)	4717 (9)	-2144 (7)	3503 (6)	20 (2)
C (21B)	3591 (10)	-1964 (8)	3469 (7)	28 (3)
C (22B)	3356 (10)	-1735 (8)	2717 (7)	33 (3)
C (23B)	4246 (10)	-1677 (8)	2009 (7)	31 (3)
C (24B)	5398 (9)	-1823 (7)	2033 (6)	17 (2)
C (25B)	7695 (8)	556 (7)	1041 (6)	15 (2)
C (26B)	6549 (9)	760 (7)	1717 (5)	16 (2)
C (27B)	5369 (9)	1429 (7)	1500 (6)	18 (2)
C (28B)	4298 (9)	1495 (8)	2228 (7)	31 (3)
C (29B)	5480 (10)	2458 (7)	1053 (6)	28 (3)
O (1W)	9895 (11)	-365 (9)	4402 (8)	35 (3)
O (2W)	5097 (14)	4110 (11)	480 (9)	32 (4)
O (3W)	5102 (16)	7522 (14)	505 (10)	44 (5)
O (4W)	9877 (16)	6239 (14)	4418 (10)	42 (5)

**Tabelle 10.27.** Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ]

I (1A) -C (27A)	2.200 (10)
O (1A) -C (2A)	1.219 (10)
C (1A) -C (6A)	1.356 (12)
C (1A) -C (2A)	1.471 (13)
C (1A) -C (18A)	1.487 (12)
O (2A) -C (6A)	1.333 (11)
O (2A) -C (26A)	1.490 (10)
C (2A) -C (3A)	1.541 (12)
O (3A) -C (4A)	1.218 (11)
C (3A) -C (10A)	1.514 (13)
C (3A) -C (4A)	1.515 (13)
C (3A) -C (7A)	1.610 (13)
O (4A) -C (18A)	1.212 (11)
C (4A) -C (5A)	1.498 (13)
C (5A) -C (6A)	1.479 (12)
C (5A) -C (25A)	1.507 (13)
C (5A) -C (9A)	1.582 (12)
C (7A) -C (11A)	1.526 (13)
C (7A) -C (12A)	1.532 (13)
C (7A) -C (8A)	1.553 (14)
C (8A) -C (9A)	1.515 (13)
C (8A) -C (13A)	1.537 (13)
C (8A) -H (8A)	1.0000
C (9A) -H (9A1)	0.9900
C (9A) -H (9A2)	0.9900
C (10A) -H (10A)	0.9800
C (10A) -H (10B)	0.9800
C (10A) -H (10C)	0.9800
C (11A) -H (11A)	0.9800
C (11A) -H (11B)	0.9800
C (11A) -H (11C)	0.9800
C (12A) -H (12A)	0.9800
C (12A) -H (12B)	0.9800
C (12A) -H (12C)	0.9800
C (13A) -C (14A)	1.521 (14)
C (13A) -H (13A)	0.9900
C (13A) -H (13B)	0.9900
C (14A) -C (15A)	1.360 (17)



C (14A) -H (14A)	0.9500
C (15A) -C (17A)	1.487 (16)
C (15A) -C (16A)	1.516 (16)
C (16A) -H (16A)	0.9800
C (16A) -H (16B)	0.9800
C (16A) -H (16C)	0.9800
C (17A) -H (17A)	0.9800
C (17A) -H (17B)	0.9800
C (17A) -H (17C)	0.9800
C (18A) -C (19A)	1.510 (14)
C (19A) -C (24A)	1.351 (14)
C (19A) -C (20A)	1.370 (14)
C (20A) -C (21A)	1.361 (15)
C (20A) -H (20A)	0.9500
C (21A) -C (22A)	1.370 (17)
C (21A) -H (21A)	0.9500
C (22A) -C (23A)	1.373 (17)
C (22A) -H (22A)	0.9500
C (23A) -C (24A)	1.391 (15)
C (23A) -H (23A)	0.9500
C (24A) -H (24A)	0.9500
C (25A) -C (26A)	1.522 (13)
C (25A) -H (25A)	0.9900
C (25A) -H (25B)	0.9900
C (26A) -C (27A)	1.504 (14)
C (26A) -H (26A)	1.0000
C (27A) -C (29A)	1.517 (15)
C (27A) -C (28A)	1.531 (14)
C (28A) -H (28A)	0.9800
C (28A) -H (28B)	0.9800
C (28A) -H (28C)	0.9800
C (29A) -H (29A)	0.9800
C (29A) -H (29B)	0.9800
C (29A) -H (29C)	0.9800
I (1B) -C (27B)	2.215 (10)
O (1B) -C (2B)	1.218 (11)
C (1B) -C (6B)	1.359 (12)
C (1B) -C (2B)	1.475 (13)
C (1B) -C (18B)	1.504 (13)
O (2B) -C (6B)	1.343 (11)
O (2B) -C (26B)	1.474 (10)
C (2B) -C (3B)	1.535 (14)
O (3B) -C (4B)	1.212 (10)
C (3B) -C (4B)	1.499 (13)
C (3B) -C (10B)	1.548 (13)
C (3B) -C (7B)	1.590 (14)
O (4B) -C (18B)	1.229 (11)
C (4B) -C (5B)	1.506 (12)
C (5B) -C (6B)	1.470 (13)
C (5B) -C (25B)	1.526 (12)
C (5B) -C (9B)	1.567 (12)
C (7B) -C (12B)	1.514 (13)
C (7B) -C (11B)	1.530 (13)
C (7B) -C (8B)	1.561 (13)
C (8B) -C (9B)	1.541 (12)
C (8B) -C (13B)	1.553 (13)
C (8B) -H (8B)	1.0000
C (9B) -H (9B1)	0.9900
C (9B) -H (9B2)	0.9900
C (10B) -H (10D)	0.9800
C (10B) -H (10E)	0.9800
C (10B) -H (10F)	0.9800
C (11B) -H (11D)	0.9800
C (11B) -H (11E)	0.9800
C (11B) -H (11F)	0.9800
C (12B) -H (12D)	0.9800
C (12B) -H (12E)	0.9800
C (12B) -H (12F)	0.9800
C (13B) -C (14B)	1.515 (14)

C (13B) -H (13C)	0.9900
C (13B) -H (13D)	0.9900
C (14B) -C (15B)	1.313 (16)
C (14B) -H (14B)	0.9500
C (15B) -C (16B)	1.511 (16)
C (15B) -C (17B)	1.529 (18)
C (16B) -H (16D)	0.9800
C (16B) -H (16E)	0.9800
C (16B) -H (16F)	0.9800
C (17B) -H (17D)	0.9800
C (17B) -H (17E)	0.9800
C (17B) -H (17F)	0.9800
C (18B) -C (19B)	1.472 (13)
C (19B) -C (20B)	1.378 (13)
C (19B) -C (24B)	1.399 (13)
C (20B) -C (21B)	1.357 (14)
C (20B) -H (20B)	0.9500
C (21B) -C (22B)	1.380 (15)
C (21B) -H (21B)	0.9500
C (22B) -C (23B)	1.369 (15)
C (22B) -H (22B)	0.9500
C (23B) -C (24B)	1.395 (14)
C (23B) -H (23B)	0.9500
C (24B) -H (24B)	0.9500
C (25B) -C (26B)	1.507 (13)
C (25B) -H (25C)	0.9900
C (25B) -H (25D)	0.9900
C (26B) -C (27B)	1.532 (14)
C (26B) -H (26B)	1.0000
C (27B) -C (28B)	1.501 (14)
C (27B) -C (29B)	1.525 (13)
C (28B) -H (28D)	0.9800
C (28B) -H (28E)	0.9800
C (28B) -H (28F)	0.9800
C (29B) -H (29D)	0.9800
C (29B) -H (29E)	0.9800
C (29B) -H (29F)	0.9800
C (6A) -C (1A) -C (2A)	117.3 (8)
C (6A) -C (1A) -C (18A)	122.5 (9)
C (2A) -C (1A) -C (18A)	119.4 (8)
C (6A) -O (2A) -C (26A)	109.4 (7)
O (1A) -C (2A) -C (1A)	120.5 (8)
O (1A) -C (2A) -C (3A)	118.7 (8)
C (1A) -C (2A) -C (3A)	120.7 (8)
C (10A) -C (3A) -C (4A)	111.0 (8)
C (10A) -C (3A) -C (2A)	108.0 (7)
C (4A) -C (3A) -C (2A)	108.9 (8)
C (10A) -C (3A) -C (7A)	113.4 (8)
C (4A) -C (3A) -C (7A)	105.4 (7)
C (2A) -C (3A) -C (7A)	110.1 (7)
O (3A) -C (4A) -C (5A)	122.8 (8)
O (3A) -C (4A) -C (3A)	123.2 (9)
C (5A) -C (4A) -C (3A)	114.0 (8)
C (6A) -C (5A) -C (4A)	107.1 (7)
C (6A) -C (5A) -C (25A)	102.2 (8)
C (4A) -C (5A) -C (25A)	117.3 (8)
C (6A) -C (5A) -C (9A)	111.2 (7)
C (4A) -C (5A) -C (9A)	107.5 (8)
C (25A) -C (5A) -C (9A)	111.4 (7)
O (2A) -C (6A) -C (1A)	122.8 (8)
O (2A) -C (6A) -C (5A)	111.2 (7)
C (1A) -C (6A) -C (5A)	125.9 (9)
C (11A) -C (7A) -C (12A)	106.6 (8)
C (11A) -C (7A) -C (8A)	111.8 (8)
C (12A) -C (7A) -C (8A)	107.1 (8)
C (11A) -C (7A) -C (3A)	110.3 (8)
C (12A) -C (7A) -C (3A)	108.8 (8)
C (8A) -C (7A) -C (3A)	112.1 (8)

C (9A) -C (8A) -C (13A)	113.3 (8)
C (9A) -C (8A) -C (7A)	113.0 (8)
C (13A) -C (8A) -C (7A)	117.7 (8)
C (9A) -C (8A) -H (8A)	103.5
C (13A) -C (8A) -H (8A)	103.5
C (7A) -C (8A) -H (8A)	103.5
C (8A) -C (9A) -C (5A)	115.9 (7)
C (8A) -C (9A) -H (9A1)	108.3
C (5A) -C (9A) -H (9A1)	108.3
C (8A) -C (9A) -H (9A2)	108.3
C (5A) -C (9A) -H (9A2)	108.3
H (9A1) -C (9A) -H (9A2)	107.4
C (3A) -C (10A) -H (10A)	109.5
C (3A) -C (10A) -H (10B)	109.5
H (10A) -C (10A) -H (10B)	109.5
C (3A) -C (10A) -H (10C)	109.5
H (10A) -C (10A) -H (10C)	109.5
H (10B) -C (10A) -H (10C)	109.5
C (7A) -C (11A) -H (11A)	109.5
C (7A) -C (11A) -H (11B)	109.5
H (11A) -C (11A) -H (11B)	109.5
C (7A) -C (11A) -H (11C)	109.5
H (11A) -C (11A) -H (11C)	109.5
H (11B) -C (11A) -H (11C)	109.5
C (7A) -C (12A) -H (12A)	109.5
C (7A) -C (12A) -H (12B)	109.5
H (12A) -C (12A) -H (12B)	109.5
C (7A) -C (12A) -H (12C)	109.5
H (12A) -C (12A) -H (12C)	109.5
H (12B) -C (12A) -H (12C)	109.5
C (14A) -C (13A) -C (8A)	112.0 (8)
C (14A) -C (13A) -H (13A)	109.2
C (8A) -C (13A) -H (13A)	109.2
C (14A) -C (13A) -H (13B)	109.2
C (8A) -C (13A) -H (13B)	109.2
H (13A) -C (13A) -H (13B)	107.9
C (15A) -C (14A) -C (13A)	128.2 (11)
C (15A) -C (14A) -H (14A)	115.9
C (13A) -C (14A) -H (14A)	115.9
C (14A) -C (15A) -C (17A)	127.8 (11)
C (14A) -C (15A) -C (16A)	120.0 (11)
C (17A) -C (15A) -C (16A)	112.2 (11)
C (15A) -C (16A) -H (16A)	109.5
C (15A) -C (16A) -H (16B)	109.5
H (16A) -C (16A) -H (16B)	109.5
C (15A) -C (16A) -H (16C)	109.5
H (16A) -C (16A) -H (16C)	109.5
H (16B) -C (16A) -H (16C)	109.5
C (15A) -C (17A) -H (17A)	109.5
C (15A) -C (17A) -H (17B)	109.5
H (17A) -C (17A) -H (17B)	109.5
C (15A) -C (17A) -H (17C)	109.5
H (17A) -C (17A) -H (17C)	109.5
H (17B) -C (17A) -H (17C)	109.5
O (4A) -C (18A) -C (1A)	118.4 (9)
O (4A) -C (18A) -C (19A)	120.7 (8)
C (1A) -C (18A) -C (19A)	120.9 (8)
C (24A) -C (19A) -C (20A)	121.2 (10)
C (24A) -C (19A) -C (18A)	121.3 (9)
C (20A) -C (19A) -C (18A)	117.4 (9)
C (21A) -C (20A) -C (19A)	120.6 (11)
C (21A) -C (20A) -H (20A)	119.7
C (19A) -C (20A) -H (20A)	119.7
C (20A) -C (21A) -C (22A)	118.7 (11)
C (20A) -C (21A) -H (21A)	120.6
C (22A) -C (21A) -H (21A)	120.6
C (21A) -C (22A) -C (23A)	121.2 (11)
C (21A) -C (22A) -H (22A)	119.4
C (23A) -C (22A) -H (22A)	119.4

C (22A) -C (23A) -C (24A)	119.1 (11)
C (22A) -C (23A) -H (23A)	120.4
C (24A) -C (23A) -H (23A)	120.4
C (19A) -C (24A) -C (23A)	119.1 (11)
C (19A) -C (24A) -H (24A)	120.5
C (23A) -C (24A) -H (24A)	120.5
C (5A) -C (25A) -C (26A)	102.8 (7)
C (5A) -C (25A) -H (25A)	111.2
C (26A) -C (25A) -H (25A)	111.2
C (5A) -C (25A) -H (25B)	111.2
C (26A) -C (25A) -H (25B)	111.2
H (25A) -C (25A) -H (25B)	109.1
O (2A) -C (26A) -C (27A)	108.3 (7)
O (2A) -C (26A) -C (25A)	103.0 (7)
C (27A) -C (26A) -C (25A)	119.8 (8)
O (2A) -C (26A) -H (26A)	108.4
C (27A) -C (26A) -H (26A)	108.4
C (25A) -C (26A) -H (26A)	108.4
C (26A) -C (27A) -C (29A)	111.7 (8)
C (26A) -C (27A) -C (28A)	108.1 (8)
C (29A) -C (27A) -C (28A)	111.0 (8)
C (26A) -C (27A) -I (1A)	112.5 (7)
C (29A) -C (27A) -I (1A)	106.4 (7)
C (28A) -C (27A) -I (1A)	107.1 (6)
C (27A) -C (28A) -H (28A)	109.5
C (27A) -C (28A) -H (28B)	109.5
H (28A) -C (28A) -H (28B)	109.5
C (27A) -C (28A) -H (28C)	109.5
H (28A) -C (28A) -H (28C)	109.5
H (28B) -C (28A) -H (28C)	109.5
C (27A) -C (29A) -H (29A)	109.5
C (27A) -C (29A) -H (29B)	109.5
H (29A) -C (29A) -H (29B)	109.5
C (27A) -C (29A) -H (29C)	109.5
H (29A) -C (29A) -H (29C)	109.5
H (29B) -C (29A) -H (29C)	109.5
C (6B) -C (1B) -C (2B)	118.2 (8)
C (6B) -C (1B) -C (18B)	122.8 (8)
C (2B) -C (1B) -C (18B)	118.5 (8)
C (6B) -O (2B) -C (26B)	107.5 (7)
O (1B) -C (2B) -C (1B)	120.8 (9)
O (1B) -C (2B) -C (3B)	119.6 (9)
C (1B) -C (2B) -C (3B)	119.2 (8)
C (4B) -C (3B) -C (2B)	110.2 (8)
C (4B) -C (3B) -C (10B)	110.1 (8)
C (2B) -C (3B) -C (10B)	107.4 (8)
C (4B) -C (3B) -C (7B)	106.7 (8)
C (2B) -C (3B) -C (7B)	110.1 (8)
C (10B) -C (3B) -C (7B)	112.2 (8)
O (3B) -C (4B) -C (3B)	125.0 (8)
O (3B) -C (4B) -C (5B)	122.0 (8)
C (3B) -C (4B) -C (5B)	112.9 (8)
C (6B) -C (5B) -C (4B)	106.9 (7)
C (6B) -C (5B) -C (25B)	101.6 (7)
C (4B) -C (5B) -C (25B)	117.4 (7)
C (6B) -C (5B) -C (9B)	111.0 (7)
C (4B) -C (5B) -C (9B)	108.5 (7)
C (25B) -C (5B) -C (9B)	111.1 (7)
O (2B) -C (6B) -C (1B)	122.2 (9)
O (2B) -C (6B) -C (5B)	112.7 (8)
C (1B) -C (6B) -C (5B)	125.1 (8)
C (12B) -C (7B) -C (11B)	108.4 (8)
C (12B) -C (7B) -C (8B)	107.8 (8)
C (11B) -C (7B) -C (8B)	110.0 (8)
C (12B) -C (7B) -C (3B)	108.3 (8)
C (11B) -C (7B) -C (3B)	111.0 (8)
C (8B) -C (7B) -C (3B)	111.2 (8)
C (9B) -C (8B) -C (13B)	113.0 (8)
C (9B) -C (8B) -C (7B)	111.9 (8)

C (13B) -C (8B) -C (7B)	118.7 (8)
C (9B) -C (8B) -H (8B)	103.7
C (13B) -C (8B) -H (8B)	103.7
C (7B) -C (8B) -H (8B)	103.7
C (8B) -C (9B) -C (5B)	116.0 (7)
C (8B) -C (9B) -H (9B1)	108.3
C (5B) -C (9B) -H (9B1)	108.3
C (8B) -C (9B) -H (9B2)	108.3
C (5B) -C (9B) -H (9B2)	108.3
H (9B1) -C (9B) -H (9B2)	107.4
C (3B) -C (10B) -H (10D)	109.5
C (3B) -C (10B) -H (10E)	109.5
H (10D) -C (10B) -H (10E)	109.5
C (3B) -C (10B) -H (10F)	109.5
H (10D) -C (10B) -H (10F)	109.5
H (10E) -C (10B) -H (10F)	109.5
C (7B) -C (11B) -H (11D)	109.5
C (7B) -C (11B) -H (11E)	109.5
H (11D) -C (11B) -H (11E)	109.5
C (7B) -C (11B) -H (11F)	109.5
H (11D) -C (11B) -H (11F)	109.5
H (11E) -C (11B) -H (11F)	109.5
C (7B) -C (12B) -H (12D)	109.5
C (7B) -C (12B) -H (12E)	109.5
H (12D) -C (12B) -H (12E)	109.5
C (7B) -C (12B) -H (12F)	109.5
H (12D) -C (12B) -H (12F)	109.5
H (12E) -C (12B) -H (12F)	109.5
C (14B) -C (13B) -C (8B)	109.7 (9)
C (14B) -C (13B) -H (13C)	109.7
C (8B) -C (13B) -H (13C)	109.7
C (14B) -C (13B) -H (13D)	109.7
C (8B) -C (13B) -H (13D)	109.7
H (13C) -C (13B) -H (13D)	108.2
C (15B) -C (14B) -C (13B)	128.4 (11)
C (15B) -C (14B) -H (14B)	115.8
C (13B) -C (14B) -H (14B)	115.8
C (14B) -C (15B) -C (16B)	122.5 (12)
C (14B) -C (15B) -C (17B)	125.3 (11)
C (16B) -C (15B) -C (17B)	112.2 (11)
C (15B) -C (16B) -H (16D)	109.5
C (15B) -C (16B) -H (16E)	109.5
H (16D) -C (16B) -H (16E)	109.5
C (15B) -C (16B) -H (16F)	109.5
H (16D) -C (16B) -H (16F)	109.5
H (16E) -C (16B) -H (16F)	109.5
C (15B) -C (17B) -H (17D)	109.5
C (15B) -C (17B) -H (17E)	109.5
H (17D) -C (17B) -H (17E)	109.5
C (15B) -C (17B) -H (17F)	109.5
H (17D) -C (17B) -H (17F)	109.5
H (17E) -C (17B) -H (17F)	109.5
O (4B) -C (18B) -C (19B)	120.3 (8)
O (4B) -C (18B) -C (1B)	118.2 (9)
C (19B) -C (18B) -C (1B)	121.4 (8)
C (20B) -C (19B) -C (24B)	120.0 (9)
C (20B) -C (19B) -C (18B)	119.9 (8)
C (24B) -C (19B) -C (18B)	119.7 (9)
C (21B) -C (20B) -C (19B)	121.3 (10)
C (21B) -C (20B) -H (20B)	119.3
C (19B) -C (20B) -H (20B)	119.3
C (20B) -C (21B) -C (22B)	119.4 (10)
C (20B) -C (21B) -H (21B)	120.3
C (22B) -C (21B) -H (21B)	120.3
C (23B) -C (22B) -C (21B)	120.5 (11)
C (23B) -C (22B) -H (22B)	119.7
C (21B) -C (22B) -H (22B)	119.7
C (22B) -C (23B) -C (24B)	120.8 (10)
C (22B) -C (23B) -H (23B)	119.6

C (24B) -C (23B) -H (23B)	119.6
C (23B) -C (24B) -C (19B)	117.9 (9)
C (23B) -C (24B) -H (24B)	121.1
C (19B) -C (24B) -H (24B)	121.1
C (26B) -C (25B) -C (5B)	101.9 (7)
C (26B) -C (25B) -H (25C)	111.4
C (5B) -C (25B) -H (25C)	111.4
C (26B) -C (25B) -H (25D)	111.4
C (5B) -C (25B) -H (25D)	111.4
H (25C) -C (25B) -H (25D)	109.3
O (2B) -C (26B) -C (25B)	105.4 (7)
O (2B) -C (26B) -C (27B)	109.1 (7)
C (25B) -C (26B) -C (27B)	119.2 (8)
O (2B) -C (26B) -H (26B)	107.6
C (25B) -C (26B) -H (26B)	107.6
C (27B) -C (26B) -H (26B)	107.6
C (28B) -C (27B) -C (29B)	113.2 (8)
C (28B) -C (27B) -C (26B)	112.9 (8)
C (29B) -C (27B) -C (26B)	108.6 (8)
C (28B) -C (27B) -I (1B)	107.6 (7)
C (29B) -C (27B) -I (1B)	106.1 (7)
C (26B) -C (27B) -I (1B)	108.1 (6)
C (27B) -C (28B) -H (28D)	109.5
C (27B) -C (28B) -H (28E)	109.5
H (28D) -C (28B) -H (28E)	109.5
C (27B) -C (28B) -H (28F)	109.5
H (28D) -C (28B) -H (28F)	109.5
H (28E) -C (28B) -H (28F)	109.5
C (27B) -C (29B) -H (29D)	109.5
C (27B) -C (29B) -H (29E)	109.5
H (29D) -C (29B) -H (29E)	109.5
C (27B) -C (29B) -H (29F)	109.5
H (29D) -C (29B) -H (29F)	109.5
H (29E) -C (29B) -H (29F)	109.5

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen

**Tabelle 10.28.** Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ). Der Exponent des anisotropen Temperaturfaktors ist definiert als:  $-2\pi^2 [h^2 a^2 U_{11} + \dots + 2 h k a \cdot b \cdot U_{12}]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
I (1A)	48 (1)	27 (1)	36 (1)	8 (1)	-25 (1)	-14 (1)
O (1A)	18 (4)	21 (4)	25 (4)	-14 (3)	1 (3)	-11 (3)
C (1A)	17 (6)	6 (5)	15 (5)	-1 (4)	-8 (4)	-1 (4)
O (2A)	13 (4)	18 (4)	22 (4)	-9 (3)	0 (3)	-9 (3)
C (2A)	12 (5)	12 (5)	6 (5)	1 (4)	-3 (4)	-4 (4)
O (3A)	23 (4)	19 (4)	13 (4)	1 (3)	3 (3)	-16 (3)
C (3A)	18 (6)	12 (5)	13 (5)	-2 (4)	-2 (4)	-8 (4)
O (4A)	26 (4)	25 (4)	25 (4)	-12 (3)	-12 (3)	-4 (3)
C (4A)	13 (5)	12 (5)	17 (6)	-2 (4)	-3 (4)	-1 (4)
C (5A)	21 (6)	17 (5)	9 (5)	0 (4)	-2 (4)	-14 (5)
C (6A)	11 (3)	11 (3)	13 (3)	2 (2)	-3 (2)	-5 (2)
C (7A)	10 (6)	23 (6)	23 (6)	-7 (4)	-1 (5)	-6 (5)
C (8A)	21 (5)	12 (4)	19 (4)	-1 (4)	-5 (4)	-2 (4)
C (9A)	17 (5)	8 (4)	11 (4)	2 (3)	3 (4)	-6 (3)
C (10A)	24 (6)	25 (6)	22 (6)	-3 (5)	3 (5)	-14 (5)
C (11A)	23 (6)	30 (6)	30 (6)	-10 (5)	-15 (5)	-8 (5)
C (12A)	22 (6)	35 (6)	24 (6)	-16 (5)	-9 (5)	-3 (5)
C (13A)	37 (7)	22 (6)	14 (5)	-3 (4)	-11 (5)	-15 (5)
C (14A)	44 (8)	29 (7)	29 (7)	5 (5)	-13 (6)	-12 (6)
C (15A)	59 (9)	30 (7)	22 (6)	7 (5)	-8 (6)	-16 (6)
C (16A)	38 (8)	57 (9)	43 (8)	17 (7)	-4 (7)	-18 (7)
C (17A)	34 (8)	48 (8)	51 (8)	-4 (7)	-8 (7)	-1 (7)

C (18A)	18 (6)	22 (6)	18 (5)	-10 (4)	7 (5)	-17 (5)
C (19A)	17 (5)	7 (4)	24 (5)	-6 (3)	-1 (4)	-3 (4)
C (20A)	22 (7)	29 (6)	43 (7)	-22 (5)	2 (5)	-14 (5)
C (21A)	16 (7)	31 (7)	64 (9)	-34 (6)	4 (6)	-3 (5)
C (22A)	20 (7)	24 (7)	84 (11)	-20 (7)	-19 (7)	5 (5)
C (23A)	24 (7)	20 (6)	53 (8)	3 (5)	-24 (6)	4 (5)
C (24A)	23 (7)	33 (7)	36 (7)	-10 (5)	-6 (5)	-11 (5)
C (25A)	21 (6)	14 (5)	15 (5)	-5 (4)	-4 (4)	-7 (4)
C (26A)	25 (6)	9 (5)	15 (5)	2 (4)	-9 (4)	-7 (4)
C (27A)	30 (7)	27 (6)	23 (6)	11 (5)	-15 (5)	-18 (5)
C (28A)	29 (7)	41 (7)	24 (6)	0 (5)	-14 (5)	-23 (6)
C (29A)	26 (7)	26 (6)	37 (7)	6 (5)	-21 (5)	-18 (5)
I (1B)	29 (1)	29 (1)	28 (1)	-10 (1)	-14 (1)	-9 (1)
O (1B)	23 (4)	13 (4)	24 (4)	6 (3)	0 (3)	-11 (3)
C (1B)	12 (3)	11 (3)	11 (3)	1 (2)	-3 (2)	-6 (2)
O (2B)	19 (4)	14 (3)	14 (3)	2 (3)	1 (3)	-13 (3)
C (2B)	25 (6)	20 (6)	26 (6)	0 (5)	-5 (5)	-17 (5)
O (3B)	25 (4)	13 (3)	18 (4)	3 (3)	-7 (3)	-8 (3)
C (3B)	20 (6)	25 (6)	11 (5)	0 (4)	0 (4)	-11 (5)
O (4B)	27 (4)	27 (4)	19 (4)	12 (3)	-8 (3)	-22 (3)
C (4B)	14 (3)	11 (3)	12 (3)	0 (2)	-2 (2)	-8 (2)
C (5B)	11 (5)	15 (5)	13 (5)	3 (4)	-3 (4)	-9 (4)
C (6B)	16 (3)	14 (3)	12 (3)	-2 (2)	-7 (2)	-2 (2)
C (7B)	19 (3)	18 (3)	19 (3)	0 (2)	-2 (2)	-9 (2)
C (8B)	18 (6)	13 (5)	21 (5)	5 (4)	-9 (5)	-6 (4)
C (9B)	12 (3)	12 (3)	11 (3)	0 (2)	-3 (2)	-7 (2)
C (10B)	22 (6)	16 (5)	29 (6)	-1 (5)	3 (5)	-1 (5)
C (11B)	21 (6)	21 (6)	32 (6)	5 (5)	-13 (5)	-1 (5)
C (12B)	20 (6)	32 (6)	23 (6)	-1 (5)	-2 (5)	-12 (5)
C (13B)	34 (7)	43 (7)	19 (6)	1 (5)	-13 (5)	-24 (6)
C (14B)	49 (8)	26 (6)	14 (6)	4 (5)	-12 (6)	-15 (6)
C (15B)	51 (9)	39 (7)	18 (6)	2 (5)	-5 (6)	-21 (7)
C (16B)	57 (6)	48 (6)	40 (6)	-14 (5)	-8 (5)	-17 (5)
C (17B)	60 (7)	72 (7)	56 (6)	-23 (5)	-9 (5)	-24 (5)
C (18B)	21 (5)	10 (4)	19 (4)	-2 (3)	-4 (4)	-11 (4)
C (19B)	17 (6)	21 (5)	10 (5)	2 (4)	-4 (4)	-10 (4)
C (20B)	21 (6)	17 (5)	13 (5)	3 (4)	1 (5)	-7 (5)
C (21B)	24 (7)	26 (6)	25 (6)	7 (5)	-5 (5)	-9 (5)
C (22B)	25 (7)	32 (7)	44 (8)	-2 (5)	-12 (6)	-13 (5)
C (23B)	28 (7)	37 (7)	28 (6)	11 (5)	-18 (6)	-13 (6)
C (24B)	17 (5)	18 (4)	24 (5)	-6 (4)	-5 (4)	-13 (4)
C (25B)	16 (6)	14 (5)	16 (5)	-4 (4)	0 (4)	-9 (4)
C (26B)	26 (6)	20 (5)	10 (5)	2 (4)	-2 (4)	-20 (5)
C (27B)	17 (6)	11 (5)	25 (6)	-4 (4)	-1 (5)	-6 (4)
C (28B)	24 (7)	30 (6)	40 (7)	-16 (5)	-5 (6)	-6 (5)
C (29B)	35 (7)	17 (5)	28 (6)	-6 (5)	2 (5)	-12 (5)
O (1W)	37 (6)	19 (5)	37 (6)	9 (4)	-3 (5)	-14 (4)
O (2W)	40 (7)	32 (6)	35 (6)	-15 (5)	-10 (5)	-16 (5)
O (3W)	39 (7)	52 (7)	33 (7)	-5 (5)	-16 (6)	-4 (5)
O (4W)	33 (7)	47 (7)	31 (7)	-1 (5)	-6 (5)	-4 (5)

**Tabelle 10.29.** Lageparameter der Wasserstoffatome (\*  $10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{\AA}^2 * 10^3$ ).

	x	y	z	U (eq)
H (8A)	4571	5884	2572	23
H (9A1)	5448	5892	3410	17
H (9A2)	6561	5615	2634	17
H (10A)	4901	2318	4626	36
H (10B)	3945	2781	4095	36
H (10C)	3806	3334	4805	36
H (11A)	3295	4900	2499	37
H (11B)	3151	3973	3222	37
H (11C)	4308	3814	2456	37

H (12A)	2894	5813	3581	39
H (12B)	3783	5460	4152	39
H (12C)	2916	4839	4283	39
H (13A)	6516	4315	1837	26
H (13B)	5269	4802	1595	26
H (14A)	5627	6393	1092	42
H (16A)	6889	7181	137	79
H (16B)	8267	6537	-189	79
H (16C)	7845	7062	595	79
H (17A)	8968	5116	1159	75
H (17B)	8991	4792	358	75
H (17C)	8320	4331	1245	75
H (20A)	10140	1857	1027	35
H (21A)	12129	983	1018	45
H (22A)	12650	389	2250	52
H (23A)	11207	669	3481	42
H (24A)	9211	1635	3468	35
H (25A)	7465	4182	4521	19
H (25B)	6973	5353	4119	19
H (26A)	8462	5171	2942	18
H (28A)	9493	5710	3555	41
H (28B)	10379	4916	4087	41
H (28C)	8961	5170	4453	41
H (29A)	10835	3398	2679	39
H (29B)	11492	3860	3032	39
H (29C)	10693	4572	2418	39
H (8B)	10584	-1075	2406	20
H (9B1)	9638	108	1586	13
H (9B2)	8554	44	2381	13
H (10D)	10132	-2997	387	41
H (10E)	11050	-3602	941	41
H (10F)	11280	-2683	235	41
H (11D)	12043	-3469	1752	40
H (11E)	10860	-3427	2491	40
H (11F)	11791	-2944	2508	40
H (12D)	12199	-1561	1324	39
H (12E)	11235	-938	806	39
H (12F)	12109	-2049	652	39
H (13C)	8630	-1821	3212	34
H (13D)	9905	-2366	3416	34
H (14B)	9660	-815	3814	35
H (16D)	8515	216	4761	73
H (16E)	7259	60	5280	73
H (16F)	7318	929	4492	73
H (17D)	6948	-1123	3912	92
H (17E)	6314	64	3912	92
H (17F)	6302	-706	4761	92
H (20B)	4884	-2325	4021	24
H (21B)	2969	-1995	3959	33
H (22B)	2571	-1616	2690	39
H (23B)	4076	-1535	1496	37
H (24B)	6010	-1757	1543	20
H (25C)	8067	1082	918	18
H (25D)	7558	512	534	18
H (26B)	6654	1072	2112	20
H (28D)	4379	1782	2636	46
H (28E)	4245	818	2468	46
H (28F)	3571	1927	2054	46
H (29D)	4709	2912	951	41
H (29E)	6094	2381	530	41
H (29F)	5708	2742	1390	41

**Tabelle 10.30.** Torsionswinkel [°].

C (6A) -C (1A) -C (2A) -O (1A)	-177.2 (8)
C (18A) -C (1A) -C (2A) -O (1A)	12.5 (13)



C (6A) -C (1A) -C (2A) -C (3A)	-1.2 (12)
C (18A) -C (1A) -C (2A) -C (3A)	-171.5 (8)
O (1A) -C (2A) -C (3A) -C (10A)	34.2 (11)
C (1A) -C (2A) -C (3A) -C (10A)	-141.9 (8)
O (1A) -C (2A) -C (3A) -C (4A)	154.8 (8)
C (1A) -C (2A) -C (3A) -C (4A)	-21.3 (11)
O (1A) -C (2A) -C (3A) -C (7A)	-90.1 (10)
C (1A) -C (2A) -C (3A) -C (7A)	93.8 (9)
C (10A) -C (3A) -C (4A) -O (3A)	-7.3 (12)
C (2A) -C (3A) -C (4A) -O (3A)	-126.1 (9)
C (7A) -C (3A) -C (4A) -O (3A)	115.8 (9)
C (10A) -C (3A) -C (4A) -C (5A)	170.8 (8)
C (2A) -C (3A) -C (4A) -C (5A)	52.0 (10)
C (7A) -C (3A) -C (4A) -C (5A)	-66.0 (9)
O (3A) -C (4A) -C (5A) -C (6A)	120.6 (9)
C (3A) -C (4A) -C (5A) -C (6A)	-57.6 (10)
O (3A) -C (4A) -C (5A) -C (25A)	6.5 (13)
C (3A) -C (4A) -C (5A) -C (25A)	-171.7 (8)
O (3A) -C (4A) -C (5A) -C (9A)	-119.9 (9)
C (3A) -C (4A) -C (5A) -C (9A)	62.0 (9)
C (26A) -O (2A) -C (6A) -C (1A)	-177.8 (8)
C (26A) -O (2A) -C (6A) -C (5A)	3.7 (9)
C (2A) -C (1A) -C (6A) -O (2A)	175.8 (8)
C (18A) -C (1A) -C (6A) -O (2A)	-14.2 (14)
C (2A) -C (1A) -C (6A) -C (5A)	-5.9 (13)
C (18A) -C (1A) -C (6A) -C (5A)	164.0 (9)
C (4A) -C (5A) -C (6A) -O (2A)	-147.3 (8)
C (25A) -C (5A) -C (6A) -O (2A)	-23.4 (9)
C (9A) -C (5A) -C (6A) -O (2A)	95.6 (9)
C (4A) -C (5A) -C (6A) -C (1A)	34.3 (12)
C (25A) -C (5A) -C (6A) -C (1A)	158.2 (9)
C (9A) -C (5A) -C (6A) -C (1A)	-82.8 (11)
C (10A) -C (3A) -C (7A) -C (11A)	-57.0 (10)
C (4A) -C (3A) -C (7A) -C (11A)	-178.6 (8)
C (2A) -C (3A) -C (7A) -C (11A)	64.1 (10)
C (10A) -C (3A) -C (7A) -C (12A)	59.6 (10)
C (4A) -C (3A) -C (7A) -C (12A)	-62.0 (10)
C (2A) -C (3A) -C (7A) -C (12A)	-179.3 (8)
C (10A) -C (3A) -C (7A) -C (8A)	177.8 (8)
C (4A) -C (3A) -C (7A) -C (8A)	56.2 (10)
C (2A) -C (3A) -C (7A) -C (8A)	-61.1 (10)
C (11A) -C (7A) -C (8A) -C (9A)	-172.2 (8)
C (12A) -C (7A) -C (8A) -C (9A)	71.5 (10)
C (3A) -C (7A) -C (8A) -C (9A)	-47.7 (10)
C (11A) -C (7A) -C (8A) -C (13A)	-37.0 (12)
C (12A) -C (7A) -C (8A) -C (13A)	-153.4 (9)
C (3A) -C (7A) -C (8A) -C (13A)	87.4 (10)
C (13A) -C (8A) -C (9A) -C (5A)	-92.9 (10)
C (7A) -C (8A) -C (9A) -C (5A)	44.3 (11)
C (6A) -C (5A) -C (9A) -C (8A)	67.8 (10)
C (4A) -C (5A) -C (9A) -C (8A)	-49.1 (10)
C (25A) -C (5A) -C (9A) -C (8A)	-178.9 (8)
C (9A) -C (8A) -C (13A) -C (14A)	-62.1 (11)
C (7A) -C (8A) -C (13A) -C (14A)	162.9 (9)
C (8A) -C (13A) -C (14A) -C (15A)	113.4 (13)
C (13A) -C (14A) -C (15A) -C (17A)	3 (2)
C (13A) -C (14A) -C (15A) -C (16A)	-178.1 (11)
C (6A) -C (1A) -C (18A) -O (4A)	-127.3 (10)
C (2A) -C (1A) -C (18A) -O (4A)	42.5 (12)
C (6A) -C (1A) -C (18A) -C (19A)	52.7 (13)
C (2A) -C (1A) -C (18A) -C (19A)	-137.6 (9)
O (4A) -C (18A) -C (19A) -C (24A)	-155.3 (10)
C (1A) -C (18A) -C (19A) -C (24A)	24.8 (14)
O (4A) -C (18A) -C (19A) -C (20A)	22.0 (13)
C (1A) -C (18A) -C (19A) -C (20A)	-158.0 (9)
C (24A) -C (19A) -C (20A) -C (21A)	-1.2 (15)
C (18A) -C (19A) -C (20A) -C (21A)	-178.5 (9)
C (19A) -C (20A) -C (21A) -C (22A)	1.6 (16)
C (20A) -C (21A) -C (22A) -C (23A)	-0.2 (17)

C (21A) -C (22A) -C (23A) -C (24A)	-1.6 (18)
C (20A) -C (19A) -C (24A) -C (23A)	-0.7 (15)
C (18A) -C (19A) -C (24A) -C (23A)	176.5 (9)
C (22A) -C (23A) -C (24A) -C (19A)	2.0 (16)
C (6A) -C (5A) -C (25A) -C (26A)	32.4 (9)
C (4A) -C (5A) -C (25A) -C (26A)	149.1 (8)
C (9A) -C (5A) -C (25A) -C (26A)	-86.4 (9)
C (6A) -O (2A) -C (26A) -C (27A)	145.2 (8)
C (6A) -O (2A) -C (26A) -C (25A)	17.4 (9)
C (5A) -C (25A) -C (26A) -O (2A)	-30.6 (9)
C (5A) -C (25A) -C (26A) -C (27A)	-150.9 (8)
O (2A) -C (26A) -C (27A) -C (29A)	54.0 (10)
C (25A) -C (26A) -C (27A) -C (29A)	171.6 (8)
O (2A) -C (26A) -C (27A) -C (28A)	176.4 (7)
C (25A) -C (26A) -C (27A) -C (28A)	-66.0 (11)
O (2A) -C (26A) -C (27A) -I (1A)	-65.6 (8)
C (25A) -C (26A) -C (27A) -I (1A)	52.0 (10)
C (6B) -C (1B) -C (2B) -O (1B)	-176.5 (9)
C (18B) -C (1B) -C (2B) -O (1B)	11.6 (14)
C (6B) -C (1B) -C (2B) -C (3B)	-4.3 (13)
C (18B) -C (1B) -C (2B) -C (3B)	-176.2 (8)
O (1B) -C (2B) -C (3B) -C (4B)	152.4 (9)
C (1B) -C (2B) -C (3B) -C (4B)	-19.9 (12)
O (1B) -C (2B) -C (3B) -C (10B)	32.4 (13)
C (1B) -C (2B) -C (3B) -C (10B)	-140.0 (9)
O (1B) -C (2B) -C (3B) -C (7B)	-90.2 (11)
C (1B) -C (2B) -C (3B) -C (7B)	97.5 (10)
C (2B) -C (3B) -C (4B) -O (3B)	-126.7 (10)
C (10B) -C (3B) -C (4B) -O (3B)	-8.3 (13)
C (7B) -C (3B) -C (4B) -O (3B)	113.7 (10)
C (2B) -C (3B) -C (4B) -C (5B)	52.8 (10)
C (10B) -C (3B) -C (4B) -C (5B)	171.2 (8)
C (7B) -C (3B) -C (4B) -C (5B)	-66.7 (10)
O (3B) -C (4B) -C (5B) -C (6B)	120.3 (9)
C (3B) -C (4B) -C (5B) -C (6B)	-59.2 (10)
O (3B) -C (4B) -C (5B) -C (25B)	7.1 (13)
C (3B) -C (4B) -C (5B) -C (25B)	-172.4 (8)
O (3B) -C (4B) -C (5B) -C (9B)	-119.9 (9)
C (3B) -C (4B) -C (5B) -C (9B)	60.6 (10)
C (26B) -O (2B) -C (6B) -C (1B)	-177.5 (8)
C (26B) -O (2B) -C (6B) -C (5B)	3.8 (10)
C (2B) -C (1B) -C (6B) -O (2B)	177.4 (8)
C (18B) -C (1B) -C (6B) -O (2B)	-11.1 (14)
C (2B) -C (1B) -C (6B) -C (5B)	-4.0 (14)
C (18B) -C (1B) -C (6B) -C (5B)	167.5 (9)
C (4B) -C (5B) -C (6B) -O (2B)	-146.6 (7)
C (25B) -C (5B) -C (6B) -O (2B)	-22.9 (9)
C (9B) -C (5B) -C (6B) -O (2B)	95.3 (9)
C (4B) -C (5B) -C (6B) -C (1B)	34.8 (12)
C (25B) -C (5B) -C (6B) -C (1B)	158.4 (9)
C (9B) -C (5B) -C (6B) -C (1B)	-83.4 (11)
C (4B) -C (3B) -C (7B) -C (12B)	-59.3 (10)
C (2B) -C (3B) -C (7B) -C (12B)	-178.9 (8)
C (10B) -C (3B) -C (7B) -C (12B)	61.4 (10)
C (4B) -C (3B) -C (7B) -C (11B)	-178.2 (8)
C (2B) -C (3B) -C (7B) -C (11B)	62.2 (10)
C (10B) -C (3B) -C (7B) -C (11B)	-57.5 (10)
C (4B) -C (3B) -C (7B) -C (8B)	59.0 (9)
C (2B) -C (3B) -C (7B) -C (8B)	-60.6 (10)
C (10B) -C (3B) -C (7B) -C (8B)	179.7 (8)
C (12B) -C (7B) -C (8B) -C (9B)	69.8 (10)
C (11B) -C (7B) -C (8B) -C (9B)	-172.1 (8)
C (3B) -C (7B) -C (8B) -C (9B)	-48.7 (10)
C (12B) -C (7B) -C (8B) -C (13B)	-155.7 (9)
C (11B) -C (7B) -C (8B) -C (13B)	-37.6 (12)
C (3B) -C (7B) -C (8B) -C (13B)	85.8 (10)
C (13B) -C (8B) -C (9B) -C (5B)	-93.1 (10)
C (7B) -C (8B) -C (9B) -C (5B)	44.1 (11)
C (6B) -C (5B) -C (9B) -C (8B)	69.1 (10)

C (4B) -C (5B) -C (9B) -C (8B)	-48.1 (10)
C (25B) -C (5B) -C (9B) -C (8B)	-178.6 (8)
C (9B) -C (8B) -C (13B) -C (14B)	-64.1 (11)
C (7B) -C (8B) -C (13B) -C (14B)	161.9 (9)
C (8B) -C (13B) -C (14B) -C (15B)	119.8 (12)
C (13B) -C (14B) -C (15B) -C (16B)	179.9 (10)
C (13B) -C (14B) -C (15B) -C (17B)	-2.5 (19)
C (6B) -C (1B) -C (18B) -O (4B)	-123.4 (10)
C (2B) -C (1B) -C (18B) -O (4B)	48.1 (12)
C (6B) -C (1B) -C (18B) -C (19B)	53.6 (13)
C (2B) -C (1B) -C (18B) -C (19B)	-134.9 (9)
O (4B) -C (18B) -C (19B) -C (20B)	20.9 (14)
C (1B) -C (18B) -C (19B) -C (20B)	-156.0 (9)
O (4B) -C (18B) -C (19B) -C (24B)	-152.7 (9)
C (1B) -C (18B) -C (19B) -C (24B)	30.5 (13)
C (24B) -C (19B) -C (20B) -C (21B)	-1.2 (15)
C (18B) -C (19B) -C (20B) -C (21B)	-174.8 (9)
C (19B) -C (20B) -C (21B) -C (22B)	2.2 (16)
C (20B) -C (21B) -C (22B) -C (23B)	-0.8 (16)
C (21B) -C (22B) -C (23B) -C (24B)	-1.6 (17)
C (22B) -C (23B) -C (24B) -C (19B)	2.5 (15)
C (20B) -C (19B) -C (24B) -C (23B)	-1.1 (14)
C (18B) -C (19B) -C (24B) -C (23B)	172.4 (9)
C (6B) -C (5B) -C (25B) -C (26B)	31.4 (9)
C (4B) -C (5B) -C (25B) -C (26B)	147.6 (8)
C (9B) -C (5B) -C (25B) -C (26B)	-86.7 (9)
C (6B) -O (2B) -C (26B) -C (25B)	17.6 (9)
C (6B) -O (2B) -C (26B) -C (27B)	146.6 (7)
C (5B) -C (25B) -C (26B) -O (2B)	-30.5 (9)
C (5B) -C (25B) -C (26B) -C (27B)	-153.3 (8)
O (2B) -C (26B) -C (27B) -C (28B)	54.4 (10)
C (25B) -C (26B) -C (27B) -C (28B)	175.4 (8)
O (2B) -C (26B) -C (27B) -C (29B)	-179.2 (7)
C (25B) -C (26B) -C (27B) -C (29B)	-58.3 (11)
O (2B) -C (26B) -C (27B) -I (1B)	-64.5 (8)
C (25B) -C (26B) -C (27B) -I (1B)	56.5 (9)

---

Symmetrie-Transformationen wurden verwendet, um äquivalente Atome zu erzeugen.

## 11. Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia, “Natural Product,” can be found under [http://en.wikipedia.org/wiki/Natural\\_product](http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_product), **n.d.**
- [2] Taylor&FrancisGoup, “Dictionary of natural products,” can be found under <http://dnp.chemnetbase.com/dictionary-search.do;jsessionid=E0059F0DFC80383EEAC81CDEC83F74F4?method=view&id=9399868&si=>, **n.d.**
- [3] K. C. Nicolaou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 131–46.
- [4] F. Woehler, *Ann. Phys.* **1828**, *12*, 253–256.
- [5] S. NIGHTINGALE, *Br. J. Hist. Sci.* **1999**, *32*, 111–124.
- [6] H. Kolbe, *Ann. Chem. Pharm.* **1845**, *54*, 145.
- [7] Pelletier, Caventou, *Ann. Chim. Phys.* **1818**, *8*, 323–324.
- [8] H. T. Openshaw, R. Robinson, *Nature* **1946**, *157*, 438–438.
- [9] R. B. Woodward, W. J. Brehm, A. L. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2250–2250.
- [10] R. B. Woodward, M. P. Cava, W. D. Ollis, A. Hunger, H. U. Daeniker, K. Schenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4749–4751.
- [11] R. Noyori, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
- [12] K. B. Sharpless, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
- [13] C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 5062–85.
- [14] A. Fürstner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 3012–3043.
- [15] K. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. Baran, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 44–122.
- [16] K. C. Nicolaou, S. a. Snyder, *Angew. Chemie* **2005**, *117*, 1036–1069.
- [17] R. Ciochina, R. B. Grossman, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3963–3986.
- [18] C. M. A. De Olivt, A. M. Portol, V. Bittrich, I. Vencato, A. J. Marsaioli, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6427–6430.
- [19] C. M. A. De Oliveira, A. L. M. Portol, V. Bittrich, A. J. Marsaioli, *Phytochemistry* **1999**, *50*, 1073–1079.

- [20] A. Kuramochi, H. Usuda, K. Yamatsugu, M. Kanai, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14200–14201.
- [21] D. R. Siegel, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1048–1049.
- [22] O. C. Rubio, A. Cuellar Cuellar, N. Rojas, H. V Castro, L. Rastrelli, R. Aquino, *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 1013–1015.
- [23] F. Yamaguchi, M. Saito, T. Ariga, Y. Yoshimura, H. Nakazawa, *J. Agric. Food Chem.* **2000**, *48*, 2320–2325.
- [24] T. Tanaka, H. Kohno, R. Shimada, S. Kagami, F. Yamaguchi, S. Kataoka, T. Ariga, A. Murakami, K. Koshimizu, H. Ohigashi, *Carcinogenesis* **2000**, *21*, 1183–1189.
- [25] K. Yoshida, T. Tanaka, Y. Hirose, F. Yamaguchi, H. Kohno, M. Toida, A. Hara, S. Sugie, T. Shibata, H. Mori, *Cancer Lett.* **2005**, *221*, 29–39.
- [26] T. Mennini, M. Gobbi, *Life Sci.* **2004**, *75*, 1021–1027.
- [27] A. R. Bilia, S. Gallori, F. F. Vincieri, *Life Sci.* **2002**, *70*, 3077–3096.
- [28] A. L. Piccinelli, O. Cuesta-rubio, B. Chica, N. Mahmood, B. Pagano, M. Pavone, L. Rastrelli, V. Ponte, D. Melillo, S. Farmaceutiche, et al., *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8206–8211.
- [29] K. Lindermayr, Totalsynthese von Polycyclischen, Polyprenylierten Acylphloroglucinen, **2009**.
- [30] O. Cuesta-Rubio, A. Padron, H. V. Castro, C. Pizza, L. Rastrelli, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 973–975.
- [31] B. Liu, H. Falkenstein-Paul, W. Schmidt, L. Beerhues, *Plant J.* **2003**, *34*, 847–855.
- [32] P. Klingauf, T. Beuerle, A. Mellenthin, S. a M. El-Moghazy, Z. Boubakir, L. Beerhues, *Phytochemistry* **2005**, *66*, 139–145.
- [33] K. W. M. Zuurbier, S. Fung, J. J. C. Scheffer, R. Verpoorte, *Phytochemistry* **1995**, *38*, 77–82.
- [34] K. Lindermayr, B. Plietker, *Angew. Chemie* **2013**, DOI 10.1002/ange.201306256.
- [35] O. Cuesta-Rubio, H. Velez-Castro, B. A. Frontana-Urbe, J. Cardenas, *Phytochemistry* **2001**, *57*, 279–283.
- [36] K. C. Nicolaou, J. A. Pfefferkorn, S. Kim, H. X. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4724–4725.
- [37] H. Usuda, M. Kanai, M. Shibasaki, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 859–862.
- [38] S. J. Spessard, B. M. Stoltz, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1943–1946.

- [39] G. A. Kraus, E. Dneprovskaia, T. H. Nguyen, I. Jeon, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8975–8978.
- [40] G. A. Kraus, T. H. Nguyen, I. Jeon, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 659–661.
- [41] R. Ciochina, R. B. Grossman, *Tetrahedron* **2003**, 2002–2004.
- [42] G. Mehta, M. K. Bera, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 1113–1116.
- [43] R. Takagi, Y. Inoue, K. Ohkata, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9320–9325.
- [44] R. M. A. Lavigne, M. Riou, M. Girardin, L. Morency, L. Barriault, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5921–5923.
- [45] J. T. Njardarson, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 7631–7666.
- [46] V. Rodeschini, N. M. Ahmad, N. S. Simpkins, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5283–5285.
- [47] K.-H. Schönwälder, P. Kollat, J. J. Stezowski, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 3280–3296.
- [48] S. B. Raikar, P. Nuhant, B. Delpech, C. Marazano, *European J. Org. Chem.* **2008**, *2008*, 1358–1369.
- [49] C. Tsukano, D. R. Siegel, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 8840–8844.
- [50] J. Qi, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12682–12683.
- [51] N. M. Ahmad, V. Rodeschini, N. S. Simpkins, S. E. Ward, A. J. Blake, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4803–4815.
- [52] N. Simpkins, J. Taylor, M. Weller, C. Hayes, *Synlett* **2010**, *2010*, 639–643.
- [53] Y. Shimizu, S.-L. Shi, H. Usuda, M. Kanai, M. Shibasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1103–1106.
- [54] Q. Zhang, B. Mitasev, J. Qi, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14212–14215.
- [55] J. Qi, A. B. Beeler, Q. Zhang, J. A. Porco, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13642–13644.
- [56] M. R. Garnsey, D. Lim, J. M. Yost, D. M. Coltart, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5234–5237.
- [57] K. Möws, *Entwicklung Einer Modularen Synthese von Natürlichen Und Nicht-Natürlichen Acylphloroglucinen*, Mbv, Mensch-Und-Buch-Verl., Berlin, **2009**.
- [58] N. Biber, K. Moews, B. Plietker, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 938–942.
- [59] K. W. M. Zurbier, S.-Y. Fung, J. J. C. Scheffer, R. Verpoorte, *Phytochemistry* **1998**, *49*, 2315–2322.

- [60] Q. Shen, W. Huang, J. Wang, X. Zhou, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4491–4494.
- [61] M. Sekine, A. Kume, M. Najajima, T. Hata, *Chem. Lett.* **1981**, 1087–1090.
- [62] H. Stein, G. Stoeck, H. Voigt, *Verfahren Zur Herstellung von Trioxoverbindungen*, **1954**, DE000000906222B.
- [63] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 2945–2948.
- [64] H. Tabuchi, T. Hamamoto, A. Ichihara, *Synlett* **1993**, *1993*, 651–652.
- [65] J. Cordes, S. Laclef, A. J. P. White, A. G. M. Barrett, *J. Org. Chem.* **2012**, 0–6.
- [66] F. G. Young, F. C. Frostick, J. J. Sanderson, C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3635–3642.
- [67] A. R. Katritzky, A. Pastor, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3679–3682.
- [68] S. Bernasconi, P. Gariboldi, G. Jommi, M. Sisti, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2337–2340.
- [69] I. F. Montes, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1007–1010.
- [70] N. M. Ahmad, V. Rodeschini, N. S. Simpkins, S. E. Ward, A. J. Blake, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4803–4815.
- [71] A. Jelonek, *Synthese von Kohlenhydratbibliotheken Und Entwicklung Eines Kurzen Synthetischen Zugangs Zu Sesquiterpenen Der Picrotoxan-Familie*, **2011**.
- [72] I. Pravst, M. Zupan, S. Stavber, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 5191–5199.
- [73] G. F. Mendonça, H. C. Sindra, L. S. de Almeida, P. M. Esteves, M. C. S. de Mattos, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 473–475.
- [74] M. Kimura, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 7767–7777.
- [75] I. Fukuchi, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 509–512.
- [76] N. Umebayashi, Y. Hamashima, D. Hashizume, M. Sodeoka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 4196–4199.
- [77] A. Fujii, E. Hagiwara, M. Sodeoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5450–5458.
- [78] M. Sodeoka, R. Tokunoh, F. Miyazaki, E. Hagiwara, M. Shibasaki, *Synlett* **2000**, *1997*, 463–466.
- [79] J.-R. Weng, L.-T. Tsao, J.-P. Wang, R.-R. Wu, C.-N. Lin, *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1796–1799.

- [80] B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2006**, *45*, 1469–1473.
- [81] M. Holzwarth, A. Dieskau, M. Tabassam, B. Plietker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 7251–7255.
- [82] B. Plietker, A. Dieskau, K. Möws, A. Jatsch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 198–201.
- [83] A. P. Krapcho, E. G. E. Jahngen, A. J. Lovey, F. W. Short, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 1091–1094.
- [84] S. R. Crabtree, W. L. A. Chu, L. N. Mander, *Synlett* **1990**, *1990*, 169–170.
- [85] T. V. John, G. L. Larson, C. S. Subramaniam, *Process for Producing Cyano Formate Esters*, **1998**, 5852207 A1.
- [86] N. S. Bystrov, B. K. Chernov, V. N. Dobrynin, M. N. Kolosov, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 2791–2794.
- [87] A. V. Rama Rao, G. Venkatswamy, A. D. Pendse, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1975–1978.
- [88] M. et al. Iinuma, *Biol. Pharm. Bull.* **1996**, *2*, 311–314.
- [89] R. Woltering, G. Hoffmann, I. Daniels-Haardt, P. Gastmeier, I. F. Chaberny, *Dtsch. Med. Wochenschr.* **2008**, *133*, 999–1003.
- [90] S. Sang, M.-H. Pan, X. Cheng, N. Bai, R. E. Stark, R. T. Rosen, S.-Y. Lin-Shiau, J.-K. Lin, C.-T. Ho, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9931–9938.
- [91] S. Sang, C.-H. Liao, M.-H. Pan, R. T. Rosen, S.-Y. Lin-Shiau, J.-K. Lin, C.-T. Ho, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 10095–10102.
- [92] G. Venkatswamy, S. S. Yemul, A. V. Rama Rao, *Indian J. Chem.* **1975**, *13*, 1355–1355.
- [93] D. L. Dreyer, *Phytochemistry* **1974**, *13*, 2883–2884.
- [94] K. R. Gustafson, J. W. Blunt, M. H. G. Munro, R. W. Fuller, T. C. McKee, J. H. Cardellina, J. B. McMahon, G. M. Cragg, M. R. Boyd, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10093–10102.
- [95] M. Majewski, G. B. Mpango, M. T. Thomas, A. Wu, V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2029–2045.
- [96] H. Pepper, H. Lam, W. Bloch, J. George, *Org. Lett.* **2012**.
- [97] B. Gaiser, Studien Zur Totalsynthese Natürlicher Und Nicht-Natürlicher Trans-Typ B PPAPs, **2011**.



- [98] A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2796–823.
- [99] T. Jerphagnon, M. G. Pizzuti, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1039–1075.
- [100] J. Backvall, M. Sellen, B. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *48*, 6615–6621.
- [101] G. Wei, J. M. Chalker, T. Cohen, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 7912–7917.
- [102] B. M. Trost, J. Xu, T. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18343–18357.
- [103] W. Oppolzer, P. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3305–3308.
- [104] B. H. Lipshutz, C. Hackmann, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7437–7444.
- [105] B. Breit, P. Demel, C. Studte, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3786–3789.
- [106] P. Demel, M. Keller, B. Breit, *Chemistry* **2006**, *12*, 6669–6683.
- [107] Z. Y. Xiao, Q. Mu, W. Ka, P. Shiu, Y. H. Zeng, S. Gibbons, *J. Nat. Prod.* **2007**, *8*, 1779–1782.
- [108] M. Matsuhisa, Y. Shikishima, Y. Takaishi, G. Honda, M. Ito, Y. Takeda, H. Shibata, T. Higuti, O. K. Kodzhimatov, O. Ashurmetov, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 290–294.
- [109] L.-T. T. Nguyen, H. T. Nguyen, M. Barbič, G. Brunner, J. Heilmann, H. D. Pham, D. M. Nguyen, L.-H. D. Nguyen, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 4487–4493.
- [110] G. Mehta, M. K. Bera, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 1815–1821.
- [111] M. Frederickson, R. Grigg, *Org. Prep. Proced. Int.* **1997**, *29*, 33–62.
- [112] M. J. Mphahlele, *Molecules* **2009**, *14*, 4814–4837.
- [113] P. A. Bartlett, P. C. Ting, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2230–2240.
- [114] J. Uenishi, R. Kawahama, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1691–1701.
- [115] B. Simonot, G. Rousseau, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5723–5724.
- [116] M. V Reddy, N. Thota, P. L. Sangwan, P. Malhotra, F. Ali, I. A. Khan, S. S. Chimni, S. Koul, *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, *45*, 3125–3134.
- [117] T. Ben Ayed, H. Amri, *Synth. Commun.* **1995**, *25*, 3813–3819.
- [118] P. Zheng, B. P. Lieberman, S. R. Choi, K. Plöessl, H. F. Kung, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 3435–3438.

- [119] M. Matsuhisa, Y. Shikishima, Y. Takaishi, G. Honda, M. Ito, Y. Takeda, H. Shibata, T. Higuti, O. K. Kodzhimatov, O. Ashurmetov, *J. Nat. Prod.* **2002**, *65*, 290–294.
- [120] Y.-L. Lin, Y.-S. Wu, *Helv. Chim. Acta* **2003**, *86*, 2156–2163.
- [121] K. Herath, H. Jayasuriya, J. G. Ondeyka, Z. Guan, R. P. Borris, E. Stijfhoorn, D. Stevenson, J. Wang, N. Sharma, K. Macnaul, et al., *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 617–619.